



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٣٩٠

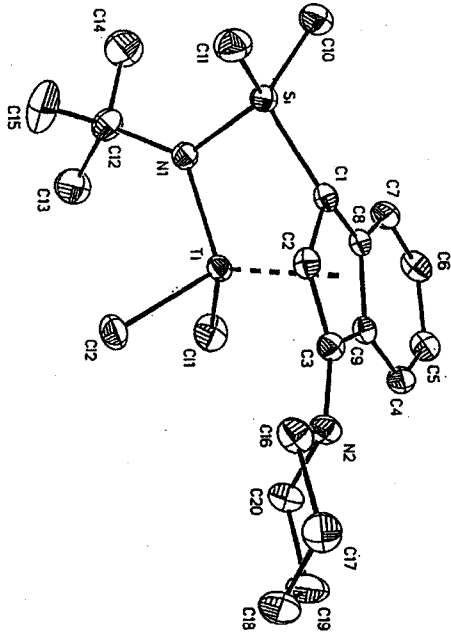
[45] تاريخ المنح ١٥/٩/١٤٢٧هـ

الموافق: ٠٨/١٠/٢٠٠٦م

[12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي^٧ : Int. Cl.⁷: C088F 4/16 [56] المراجع: براءة أمريكية ٥.٥٧٤٧٥ ١٥/١٠/١٩٩١م براءة أوروبية ٥.٠٦٤٨٠٢ ١٢/١١/١٩٩١م اسم الفاحص : هشام بن سعد العريفي	[72] اسم المخترع: جيرزي كلوسين، ويليام جيه.كروبر، جيه ار، بيتران ينكياس، جيسون تي باتون، ديفيد آر. ويلسون [73] مالك البراءة: داوجلوبال تكنولوجيز انك، عنوانه: واشنطن ستريت ، ١٧٩٠ بيلدينج، ميلاند، ميتشجان ٤٨٦٧٤، أمريكا [74] الوكيل: أحمد نجدت بازارباشي [21] رقم الطلب: ٩٧١٨٠٧٣٥ [22] تاريخ الإيداع : ٢٤/٠٨/١٤١٤ هـ الموافق : ٢٤/١٢/١٩٩٧ م
--	--

١٧ عنصر حماية ٣، أشكال



الشكل (١)

[54] اسم الاختراع : 3-heteroatom substtuted

cycloentadienyl يحتوي على معقدات فلزية وعملية بلمرة الأولفين olefin polymerization

[57] الملخص: يتعلق هذا الاختراع بليجاندات ligands

مستبدلة بها ذرة غير متجانسة وتحتوي على سيكلو بنتادينيل cyclopentadienyl ، وبمترابطات معدنية metal تحتوي على هذه الليجاندات ligands وأنظمة حفازة catalyst محضرة من مكونات حفازة catalyst تتضمن هذه المترابطات المعدنية metal . وتحتوي المترابطات المعدنية metal على رابطة " أ " ذرة غير متجانسة - Cp أو رابطة ذرة غير متجانسة - Cp حلقية في الموضع ٣ من ال Cp . وفي مترابطات معدنية metal مفضلة تمثل الليجاندات ligand مجموعة اندينيل indenyl ٣- ذرة غير 3-heteroatom متجانسة مستبدلة ويمكن أن تستعمل الأنظمة الحفازة لبلمرة الأولفين olefin polymerization عند درجات حرارة عالية تكون نشطة بدرجة عالية وتنتج بوليمر polymer له وزن جزيئي مرتفع.

3-HETEROATOM SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL يحتوي على معقدات فلزية

عملية بلمرة الأولفين olefin polymerization

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بنوع من المركبات الفلزية المعقدة metal complexes ، وكذا بالليجاندات ligands المستخدمة لتحضير تلك المركبات الفلزية المعقدة indenyl وبالعوامل الحفازة لبلمرة اللوليفين olefin polymerization catalyst المشتقة منها التي تكون مناسبة بصفة خاصة للاستخدام في عملية لبلمرة لتحضير بوليمرات polymers بواسطة بلمرة $\times$ - أوليفينات olefins ومخاليط من ألفا - أوليفينات α -olefins .

تبين مركبات معقدة فلزية metal complexes ذات شكل هندسي مقيد وطرق لتحضيرها في طلب البراءة الأمريكية الذي له الرقم المسلسل ٤٠٣ ، ٥٤٥ ، المودع في ٣ يوليو ، ١٩٩٠ (البراءة الأوروبية - ٨١٥ ، ٤١٦) ، طلب البراءة الأمريكية المسلسل رقم ٧١٨ ، ٥٤٧ ، المودع في ٣ يوليو ، ١٩٩٠ (البراءة الأوروبية - ٦٥١ ، ٤٦٨) ؛ طلب البراءة الأمريكية الذي له مسلسل ٤٧٥ ، ٧٠٢ ، المودع في ٢٠ مايو ، ١٩٩١ (البراءة الأوروبية - ٨٢٨ ، ٥١٤) ؛ طلب البراءة الأمريكية الذي له الرقم المسلسل ٢٦٨ ، ٨٧٦ ، المودع في ١ مايو ١٩٩٢ . (البراءة الأوروبية - ٧٣٢ ، ٥٢٠) وطلب البراءة الأمريكية بالرقم المسلسل ٨٠٣ المودع في ٢١ يناير ، ١٩٩٣ (البراءة الدولية ٩٣/١٩١٠٤) ، بالإضافة كذلك إلى طلبات البراءة الأمريكية التي لها الأرقام ٤٣٨ ، ٥٥٥ ، ٥ ، ٤٧٥ ، ٥٥٧ ، ٥ ، ٨٦٧ ، ٥٦٩ ، ٥ ، ٨٠٢ ، ٥٦٤ ، ٥ ، ١٣٢/٣٨٠ ، والبراءة الدولية ٠٩٥/٠٠٥٢٦ . ويتم إدراج محتويات كل تلك البراءات السابقة أو طلبات البراءات الأمريكية المناظرة هنا على سبيل المرجع .

تبين البراءة الأمريكية رقم ٥/٣٥٠/٨١٧ و ٥/٣٠٤/٦١٤ مركبات معقدة من الزركونيوم zirconium بها ليجاندات ligands من الميتالوسين metallocene المرتبطة قنطرياً ، حيث يتم ارتباط مجموعتين إندينيل indenyl تساهمياً سوياً بواسطة رابطة قنطرية تحتوي على كربون أو سيليكون silicon ، التي تكون مفيدة لبلمرة البروبيلين propylene .

وتبين البراءة الأوروبية -٥٨١/٥٧٧ ميتالوسينات من مكرر CP غير متماثلة تحتوي على ليجاند وفلورين fluorene به بدائل من ذرات مخالفة.

ويبين ١ E.Barsties, S. Schaible, M.- H.Prosenc, U.Rief, W.Roll O. Weyland, B.

H. Plenio, و Dorerer, H-H. Brintzinger J. Ogranometallic Chem. 1996 520, 63-68

٥ D. Brith J. Ogranometallic Chem. 1996, 519, 269-272 أنظمة فيها تكون حلقة

البنناداينيل الحلقي cyclopentadienyl ring الخاصة بالاندينيل indenyl مستبدلة بمجموعة ثاني ميثيل أمينو dimethylamino في مكرر أندينيل indenyl غير مرتبط قنطرياً ومرتب قنطرياً عن طريق Si (السيليكون) مفيدة لتكوين متعدد بروبيلين poly propylene ومتعدد إيثيلين ethylene تعد تماثل الترتيب (جرى فيه الاستبدال في جانب واحد) .

ويبين ١٠ R. Leino, H. J. K. Luttikhedde, P.Lehmus, C.- E. Weilen, R. Sjöholm, A.

Lehtonen, J. Seppala, J.H. Nasman Macromolecules, 1997, 30, 3477/3488

ميتالوسينات من مكرر - اندينيل indenyl مرتبط قنطرياً بواسطة C2 مع الأكسجين oxygen

في الموضع ٢ من مجموعة الاندينيل indenyl ، ويبين I. M. Lee, W.J. Gauthier, J. M.

Ball B. leynger, S. Collins Organometallics, 1992, 11, 3225-2122 ميتالوسينات

١٥ metallocenes من مكرر - اندينيل مرتبط قنطرياً بواسطة C2 مع الأكسجين oxygen في

الموضعين ٦ ، ٥ من مجموعة الاندينيل indenyl ، بينما يتبين N. Piocolravazzi, P.

Pino, G. Consiglio, A, Sironi, M. Moret Oranomenetallics 1990, 9, 3098-3105

ميتالوسينات metallocenes من مكرر اندينيل indenyl غير قنطرياً مع الأكسجين oxygen

في الموضعين ٤ و ٧ من مجموعة الاندينيل.

٢٠ ولقد اعتقد أن الاستبدال بذرة مخالفة ، على العكس من الاستبدال بالكربون carbon

أو H ، على أي موضع من مجموعة الاندينيل الخاصة بمركب الميتالوسين metallocene

المعقد ، عندما يتم استخدامه في حفاز لبلمرة الأوليفين olefin polymerization ، يجعل

الحفاز أقل فاعلية ، أي ، يكون هناك حصيلة (إنتاجية) أقل بالنسبة للبلمرة بواسطة

x - أوليفينات ، ويكون البوليمر الناتج له وزن جزيئي أقل من تعبوية بلمرة

٢٥ polymerization (الترتيب الكيميائي الفراغي لوحدات السلسلة الرئيسية في المبلمر

polymerization) أقل . ولقد اقترح أن الفاعلية المنخفضة لهذا النوع من العريض من

العوامل الحفازة ترجع إلى التفاعل الخاص بين الكترولونات الزوج المتوحد الخاصة بالذرة المخالفة مع منشط بلمرة من حفأو مصاحب في صورة حمض لويس ، مما يؤدي إلى حلقة Cp تم إبطال فاعليتها الالكترونية بشكل أكبر والتي أيضاً ذات إعاقاة تجسيمية أكثر . أنظر

P. Foster M. D. Rausch, J. C. W. n-BuLi Chein. J. Ogranometallic Chem. 1996, 519, 269-272 .

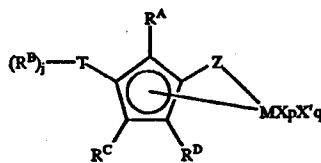
ولقد وجد الكشف من الاستبدال العشوائي بذرة مخالفة في الميتالوسينات Cp metallocenes الأحادية في البراءة الأوروبية -أ- ٤١٦/٨١٥ ، البراءة الدولية ٩٥١٠٧٩٤٢ ، البراءة الدولية ٩٦/١٣٥٢٩ والبراءات الأمريكية التي بأرقام ٨٦٧ / ٠٩٦ / ٥ و ١٢٦ / ٦٢١ / ٥ والحالات المتعلقة بها.

١٠ وحتى الآن لقد أعتقد أن الاستبدال بالذرة المخالفة في مركبات الميتالوسين metallocene المعقدة المستخدمة كعوامل حفازة للبللمرة له عيوب نتيجة للتفاعلات الغير مرغوب فيها والكترولونات electrons الزوج الموحد الخاصة بالذرة المخالفة إما مع ذرة اكفلا الانتقالي لنفس جزئ الميتالوسين metallocene أو لجزئ ميتالوسين metallocene مختلف ، أو مع مكونات أخرى من نظام الحفاز.

١٥ ولقد تم عمل تسحينات عديدة في مركبات الميتالوسين metallocene المعقدة المختلفة المستخدمة كحفازات لبللمرة الأوليفين olefin polymerization . وعلى أية حال ، فإن هناك مشاكل لا تزال موجودة بالنسبة لكفاءة الحفأو وإبطال فاعلية الحفاز تحت ظروف بللمرة عند درجة حرارة عالية . ومن المفضل أن يكون بالإمكان إنتاج أوليفينات لها أوزان جزيئية مرتفعة . ومن المفضل أيضاً أن يكون بالإمكان تحسين الخصائص الفيزيائية الأخرى للبوليمرات الناتجة بواسطة تغيير الاستبدال حول مجموعة البنناداينيل الحلقي ٢٠ cyclopentadienyl الخاصة بمركبات الميتالوسين المعقدة metallocene complexes المستخدمة أنظمة حفاز في بللمرة الأوليفين olefin polymerization.

الوصف العام للاختراع

طبقاً لهذا الاختراع ، يتم إمداد مركبات فلزية معقدة metal complexe طبقاً للصيغة :



حيث

M عبارة عن فلز من المجموعات ٣ إلى ١٣ من الجدول الدوري للعناصر ، اللانثانيدات lanthanides أو الأكتينيدات actinides الذي يكون في حالة التأكسد الأصلية +٢ ، +٣ أو +٤ ويكون مرتبطاً بواسطة الكترونات الرابطة باي (Ti) بمجموعة بنتا دايثيل حلقي cyclopentadienyl (Cp) التي تكون عبارة عن مجموعة ليجاند ligand حلقيّة ، فزال تمرکزها مرتبطة بواسطة الكترونات Ti بها ٥ بدائل : RA ؛ JT ؛ (RB) حيث J عبارة عن صفر ، ١ أو ٢ ؛ RD ؛ Z ؛ حيث RA ، RB ، RC و Rp عبارة عن مجموعات R ، وحيث T - عبارة عن ذرة مخالفة تكون مرتبطة تساهمياً بحلقة Cp ، وبـ RB حيث J عبارة ١ أوم ، وعندما تكون J تساوي صفر ، فإن T تكون عبارة عن F ، Cl ، Br ، أو I ؛ وعندما Cl = J فإن T تكون عبارة عن O أو S ، أو N أو P و RB يكون بها رابطة مزدوجة مرتبطة بـ T ؛ وعندما J=٢ ، فإن T تكون عبارة عن N أو P ؛ وحيث

R^B - تكون بشكل منفصل عند كل تواجد لها عبارة عن هيدروجين hydrogen ، أو عبارة عن مجموعة بها من ١ إلى ٨٠ ذرات غير الهيدروجين nonhydrogen التي تكون عبارة عن هيدروكربيل hydrocarbyl أو هيدروكربوسيليل hydrocarbylsilyl أو هيدروكربيك hydrocarbyl مستبدل بهالوجين halogen أو هيدروكربيل hydrocarbyl بهيدروكربيلوكس hydrocarbyloxy أو هيدروكربيل hydrocarbyl مستبدل بهيدروكربيل أمينو hydrocarbylamino أو هيدروكربيل hydrocarbyl ، سيليل هيدروكربيل hydrocarbylsilyl أو هيدروكربيل أمينو hydrocarbylamino أو ثاني (هيدروكربيل أمينو hydrocarbylamino) ، وكل RB تكون مستبدلة اختياريّاً بواحد أو أكثر من المجموعات التي تكون عند كل تواجد لها عبارة عن هيدروكربيلوكس hydrocarbyloxy أو هيدروكربيل سيلوكسي hydrocarbylsiloxy أو هيدروكربيل سيليل أمينو hydrocarbylsilylamino ، ثاني (هيدروكربيل سيليل أمينو

- di(hydrocarbylsilyl)amino أو هيدروكربيل أمينو hydrocarbyl amino أو ثاني (هيدروكربيل أمينو di(hydrocarbylsilyl amino ، أو ثاني (هيدروكربيل) فوسفينو di(hydrocarbyl)phosphino أو هيدروكربيل سلفيدو hydrocarbylsulfido ، أو هيدروكربيل hydrocarbyl أو هيدروكربيل hydrocarbyl مستبدل بهالو halogen أو هيدروكربيل hydrocarbyl مستبدل بهيدروكربيلوكسي hydrocarbyloxy أو هيدروكربيل hydrocarbyl مستبدلة بهيدروكربيل أمينو hydrocarbylamino أو هيدروكربيل hydrocarbyl هيدروكربيل سيليل hydrocarbylsilyl هيدروكربيل hydrocarbyl بها من ١ إلى ٢ ذرة غير الهيدروجين nonhydrogen ، أ ، مجموعة غير متداخلة من ١ إلى ٢٠ ذرة غير هيدروجينية ، وكل من RA ، RC ، RD عبارة عن هيدروجين ، أو عبارة عن مجموعة بها من ١ إلى ٨٠ ذرة غير الهيدروجين التي تكون عبارة عن هيدروكربيل مستبدل بهالو أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيل أمينو أو هيدروكربيل سيليل أو هيدروكربيل سيليل هيدروكربيل ، وكل RA ، RC ، RD مستبدلة اختياريًا بواحدة أو أكثر من المجموعات التي تكون على حدة عند كل تواجد لها عبارة عن هيدروكربيلوكس أو هيدروكربيل سيلوكسي أو هيدروكربيل سيليل أمينو، ثاني (هيدروكربيل سيليل) أمينو أو هيدروكربيل أمينو أو ثاني (هيدروكربيل أمينو) ، أو ثاني (هيدروكربيل) فوسفينو أو هيدروكربيل سلفيدو هيدروكربيل أو هيدروكربيل مستبدل بهالو أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل مستبدلة بهيدروكربيل أمينو أو هيدروكربيل سيليل أو هيدروكربيل سيليل هيدروكربيل بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين، أو مجموعة غير متداخلة بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين ، أو اختياريًا تكون كل من RA ، RB ، RC ، RD مرتبطة تساهميًا ببعضها البعض لتكوين واحدة أو أكثر من الحلقات المدمجة أو أنظمة حلقة بها من ١ إلى ٨ ذرات غير الهيدروجين لكل مجموعة R، وتكون واحدة أو أكثر من الحلقات المدمجة أو الأنظمة الحلقية غير مستبدلة أو مستبدلة بواحدة أو أكثر من المجموعات التي تكون عند كل تواجد لها على حدة عبارة عن هيدروكربيلوكس أو هيدروكربيل سيلوكسي أو هيدروكربيل سيليل أمينو ، ثاني (هيدروكربيل سيليل) أمينو أو هيدروكربيل أمينو أو ثاني (هيدروكربيل أمينو) ، أو ثاني (هيدروكربيل) فوسفينو أو هيدروكربيل سلفيدو هيدروكربيل hydrocarbylsulfido أو هيدروكربيل مستبدل بهالو أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل مستبدلة بهيدروكربيل أمينو أو

هيدروكربيل سيليل أو هيدروكربيل سيليل هيدروكربيل بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين ، أو مجموعة غير متداخلة بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين ؛

Z عبارة عن شق ثنائي التكافؤ مرتبط بكل من Cp و M عن طريق الروابط - من ، حيث تتضمن Z على بورون boron ، أو عضو من المجموعة ١٤ من الجدول الدوري للعناصر ، وتتضمن أيضاً النيتروجين nitrogen ، الفوسفور phosphorus ، الكبريت sulfur أو الأكسجين oxygen.

X عبارة عن مجموعة ليجاند أنيونية dianionic ligand أو ثنائية الأنيونات anionic بها حتى ٦٠ ذرة باستثناء نوع الليجاندات ligands التي تكون عبارة عن مجموعات ليجاند حلقيّة مرتبطة الكترولونات Ti الغير متمركزة ؛

١٠ X' تكون بشكل منفصل عند كل تواجد لها عبارة عن مركب من قاعدة لويس Lewis متعادلة بها عدد يصل إلى ٢٠ من الذرات ؛

P عبارة عن صفر ، ١ ، أو ٢ وتكون أقل بمقدار ٢ من حالة التأكسد oxidation الأصلية (M) وعندما تكون x عبارة عن ليجاند أنيوني anionic ligand ؛ وعندما تكون x عبارة عن مجموعة ليجاند ثنائية الأنيونات dianionic ligand ، تكون $P = 1$ ؛ و

١٥ q عبارة عن صفر ، ١ أو ٢ .

وقد تتواجد المركبات المعقدة السابقة كعوامل حفازة تم فصلها اختياريًا في صورة أو كخليط مع مركبات معقدة أخرى ، في صورة أي ناتج إضافة ذائب ، اختياريًا في مذيب ، وبصفة خاصة سائل عضوي ، بالإضافة كذلك في صورة دايمر dimer (مركب ثنائي الأصل) أو مشتق مرتبط -٤- خلايياً (بتشكيل مركب حلقي يجمع مركبين إلى أيون مركزي) ، منه ، حيث يكون عامل الربط الخلبي عبارة عن مادة عضوية ، يفضل قاعدة لويس Lewis متعادلة ، وبصفة خاصة ثالث هيدروكربيل أمين trihydrocarbylamine ، ثالث هيدروكربيل فوسفيت trihydrocarbylphosphine ؛ أو مشتق مهلجن halogenated منه.

وأيضاً ، طبقاً لهذا الاختراع ، يتم إعداد نظام حفاز لبلمرة الألفين محضراً من مكونات نظام حفّاء تتضمن :

(أ) مكون حفاز catalyst يتضمن مركب فلزي معقد من أحد المركبات المعقدة السابق ذكرها ؛ و

٥ (ب) مكون ١٠٠ : مصاحب يتضمن حفاز تنشيط مصاحب حيث تتراوح النسبة الجزيئية الجرامية (أ) إلى (ب) من ١ : ١٠,٠٠٠ إلى ١٠٠ : ١ ، أو تنشيط (أ) بواسطة استخدام تقنية تنشيط .

وهناك تجسيم آخر لهذا الاختراع هو نظام لبلمرة الأوليفين olefin polymerization محضر من مكونات نظام حفاز تتضمن :

١٠ (أ) مكون حفاز يتضمن مركب فلز معقد من أحد مركبات الفلزات المعقدة metal complexes السابق ذكرها ؛ و

(ب) مكون حفاز مصاحب يتضمن على حفاز تنشيط حيث تتراوح النسبة الجزيئية الجرامية (أ) إلى (ب) من ١ : ١٠,٠٠٠ إلى ١٠٠ : ١

حيث يكون مركب الفلز المعقدة metal complexe في صورة كاتيون cation أساس.

١٥ وأيضاً طبقاً لهذا الاختراع يتم إعداد عملية لبلمرة الأوليفينات olefins polymerization تتضمن على ملامس واحد أ ، أكثر من ألفا - أوليفينات α -olefins C_{2-20} تحت ظروف بلمرة بواسطة أحد أنظمة الحفاز السابق ذكرها .

٢٠ وهناك عملية مفضلة لهذا الاختراع وهي عملية بلمرة في المحلول عند درجة حرارة عالية لبلمرة الأوليفينات olefins تتضمن تلامس واحد أو أكثر من ألفا - أوليفينات α -olefins C_{2-20} تحت ظروف البلمرة بواسطة واحد أو أكثر من أنظمة الحفازات السابق ذكرها وذلك عند درجة حرارة تتراوح من حوالي ١٠٠ م إلى حوالي ٢٥٠ م.

و يدخل ضمن نطاق هذا الاختراع نواتج متعدد الأوليفين التي تنتج بواسطة العمليات السابق ذكرها وتكون النواتج المفضلة هي تلك التي بها تفرغ طويل السلسلة وشكل هندسي عكسي للجزئيات.

ويعمل هذا الاختراع على إعداد ليجاند يحتوي على بنتادايثيل حلقي cyclopentadienyl من المركبات المعقدة الفلزية السابق ذكرها حيث يكون الليجاند في صورة :

(أ) قاعدة حرة بها ٢ من البروتونات protons يمكن أواله البروتونات deprotons منها ؛

(ب) ملح ثاني ليثيوم dilithium salt ؛

(ج) ملح ماغنسيوم magnesium salt ؛ أو

(د) أنيون ثنائي معالج بأحادي أ ، ثاني سيليل mono or disilylated dianion .

و يدخل ضمن نطاق هذا الوجه من الاختراع استخدام أحد تلك الليجاندات ligands ١٠ للتحضير بغرض إنتاج مركب فلزي معقد metal complex تابع لهذا الاختراع ، أو لتحضير بغرض إنتاج مركب فلزي معقد يتضمن على فلز من إحدى المجموعات ٣ إلى ١٣ إلى الجدول الدوري للعناصر، اللانثانيدات lanthanides أو الاكتينيدات actinides ، ومن ١ إلى ٤ من الليجاندات ligands.

١٥ وتؤدي هذه العوامل الحفازة والعمليات إلى إنتاج كبير الفاعلية لبوليمرات polymers الأوليفين olefin ذات الوزن الجزيئي المرتفع في مدى عريض من ظروف البلمرة ، وبصفة خاصة عند درجات حرارة مرتفعة. وتكون مفيدة بصفة خاصة للبلمرة في المحلول أو البلمرة الكتلية للأيثيلين/البروبيلين ethylene/propylene (بوليمرات EP polymers) للأيثيلين ethylene/الأوكتين octene (بوليمرات Eo polymers) ، الأيثيلين ethylene/الستيرين styrene (بوليمرات ES polymers) ، البروبيلين propylene والأيثيلين ethylene/البروبيلين propylene/داين diene (بوليمرات EPDM) التي يكون فيها الداين عبارة عن إيثيلين /نوربونين ethylenenorbornene ١، ٤- هكساديين 1,4-hexadiene أو داين مشابه غير مقترن . ويعمل استخدام درجات الحرارة المرتفعة على الزيادة المفاجئة للإنتاجيات الخاصة بهذه العمليات نتيجة لحقيقة أن قابلية ذوبان البوليمر المتزايدة عن درجات حرارة مرتفعة

تسمح باستخدام تحولات متزايدة (تركيزاً على البولييمر الناتج) بدون زيادة حدود المحلول في معدات البلمرة بالإضافة إلى تكاليف طاقة منخفضة لأومة لأواله قابلية التطاير لنتائج التفاعل.

وقد تكون العوامل الحفّاءة موضوع هذا الاختراع مدعماً أيضاً على مادة دعامية وتستخدم في عمليات بلمرة الأوليفين olefin polymerization في المجون أو في الطور الغازي gas phase . وقد تتم بلمرة الحفّاءة مسبقاً مع واحد أو أكثر من مونومرات الأوليفين olefin monomers في مكانه في مفاعل بلرمة أو في عملية منفصلة مع الاستخلاص المتوسط للحفّاز المتبلر prepolymerized مسبقاً قبل عملية البلمرة الأساسية .

وحتى الآن يكون من المعتقد أن الاستبدال بالذرة المخالفة مباشرة على مجموعة البنتادانيل الحلقي (Cp) التي تكون عبارة عن مجموعة ليجاند حلقي ، مرتبطة بواسطة الكترولونات π الغير متمركزة الخاصة بمركب ميتالوسين المعقد metallocene complexes لا يكون لها تأثير مفيد على الإستفادة من المركب المعتقد في نظام حفّاز بلمرة الأوليفين olefin polymerization . وعلى أية حال ، لقد وجد أن مركبات الميتالوسين المعقدة metallocene complexes موضوع هذا الاختراع التي بها استبدال بذرة مخالفة مباشرة على مجموعة Cp واحدة مرتبطة بواسطة الكترولونات π لها خصائص فوق العادة حيث أن العوامل الحفّاءة الأوليفينية olefin catalys ، تسمح بإنتاج بوليمرات عالية الوزن الجزيئي مع خصائص مرغوب فيها عند فاعليات أكبر للحفّاز . وتكون مركبات الميتالوسين المعقدة التي بها استبدال بذرة مخالفة في الموضع ٣ مفضلة بدرجة عالية.

شرح مختصر بالرسومات

شكل ١- يبين التركيب البلوري dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inene-1-yl)silanaminato-(2)-N-)-titanium.

شكل ٢- يبين التركيب البلوري dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,7a- η)-3-methoxy-1H-inene-1-yl)silanaminato-(2)-N-)-titanium.

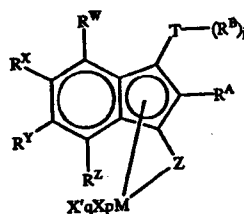
شكل ٣- يبين التركيب البلوري لـ [N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
 ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inene-1-yl)silanaminato-(2)1-)-N-(2,3,4,5-η)-
 2,4-hexadiene)-titanium.

الوصف التفصيلي :

- ٥ سوف يشير كل إشارة إلى الجدول الدوري للعناصر هنا إلى الجدول الدوري للعناصر ، المنشور بواسطة والذي حقوق طبعه محفوظة لـ CRC Press, Inc. 1989 وأيضاً ، أي إشارة إلى مجموعة أو مجموعات سوف تكون إلى المجموعة أو المجموعات كما ينعكس من هذا الجدول الدوري للعناصر باستخدام نظام الايوباك IUPAC لترقيم المجموعات.
- ١٠ وتكون الأوليفينات olefins كما هو مستخدم هنا عبارة عن مركبات اليفاتية aliphatic C₂₋₂₀ أو أروماتية aromatic تحتوي على عدم تشبع فينيلى vinylic ، بالإضافة إلى مركبات حلقة مثل البوتين الحلقي cyclobutene ، البنزين الحلقي cyclopentene ، نوربورنين norbornene ، مشتملة على نوربورنين norbornene المستبدل في الموضعين ٦ و١٠ بمجموعات هيدروكربيل C₁₋₂₀ hydrocarbyl . وأيضاً تشتمل على مخاليط من تلك الأوليفينات بالإضافة إلى مخاليك من تلك الأوليفينات مع مركبات أوليفينية C₄₋₄₀ . وتشتمل الأمثلة على المركبات الأخيرة على نوربورنين إيثيلين ethylene norbornene ، ١ ، ٤-هكساديين ، نوربورناديين 1,4-hexadiene ، وما يشبه ذلك ، وتكون العوامل الحفازة والعمليات هنا مناسبة بصفة خاصة الاستخدام في تحضير بوليمرات مخلطة من الإيثيلين ethylene / ١-بيوتين 1-butene أو الإيثيلين ethylene / ١-هكسين 1-hexene أو الإيثيلين ethylene / ستيرين styrene أو الإيثيلين ethylene / البروبيلين propylene أو الإيثيلين ethylene / ١-بنتين 1-pentene أو الإيثيلين ethylene / ٤-ميثيل 4-methyl-١-بنتين 1-pentene و الإيثيلين ethylene / ١-أوكتين 1-octene بالإضافة إلى تيربوليمرات copolymers (بوليمرات ثلاثية terpolymers) من الإيثيلين ethylene البروبيلين propylene ودايين غير مقترن ، مثلاً على سبيل المثال ، البوليمرات ثلاثية terpolymers . EPDM ٢٥

ومجموعة X' المفضلة نجد أول أكسيد الكربون carbon monoxide ، الفوسفينات phosphines ، وبصفة خاصة ثالث ميثيل فوسفين trimethylphosphine وثالث إيثيل فوسفين triethylphosphine أو ثالث فينيل فوسفين triphenylphosphine ومكرر (١، ٢) - ثاني ميثيل فوسفينو) إيثان bis(1,2-dimethylphosphino)ethane $P(OR^1)_3$ ، حيث R^1 عبارة عن هيدروكربيل hydrocarbyl أو سيليل silyl أو اتحاد منهما ؛ الاثيرات ethers وبصفة خاصة رباع هيدروفيوران tetrahydrofuran ، الأمينات amines وبصفة خاصة البيريدين pyridine والبيريدين bipyridine ورابع ميثيل إيثيل ثاني أمين tetramethylethylenediamine (TMEDA) ، وثالث إيثيل أمين triethylamine ، أوليفينات olefins ، ودايينات dienes مقترنة بها من ٤ إلى ٤٠ ذرة كربون carbon atoms ، وتشمل المركبات المعقدة المشتملة على مجموعات X' الأخيرة على تلك التي فيها يكون الفلز في حالة التأكسد oxidation الأصلية + ٢. ١٠

وتكون المركبات المعقدة التناسقية المفضلة طبقاً لهذا الاختراع هو مركبات معقدة تتأطر الصيغة :



حيث R^W , R^X , R^Y , و R^Z عبارة عن مجموعات R ، كل منها على حدة عبارة عن هيدروجينية ، أو مجموعة بها من ١ إلى ٨٠ ذرة غير الهيدروجين وتكون عبارة عن هيدروكربيل أو هيدروكربيل مستبدل بهالو أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيل أمينو أو هيدروكربيل سيليل أو هيدروكربيل سيليل هيدروكربيل ، وكل من R^W , R^X , R^Y , و R^Z اختياريًا مستبدل بواحد أو أكثر من المجموعات التي تكون عند كل تواجد لها بشكل منفصل عبارة عن هيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل سيلوكسي أو هيدروكربيل سيليل أمينو ، ثاني (هيدروكربيل سيليل) أمينو أو هيدروكربيل أمينو أو ثاني (هيدروكربيل أمينو) أو ثاني (هيدروكربيل) فوسفينو أو هيدروكربيل سلفيدو هيدروكربيل أو مستبدل بهالو أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل ٢٠

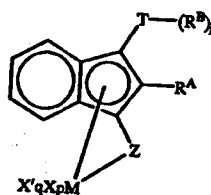
مستبدلة بهيدروكربيل أمينو أو هيدروكربيل سيليل أو هيدروكربيل سيليل هيدروكربيل بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين ، أو مجموعة غير متداخلة بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين ؛ أو اختياريًا تكون اثنين أو أكثر من R^A, R^Z, R^X, R^W, R^Y و R^B مرتبطين تساهمياً ببعضها البعض لتكوين واحدة أو أكثر من الحلقات المدمجة أو أنظمة الحلقات التي بها من ١ إلى ٨٠ ذرة غير الهيدروجين لكل مجموعة R ، وتكون واحدة أو أكثر من الحلقات المدمجة الواحدة أو أنظمة الحلقات غير المستبدلة أو المستبدلة بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين ، أو مجموعة غير متداخلة بها من ١ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين.

وتكون مجموعات R المفضلة هي تلك التي فيها R^B عبارة عن هيدروكربيل أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل مستبدل بهيدروكربيل أمينو ، وتكون T هي O أو N والأكثر تفضيلاً تلك المجموعات التي فيها R^B عبارة عن هيدروكربيل أو هيدروكربيل سيليل وتكون T عبارة عن O أو N ، وتكون المجموعات الأكثر تفضيلاً هي التي فيها R^B عبارة عن هيدروكربيل أو هيدروكربيل سيليل وتكون T عبارة عن N .

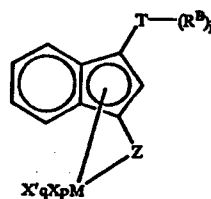
وتكون البدائل المحتوية على ذرة مخالفة المفضلة عند الموضع ٣ من Cp نجد التي فيها تكون $T-(R^B)_z$ عبارة عن ميثوكسي methoxy أو إيثوكسي ethoxy أو بروبوكسي propoxy أو ميثيل إيثيلوكسي methylethyloxy أو ١ ، ١-ثاني ميثيل أمينو 1,1-dimethylamino ، ثاني إيثيل أمينو diethylamino ، ميثيل إيثيل أمينو methylethylamino ، ميثيل فثيل أمينو methylphenylamino ، ثاني بروبيل أمينو dipropylamino أو ثاني بيوتيل أمينو dibutylamino أو بروبيل أمينو dipropylamino أو ثاني بيوتيل أمينو dibutylamino أو بيريدينيل piperidinyl أو مورفولينيل morpholinyl أو بيروليدينيل pyrrolidinyl أو سادس هيدرو 1H-أوبين -١- يل hexahydro-1H-azepin-1-yl ، سادس هيدرو أوسينيل hexahydro-1(2H)-azocinyl أو ثامن هيدرو 1H-أونين -١- يل octahydro-1H-azonin-1-yl أو ثامن هيدرو 1(2H)-أوسينيل octahydro-1(2H)-azocinyl . ومن المجموعة الأكثر تفضيلاً هي تلك التي فيها مجموعة $T-(R^B)_z$ عبارة عن ميثيل أمينو dimethylamino أو ميثيل فثيل أمينو methylphenylamino أو بيريدينيل piperidinyl أو بيروليدينيل pyrrolidinyl .

وفي وجه آخر لهذا الاختراع فإن أي من الليجاند أو المركب الفلزي المعقد به واحد أو أكثر من الحلقات المدمجة أو أنظمة الحلقات بالإضافة إلى Cp أو الاندينيل indenyl حيث تحتوي الحلقات المدمجة أو أنظمة الحلقات على واحدة أو أكثر من الذرات المخالفة التي تكون عبارة عن N أو O، وتكون N مفضلة على نحو أكبر كثيراً .

وتتأطر المركبات المعقدة بدرجة كبيرة الأخرى الصيغة :



حيث يتم تعريف الرموز كما سبق ، أو الأكثر أفضلية ، تتأطر الصيغة :



حيث يتم التعرف الرموز كما سبق

- وتكون المركبات المفضلة بدرجة كبيرة عبارة عن مركبات الفلزات المعقدة ١٠
metals complexes والليجانادات منها المحتوية على ذرة مخالفة حيث -Z- عبارة عن -Z*-Y ، وتكون Z* مرتبطة بـ Cp و Y مرتبطة بـ M، وتكون Y عبارة عن -O- ، -S- ، -NR* ، -PR* ؛ وتكون Z* عبارة عن SiR*₂ أو CR*₂ أو SiR*₂SiR*₂ أو CR*₂CR*₂ أو CR*₂SiR*₂CR أو CR*₂SiR*₂SiR*₂ أو CR*₂CR*₂SiR*₂ أو CR*₂CR*₂CR*₂ أو GeR*₂ ؛ و ١٥

R* على حدة عند كل تواجد لا عبارة عن هيدروجين أو عضو مختار من هيدروكربيل ، هيدروكربيلوكسي أو سيليل silyl أو الكيل مهلجن halogenated alkyl أو أريل مهلجن halogenated aryl ، واتحادات منها ، وتكون R* بها عدد يصل إلى ٢٠ ذرة

غير الهيدروجين ، واختيارياً تشكل مجموعتين R^* من Z (حيث R^* غير الهيدروجين) ، أو مجموعة R^* من Z ومجموعة R^* من Y نظام حلقة ؛

حيث P عبارة عن ٢ ، q تساوي صفر ، M في حالة تأكسد oxidation الأصلية +٤ ، و X على حدة عند كل تواجد لها عبارة عن ميثيل methyl أو بنزيل benzyl أو ثالث ميثيل سيليل ميثيل trimethylsilylmethyl والليل allyl وبيروليل pyrrolyl أو تكون مجموعتين X ٥ سوياً عبارة عن ١ ، ٤- بيوتان - ثاني يل 1,4-butane-diyl أو ٢- بيوتين - ١ ، ٤- ثاني يل 2-butene-1,4-diyl أو ٢ ، ٣- ثاني ميثيل - ٢- بيوتين ١- 2,3-dimethyl-2-butene ، ٤- ثاني يل 4-diyl و ٢- ميثيل - ٢- بيوتين ١- 2-methyl-2-butene-1 و ٤- ثاني يل 4-diyl أوزيليديل xylyldiyl .

١٠ وأيضاً من المفضل بدرجة كبيرة نجد مركبات فلزية معقدة metal complexe والليجاندا ligands منها المحتوية على الذرات المخالفة منها حيث $-Z$ - عبارة عن $-Z^*$ - ، Y ، وتكون Z^* مرتبطة ب Cp و Y مرتبطة ب M ، وتكون Y عبارة عن $-O$ ، $-S$ ، - ، NR^* ، $-PR^*$ ؛ وتكون Z^* عبارة عن SiR_2^* أو CR_2^* أو $SiR^*_2SiR^*_2$ أو $CR^*_2CR^*_2$ أو $CR^*_2 = CR^*_2$ أو $CR^*_2SiR^*_2$ أو $CR^*_2SiR^*_2CR$ أو $CR^*_2SiR^*_2SiR^*_2$ أو $SiR_2CR^*_2SiR^*_2$ أو $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ أو $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ أو GeR^* ؛ و ١٥

R^* على حدة عند كل تواجد عبارة عن هيدروجين أو عضو مختار من هيدروكربيل ، هيدروكربيلوكسي أو سيليل أو الكيل مهلجن أو أريل مهلجن ، واتحادات منها ، وتكون R^* المذكورة بها حتى ٢٠ ذرات غير الهيدروجين ، واختيارياً تشكل مجموعتين R^* من Z (حيث R^* غير الهيدروجين) ، أو مجموعة R^* من Z ومجموعة R^* من Y ٢٠ نظام حلقة؛

حيث P عبارة عن ١ ، q تساوي صفر ، M في حالة تأكسد oxidation الأصلية +٣ ، و X عن 2-(N,N-dimethylaminobenzyl) أو 2-(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl اليل allyl أو ميثاليل methallyl أو ثالث ميثيل سيليل اليل (trimethylsilylallyl).

من المفضل أيضاً بدرجة كبيرة المركبات الفلزية المعقدة metal complexe والليجاندا ligands ٢٥ منها المحتوية على ذرات مخالفة حيث $-Z$ - عبارة عن $-Z^*-Y$ ، وتكون Z^*

مرتبطة ب Cp و Y مرتبطة ب M، وتكون Y عبارة عن -O- ، -S- ، -NR* ، -PR* ؛
وتكون Z* عبارة عن SiR₂* أو CR₂* أو SiR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂* أو CR₂* = CR₂*
أو CR₂*SiR₂* أو CR₂*SiR₂*CR أو CR₂*SiR₂*SiR₂* أو SiR₂CR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂*SiR₂* أو
CR₂*CR₂*CR₂* أو GeR* ؛ و

٥ R* على حدة عند كل تواجد عبارة عن هيدروجين hydrogen أو عضو مختار من
هيدروكربيل ، هيدروكربيلوكسي أو سيليل أو الكيل مهلجن أو أريل مهلجن ، واتحادات منها
، وتكون R* المذكورة بها حتى ٢٠ ذرات غير الهيدروجين ، واختيارياً تشكل
مجموعتين R* من Z (حيث R* غير الهيدروجين)، أو مجموعة R* من Z ومجموعة R*
من Y نظام حلقة ؛

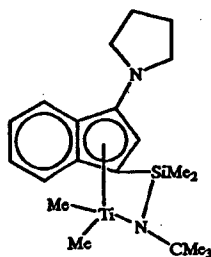
١٠ حيث P عبارة عن صفر ، q تساوي ١ ، فإن M في حالة تأكسد الأصلية ٢+ ، وX'
عن ١ ، ٤- ثنائي فينيل ١- 1,4-diphenyl-1 ، ٣- بيوتاديين ١- 3-butadiene ، ٣-
بننادايين 1,3-pentadiene أو ٢ ، ٤- هكسادايين 2,4-hexadiene .

يمكن استخدام مجموعة من الفلزات في تحضير المركبات الفلزية المعقدة موضوع هذا
الاختراع، على نحو مرغوب فيه فلز من إحدى المجموعات ٣ إلى ١٣ من الجدول الدوري
١٥ للعناصر، اللانثانيدات أو الاكتينيدات ، التي تكون في حالة التأكسد الأصلية ٢+ ، ٣+ أو ٤+
، وعلى نحو مرغوب فيه بشكل أكبر فلز من إحدى المجموعات ٣ إلى ١٣ . وتكون
المركبات المعقدة الفلزية موضوع الاختراع التي لها إلى خصائص مختلفة إلى حد ما هي -
تلك التي فيها M عبارة عن فلز من إحدى المجموعات ٣-٦ ، إحدى المجموعات ٧-٩ أو
إحدى المجموعات ١٠-١٢ . ومن المفضل تلك التي بها M عبارة عن فلز مختار من
٢٠ المجموعة على نحو مرغوب فيه Ti ، Zn أو Hf ، ولا يكون Ti و Zn هما الأكثر تفصيلاً .
Ti هو الفلز الأكثر تفضيلاً بدرجة عالية ، وبصفة خاصة للاستخدام في المركبات المعقدة
التي تحتوي على ليجاند واحد فقط يحتوي على Cp ويكون هو الليجاند المحتوي على ذرة
مخالفة موضوع هذا الاختراع ، بينما تكون Zr هي المفضلة بدرجة كبيرة للاستخدام في
المركبات المعقدة التي تحتوي على ليجاندين هما Cp ، الذي يكون واحد منها على الأقل
٢٥ عبارة عن ليجاند يحتوي على ذرة مخالفة .

وفي أحد التجسيمات يكون من المفضل أن تكون Ti في حالة التأكسد الأصلية +٤ ،
بينما ، بشكل بديل يكون من المفضل أن تكون Ti في حالة التأكسد الأصلية +٣ ، والأكثر
تفضيلاً أن تكون Ti في حالة التأكسد الأصلية +٢ .

في وجه آخر للاختراع يكون من المفضل أن تكون Y هي NR^* - ، ويكون من
الأكثر تفضيلاً أن تكون NR^* - هي تلك التي فيها R^* عبارة عن مجموعة بها ذرة كربون
أولية أو ثانوية - مرتبطة ب N . ومن الأكثر تفضيلاً أن تكون R^* عبارة عن هكسيل حلقي
cyclohexyl أو ايزوبروبيل isopropyl .

وهناك مركب معقد تناسقي



وتشتمل المشتقات التوضيحية للفلزات التي قد تستخدم عند إجراء هذا الاختراع على :

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-methylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium °
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-dimethylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-phenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium ۱۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium ۲۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-methylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium ۲۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-dimethylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -5-phenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -2-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,2,3,3a,7a-?) -2-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -4-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1,1-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -5ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -6-(1-methylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,2,3,3a,7a-?) -5-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,
,3,3a,7a-?)-5-(1,1-dimethylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-
)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,
,3,3a,7a-?)-5-phenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۰

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-
inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-4-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-
inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-6-(1-methylethyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-ethyl-6-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-(1,1-dimethylethyl)-3-(1-
pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-phenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-
inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-ethyl-6-methyl-3-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

۵

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-4-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-6-(1-methylethyl)-3-(1-

۱۰

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-ethyl-6-methyl-3-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

۱۵

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-(1,1-dimethylethyl)-3-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-phenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?))-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

۲۰

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

۲۵

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-ethyl-6-methyl-3-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-4-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-6-(1-methylethyl)-3-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୦

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-ethyl-6-methyl-3-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-(1,1-dimethylethyl)-3-(1-

୧୦

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-5-phenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୧୦

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

୧୦

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-phenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(methylphenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୧୦

(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-

1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-butyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୦

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-

1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

୧୦

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(1,1-dimethyl-N-phenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

୧୦

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(1,1-dimethyl-N-(methylphenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

୨୦

(N-1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-

1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-butyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(1,1-dimethyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

୨୦

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(1,1-dimethyl-N-phenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(1,1-dimethyl-N-(methylphenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-butyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(1,1-dimethyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(octahydro-1H-azonin-1-yl)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(octahydro-1(2H)-azeciny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dipropylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dibutylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୧୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylphenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methyl(phenylmethyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୧୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-((1-dimethylethyl)methylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methyl(1-methylethyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୧୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୧୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diethylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(bis(1-methylethyl)phosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium °
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-propoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-butoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-methylethoxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-phenoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(phenylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(methylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium ۲۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-7l)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(octahydro-1H-azonin-1-yl)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium °

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(octahydro-1(2H)-azecinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium ۱۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dipropylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dibutylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium ۱۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylphenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium ۲۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methyl(phenylmethyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-((1,1-dimethylethyl)methylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium ۲۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methyl(1-methylethyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentad

iene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

۵

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diethylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(bis(1-methylethyl)phosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

۱۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

۱۵

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-propoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-butoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

۲۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

۲۵

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-methylethoxy)-1H-

- inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-phenoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?))-3-(phenylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium ۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۱۰
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۱۵
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(octahydro-1H-azonin-1-yl)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(octahydro-(2H)-azecinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۲۰
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dipropylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dibutylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylphenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methyl(phenylmethyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-((1,1-dimethylethyl)methylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methyl(1-methylethyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1(1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(diethylphosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(bis(1-methylethyl)phosphino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-propoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-butoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium °
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۱۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-methylethoxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-phenoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(phenylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۱۰
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(methylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰
- (N-(1-dimethylethyl)-1,1-diphenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-phenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-bis(1-methylethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-diethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indent-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethoxy-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-ethoxy-1-methyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium ०
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-diphenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4r)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-phenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium १०
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-bis(1-methylethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-diethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4)-1,3-pentadiene)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethoxy-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium १०
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-ethoxy-1-methyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium २०
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-diphenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-phenyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-bis(1-methylethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium २०
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-diethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethoxy-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- ((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1-ethoxy-1-methyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(trimethylsilyl)methyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium
- (1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- dichloro(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium

୦

(1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-

୧୦

?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

dichloro(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-

inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

୧୦

(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium

(N-cyclododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium

(1,1'-(4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-methyl-1,1-dimethyl-1-

୨୦

((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4t)-2,4-hexadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-

pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

୨୦

dichloro(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-

- yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium
- (N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium
- (N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium ୦
- (1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ୧୦
- dichloro(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium ୧୦
- (1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium
- (1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium
- (1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium ୧୦
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium ୧୦
- dichloro(1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium

(1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium

(1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium

٥

(1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)2,4-hexadiene)titanium

١٠

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

١٥

(N-(1,1-methylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium

٢٠

(1,1-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((2,3,4-?)2,4-hexadiene)titanium

٢٥

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

- dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium
- (1,1'-(?sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium
- (1,1'-(?sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium

- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a-?) -3-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-ethoxy-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-ethoxy-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium ۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-ethoxy-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-ethoxy-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium ۱۰
- (1,1-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-
dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium ۱۵
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-
N)titanium
- dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1,1-
dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۲۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium
- (N-(1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-
N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium ۲۵
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-
dimethylpropyl)titanium

- (1,1-(?^{sup}.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4r7)-2,4-hexadiene)titanium °
- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ۱۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl) titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium ۱۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)³-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-?)³-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)³-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)³-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ۲۰
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)³-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)³-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-

tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-3-(1,2,3,3a,7a-?)-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-

propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-

methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

ο

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-

dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-methoxy-1H-inden-1-yl)-

germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-

ι.

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-(1,3-

pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1,1,1-tetramethylethyl)-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,7a-?)-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)-

((1,2,3,4-?)-(1,3-pentadiene)titanium

ι ο

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-methylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-(1,3-

pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-(1,3-

υ.

pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-

1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-

υ ο

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-(1,3-

pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-(1-

pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

٥

((2-(dimethylamino)phenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-methoxy-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)titanium

١٠

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)titanium

١٥

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)titanium

٢٠

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a-?) -3(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?) -3-methoxy-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)titanium

٢٥

(N-(1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-?) -3-methoxy-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୦

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-1,2,2-tetramethyl-disilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୧୦

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-methoxy-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୧୦

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,1,2,3a,7a-?)3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୧୦

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

୧୦

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୧୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୧୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୨୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ୨୦
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ०
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium १०
- N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium १०
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium २०
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-cyclohexyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium २०
- (N-cyclohexyl-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-3-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-2-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-3-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-H-inden-1-yl)methyl)silanaminato-(2-)-N)dimethyltitanium ٥

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ١٠

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ١٥

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-?))-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?))-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-germanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ٢٠

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium ٢٥

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-1)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(trimethyl
silyl)methyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimeth
ylpropyl)titanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,4,5-
?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

dichloro(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((12,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-phenyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-
yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-
((tricyclo(3.3.1.1.3,7)dec-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-cyclododecyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-
cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1-dimethyl-N-(phenylmethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

٥

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

١٠

dichloro(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(1,1-dimethyl-N-(1-methylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

١٥

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium

٢٠

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

dichloro(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

٢٥

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
 ((1,2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium
 ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,
 2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
 ((1,2,3,4,5-?) -3-(1-piperidiny)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium
 ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1, 2,3,4,5-?) -3-
 (methylphenylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-methyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-
 2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-
 2,4cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(trimet

hysilyl)methyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(methylphenylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dim ethylpropyl)titanium
(1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(1-((1,2,3,4,5-?) -3-(dimethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-imethylsilanaminato(2-)-N)titanium

o

(1-((1,2,3,4,5-?) -3-(dimethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium
(1-((1,2,3,4,5-?) -3-(dimethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-7)-1,3-pentadiene)titanium
((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(1-((1,2,3,4,5-?) -3-(dimethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium

1 .

dichloro(1-((1,2,3,4,5-?) -3-(dimethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium

(1-((1,2,3,4,5-?) -3-(dimethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

1 o

(1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -2,4-hexadiene)titanium

2 .

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?) -1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-

(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium

2 o

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?) -3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-

yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-

٥

N)bis(phenylmethyl)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(ethylmethylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

١٠

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

١٥

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

٢٠

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-methoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(phenylmethyl)titanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

٢٥

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-

- 2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium
 ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-
 ((1,1-dimethylethyl)oxy)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
 dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-((1,1-
 dimethylethyl)oxy)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ๑๐
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-((1,1-dimethylethyl)oxy)-
 2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-
 2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)- ๑๑
 2,4cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(octahydro-1H-azonin-1-
 yl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(octahydro-1(2H)-azecinyl)-
 2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๒
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(methyl(phenylme
 thyl)amino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-((1,1-dimethylet
 hyl)methylamino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(methyl1,1-methy ๑๓
 lethyl)amino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(methylphenylamino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(dimethylphosphino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๔
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-yl)-3-(diphenylphosphino)-2,4-
 cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)3-(methylphenylphosphino)-

2,4cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-ethoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-propoxy-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethoxy)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(phenoxy)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(phenylthio)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(methylthio)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-propyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)sil

anaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-propyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-propyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-?)-silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

๐

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-propyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-propyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

๑๐

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-propyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1'-(?.sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-4-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

๑๐

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-4-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-)-2,4-hexadiene)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-4-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

๒๐

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-4-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-4-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

๒๐

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2-methyl-4-ethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethyl)-4-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadiene-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethyl)-4-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium ๐

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethyl)-4-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethyl)-4-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium ๑๐

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethyl)-4-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-methylethyl)-4-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๐

(1,1'-(? .sup.4-1,3-butadiene-1,4-diyl)bis(benzene))(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2,4,5-trimethyl-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2,4,5-trimethyl-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-2,4-hexadiene)titanium ๒๐

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2,4,5-trimethyl-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)-1,3-pentadiene)titanium ๒๐

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2,4,5-trimethyl-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

- dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2,4,5-trimethyl-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,4,5-?)-2,4,5-trimethyl-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-phenyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๐
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-diphenyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-bis(1-methylethoxy)-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๑
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1-ethoxy-1-methyl-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethoxy-1-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๒
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1,2,2-tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1,2,2-tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๓
- (N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)methylaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ๑๔
- (N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,4,5-?)-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylgermanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(methyl(1-methylethyl)amino)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

o

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1(1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-2,4,5-trimethyl-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

1.

(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

1 o

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium

((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium

2.

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethoxy-1-((1,2,3,3a,7a-?)4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidinyl)-2,4-cyclopentadien-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

(1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

2 o

(1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)((1,2,3,4-?)1,3-pentadiene)titanium

- ((2-(dimethylamino)methyl)phenyl)(1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-(N-1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium
- (1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethoxysilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(diethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ٥
- (N-cyclohexyl-(1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-2methyl-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ١٠
- (1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-4-methyl-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
- (1-((1,2,3,3a,6a-?)3-(dimethylamino)-4,5,6-trimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium ١٥
- (1-((1,2,3,3a,6a-?)4-ethyl-3-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethyl ethyl))-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium

ويمكن تحضير المتراكبات باستعمال طرق تخليقية معروفة جيداً . واختبارياً يمكن استخدام عامل اختزال لإنتاج متراكبات الحالة الأقل أكسدة oxidation . وقد ورد وصف لهذه العملية في طلب البراءة الأمريكية برقم متتابع ٢٤١٥٢٣/٨ المودع في ١٣ مايو ١٩٩٤ ، والذي تم النشر عنه برقم WO / ٩٥ / ٠٠٥٢٦ ، والتي تم إدراج معلومات عنها هنا على سبيل المرجع . ويتم إجراء التفاعلات في مذيب مناسب غير متداخل عند درجة حرارة تتراوح من - ١٠٠ إلى ٣٠٠ م° ويفضل من ١٠٠ م° ، والأكثر تفضيلاً من صفر إلى ٥٠ م° . وبواسطة المصطلح "عامل اختزال" هنا يقصد فلزاً أو مركب يسبب ، تحت ظروف الاختزال ، اختزال الفلز M ، من حالة التأكسد الأعلى إلى حالة التأكسد الأقل . ومن الأمثلة على عوامل اختزال الفلزات المناسبة نجد الفلزات القاعدية أو الفلزات القاعدية الأرضية الألومينيوم aluminum والزنك zinc ، سبائك الفلزات القاعدية alkali metals أو الفلزات

القاعدية الأرضية مثل الصوديوم sodium / مملج زئبق وسبيكة صوديوم sodium / بوتاسيوم potassium . ومن الأمثلة على مركبات الاختزال المناسبة نجد نفتالينيد الصوديوم sodium naphthalenide ، جرافيت البوتاسيوم potassium graphite ، الهيكلي ليثيوم lithium alkyls ، الكادايثيل ليثيوم lithium alkadienyls أو بوتاسيوم potassium وكواشف جرينارد Grignard . وتكون عوامل الاختزال تفضيلاً هي الفلزات القاعدية أو الفلزات القاعدية الأرضية ، وبصفة خاصة فلز metal الليثيوم lithium أو الماغنسيوم magnesium .

وتشمل أوساط التفاعل المناسبة لتكوين المركبات المعقدة على الهيدروكربونات الأليفاتية aliphatic hydrocarbons والأروماتية aromatic ، الأثيرات الحلقية ، وبصفة خاصة الهيدروكربونات المتفرعة السلسلة مثل الأيزوبيوتان isobutane ، البيوتان butane ، البنتان pentane ، الهكسان hexane ، والهيبتان heptane والأوكتان octane ومخاليط منها ؛ الهيدروكربونات الحلقية clicyclic hydrocarbons والأليفاتية الحلقية aliphatic على سبيل المثال الهكسان الحلقي cyclohexane ، الهيبتان الحلقي cycloheptane ، ميثيل هكسان حلقي methylcyclohexane ، ميثيل هبتان حلقي methylcycloheptane ، ومخاليط منها ؛ المركبات الأروماتية aromatic والمركبات الأروماتية المستبدلة بهيدروكربيل hydrocarbyl مثل البنزين benzyl والطولوين toluene والزسليين xylene واثيرات ثاني الكيل C₁-C₄ dialkyl ethers ، مشتقات اثير ثاني الكيل C₁-C₄ dialkyl ether لمتعدد (الكيلين) جليكولات (poly)alkylene glycols ، ورابع هيدروفيوران tetrahydrofuran . وتكون مخاليط المركبات السابقة أيضاً .

ويبين طريقة تحضير واحدة لمجموعات بنتاداينيل حلقي cyclopentadienyl مستبدل بذرة مخالفة ، التي تكون مفيدة كمادة تشكيل أولية لأنظمة أو مجموعات الحفاز catalyst ذات الشكل الهندسي المقيد (C G C) في مخطط ١، فيما يلي ، حيث :

(أ) ارتجاع كمية زائدة من الأمين amine ، البنزين benzene لمدة ٢٤ ساعة (H₂O -) ؛

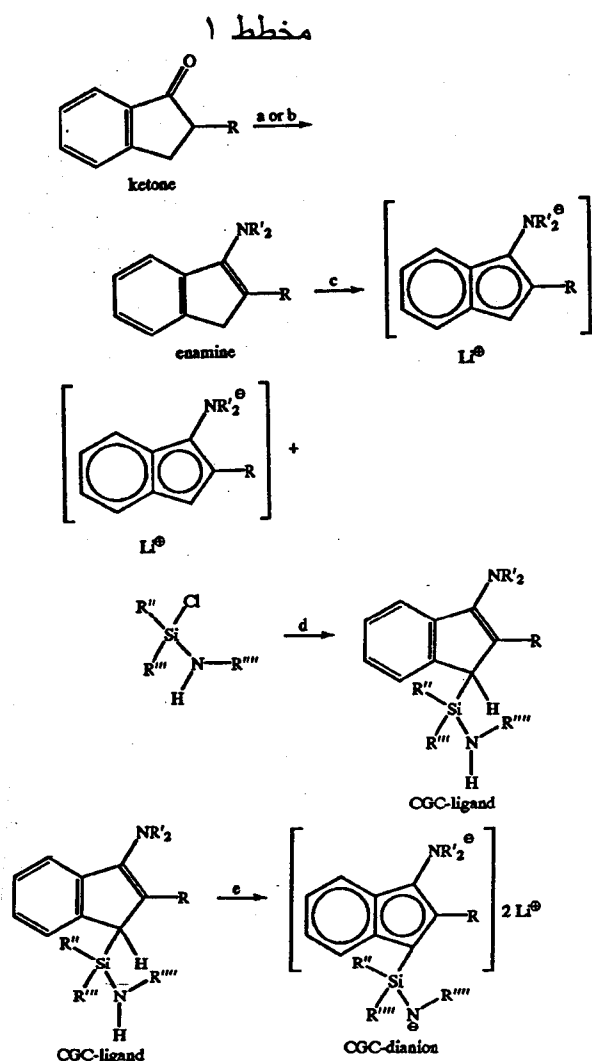
(ب) كمية زائدة من الأمين (٨ مكافئ) ، TiCl₄ (١ مكافئ) في CH₂ Cl₂ ، صفر م ، أضف

الكيتون ketone ورقم بالتدفئة إلى ٢٥ م ؛ (ج) ١,٠٥ مكافئ من n-Buli / هكسان عند

٢٥ م ؛ (د) ١,٠ - ١,٥ مكافئ Cl - سيلان /silane THF عند ٢٥ م ؛ (هـ) ٢,٠٥

مكافئ من n-Buli / هكسان hexane عند ٢٥ م .

R^{1111} ، R^{111} ، $+R$ ، R^1 ، R المختارة كل على حدة في كل حالة عبارة عن H (فيما عدا على النيتروجين nitrogen المرتبط مباشرة بحلقة البنناداينيل الحلقية cyclopentadienyl ring) أو ألكيل alkyl أو ألكيل حلقى cycloalkyl أو أريل أ aryl ، الكاريل alkaryl أو أركيل aralkyl ، وليست مقتصرة على تلك المجموعات فقط.



تكون البديل المحتوي على ذرة مخالفة به نيتروجين nitrogen في الموضع ٣- من نظام الأندينيل indenyl ويكون ١- اندانون 1-Indanone هو مادة بديلة مختلفة للتحويل إلى الأينامين enamine المناظر، على الرغم من أن تكوين الأخير لا يقتصر على استخدام هذا المركب . ويتم على نحو مفضل تكوين إينامينات enamines الأندانون indanone بواسطة الطرق المعروفة في المجال المشتملة على تكثيف الأمينات الثانوية مع الكيتون (Noland, V. Kameswaran J. Org. Chem. 1981, 46, 1940-1944) وقد يزال الناتج الثانوي المائي المناظر أويوتروبياً azeotropically باستخدام مذيب من البنزين أو الطولوين

تحت ظروف الارتجاع واختيارياً حفاز حامضي acid catalyst مثل حمض بارا-
توليدون سلفونيك p-toluene sulfonic acid ومع الكيتونات ذات الإعاقة التجسيمية
الأكبر ، مثلاً ٢-ميثيل -١- اندانون 2-methyl-1-indanone ، أو الأمينات الأكثر
قابلية للتطاير ، مثلاً ثاني ميثيل أمين ، قد يكون من المفضل استخدام
٥ عوامل أقوى لنزع الماء مثلاً كلورو أميدات التيتانيوم titanium chloroamides
(التي تنتج في الموقع من رابع كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride
وأمين amine التكثيف) (Nilsson Acta Chemica Scandiavica B 38,1948, 49-53) .

ولقد تم استخدام تلك الطريقتين لإنتاج إينامينات مستبدلة في الموضعين ٢ ، ٣ من
الاندين . (على نحو مفضل يكون موضع ١- مرتبط بالسيليكون silicon أو شق ربط آخر
١٠ في المركبات التالية) . وهناك طريقة أخرى لتحضير الأينامينات تتضمن على الأمانة
الالكتروفيلية electrophilic amination للكربونينات مثل اندينيد الليثيوم lithium indenide.

(E. Erdik; M, Ay Chem. Rev., 1989, 89, 1947-1980) .

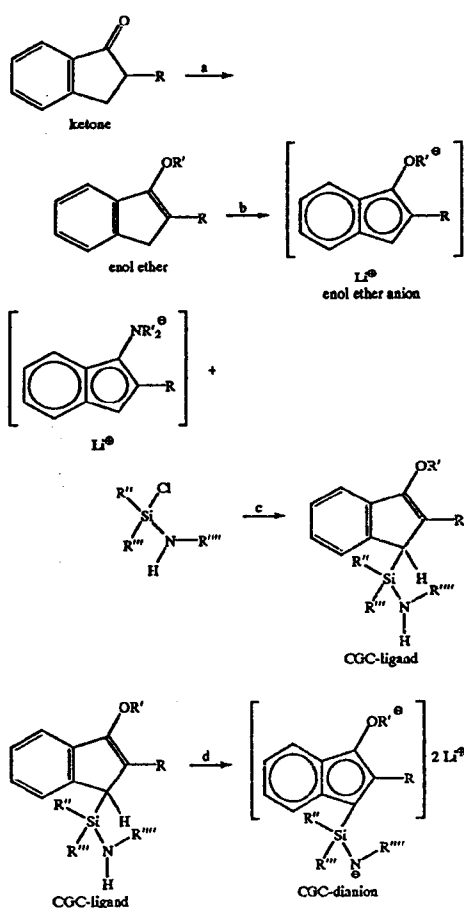
وبالنسبة لتكوين التالي للجاندات CGC ligands النقية بدرجة كبيرة ، فإن الإينامينات
المحضرة بواسطة تلك الطرق يجب أن تكون نقية بدرجة كبيرة وخالية من النواتج
١٥ الثانوية المكونة من الكيتون detone ، الأول Aldol والتفاعل ذات الوزن الجزيئي الأعلى
التي تصاحب على نحو نموذجي تكوين الناتج . ولا تعطي أيّاً من الطرق السابق ذكرها
بشكل منظم منتج يمكن استخدامه بدون أي نوع من أنواع التقنية الأخرى. ولقد وجدنا أن
التقنية بالفصل اللوني باستخدام سيليكا جل أو الومينا.

من النوع الومضي تحضر سريعاً التحلل المائي للإيناميد إلى أمين موكيتون ، كنتيجة
٢٠ غير مرغوب منها. وعلى الرغم من أن تلك المركبات تعتبر حساسة للماء والهواء بدرجة
كبيرة ، إلا أن الإينامينات التي لها تلك الطبيعة قد يتم تنقيتها بواسطة التقطير التجزيئي
الحريص ، أو . إعادة التبلر . وبصفة خاصة، يلزم تقطير سريع للإينامينات الاندانون لمنع
التبلر الحراري في ناتج التقطير عند درجة حرارة عالية . ويمكن التحويل المكلف
للإينامين النقي إلى ملحه الأنثوني المناظر لأوماً للحصول على ليجاند CGC نقي بدرجة
كبيرة ، حيث أن الإينامينات قد تكون أيضاً حساسة للتفاعلات الكيميائية الضوئية . ٢٥

يعتبر ١- اندانون أيضاً عبارة عن مادة بداية مفضلة للجانادات CGC مستبدلة
لأكسجين في الموضع ٣- وبصفة خاصة ، يمكن تصنيع اثيرات الاينول في هذا الموضع
بواسطة نزع الماء من الهيميكيتال الملائم الذي يتم تكوينه في موقعه من الأندانون والكحول
في وجود حفأو حامضي L. A. Paquette; A. Vararajan; E. Bey j. Am. Chem. Soc. ١٩٨٤، ١٠٦، ٦٧٠٢-٦٧٠٨
، indanones وتكون اثيرات الاينول الخاصة بالاندانون enamine ، معرضة أيضاً للتحلل المائي وتكون حساسة جداً
للأكسجين oxygen . وعندما تتقى ، فإنها يتم تحويلها بشكل أفضل من ناحية التكلفة إلى
أملاحها الأيونية anionic salts المناظرة ، المبينة في مخطط ٢ ، فيما يلي الذي فيه :

(أ) ارتجاع الكحول ، البنزين لمدة ٢٤ ساعة ($-H_2O$) ؛ (ب) ١،٠٥ مكافئ / n-Buli
هكسان عند ٢٥°م ، (ج) ١،٠-١،٥ مكافئ Cl - سيلان / THF عند ٢٥°م ؛ (د) ٢،٠٥
مكافئ / n-Bu Ti هكسان عند ٢٥°م ؛ و R^I ، R^I ، R^I ، R^{III} المختارة في كل
حالة على حدة عبارة عن H (فيما عدا الموجودة على الأكسجين oxygen) ألكيل
alkyl ، ألكيل حلقي cycloalkyl ، أريل aryl ، ألكاريل alkaryl ، أراكيل aralkyl ، ولا
تقتصر فقط على تلك المجموعات.

مخطط ٢



وعندما تتم التنقية بدرجة كبيرة ، فإن تحويل الاينامين إلى ملحه الأنوني المناظر قد يكون مصحوباً بالتفاعل مع قاعدة ملائمة من شدة تركيز مناسبة في مذيب ملائم غير متداخل تحت ظروف لاهوائية. غير مائية مناسبة ، وقد يتم ترشيح الملح الأنوني الصلب غالباً، وغسله وتجفيفه يؤدي إلى ناتج كمي تقريباً. وبالمثل، فإن اثيرات الأينول - ١ - إيندانول يمكن أن يزال منها البروتون proton (الهيدروجين) إلى الملح الأنوني المناظر .

- ويعتمد تكوين الليجاندات ligands ذات الشكل الهندسي المقيد (ليجاند CGC) المعتمدة على الانديانات المستبدلة بذرة مخالفة على طريقة الالكة الأنونية المبينة بواسطة ١ ص ٣١ حيث يتم تفاعل أنيون البنناداينيل الحلقي cyclopentadienyl مع الألكتروليفات electrophiles (حامل الشحنة السالبة أو مستقبلات الألكترونات electrophiles مثل ألكيل الثانوية المهجنة halogenated أو السيليل أمينات silylamines لإعطاء بنتا داينيل حلقي ألكيل أمين cyclopentadienyl alkylamine المناظر أو بنتا داينيل حلقي سيليل أمين cyclopentadienyl silylamine المناظر. وتحت ألكيل أمينات alkylamines الثانوية المهجنة halogenated أو سيليل silyl ثانوية مهجنة يندرج على سبيل المثال (بيوتيل ثلاثي) كلورو ثاني ميثيل سيليل) أمين (t-butyl)(chlorodimethylsilyl)amine ، أو (بيوتيل ثلاثي) كلورو ثاني ميثيل سيليل ميثيل) أمين (t-butyl)(chlorodimethylsilylmethyl)amine أو (بيوتيل ثلاثي) (برومو ميثيل سيليل) أمين (t-butyl)(bromomethylsilyl)amine ، (بيوتيل ثلاثي) (٢- كلورو ايثيل) أمين (t-butyl)(2-chloroethyl)amine ، (كلورو ثاني ميثيل سيليل) (فينيل) أمين (phenyl)(chlorodimethylsilyl)amine ، (أدامانتيل) (كلورو ثاني سيليل) أمين (adamantyl)(chlorodiphenylsilyl)amine ، (كلورو ثاني سيليل) (هكسيل حلقي) أمين (cyclohexyl)(chlorodimethylsilyl)amine ، (بنزيل) (كلورو ثاني ميثيل سيليل) أمين (benzyl)(chlorodimethylsilyl)amine و (بيوتيل ثلاثي) (كلورو ميثيل فينيل سيليل) أمين (t-butyl)(chloromethylphenylsilyl)amine ، على سبيل المثال ، تعطي إضافة مشتق لثيو من الملح بالتنقيط في THF إلى زيادة جزيئية جرامية من (بيوتيل ثلاثي) (كلورو ثاني ميثيل سيليل) أمين (t-butyl)(chlorodimethylsilyl) amine في THF متبوعاً بأواله قياسية لكلوريد الليثيوم lithium chloride وزيادة من الألكتروليف electrophile غالباً ليجاند عالي النقاء وقد يتم استخدامه بعد ذلك بدون مزيداً من التنقية . وقد يتم

تحويل ما يسمى بليجانند CGC إلى ملحه ثنائي الأيونات الغير قابل للذوبان بواسطة تفاعل القاعدة الحرة مع ٢ مكافئ من قاعدة لها شدة تركيز مناسبة في مذيب ملائم غير متداخل .

- وبواسطة المذيب الملائم الغير متداخل في النصف الخاص بهذا الاختراع يقصد
- ٥ مذيب لا يتداخل مع تكوين ، أو يتفاعل بشكل ضار مع ، الناتج المرغوب فيه . وتشتمل تلك المذيبات المناسبة لتحضير الأملاح الأيونية والأملاح ثنائية الأيونات موضوع الاختراع ، لكن دون تحديد على الهيدروكربونات الأليفاتية aliphatic والأروماتية aromatic ، وبصفة خاصة الهيدروكربونات hydrocarbons مستقيمة ومتفرعة السلسلة مثل البيوتان butane ، البننتات pentane ، الهكسان hexane ، الهبتان heptane ، الأوكتان octane ، الديكان decane ، مشتملة على أيزومراتها isomers ١٠ المتفرعة ومخاليط منها ، الهيدروكربونات الحلقية alicyclic hydrocarbons والأليفاتية الحلقية مثل الهكسان الحلقي cyclohexane ، الهبتان الحلقي cycloheptane ، ميثيل هكسان حلقي methylcyclohexane ، ميثيل هبتان حلقي methylcycloheptane ، ومخاليط منها ؛ المركبات الأروماتية aromatic المستبدلة بهيدروكربيل hydrocarbyl مثل البنزين benzene والطولوين toluene والرايلين xylene والايثيل بنزين ethylbenzene وثنائي إيثيل بنزين diethylbenzene ومخاليط منها، والايثيرات الحلقية cyclic ethers ، وبصفة خاصة ايثرات ثنائي ألكيل C₁-C₄ dialkyl ethers مثلاً ايثر ثنائي بيوتيل dibutyl ether وايثر ميثيل - بيوتيل ثلاثي methyl-t-butyl ether وايثر ثنائي الكيل C₁-C₆ dialkyl ether ومشتقات (متعدد) الكيلين جليكول (poly)alkylene glycols ، مثل ثنائي ميثوكس إيثان dimethoxyethane ، وثنائي أوكسان dioxane و THF ومخاليط منها. وتعتبر مخاليط ما سبق مناسبة أيضاً.
- ٢٠

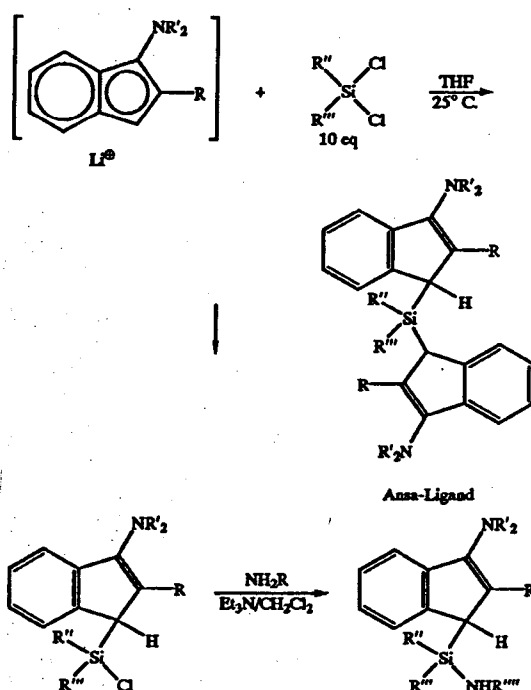
- وتشتمل القواعد ذات العيارية المناسبة لتحضير الأملاح ثنائية الأيونات dianionic salts موضوع الاختراع على أملاح هيدروكربيل hydrocarbyl salts من فلزات metals المجموعة ١، المجموعة ٢، وبصفة خاصة أملاح ألكيل alkyl أو أريل aryl من الليثيوم أ lithium ، الماغنسيوم magnesium ، مثل ميثيل ليثيوم methyllithium وإيثيل ليثيوم ethyllithium وبيوتيل ثلاثي ليثيوم s-butyllithium وبيوتيل ثانوي ليثيوم n-butyllithium، وبيوتيل ثلاثي ليثيوم t-butyllithium وفينيل ليثيوم phenyllithium،
- ٢٥

وكلوريد ميثيل ماغنسيوم methyl magnesium chloride وبروميد إيثيل ماغنسيوم ethyl magnesium bromide وكلوريد أيزوبروبيل ماغنسيوم i-propyl magnesium chloride وثاني بيوتيل ماغنسيوم و (بيوتيل) (إيثيل) ماغنسيوم dibutylmagnesium, (butyl)(ethyl)magnesium, وثاني هكسيل ماغنسيوم dihexylmagnesium ؛ وفلزات المجموعة ١ أو المجموعة ٢ ، مثلاً : الليثيوم lithium ، الصوديوم sodium ، البوتاسيوم potassium والماغنسيوم magnesium ؛ هيدرات فلزات المجموعة ١ أو المجموعة ٢ أو المجموعة ١٣ من ، مثل هيدريد الليثيوم lithium hydride وهيدريد الصوديوم sodium hydride وهيدريد البوتاسيوم potassium hydride أو هيدريد الليثيوم الألومينيوم lithium aluminum hydride ؛ مركبات معقدة من أمين فلزات metal amide المجموعة ١ أو المجموعة ٢ ، مثل ثاني أيزوبروبيل أمين الليثيوم lithium diisopropylamide وثاني ميثيل الليثيوم lithium dimethylamide وسادس ميثيل ثاني سيلكات الليثيوم lithium hexamethyldisilazane وسوداميد sodamide وثاني أيزو بروبييل أمين الماغنسيوم magnesium diisopropylamide.

وتشتمل القواعد ذات الشدة العيارية المناسبة الخاصة بتحضير الأملاح الأنيونية ١٥ موضوع الاختراع على ما سبق بالإضافة إلى مركبات معقدة من الكوكسيد فلزات المجموعة ١ أو المجموعة ٢ ، مثل إيثوكسيد الصوديوم وبيوتركسيد ثلاثي الصوديوم وبيوتركسيد بوتاسيوم واميالت بوتاسيوم .

وهناك محاولة تحضيرية أخرى لتكوين ليجاند به قاعدة حرة تتضمن على تفاعل ملح أنيوني من أندينيل indenyl مع كمية زائدة من مكرر - الكترولفيل ، على سبيل المثال : ثاني كلورو ميثيل سيلان في مذيب قطبي ، لابتوتوني "متعادل" مثل ٢٠ THF . وعلى نحو غير متوقع ، لقد وجد أن هذه المحاولة بالنسبة للتقية السابق ذكرها لعدد من مجموعات الليجاندات ligands المستبدلة بذرة مخالفة في الموضع ٣ في أ ، جزء كبير من ليجاند (ناتج إضافة بالمعالجة بثاني ألكيل) يتم تكويته غالباً على الرغم من استخدام كمية زائدة من الكترولفيل ، كما هو مبين في مخطط ٣ ، فيما يلي: ٢٥

مخطط ٣



وتعتمد سهولة التحضير لتلك المحاولات على الاعتبارات التجسيمية والالكترونية للمجموعات الاستبدالية (مجموعات R) تتطلب تقييم تجريبي في كل حالة .

٥ وقد يتم التحويل إلى فلز للملح ثنائي الأنيونات بواسطة طرق مذكورة في المجال أيضاً . ويعتبر تفاعل الملح ثنائي الأنيونات في THF مع $(\text{THF})_3\text{TiCl}_3$ ، متبوعاً بالأكسدة بواسطة كلوريد الميثيلين أو ثاني كلوريد الرصاص طريقة ثم دراستها جيداً . (J. Okuda, S. Verch, T. P. Spaniol, R. Sturmet Chem. Ber., 1996, 129, 1429-1431, D. Devore Ep . 514,828

١٠ مما يعطي مركب معقد من ثاني كلوريد التيتانيوم (IV) . وقد يتم معالجة ثاني كلوريد بالسيليل أو بالهيدروكربيل بواسطة تغيير الليجاند بعامل ملائم للتحويل إلى سيليل أو الهيدروكربيل ، مثل ميثيل ليثيوم وكلوريد ميثيل ماغنسيوم بنزيل بوتاسيوم وأليل ليثيوم وثالث ميثيل سيليل ميثيل ليثيوم وبروميد نيو بنتيل ماغنسيوم وفنيل ليثيوم . ويتم ذكر قائمة كاملة من عوامل المعالجة بالسيليل أو المعالجة بالهيدروكربيل الملائمة فيما يلي.

لقد بينت طريقة عامة لإنتاج معقد من دايين تيتانيوم (II) من ثاني كلوريد التيتانيوم
(IV) المناظر بواسطة Devore and coworkers (D. D. Devore, F. J. Timmers,

D.L.Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A.

Deck, C. L. Stem, Organometallics. 1995, 14, 3132-3134; D.D. Devore F. J. Timmers, J. C. Stevens, R. D. Mussell, L.H Crawford, D. R. Wilson U.S. Pat. No. 5,556, 982).

البراءة الأمريكية رقم ٩٢٨، ٥٥٦، ٥) ومن ثم ، فإن معالجة ثاني كلوريد بواسطة بيوتيل ثلاثي ليثيوم في وجود دايين ملائم ينتج المركب المعقد المناظر المكون من دايين تيتانيوم (II) للأنظمة المستبدلة بذرة مخالفة .

ويمكن أن يتم تكوين المركبات الفلزية (II) المعقدة CGC طبقاً للاختراع بواسطة أي من طرق التحضير العديدة ، التي من بينها نجد ما يلي : يتم إجراء التفاعل تحت ظروف لا هوائية ولا مائية للأملاح الثنائية الأنيونات من أملاح الفلزات الثلاثية التكافؤ ، مثل مركبات معقدة من هاليد أو ألكوكسيد فلز (III) من المجموعة ٤ متبوعاً اختياريّاً للتحويل إلى سيليل أ ، هيدروكربيل بواسطة عوامل مناسبة التحويل إلى سيليل أو هيدروكربيل ، لتكوين مركبات معقدة من هاليد أو الكوكسيد أو سيليل أو هيدروكربيل (III) CGC المناظر موضوع الاختراع .

وتتضمن طريقة تحضير أخرى على اختزال مركب معقد من ثاني هاليد أو ثاني الكوكسيد فلز (IV) CGC ملائم ، أو يتم إجراء التحويل إلى أحادي سيليل أو أحادي هيدروكربيل له ، مركب المعقد المناظر المكون من أحادي هاليد أو أحادي ألكوكسيد سيليل أو هيدروكربيل فلز (IV) CGC المناظر بواسطة عامل اختزال إلى مركب معقد من هاليد أو ألكوكسيد أو سيليل أو هيدروكربيل فلز (III) CGC المناظر .

ولقد وجد أنه من المناسب بصفة خاصة في تحضير مركبات الفلز (III) CGC المعقدة طبقاً للاختراع الطرق المبينة بواسطة Wilson (D. R. Wilson) .

البراءة الأمريكية رقم ٢٢٤، ٥٠٤، ٥) التي يتم امدادها هنا على سبيل المرجع. وعلى سبيل المثال يمكن استبدال ليجاندات البنتادايينيل الحلقية cyclopentadienyl ٢٥
١٣٩٠

بالأملاح ثنائية الأنيونات أو بواسطة عوامل (الثبات) للتحويل إلى الهيدروكربيل من المركبات الفلزية المعقدة metal complexe التي من المجموعة ٢ المحتوية على بنتادايثيل حلقي cyclopentadienyl في أكسدة +٣ لإعطاء مركبات الفلزات (III) CGC المعقدة موضوع الاختراع .

٥ ولقد بينت عوامل الاختزال المناسبة للاختزال حالة التأكسد لفلزات المركبات المعقدة من الفلز (IV) CGC من +٤ إلى +٣ فيما سبق وتشتمل بصفة خاصة على الزنك والأكومنيوم والماغنسيوم .

وتشتمل عوامل التحويل إلى السيليل silylating والهيدروكربيل hydrocarbylating المناسبة للمركبات المعقدة من الفلز (III) CGC والمركبات المعقدة من الفلز (IV) CGC موضوع الاختراع على ألكيل alkyl ، مثل الميثيل methyl والأثيل ethyl والبروبيل propyl والبيوتيل butyl والنيوبنتيل neopentyl والهكسيل hexyl ؛ أريل aryl ، مثل الفينيل phenyl والنفتيل naphthyl مكرر فنيل biphenyl ؛ والأرالكيل aralkyl ، مثل البنزيل benzyl وتوليل tolyl ميثيل tolylmethyl وثاني فنيل ميثيل diphenylmethyl ؛ وألكاريل alkaryl ، مثل التوليل tolyl والزليل xylyl ؛ الأليل allyl المستبدل بسيليل silyl أو ألكيل alkyl ، مثل ميثيل أليل methylallyl وثالث ميثيل سيليل أليل trimethylsilylallyl وثاني ميثيل أليل dimethylallyl وثالث ميثيل أليل trimethylallyl ؛ ثالث ألكيل سيليل trialkylsilyl ، مثل ثالث ميثيل سيليل trimethylsilyl وثالث إيثيل سيليل triethylsilyl ؛ وثالث ألكيل سيليل trialkylsilylalkyl ، مثل ثالث ميثيل سيليل ميثيل trimethylsilylmethyl ؛ بنتادايثيل pentadienyl ؛ البنتادايثيل المستبدل بألكيل alkyl أو سيليل silyl ، مثل ميثيل بنتادايثيل methylpentadienyl وثاني ميثيل بنتادايثيل dimethylpentadienyl وثالث ميثيل سيليل بنتادايثيل trimethylsilylpentadienyl وكرر (ثالث ميثيل سيليل) بنتادايثيل bis(trimethylsilyl)pentadienyl وهكسادايثيل حلقي cyclohexadienyl وثاني ميثيل هكسا داينيل حلقي dimethylcyclohexadienyl ؛ ثاني ألكيل أمينو ألكاريل dialkylaminoalkaryl ، مثل o-(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl ؛ وثاني ألكيل أمينو أرالكيل dialkylaminoaralkyl ، مثلاً أورثو - (N ، N- ثاني ميثيل أمينو) بنزيل o-(N,N-dimethylamino)benzyl ؛ فنيل ؛ أملاح فلزات metals المجموعة ١ ، ٢ أو ١٣ ،

ويفضل أملاح الليثيوم lithium ، الصوديوم sodium ، البوتاسيوم potassium ، الماغنسيوم ١٣٩٠

magnesium والألومنيوم aluminum وتشتمل عوامل التحويل إلى سيليل silylating أو هيدروكربيل hydrocarbylating المفصلة على ثالث ميثل ألومنيوم trimethylaluminum وميثل ليثيوم methyl lithium وكلوريد ميثل ماغنسيوم methyl magnesium chloride ونيوبنتيل ليثيوم neopentyl lithium وكلوريد وثالث ميثل سيليل ميثل ماغنسيوم phenyllithium . ويندرج تحتها أيضاً عوامل التحويل إلى هيدروكربيل المحتوية على مجموعة تثبيت (توأون) ، وبصفة خاصة عوامل التحويل إلى هيدروكربيل المحتوية على مجموعات توأون وأملاح مجموعات الهيدروكربيل المحتوية على مجموعة توأون المبينة في طلب البراءة الأمريكية رقم ٢٢٤ ، ٥٠٤ ، ٥ ، التي تشتمل أملاحها ، على سبيل المثال ، على بنزيل بوتاسيوم benzyl potassium ، ٢ - (N ، N - ثاني ميثل أمينو) بنزيل ليثيوم 2-(N,N-dimethylamino)benzyl lithium ، أليل ليثيوم allyllithium وثاني ميثل بنتادينيل بوتاسيوم dimethylpentadienyl potassium .

وتبين أيضاً مجموعات التثبيت في البراءة الأمريكية التي لها الرقم المسلسل ٨٠٠٣ ، المودعة في ٢١ يناير ١٩٩٣ (التي تناظر البراءة الدولية ٩٣/١٩١٠٤) ، التي تم إراجعتها هنا على سبيل المرجع.

وتشتمل الهاليدات halides أو الألكوكسيدات alkoxides المفضلة من المركبات المعقدة بهاليد halide أو الكوكسيد الفلز alkoxide complexes (III) والمركبات المعقدة بهاليد أ، الكوكسيد الفلز CGC (III) alkoxide complexes على فلوريد fluoride وكلوريد chloride وبروميدي bromide ويوديدي iodide وميثوكسي methoxide وإيثوكسيد ethoxide وأيزوبروبوكسيد i-propoxide وبروبوكسيد عاري n-propoxide وبيثوكسيد butoxide وفينوكسيد phenoxide . وتشتمل المركبات المعقدة المكونة من هاليد أو الكوكسيد الفلز alkoxide complexes (III) المفضلة على كلوريد التيتانيوم titanium (III) chloride وإيثوكسيد التيتانيوم titanium (III) ethoxide وبروميدي التيتانيوم titanium (III) bromide وإيزوبروبوكسيد التيتانيوم titanium (III) isopropoxide و(أيزوبروبوكسيد) (ثاني كلورو) تيتانيوم (isopropoxide)(dichloro) (III) ، بالإضافة إلى مركبات معقدة من قاعدة لويس من المركبات المعقدة السابق ذكرها ، وبصفة خاصة المكونة من الأثير ، وبصفة خاصة المركبات المعقدة من إثير ثنائي الأثيل ، ورابع هيدروفيورات وإثير جليكول ثاني ميثل

منها. وتشتمل مركبات الفلزات المعقدة metal complexes المفضلة التي من المجموعة ٤ المحتوية على بنتادايثيل حلقى cyclopentadienyl الموجودة في حالة التأكسد $+3$ +3 oxidation على ثلاثي بنتادايثيل حلقى تيتانيوم triscyclopentadienyl titanium ، كلوريد بنتادايثيل حلقى تيتانيوم biscyclopentadienyl titanium chloride وبروميد بنتادايثيل حلقى تيتانيوم أيزوبروبوكسيد biscyclopentadienyl titanium isopropoxide ومكرر بنتادايثيل حلقى تيتانيوم biscyclopentadienyl titanium bromide وثاني كلوريد بنتادايثيل حلقى تيتانيوم cyclopentadienyl titanium dichloride وثاني فينوكسيد بنتادايثيل حلقى تيتانيوم cyclopentadienyl titanium diphenoxide وثاني ميثوكسي بنتادايثيل حلقى تيتانيوم cyclopentadienyl titanium dimethoxide أو كلوريد مكرر (ثالث ميثيل سيليل) ثلاثي بيوتيريل (بنتادايثيل حلقى) (زركونيوم - bis(trimethylsilyl)(t- butyl)cyclopentadienyl)zirconium chloride وتكون الليجاندات ligands موضوع هذا الاختراع عبارة عن ليجاندات ligands تحتوي على بنتادايثيل pentadienyl مستبدل في الموضع ٣ بذرة مخالفة حيث يكون الليجاند في صورة :

(أ) قاعدة حرة بها ٢ بروتون proton يمكن أ، تزال منها البروتونات protons،

١٥ (ب) ملح ثاني ليثيوم ؛

(ج) ملح ماغنسيوم ؛ أو

(د) أنيون معالج بأحادي أو ثاني سيليل

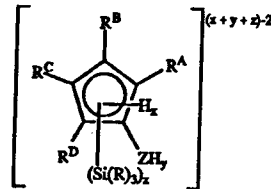
ويدخل ضمن نطاق ضمن هذا الاختراع استخدام ليجاند خاص بهذا الاختراع لتحضير لإنتاج مركب فلزي معقد خاص بهذا الاختراع ، للتحضير لإنتاج مركب فلزي معقد يتضمن على فلز من إحدى المجموعات ٣ إلى ١٣ من الجدول الدوري للعناصر ، اللانثانيدات ٢٠ lanthanides أو الاكتينيدات actinides ، ومن ١ إلى ٤ ليجاندات ligands.

وقد تستخدم ليجاندات ligands هذا الاختراع في أشكال مختلفة ، مشتملة على الأملاح ، التي بها مجموعات مختلفة متصلة بها عند الموضع Z في التحضير المؤدي إلى المركبات الفلزية المعقدة metal complexe التي فيها يكون الفلز من المجموعتين ٣-١٦ من الجدول الدوري أو اللانثانيدات lanthanides ، والتي فيها يتواجد من واحد إلى أربعة من تلك ٢٥

الليجانندات ligands ، وحدها أو بالاتحاد مع ليجانندات أخرى ، في المركب الفلزي المعقد ، وقد تكون طرق التحضير مشابهة أو مناظرة لتلك التي تمت مناقشتها هنا بالنسبة لمركبات الفلزات التي من المجموعة ٤ المعقدة موضوع هذا الاختراع ، بالإضافة إلى طرق التحضير الأخرى المتنوعة المعروفة في المجال. وتكون المركبات الفلزية المعقدة مفيدة كعوامل حفازة في التفاعلات المختلفة ، مشتملة على تفاعلات بلمرة الأوليفين olefin polymerization - وعلى نحو واضح ، تكون تسمية تلك المركبات الفلزية المعقدة ، بالإضافة إلى الليجانندات المتعادلة والمركبات الوسيطة المتنوعة معقداً ومثيراً للتحدي ، وتظهر قواعد في الأنظمة المختلفة لتلك الأسماء . ولذلك ، ينصح بالرجوع إلى التمثيلات التركيبية . وبوجه عام ، بالنسبة للارتباط بالرابط الفلزي لمركب معقد له شكل هندسي مقيد أ ، مركب معقد من ثاني Cp - مرتبط قنطرياً في الموضع - ١ ، وبذلك تكون الذرة المخالفة في موضع - ٣ . ويجب ألا تعطي التمثيلات التركيبية هنا تفسير حرفي مقيد بالنسبة لدرجات الروابط ، أطوال الروابط أو قوتها . وعلى سبيل المثال ، وتبين بيانات أشعة إكس أن روابط N- Cp لبعض المركبات المعقدة أقصر مما هو متوقع بالنسبة لرابطة أحادية ، مما يوضع خاصة لرابطة مزدوجة على الأقل في رابطة N- Cp .

١٥ وإذا تم استخدام الليجانندات ligands في مركبات معقدة مع ارتباط η فقط، حيث لا نتواجد رابطة قنطرية ، وقد تذكر الذرة المخالفة في تلك الحالات بأنها في الموضع - ١ .

وداخل نطاق المناقشة السابقة المتعلقة بالليجانندات ligands ، تناظر الليجانندات الخاصة بهذا الاختراع الصيغة :



٢٠ حيث أن x تساوي صفر أو ١ ، y تساوي صفر أو ١ ، z تساوي صفر أو ١ ، $x+y+z=1$ ، $x+Z$ تساوي صفر أو ١ ، x يساوي صفر أو ١ ، ويتم تحديد الرموز الأخرى كما سبق ، حيث تتضمن الدائرة المنطقة داخل حلقة Cp الاحتماليات المتنوعة لخاصية الرابطة

المزدوجة ، خاصية الرابطة المزدوجة الجزئية أو الخاصية الأروماتية aromatic وفقاً للملائمة ، اعتماداً على القيم الخاصة بـ x ، y و z .

ويتم جعل المركبات المعقدة فعالة حفزياً بواسطة الاتحاد بحفأو مصاحب منشط أو بواسطة استخدام تقنية تنشيط . وتشتمل عوامل حفأوة مصاحبة منشطة مناسبة للاستخدام هنا ٥ على ألوماكسانات بوليميرية أو ليجوميرية (مصغرة الأصل) وبصفة خاصة ميثيل ألوموكسان أو ميثيل ألوموكسان معدل بثالث أيزوبيوتيل ألومينيوم أو أيزوبيوتيل ألوموكسان؛ أحماض لويس، مثل مركبات المجموعة ١٣ المستبدلة بهيدروكربيل C_{1-45} ، وبصفة خاصة مركبات ثالث (هيدروكربيل) ألومينيوم أو ثالث (هيدروكربيل) بورون والمشتقات المهلجنة منها (مشملة على المهلجنة فوقياً) ، بها من ١ إلى ١٥ ذرة كربون في كل مجموعة هيدروكربيل ١٠ أو هيدروكربيل مهلجن ، وبصفة خاصة مركبات ثالث (أيل) بورون المفلورة فوقياً ، وأكثر تحديداً ثلاثي (أورثو- فانو فلورو ثاني فنيل) بوران والمركبات الفيز بوليميرية ، المتوافقة والغير تناسقية (مشملة على استخدام تلك المركبات تحت ظروف الأكسدة) وبصفة خاصة استخدام أملاح الألومنيوم ، الفوسفونيوم والأوكسونيوم والكارييوم والسيليولوم للأنيونات الملائمة ، الغير تناسقية أو أملاح الحديد والأنيونات الملائمة ، الغير تناسقية ؛ ١٥ التحليل الكهربائي (الموضح بمزيد من التفاصيل فيما بعد) ؛ واتحادات من العوامل الحفازة والمصاحبة والتقنيات المنشطة السابقة . ولقد تم مسبقاً دراسة العوامل الحفازة المنشطة والتقنيات المنشطة السابقة بالنسبة للمركبات الفلزية المعقدة metal complexe المختلفة في المراجع التالية : البراءة الأوروبية — ٠٠٣ ، ٢٢٧ ، البراءة الأمريكية رقم ١٥٧ ، ١٥٣ ، ٨٠٢ ، ٥٠٦٤ ، البراءة الأوروبية — ٦٥١ ، ٤٦٨ ، (التي تكافئ البراءة الأمريكية التي برقم مسلسل ٧١٨ ، ٥٤٧/٠٧) ، البراءة الأوروبية — ٧٣٢ ، ٥٢٠ (التي تكافئ البراءة الأمريكية التي لها الرقم المسلسل ٢٦٨ ، ٨٧٦ ، ٠٧) ، والبراءة الأوروبية — ٧٣٢ ، ٥٢٠ (التي تكافئ البراءة الأمريكية التي برقم مسلسل ٩٦٦ ، ٠٧/٨٨٤) المودعة في مايو ١٩٩٢ التي تم إدراج محتوياتها هنا على سبيل المرجع .

وتكون المجموعات المتحدة من أحماض لويس المتعادلة ، وبصفة خاصة المجموعات المتحدة المكونة من مركب ثالث ألكيل ألومينيوم التي بها من ١ إلى ٤ ذرات كربون في كل مجموعة ألكيل ومركب ثالث (هيدروكربيل) بورون مهلجن به من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون ٢٥ في كل مجموعة هيدروكربيل ، وبصفة خاصة ثلاثي (خامس فلورو فنيل) بوران وثلاثي ١٣٩٠

(أووثو- نانو فلورو ثاني فنيل) بوران ، مجموعات متحدة أخرى من مخاليط حمض لويس متعادل مع ألومكسان بوليمري أو أوليجوميري ، واتحادات من حمض لويس متعادل واحد؛ وبصفة خاصة ثلاثي (خامس فلورو فنيل) بوران مع ألومكسان بوليمري أو أوليجوميري عوامل حفأوة مصاحبة منشطة مرغوب فيها بصفة خاصة . وهناك فائدة طبقاً لهذا الاختراع هو اكتشاف أن تنشيط الحفأ الأكثر كفاءة باستخدام تلك المجموعة المتحدة المكونة من خليط ثلاثي (خامس فلوروفنيل) بوران/ ألوموكسان تحدث عند مستويات منخفضة من ألوموكسان . وتتراوح النسبة الجزيئية لبجو لمسة من مركب فلزي معقد من المجموعة ٤: ثلاثي (خامس فلوروفنيل) بوران : ألوموكسان من ١ : ١ : ١ إلى ٥ : ١ : ٥ ، والأكثر تفضيلاً من ١ : ١ : ٥ إلى ١ : ٥ : ٣ . ويسمح الاستخدام الفعال المدهش للمستويات المنخفضة من الألوموكسان alumoxane بواسطة هذا الاختراع بإنتاج بوليمرات أوليفينية olefin polymerizations بفاعليات حفزية مرتفعة باستخدام كمية أقل من الحفاز المصاحب المكون من ألوموكسان . وأيضاً ، تم الحصول على بوليمرات polymers بها نسب أقل من راسب الألومنيوم aluminum ، ومن ثم ناء أكبر.

تتضمن مركبات مناسبة تعمل على تكوين الحديد مفيدة كعوامل حفأزة مصاحبة في أحد تجسيديات هذا الاختراع على كاتيون يكون عبارة عن حمض برونستد يمكنه منح بروتون protons ، وأنيون غير تناسقي ، أ . وكما هو مستخدم هنا ، فإن المصطلح "لا تناسقي" يعني أنيون أو مادة إما أنها لا ترتبط تناسقياً بالمركب المعقد الأولي المحتوي على فلز من المجموعة ٤ ، والمشتق الحفزي المشتق منه ، أو الذي يرتبط تناسقياً بدرجة ضعيفة فقط بتلك المركبات المعقدة وبذلك تظل معرضة بدرجة كافية للاستبدال بقاعدة لويس متعادلة . ويشير أنيون لا تناسقي بصفة خاصة لأنيون عندما يعمل كأيون ائزان للشحنة في مركب معقد فلزي كاتيوني لا ينتقل كبديل أنيوني أو جزء منه إلى الكاتيون المذكور وبذلك يتم تكوين مركبات معقدة متعادلة.

وتكون الأنبيوبات المفضلة هي تلك المحتوية على مركب معقد تناسقي واحد يتضمن على فلز حامل لشحنة أو جزء داخلي شبه فلزي ويكون ذلك الأنبوبة يمكنه العمل على ائزان شحنة الأنواع الحفأوة النشطة (كاتيون الفلز) التي قد تم تكوينها عندما يتحد المكونات . وأيضاً يجب أن يكون الأنبوبة المذكورة معرضاً بدرجة كافية للاستبدال بواسطة مركبات أوليفينية ، ثنائية أوليفينية olefinic وغير مشبعة اسيتيلينية أو قواعد لويس متعادلة أخرى مثل

الأثيرات أو النيمترينات . وتشتمل الفلزات المناسبة ، لكن دون تحديد ، على الألومنيوم ، الذهب والبلاتين . وتشمل اشباه الفلزات المناسبة ، لكن دون تحديد ، على البورون ، الفوسفور phosphorus ، والسيليكون silicon . وتكون المركبات المحتوية على انيونات التي تتضمن مركبات معقدة تناسقية تحتوي على ذرة واحدة من فلز مفرد شبه فلز هي بالطبع معروفة جيداً ، ويكون العديد ، وبصفة خاصة تلك المركبات المحتوية على ذرة بورون boron واحدة في الجزء الأنوني ، متاحاً تجارياً.

وقد يتم تمثيل تلك العوامل الحفازة على نحو مفضل بواسطة الصيغة العامة التالية :



التي فيها

١٠ عبارة عن قاعدة لويس Lewis base متعادلة ؛

عبارة عن حمض برونستد Bronsted acid ؛

عبارة عن انيون لا تناسقي ؛ بها شحنة

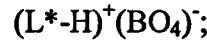
عبارة عن عدد صحيح يتراوح من ١ إلى ٣

وعلى نحو أكثر تفضيلاً

١٥ عبارة عن بورون boron أو الومينيوم في حالة الأكسدة الأصلية

٢٠ يتم اختيارها على حدة عند كل تواجد لها من مشتقات هيدريد وثاني ألكيل اميدو، هاليد وهيدروكربيل ، هيدروكربيل أكسيد وهيدروكربيل مستبدل بهالو وهيدروكربيلوكسي مستبدل بهالو ، هيدروكربيل سيليل مستبدل بهالو (مشتمة على شقات هيدروكربيل معالج بهالوجين الفوقي وهيدروكربيلوكسي المعالج بفوق هالوجين (هالوجين فوقي) وسيليل كربيل معالج (بالهالوجين الفوقي) ، وتكون Q المذكورة بها حتى ٢٠ ذرة كربون بشرط أنها تكون عبارة عن هاليد Q في ما لا يزيد عن مرة واحدة من تواجدها . وتبين الأمثلة على مجموعات هيدروكربيلوكسيد Q المناسبة في البراءة الأمريكية رقم ٥٢٩٦٤٣٣ التي تم إدراج محتوياتها هنا على سبيل المرجع .

في تحسيم أكثر تفصيلاً، تكون $d = 1$ ، أي أن تكون الأيون المضاد به شحنة سالبة مفردة ويكون A- . وقد يتم تمثيل العوامل الحفّاءة المصاحبة المنشطة التي تتضمن على بورون boron والذي يكون مفيداً بصفة خاصة في تحضير العوامل الحفّازة موضوع هذا الاختراع بواسطة الصيغة العامة التالية :



٥

التي فيها:

L^* هي كما تم تعريفها مسبقاً ؛

B عبارة عن بورون boron في حالة أكسدة أصلية ٣ ؛ و

Q عبارة عن مجموعة هيدروكربيل أو هيدروكربيلوكسي أو هيدروكربيل معالج أو هيدروكربيلوكسي المعالج بالفلور ، أو مجموعة سيليل هيدروكربيل معالج بالفلور بها حتى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين، بشرط أنه فيما لا يزيد عن حالة واحدة تكون Q هي الهيدروكربيل.

والأكثر تفضيلاً ، أن تكون Q في كل تواجد عبارة عن مجموعة أريل مفلورة، وبصفة خاصة مجموعة خامس فلوروفنيل.

وتكون الأمثلة التوضيحية، لكن دون تحديد، على أمثلة المركبات المكونة للحديد المتضمنة على كاتيونات يمكنها منح بروتونات protons التي قد تستخدم في تنشيط العوامل الحفّاءة المصاحبة المنشطة عند تحضير العوامل الحفّازة موضوع هذا الاختراع عبارة عن أملاح امونيوم ثلاثية الاستبدال مثلاً :

trimethylammonium tetraphenylborate,

methyldioctadecylammonium tetraphenylborate,

٢٠

triethylammonium tetraphenylborate,

tripropylammonium tetraphenylborate,

tri(n-butyl)ammonium tetraphenylborate,

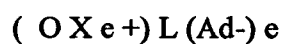
methyltetradecyloctadecylammonium tetraphenylborate,
 N,N-dimethylanilinium tetraphenylborate,
 N,N-diethylanilinium tetraphenylborate,
 N,N-dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetraphenylborate,
 trimethylammonium tetrakis(penta-fluorophenyl)borate, °
 triethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 tripropylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 tri(sec-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, ١٠
 N,N-diethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 N,N-dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 trimethylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,
 triethylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,
 tripropylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate, ١٥
 tri(n-butyl)ammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,
 dimethyl(t-butyl)ammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,
 N,N-dimethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,
 N,N-diethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate, and
 N,N-dimethyl-(2,4,6-trimethylanilinium)tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorophenyl) borate. ٢٠
 Dialkyl ammonium salts such as:
 di-(i-propyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and
 dicyclohexylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.
 Tri-substituted phosphonium salts such as:
 triphenylphosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, ٢٥
 tri(o-tolyl)phosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

ومن المفضل نجد أملاح بورات رباعي (خامس فلورو فنيـل)
 tetraakis(pentafluorophenyl)borate من مركبات معقدة من الأمونيوم ammonium أحادية
 وثنائية الاستبدال بالأكيل alkyl السلسلة ، وبصفة خاصة مركبات معقدة من الألكيل أمونيوم
 C₁₄-C₂₀ alkyl ammonium ، وبصفة خاصة بورات ميثيل ثاني (أوكتاديسيل) أمونيوم
 رباعي (خامس فلورو فنيـل) methyl-di(octadecyl)ammonium
 tetraakis(pentafluorophenyl)borate وبورات ميثيل ثاني (رابع ديسيل) أمونيوم رباعي
 (خامس فلورو فنيـل) methyl-di(tetradecyl)ammonium
 tetraakis(pentafluorophenyl)borate.

١٠ وهناك مجموعة مفضلة بصفة خاصة من العوامل الحفّاءة المصاحبة المنشطة هي ثلاثي (خامس فلورو فنيل) بوران وبورات $N-R_3$ ، $N-R_4$ أنيلينيوم رباعي (خامس فلورو فنيل) حيث $N-R_3$ ، $N-R_4$ على حدة عند كل تواجد لها عبارة عن مجموعات هيدروكربيل مستبدلة أو غير مستبدلة بها من ١ إلى ٨ ذرات كربون و $13 (C_6F_5)_3 B (C_6H_4 OH) + R_1$ $(R_2 NHCH_3) + B (C_6F_5) - 4$ ، حيث R_1 و R_2 عند كل تواجد لها على حدة عبارة عن مجموعات هيدروكربيل مشبعة مستبدلة أو غير مستبدلة بها من ١٢ إلى ٣٠ ذرة كربون.

ويتضمن حفاز مصاحب منشط يقوم بتكوين أيون مناسب آخر على ملح عامل مؤكسد كانيوني وأنيون ملائم لا تتاسقَى يتم تمثيله بالصيغة :



٢٠. التى فيها

Ox^{+} عبارة عن عامل مؤكسد كاثيوني به شحنة e^{+} ؛

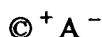
e عدد صحيح من ١ إلى ٣ ؛ و

Ad- و d ہی کما تم تحدیدھا فیما سبق .

وتشتمل الأمثلة على عوامل الأكسدة الكاتيونية cationic oxidizing على : فيروسينيوم ferrocenium ، فيروسينيوم مستبدل بهيدروكربيل ، Ag^+ أو Pb^{2+} .

وتكون التجسيمات المفضلة (Ad^-) هي تلك الأنيونات التي سبق تعريفها بالنسبة للعوامل الحفّاءة المصاحبة المنشطة المحتوية على حمض برونستد ، وبصفة خاصة بورات رباعي (خامس فلورو فنيل) tetrakis(pentafluorophenyl)borate . ٥

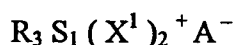
ويتضمن حفّاء مصاحب منشط مناسب آخر يعمل على تكوين أنيون على مركب يكون عبارة عن ملح لأيون كلربينيوم وأنيون ملائم لا تتاسقي يتم تمثيله بالصيغة :



$^{\oplus}$ عبارة عن أنيون كاربينيوم C_{1-20} ؛ و

١٠. A^{31} هي كما تم تعريفها فيما سبق. ويكون أيون الكاربينيوم المفضل هو كاتيون ثالث يل ، مثلاً ثالث فنيل ميثيليوم .

ويتضمن حفّاء مصاحب منشط مناسب آخر يعمل على تكوين أيون على مركب يكون عبارة عن ملح أيون سيليليوم وأنيون ملائم لا تتاسقي يتم تمثيله بالصيغة :



١٥ التي فيها

R عبارة عن هيدروكربيل C_{1-10} ، و X^I ، q و A^- هي كما تم تعريفها مسبقاً.

وتكون العوامل الحفّاءة المصاحبة المنشطة المفضلة لملاح السيليوم عبارة عن رباعي خامس فلورو فنيل ثالث ميثيل سيليليوم ورباعي خامس فلورو بورات ثالث إيثيلسيليليوم ونواتج الإضافة المستبدلة بالأثير منها .

٢٠ ولقد بينت أ/لاح السيليليوم بوجه عام مسبقاً في

بالإضافة إلى Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 .

ويتم ذكر استخدام أملاح السيليليوم السابقة كعوامل حفأوة منشطة للعوامل الحفأوة للبلمرة بالإضافة في طلب البراءة الأمريكية التي بعنوان " Silylium Cationic Polymerization Activators For Metallocene Complexes",

David Neithamer, David Devore, Robert Lapointe and Robert Mussell on Sep. 12, 1994. ٥

وتكون المركبات المعقدة المعينة المكونة من التحولات ، الميركابتانات والسيلانولات والأوكسيمات مع ثلاثي (خامس فلورو فنيل) بوران عبارة عن منشطات حفأزة فعالة أيضاً وقد يتم استخدامها طبقاً لهذا الاختراع . وتبين تلك العوامل الحفأزة المصاحبة في البراءة الأمريكية رقم ٤٣٣ ، ٢٩٦ ، ٥ ، التي تم إدراج محتوياتها هنا على سبيل المرجع. ١٠

وتتضمن تنقية التحليل الكهربائي على أكسدة كيميائية كهربية للمركب الفلزي المعقد تحت ظروف التحلل الكهربائي في وجود الكتروليت مدعم يتضمن على أنيون خامل ، لا تتاسقي. وفي التقنية، يتم استخدام مذيبات ، الكتروليتات مدعمة وجهود كهربية للتحليل الكهربائي بحيث أن النواتج الثانوية للتحلل الكهربائي سوف تجعل المركب الفلزي المعقد غير فعال حفزياً لا يتم تكوينها تماماً أثناء التفاعل . ١٥

وبتحديد أكثر ، تكون المذيبات المناسبة عبارة عن مواد تكون عبارة عن : سائل تحت ظروف التحلل الكهربائي (درجات حرارة بوجه عام من صفر إلى ١٠٠ م) ، يمكنها إذابة الألكتروليت المدعم ، وخاملة . وتكون "المذيبات الخاملة" هي تلك التي لا يتم اختزالها أو أكسدتها تحت ظروف التفاعل المستخدمة للتحلل الكهربائي . ويكون من الممكن بوجه عام على ضوء تفاعل التحلل الكهربائي المرغوب فيه اختيار مذيب والكتروليت مدعم الذي لا يتأثر بالجهد الكهربائي المستخدم للتحلل الكهربائي المرغوب فيه . وتشتمل المذيبات المفضلة على ثاني فلورو بنزين (كل الأيزوميرات) ثاني ميثوكسي إيثان (DME) ، ومخاليط منها. ٢٠

وقد يجري التحلل الكهربائي في خلية الكتروليتية تحتوي على أنود وكاثود (أيضاً يشار إليهما بالكتروور التشغيل والألكتروليت المضاد على الترتيب) . ومن المواد المناسبة لتكوين ٢٥

الخلية نجد الزجاج ، البلاستيك ، السيراميك والفلز . المغلف بالزجاج . ويتم تحضير الألكتروليتات من مواد موصلة خاملة ، بواسطتها نقصد المواد الموصلة التي لا تتأثر بخليط التفاعل أو ظروف التفاعل . ويكون البلاتين أو البالاديوم عبارة عن مواد موصلة خاملة مفضلة . وبشكل عادي يعمل غشاء منفذ للأيونات مثلاً : مزيج ترزح (مزيج مكس) من زجاج مجزأ تجزيئياً دقيقاً على فصل الخلية إلى حجرات منفصلة، حجرة الكترول المعالجة ٥ وحجرة الألكتروليت المخالف . ويتم غمر الكترول المعالجة في وسط تفاعل يتضمن على مركب معقد فلزي المراد تنشيطه ، المذيب ، الكتروليت التدعيم ، وأي مواد أخرى مرغوب فيها للعمل على توسط التحلل الكهربائي أو ثبات المركب المعقد الناتج . ويتم غمر الألكتروليت المخالف في خليط من المذيب والألكتروليت المدعم . وقد يتم تعيين الجهد المرغوب فيه بواسطة الحسابات النظرية أو تجريبياً بواسطة مسح الخلية باستخدام الكترول مرجعي مثل الكترول فضة تم غمره في الكتروليت الخلية . ويتم أيضاً تعيين تيار الخلية الخلفي ، سحب التيار في عدم وجود التحلل الكهربائي المرغوب فيه . ويتم إكمال التحلل الكهربائي عندما ينخفض التيار من المستوى المرغوب فيه إلى مستوى الخلفية . وبهذه الطريقة ، يمكن بسهولة الكشف عن التحول الكامل للمركب الفلزي المعقد الابتدائي .

١٥ وتكون الكتروليتات التدعيم المناسب عبارة عن الأملاح يتضمن على كاتيون وأنيون ، لا تتساقط ، A^- . وتكون الألكتروليتات المدعمة المفضلة عبارة عن أملاح منازرة للصيغ $G^+ A^-$. التي فيها :

G^+ عبارة عن كاتيون يكون غير فعال تجاه البداية والمركب المعقد الناتج ، و A^- هي كما حددت مسبقاً .

٢٠ وتشتمل الأمثلة على الكاتيونات ، G^+ ، على كاتيونات أمونيوم أو فوسفونيوم مستبدل برابع هيدروكربيل فيها حتى ٤٠ ذرة غير الهيدروجين. وتكون الكاتيونات المفضلة عبارة عن كاتيونات رابع (بيوتيل عادي أمونيوم) ورابع إيثيل أمونيوم .

وأنشاء تنشيط المركبات المعقدة موضوع هذا الاختراع بواسطة التحلل الكهربائي عبارة عن كاتيون الألكتروليت المدعم الذي يمر إلى الألكتروليت المضاد وينتقل A^- إلى الكترول المعالجة ليصبح أنيون الناتج المؤكسد الناتج . ويتم اختزال أي من المذيب أو الكاتيون ٢٥

الخاص بالألكتروليت المدعم عند الإلكترود المضاد بكمية جزيئية جرامية مساوية بكمية من المركب المعقد من الفلز المؤكسد المتكون عند الكترود التشغيل . وتكون الألكتروليتات المدعمة المفضلة عبارة عن أملاح رابع هيدروكربيل أمونيوم لبورات رباعي (فوق فلورو أريل) بها من ١ إلى ١٠ ذرات كربون في كل مجموعة هيدروكربيل أو فوق فلورو أريل ، وبصفة خاصة بورات رابع (بيوتيل عادي أمونيوم) رباعي ٥ (خامس فلورو فنيل).

وهناك تقنية كهروكيميائية أخرى تم اكتشافها حديثاً لإنتاج عوامل حفازة مصاحبة منشطة وهي التحلل الكهربائي لمركب ثاني سيلان في وجود مصدر لأنيون ملائم غير تناسقي . وتبين تلك التقنية على نحو أكبر ويتم ذكرها في طلب البراءة الأمريكية المشار إليها مسبقاً والتي بعنوان " Silylium Cationic Polymerization Activators For ١٠ Metalocene Complexes", filed on Sep. 12, 1994.

وقد تستخدم أيضاً تقنية التنشيط الكهروكيميائية السابقة والعوامل الحفازة المصاحبة المنشطة بالاتحاد معاً . وهناك اتحاد مفضل بصفة خاصة وهو خليط من مركب ثالث (هيدروكربيل) الأومنيوم tri(hydrocarbyl)aluminum أو ثالث (هيدروكربيل) بوران ١٥ tri(hydrocarbyl borane) به من ١ إلى ٤ ذرات كربون في كل مجموعة هيدروكربيل مع مركب ألووموكسان أو ليجوميري oligomeric أو بوليمري.

وتتراوح النسبة الجزيئية الجرامية للحفاز/ الحفاز المصاحب المستخدم على نحو مفضل من ١ : ١٠,٠٠٠ إلى ١ : ١٠٠ ، والأكثر تفضيلاً من ١ : ٥٠٠٠ إلى ١ : ١٠ ، والأفضل من ١ : ١٠٠٠ إلى ١ : ١ ويتم استعمال الألووموكسان ، عندما يستخدم بنفسه كعامل حفاز مصاحب منشط، بكمية كبيرة ، بوجه عام ١٠٠ ضعف على الأقل من كمية مركب ٢٠ الفلز المعقد على أساس جزيجرامي . ويتم استخدام ثلاثي (خامس فلورو فنيل) بوران ، عند استخدامه كحفاز مصاحب منشط ، بنسبة جزيئية جرامية إلى المركب الفلزي المعقد تتراوح من ١ : ٠,٥ إلى ١ : ١٠ ، والأكثر تفضيلاً من ١ : ١ إلى ١ : ٦ ، والأفضل من ١ : ١ إلى ١ : ٥ . ويتم بوجه عام استخدام العوامل الحفازة المصاحبة المنشطة الباقية بكمية ٢٥ متكافئة (متساوية) الأوزان الجزيئية الجرامية تقريباً مع المركب الفلزي المعقد .

وقد تستخدم العملية لبلمرة المونومرات الغير مشبعة ايثيلينا التي بها من ٢ إلى ٢٠ ذرة كربون. أما وحدها أو بالاتحاد معاً . وتشمل المونومرات المفضلة على مونومرات أروماتية aromatic monomers من أحادي فينيلدين ، وبصفة خاصة الستيرين و٤-فينيل هكسين حلقي 4-vinylcyclohexene وفنيل هكسان حلقي vinylcyclohexane ونوربرناديين norbornadiene والاليفاتية C₂₋₁₀ aliphatic (ألفا - أوليفينات α -olefins ، بصفة خاصة الايثيلين ethylene والبروبيلين propylene والايزوبوتيلين isobutylene و١-بيوتين 1-butene و١-بنتين 1-pentene و١-هكسين 1-hexene و٣-ميثيل ١-بيوتين 3-methyl-1-pentene و٤-ميثيل ١-بنتين 4-methyl-1-pentene و١-هبتين 1-heptene و١-اكتين 1-octene والداينات C₄₋₄₀ dienes ، ومخاليط منها . وتكون المونومرات الأكثر تفضيلاً الايثيلين والبروبيلين و١-بيوتين و١-هكسين و١-اوكتين ومخاليط من الايثيلين والبروبيلين propylene ودايين غير مقترن وبصفة خاصة إيثيلين نوربورنين norbornene ethylene.

وبوجه عام ، قد تتم البلمرة عند ظروف معروفة جيداً في المجال السابق بالنسبة لزيجلر - ناتا أو تفاعلات البلمرة التي من نوع Kaminsky- Sinn ، أي ، درجات حرارة تتراوح من صفر - ٢٥٠ م ، ويفضل ٣٠ إلى ٢٠٠ م وضغوط من الضغط الجوي إلى ١٠,٠٠٠ ضغط جوي . وقد يتم استخدام بلمرة للمسحوق في وجود معلق ، محلول ، معجون ، طور غازي gas phase ، كتلي وفي حالة صلبة أو ظرف آخر عند الرغبة . وقد يتم استخدام مادة دعامية ، بصفة خاصة السيليكا ، الألومينا ، أو بوليمر بصفة (خاصة متعدد (رابع فلورو إيثيلين) أو متعدد أوليفين) . ويتم استخدامه على نحو مرغوب فيه عندما يتم استخدام العوامل الحفازة في عملية بلمرة في طور غازي gas phase أو في المعجون . ويفضل استخدام الدعامة بكمية تعطي نسبة وزنية من الحفاز (اعتماداً على الفلز): الدعامية من ١ : ١٠٠,٠٠٠ إلى ١ : ١٠ ، والأكثر تفضيلاً من ١ : ٥٠,٠٠٠ إلى ١ : ٢٠ ، والأكثر تفضيلاً من ١ : ١٠,٠٠٠ إلى ١ : ٣٠ . وتتضمن إحدى عمليات البلمرة هذه على : تلامس ، اختيارياً في مذيب ، واحد أو أكثر من ألفا - أوليفينات α -olefins مع حفأو طبقاً لهذا الاختراع ، في واحدة أو أكثر من المفاعلات الصهرجية أو الأنبوبية ذات التقلب المستمر ، المتصلة على التوالي أو التوازي ، أو في عدم وجود مذيب ، اختيارياً في مفاعل في طور غازي gas phase ذو طبقة مهد متميعة ، واستخلاص البوليمر الناتج. وقد

يضاف المونومر المتكثف أو المذيب إلى المفاعل الذي في طور غازي كما هو معروف جيداً في هذا المجال.

وفي معظم تفاعلات البلمرة polymerization تتراوح النسبة الجزيغرافية للحفاز : المركبات القابلة للبلمرة المستخدمة من 10^{-12} : ١ إلى 10^{-10} : ١ ، والأكثر تفضيلاً من 10^{-10} : 10^{-9} : ١ . ٥

وتكون المذيبات المناسبة للبلمرة عبارة عن سوائل خاملة . وتشتمل الأمثلة على هيدروكربونات مستقيمة ومتفرعة السلسلة مثل الايزوبيوتان والبيوتان والبنتان والهكسان والهبتان والاوكتان ومخاليط منها ؛ الهيدروكربونات الحلقية والاليفاتية الحلقية aliphatic مثل الهكسان الحلقي والهبتان الحلقي ومثيل هكسان حلقي وميثيل هبتان حلقي ومخاليط منها ؛ والهيدروكربونات hydrocarbons المعالجة بالفلور الفوقي مثلاً الالكانات C_{4-10} المعالجة بالفلور الفوقي ، وما يشبه ذلك والمركبات الاروماتية aromatic والمركبات الاروماتية المستبدلة بالكيل مثل البنزين والطولوين والزيلين والايثيل بنزين وما يشبه ذلك.

وتشكل المذيبات أيضاً على أوليفينات سائلة التي قد تعمل كمونومرات أو مونومرات مصاحبة مشتملة على الايثيلين والبروبيلين propylene والبيوتادين و ١- بيوتين وبننتين حلقي و ١- هكسين و ١- هبتين و ٤- فينيل هكسين حلقي وفنيل هكسان حلقي و ٣- ميثيل ١- بننتين و ٤- ميثيل ١- بننتين و ١ ، ٤- هكساديين و ١- أوكتين و ١- ديسين وستيرين وثاني فينيل بنزين، اليل بنزين وفينيل تولوين (مشملة على كل الايزومرات وحولها أو في خليط) ، وما يشبه ذلك. وتكون مخاليك ما سبق مناسبة أيضاً.

٢٠ وقد تستخدم أنظمة الحفأو بالاتحاد مع حفأو بلمرة إضافي واحد على الأقل متجانس أو غير متجانس في معاملات منفصلة على التوالي أو على التواوي لتحضير فرائج بوليميرية . لها خواص مرغوب فيها. ويبين مثال على تلك العملية في البراءة الدولية ٩٤/٥٠٠ ، التي تكافئ البراءة الأمريكية بالرقم المسلسل ٧٧٠ ، ٠٧/٩٠٤ ، بالإضافة إلى البراءة الأمريكية بالرقم المسلسل ٠٨/١٠٩٥٨ المودع في ٢٩ يناير ١٩٩٣ ، والتي تم إدراج محتوياتها هنا على سبيل المرجع . ٢٥

وباستخدام الأنظمة الحفّاءة موضوع هذا الاختراع قد يتم بسهولة تحضير بوليمرات مخلطة بها نسبة كبيرة من المونومر المصاحب وتبعاً لذلك كثافة منخفضة ومعامل انصهار منخفض . أي ، يتم بسهولة الحصول على بوليمرات ذات وزن جزيئي مرتفع بواسطة استخدام هذه العوامل الحفّاءة حتى عند درجات حرارة عالية للمفاعل . وهذه النتيجة تكون مرغوبة بدرجة كبيرة بسبب أن الوزن الجزيئي لبوليمرات x - أوليفينات المخلطة يمكن اختزالها بسهولة بواسطة استخدام الهيدروجين أو عامل مماثل لنقل السلسلة ، وعلى أية حالة فإن زيادة الوزن الجزيئي للبوليمرات المصاحبة (المخلطة) الخاصة بـ x - الألفا أوليفين عادة ما يكون من الممكن الحصول عليها فقط بواسطة تقليل درجة حرارة البلمرة للمفاعل . وعلى نحو غير مفضل، يعمل تشغيل مفاعل بلمرة عند درجات حرارة منخفضة إلى حد كبير على زيادة تكلفة التشغيل حيث أن الحرارة يجب أن يتم أوالتها من المفاعل للحفاظ على درجة حرارة التفاعل المنخفضة ، بينما في نفس الوقت يجب إضافة الحرارة إلى تيار المفاعل للعمل على تبخير المذيب . وبالإضافة إلى ذلك ، فينيل بنزين تتم زيادة الإنتاجية نتيجة لقابلية الذوبان المحسنة للبوليمر ، اللزوجة المنخفضة للمحلول والتركيز العالي للبوليمر . وباستخدام هذه العوامل الحفّاءة ، يتم بسهولة الحصول على بوليمرات متجانسة من X - أوليفين وبوليمرات مخلطة لها كثافات تتراوح من ٠,٨٥ جم إلى ٠,٩٦ جم/سم^٣ ، ومعدلات لتدفق المادة المصهورة تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ١٠,٠ ديسي/جرام/دقيقة في عملية ذات درجة حرارة عالية .

وتكون أنظمة العوامل الحفّاءة موضوع هذا الاختراع مفضلة بصفة خاصة لإنتاج بوليمرات متجانسة من الإيثيلين وبوليمرات مخلطة من إيثيلين/ألفا أوليفين . ويسمح استخدام الأنظمة الحفّاءة موضوع هذا الاختراع في عمليات البلمرة المستمرة وبصفة خاصة عمليات البلمرة في المحلول ، المستمرة ، بدرجات حرارة عالية للمفاعل التي تشجع تكوين سلاسل بوليمرية منتهية بفينيل التي قد يتم إدخالها إلى بوليمر polymer نامي ، وبذلك يعطي تفرع طويل السلسلة . ويسمح استخدام نظام العوامل الحفّاءة هذه على نحو مفضل بالإنتاج الاقتصادي لبوليمرات مصاحبة من الإيثيلين X - أوليفين التي لها إمكانية تشغيل مماثلة لمقدار لإيثيلين المنخفض الكثافة الناتج بواسطة الشق الحر العالي الضغط.

وفي وجه آخر للعمليات موضوع هذا الاختراع، فإن هناك عملية مفضلة عبارة عن بلمرة للمحلول في طور المعجون لبلمرة الأوليفينات olefins polymerization تتضمن على تفاعل واحد أو أكثر من X- أوليفينات C₂₋₂₀ تحت ظروف بلمرة مع نظام حفاز خاص بهذا الاختراع عند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠ م° إلى حوالي ٢٥٠ م° . والأكثر تفضيلاً ٥ كمدى لدرجات الحرارة الخاصة بهذه العملية هي درجة الحرارة التي تتراوح من حوالي ١٢٠ م° إلى حوالي ٢٠٠ م° ، والأكثر تفضيلاً أيضاً درجة حرارة تتراوح من حوالي ١٥٠ م° إلى حوالي ٢٠٠ م° . تشغيل محسنة بواسطة لبلمرة الإيثيلين وحده أو مخاليط من إيثيلين / X- أوليفين مع نسب منخفضة من تفرغ " H " الذي يحدثه الداين ، مثل نوربوناراين ، ١ < ٧- أوكتاين ، أ ، ١ ، ٩- ديكاديين . ويسمح الاتحاد الفريد لدرجات الحرارة العالية ١٠ للمفاعل الوزن الجزيئي المرتفع (معاملات الإنصهار المنخفضة) عند درجات حرارة عالية للمفاعل وفاعلية عالية للمونومر المصاحب على نحو مفضل بالإنتاج الاقتصادي لبوليمرات التي لها خواص فيزيائية ممتازة وإمكانية للتشغيل ممتازة ويفضل أن تتضمن تلك البوليمرات على X- أوليفين C₃₋₂₀ مشتملاً على إيثيلين ، ونونومر مصاحب به تفرغ من " H " . ويفضل ، أ ، يتم إنتاج تلك البوليمرات في عملية محلول ، والأكثر تفضيلاً ١٥ عملية محلول مستمرة . وكبدل ، قد يتم إنتاج تلك البوليمرات في عملية ذات طور غازي gas phase أو عملية ذات معجون .

وكما ذكر مسبقاً ، فإن نظام الحفاز هذا يكون مفيداً بصفة خاصة في تحضير بوليمرات مختلطة من EP و EPDM بإنتاجية وحصول كبيرة . وقد تكون العملية المستخدمة إما عملية في محلول أو معجون وكل منهما يكون معروفاً في المجال . وذكر ٢٠ Kaminsky, J. Poly. Sci, Vol.23, PP. 2151-64 (1985). استخدام نظام حفاز من مكرر (بنتا داينيل حلقي) زركونيوم ثاني ميثيل ألوموكسان قابل للذوبان للبلمرة في المحلول للدائن المرنة EP و EPDM . ولقد بينت البراءة الأمريكية رقم ٤٧٨ ، ٢٢٩ ، ٥ عملية لبلمرة ذات طور للمعجون تستخدم أنظمة حفأ ومماثلة تعتمد على مكرر (بنتا داينيل حلقي) زركونيوم zirconium .

وبوجه عام ، يكون من المرغوب فيه إنتاج تلك اللدائن المرنة المكونة من EP و EPDM ، تحت ظروف الفاعلية المتزايدة لمكون المونومر المؤلف من الداين . وتم توضيح السبب في ذلك البراءة ٤٧٨ ، بالطريقة التالية ، التي لا تزال صحيحة على الرغم ١٣٩٠

من التطورات التي تم التوصل إليها في هذا الموضوع وهناك عامل رئيسي يؤثر على تكاليف الإنتاج ومن ثم استخدام EPDM هو تكلفة المونومر المكون من الداينين . ويكون الداينين هو مادة مونومرية أكثر غلواً في الثمن من الإيثيلين أو البروبيلين propylene . وأيضاً ، تكون فاعلية مونومرات الداينين مع العوامل الحفازة الميتالوسينية المعروفة مسبقاً أقل من تلك الخاصة بالإيثيلين والبروبيلين propylene . ونتيجة لذلك ، لتحقيق الدرجة المطلوبة من إدخال الداينين لإنتاج EPDM مع معدل معالجة أسرع بدرجة مقبولة ، كان من الضروري استخدام تركيز من مونومر الداينين ، الذي يتم التعبير عنه بالنسبة المئوية من التركيز الكلي للمونومرات المتواجدة ، بزيادة كبيرة مقارنة للنسبة المئوية للداينين المرغوب في إدخالها في ناتج EPDM النهائي .

١٠. وحيث أن الكميات الكبيرة من مونومر الداينين الغير متفاعل يجب أن تستخلص من تيار مفاعل البلمرة لإعادة دورانها فإن تكلفة الإنتاج تتم زيادتها على نحو غير ضروري.

وتتمثل الإضافة الأخرى إلى تكلفة إنتاج EPDM في حقيقة أن ، بوجه عام، يؤدي تعرض حفاز بلمرة الأوليفين olefin polymerization إلى داينين ، وبصفة خاصة التركيزات العالية من مونومر الداينين اللازم لإنتاج النسب المطلوبة من إدخال الداينين في منتج EPDM النهائي، غالباً ما يعمل على تقليل معدل الفاعلية الذي به سوف يسبب الحفاز حدوث بلمرة مونومرات الإيثيلين ethylene والبروبيلين propylene . وبشكل مناظر، فإنه يلزم معدلات إنتاج أقل وأمنة تفاعل أطول ، مقارنة بإنتاج لمدينة مرنة بوليمر مصاحب من إيثيلين - بروبيلين propylene أو لمدينة مرنة أخرى من بوليمر مصاحب (مخلط) من ألفا - أوليفين .

ويسمح نظام الحفاز هذا على نحو مفصل بفاعلية متزايدة للداينين وبذلك يتم تحضير بوليمرات EPDM بإنتاجية وحصيلة عالية . وأيضاً تحقق أنظمة الحفاز موضوع هذا الاختراع الإنتاج الاقتصادي لبوليمر EPDM مع نسب من الداينين تصل إلى ٢٠ وزن في المائة أو أكبر ، وتمتلك تلك البوليمرات معدلات أسرع مرغوب فيها للمعالجة.

٢٥. ويمكن أ ، يكون مونومر الداينين diene monomer الغير مقترن عبارة عن داينين

هيدروكربوني cyclic hydrocarbon diene مستقيم السلسلة ، بتفرغ السلسلة أو حلقي به من ١٣٩٠

حوالي ٦ إلى ١٥ ذرة كربون . ومن الأمثلة على الديينات الغير مقترنة المناسبة نجد
 الداينات الغير حلقية المشتقة السلسلة مثلاً ٤ ، ١- هكساديين 1,4-hexadiene و ٦ ،
 ١- أوكتاديين 1,6-octadiene ؛ الداينات الغير حلقية المتفرعة السلسلة مثلاً ٥- ميثيل
 ٤- ، ١- هكساديين 5-methyl-1,4-hexadiene و ٧ ، ٣- ثاني ميثيل ١- ، ٦-
 ٥ أوكتاديين 3,7-dimethyl-1,7-octadiene ؛ و ٧ ، ٣- ميثيل ————— ل - ٧٢١-
 أوكتاديين 3,7-dimethyl-1,6-octadiene وأيزوميرات مخطئة من ثاني
 هيدرومايرسين dihydromyricene وثاني هيدرو سيبين dihydroocinene ؛ داينات أليفاتية
 حلقية أحادية الحلقة مثلاً ٣ ، ١- بنتادينيل حلقى 1,3-cyclopentadiene ؛ و ٤ ، ١-
 هكساديين حلقى 1,4-cyclohexadiene ؛ و ٥ ، ١- أوكتاديين حلقى 1,5-cyclooctadiene
 ١٠ ، ٥- أوديكا داين حلقى 1,5-cyclododecadiene ؛ والداينات متعددة الحلقات الأليفاتية
 الحلقية aliphatic المدمجة وذات الحلقات المرتبطة قنطرياً مثل رابع هيدرو داندن
 ورابع هيدرو أندن ميثيل وثاني بنتا داين حلقى ؛ وثاني حلقى - (١ ، ٢ ، ٢) -
 هبتا - ٥ ، ٢- داين bicyclo-(2,2,1)-hepta-2, 5-diene ؛ وألكينيل alkenyl والكيليدن
 alkylidene وألكينيل حلقى cycloalkenyl ونوربورينات norbornenes من الأكيليدن مثلاً
 ١٥ ٥- ميثالين - ٢- نوربورين - 5-methylene-2-norbornene (NN¹³) ؛ و ٥-
 بروبيدينل - ٢- نوربورين 5-propenyl-2-norbornene و ٥- أيزوبروبيلدين - ٢-
 نوربورين و ٥- (٤- بنتينيل حلقى) - ٢- نوربورين و ٥- هكسيلدين حلقى - ٢-
 نوربورين و ٥- فينيل - ٢- نوربورين ومن الداينات المستخدمة على نحو نموذجي
 لتحضير EPDMs ، تكون الداينات المفضلة بصفة خاصة هي ٤ ، ١- هكساديين (HD)
 ٢٠ ٥- إيثيلدين - ٢- نوربورين (ENB) و ٥- فينيلدين - ٢- نوربورين (VNB) و ٥-
 ميثيلين - ٢- نوربورين (MNB) وثاني بنتادينيل حلقى (DCPD) cyclopentadienyl
 وتكون الداينات المفضلة بصفة خاصة هي ٥- إيثيلدين - ٢- نوربورين
 5-isopropylidene-2-norbornene (ENB) و ٤ ، ١- هكساديين (HD).

وقد تحتوي اللدائن المرنة EPDM المفضلة على حوالي ٢٠ إلى حوالي ٩٠ وزن في
 ٢٥ المائة من الإيثيلين ، والأكثر تفضيلاً حوالي ٣٠ إلى ٨٥ وزن في المائة إيثيلين أو الأكثر
 تفضيلاً حوالي ٣٥ إلى حوالي ٨٠ وزن في المائة من الإيثيلين.

ويفضل أن تكون ألفا أوليفينات α -olefins المناسبة للاستخدام في تحضير اللدائن المرنة بواسطة الإيثيلين والدايينات عبارة عن ألفا- أوليفينات α -olefins C_{3-16} . ومن الأمثلة الغير محدودة التوضيحية على ألفا- أوليفينات α -olefins هذه نجد البروبيلين propylene و ١- بيوتين و ١- بنتين و ١- هكسين و ٤- ميثيل ١- بنتين و ١- هبتين و ١- أوكتين و ١- ديسين و ١- دوديسين . ويتم بوجه عام إدخال ألفا- أوليفين α -olefin في بوليمر EPDM عدد حوالي ١٠ إلى حوالي ٨٠ وزن في المائة ، والأكثر تفضيلاً عند حوالي ٢٠ إلى حوالي ٦٥ وزن في المائة . ويتم بوجه عام إدخال الداينيات الغير مقترنة في EPDM عند حوالي ٠,٥ إلى حوالي ٢٠ وزن في المائة ، والأكثر تفضيلاً عند حوالي ١ إلى ١٥ وزن في المائة ، والأكثر تفضيلاً عند ٣ إلى ١٢ وزن في المائة . وعند الرغبة ، قد يتم إدخال أكثر من داينين واحد في نفس الوقت على سبيل المثال HD و ENB ، ويكون إدخال الداينين الكلي خلال الحدود المحددة أعلاه.

وقد يتم تحضير نظام الحفاز في صورة حفاز متجانس بواسطة المكونات المطلوبة إلى مذيب حيث سوف تجرى البلمرة بواسطة البلمرة في المحلول . وقد يتم تحضير نظام الحفاز أيضاً واستخدامه كحفاز غير متجانس بواسطة امتزأ المكونات المطلوبة على مادة دعامية للحفاز مثل سيليكات جل ، ألومينا أو مادة تدعيم غير عضوية مناسبة أخرى . وعند التحضير في صورة غير متجانسة أو مدعمة ، يفضل استخدام السيلكا كمادة تدعيم . وقد يتم علاج المواد الدعامية الغير عضوية ، مثلاً على سبيل المثال ، السيليكات ، بالأكسيل أمونيوم أو عوامل أخرى للتقنية الكيميائية لتقليل نسبة الهيدروكسيل على سطح الدعامة . وقد تستخدم الصورة الغير متجانسة من نظام الحفاز في بلمرة في طور غازي gas phase أو في المعجون . وكتحديد عملي ، تحدث البلمرة في المعجون في مخففات سائلة تحت ظروف فيها يكون ناتج البلمرة غير قابل للذوبان تماماً ويفضل ، أن تكون المخفف الخاص بالبلمرة في المعجون عبارة عن واحد أو أكثر من الهيدروكربونات التي بها أقل من ٥ ذرات كربون . وعند الرغبة ، وقد تستخدم هيدروكربونات مشبعة مثل الأيثان ، البروبان أو البيوتان كلياً أو جزئياً كمخفف . وبالمثل فإنه قد يتم استخدام مونومر X- أوليفين أو خليط من مونومرات X- أوليفين مختلفة كمخفف . والأكثر تفضيلاً أن يتضمن المخفف في جزء رئيسي على الأقل مونومر أ ، X- أوليفين أو المونومرات المراد بلمرتها .

وقد يتضمن نظام الحفأو موضوع هذا الاختراع على مكون فلزي عضوي من الألومينيوم يتضمن على ألوموكسات، ألكيل أمونيوم أو اتحاد منها. وقد يتواجد هذا المكون بكمية غير منشطة ويعمل أساساً كعامل كسح ، أو قد يتفاعل مع مكون الحفأو المصاحب لزيادة فاعلية المكون الحفأو، أو قد يقوم بكل من الوظيفتين .

٥ وما يفهم بواسطة المجموعة الوظيفية المناسبة على الحفأو والحفأو المصاحب الخاص بالنظام الحفأو يمكن أن يرتبط تساهمياً أو أيونياً بالمادة الدعامية الخاصة بمكون التدعيم، الذي يتضمن على مادة دعامية تكون عبارة عن بوليمر أكسيد غير عضوي، هاليد فلز، أو خليط منها.

١٠ وتشتمل الدعامات المفضلة للاستخدام في هذا الاختراع على أنواع من السيليكمالية المسامية ، ألومنا ، ألومينو سيليكان ، ومخاليط منها . وتكون مادة الدعامية الأكثر تفضيلاً هي السيليكا وقد تكون المادة الدعامية في صورة حبيبية ، متكتلة ، وكروية ، أو أي صورة فيزيائية أخرى وتشتمل المواد المناسبة ، ولكن دون تحديد، على السيليكا المتاحة من Geace Davison (division of W.R. Grace & CO) تحت المسميات SD 2316.30, Davison Syoid 245, Davison 948 and Davison 952, ومن Cros Field تحت الأسم ES70 ، ومن Degussa AG تحت الأسم Aerosil 812 ؛ وألومينا متاحة من Akzo Chemical Inc. تحت الأسم Ketzen Grode B .

٢٠ ويفضل أن تكون الدعامات المناسبة لهذا الاختراع لها مساحة سطح كما تم تعيينها بواسطة قياس المسامية بالنيتروجين nitrogen باستخدام طريقة B.E-T من ١٠ إلى حوالي ١٠٠٠ م^٢/جم ، ويفضل من حوالي ١٠٠ إلى ٦٠٠ م^٢/جم ، ويتراوح الحجم المسامي للدعامية ، كما تم التعيين بواسطة امتزأو النيتروجين nitrogen ، وعلى نحو مفضل بين ٠,١ و ٣ م^٢/جم ، ويفضل من حوالي ٠,٢ إلى ٢ م^٢/جم. ويعتمد متوسطة الجزيئات على العملية المستخدمة ، ولكن على نحو مفضل في المدى من ٠,٥ إلى ٥٠٠ ميكرومتر ، ويفضل من ١ إلى ١٠٠ ميكرومتر .

٢٥ ويعتبر كل من السيليكا والألومينا معروفة بأنها تحتوي بشكل متأصل كميات صغيرة من مجموعة الهيدروكسيل الوظيفية . وعندما يستخدم كدعامية هنا ، فإنه يتم تعريض تلك المواد على نحو مفضل إلى معالجة حرارية ورأو معالجة كيميائية لتقليل نسبة

الهيدروكسيل فيها . ويتم إجراء المعالجات الحرارية النفصلة بدرجة حرارة من ٣٠ م إلى ١٠٠٠ م (ويفضل ٢٥٠ م إلى ٨٠٠ م لمدة ٥ ساعات أو أكبر) لفترة تستغرق ١٠ دقائق إلى ٥٠ ساعة في جو خامل أو تحت ضغط منخفض . وتشتمل المعالجات الكيميائية النموذجية على التفاعل مع عوامل ألكلة من حمض لويس مثل مركبات ثالث هيدروكربيل ألومينيوم ومركبات ثالث هيدروكربيل كلورو سيلان ومركبات ثالث هيدروكربيل ألكوكسي سيلان أ ، عوامل شبيهة. ويتم أواله مجموعات الهيدروكسيل المتبقية بعد ذلك عن طريق معالجة كيميائية .

وقد يتم إدخال مجموعة وظيفية في الدعامة بواسطة سيلان أو عامل وظيفي من كلورو سيلان لإرتباطه بالسيلان المعلق = (Si-R) - ، أو كلورو سيلان = (Si-Cl) - ، حيث R عبارة عن مجموعة هيدروكربيل C₁₋₁₀ . وتكون عوامل إدخال مجموعة وظيفته المناسبة عبارة عن مركبات تتفاعل مع مجموعتان الهيدروكسيك الموجودة على السطح في الدعامة أو تتفاعل مع السيليون أو الألومنيوم الخاص بالمادة البينية . وتشتمل الأمثلة على عوامل إدخال المجموعة الوظيفية المناسبة على فينيل سيلان وسادس ميثيل ثاني سيلان ثاني فنيل سيلان وميثيل فنيل سيلان وثاني ميثيل سيلان وثاني ميثيل سيلان وثاني كلورو سيلان ، وثاني كلورو ثاني ميثيل سيلان . وبنيت تقنيات لتكوين مركبات سيليك ألوينا وظيفية مسبقاً في البراءة المريكية رقم ٩٢٠ ، ٦٨٧ ، ٣ و ٣٦٨ ، ٨٧٩ ، ٣ ، التي تم إدراجها محتوياتها هنا على سبيل المرجع .

وقد تتم معالجة الدعامة أيضاً بواسطة مكون ألومنيوم مختار من أوموكسان أو مركب الألومنيوم له الصيغة $Y^1 R^2 X^1 AIR^1$ ن حيث تكون R^1 على حدة عند كل تواجد لها عبارة عن هيدريسك أو R ، R^2 عبارة عن هيدريد ، R أو OR و X^1 عبارة عن ٢ أو ٣ ، و Y^1 عبارة عن صفر أو ١ ويكون حاصل جمع X^1 و Y^1 يساوي ٣ . وتشتمل الأمثلة على مجموعات R^1 و R^2 على ميثيل وميثوكسي وإيثيل وإيثوكس وبروبيل (كل الأيزوميرات) وبروبوكس (كل الأيزوميرات) ، وبيوتيل (كل الأيزوميرات) ، وبيوتوكس (كل الأيزوميرات) ، وفنيل وفينوكس وبنزيل وبنزيلوكس . والأفضل ، أن يتم اختيار مكون الألومنيوم من المجموعة التي تتكون من ألومينوكسانات ومركبات ثالث (هيدروكربيل C₁₋₄) ألومينيوم . ومن مكونات الألومينيوم الأكثر تفضيلاً مركبات الألومينوكسانات وثالث ميثيل ألومينيوم وثالث إيثيل ألومينيوم أيزوبيوتيل ألومينيوم ومخاليط منها .

وتكون الألوموكسانات (المشار إليها أيضاً بالأمينوكسانات) عبارة عن مركبات أوكسي ألومينيوم أوليجوميرية أو بوليميرية تحتوي على سلاسل من ذرات ألومينيوم وأكسجين oxygen متبادلة ، وبذلك يحمل الألومينيوم بديل ، ويفضل مجموعة ألكيل . ويعتقد أن تركيب الألوموكسان يمكن أن يتم تمثيله بالصيغة التالية $(-Al(R)-O)_m$ ، لألوموكسان حلقي ، و $R_2Al-O(-Al(R)-O)_m$ ، لمركب خطي، حيث يكون R هي كما حددت مسبقاً، و m/ عبارة عن عدد صحيح يتراوح من ١ إلى ٥٠ ويفضل على الأقل ٠٤ وعلى نحو نموذجي تعتبر الألوموكسانات نواتج تفاعل الماء وألكيل ألومينيوم ، الذي بالإضافة إلى مجموعة ألكيل قد يحتوي على مجموعات هاليد أو الكوكسيد . وينتج تفاعل مركبات ألكيل ألومينيوم مختلفة عديدة ، مثلاً على سبيل المثال ثالث ميثيل ألومينيوم وثالث أيزوبوتيل ألومينيوم ، مع الماء ما يسمى بالألوموكسانات المعدلة أو المخلطة .

١٠ وتكون الألوموكسانات المفضلة عبارة عن ميثيل الألوموكسان وميثيل الألوموكسان معدل بكميات صغيرة من مجموعات ألكيل C_{2-4} ، وبصفة خاصة أيزوبوتيل وتحتوي الألوموكسانات بوجه عام على كميات صغيرة إلى كبيرة من مركب ألكيل الألومينيوم البادئ .

١٥ وتبين التقنيات الخاصة بتحضير المركبات التي من نوع الألوموكسان بواسطة تلامس مركب ألكيل ألومينيوم مع ملح غير عضوي يحتوي على ماء للنثر في البراءة الأمريكية رقم ١١٩، ٥٤٢، ٠٤ وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة يتم تلامس مركب ألكيل ألومينيوم مع مادة تحتوي على ماء يمكن إعادة إنتاجه مثلاً متميئة، سيليكاً أو مادة أخرى . ويبين ذلك في البراءة الأوروبية ٠٤٤، ٣٣٨ -أ- ومن ثم فإن الألوموكسان د يتم إدخاله في الدعاية بواسطة تفاعل مادة الألومينا أو سيليكاً متميئة، التي قد تم إدخال مجموعة وظيفته منها

٢٠ اختياريًا بسيلان أو أوسيلوكسان وهيدروكربيل سيلان أو مجموعات كلوروسيلان، مع مركب ثلاثي (ألكيل (C_{1-10})) الألومينيوم طبقاً للتقنيات المعروفة. وبالنسبة للدراسات المتواجدة هنا يتم إدراج البراءات والنشرات السابقة ، أو طلبات البراءة الأمريكية المكافئة المناظرة هنا على سبيل المرجع .

٢٥ وتتضمن معالجة المادة الدعامية بغرض أن تشتمل أيضاً على شحنات اختيارية من الألوموكسان أو ثالث ألكيل ألومينيوم على تلامسها قبل، بعد أو في نفس الوقت مع إضافة المركب المعقد أو الحفأو فيما يلي مع الألوموكسان أ مركب ثالث ألكيل ألومينيوم ، وبصفة

خاصة ثالث إيثيل ألومينيوم أو ثالث أيزوبوتيل ألومينيوم . ويمكن أيضاً تسخين الخليط اختياريًا تحت جو خامل لفترة وعند درجة حرارة كافية لتثبيت ألوموكسان ومركب ثالث ألكيل ألومينيوم ، المركب المعقد أو نظام الحفّاء على الدعامة . واختياريًا ، قد يتم تعريض مكون الدعامة . الذي تم معالجة المحتوى على ألوموكسان أو مركب ثالث ألكيل الألومينيوم إلى واحد أو أكثر من خطوات الغسل لأواله الألوموكسان أو ثالث ألكيل ألومينيوم الغير مثبت الدعامة .

- وبجانب التلامس الدعامة مع الألوموكسان فإن الألوموكسان قد يتم إنتاجه في مكانه بواسطة تلامس سيليكات أو ألومينا الغير متحللة مائية أو سيليكات أو ألومينا رطبة مع مركب ثالث ألكيل ألومينيوم اختياريًا في وجود مخفف خامل . وتعتبر تلك العملية معروفة جيداً في المجال ، ولقد بينت في البراءة الأوروبية -٦٠٠، ٢٥٠- بالبراءة الأمريكية رقم ٠٠٧٥، ٩١٢، ٤؛ و ٢٢٨، ٠٠٨، ٥؛ التي تم إدراج الدراسات الخاصة بها، أو الخاصة بالطلب الأمريكي المناظر، هنا على سبيل المرجع. وتشتمل المخففات الهيدروكربونية الأليفاتية *aliphatic* المناسبة على بنات وأيزوبنات وهكسان وهبتان وأوكتان وأيزو أوكتان ونونان وأيزونونان وديكان وهكسان حلقي وميثيل هكسان حلقي ومجموعات متحدة من اثنين أو أكثر من تلك المخففات . وتكون المخففات الهيدروكربونية الأروماتية المناسبة عبارة عن بنزين وطولوين وزيلبيين مركبات وألكيل أخرى أو أروماتية *aromatic* مستبدلة بهالوجين . والأكثر تفضيلاً ، أن يكون المخفف عبارة عن هيدروكربون أروماتي ، وبصفة خاصة تولوين . وبعد التحضير في الطريقة السابقة يتم تقليل نسبة الهيدروكسيل المتخلفة منها على نحو مرغوب فيه إلى نسب أقل من ١,٠ مللي مكافئ من OH لكل جرام من الدعامة بواسطة أيًا من التقنيات المبينة مسبقاً .

- وقد تستخدم العوامل الحفّاء المصاحبة موضوع الاختراع أيضاً بالاتحاد مع ثالث (هيدروكربيل) ألومينيوم بها من ١ إلى ٠ ذرات كربون في كل مجموعة هيدروكربيل، مركب ألوموكسان أو ليجوميري أو بوليميري، مركب ثنائي (هيدروكربيل) (هيدروكربيلوكس) ألومينيوم به من ١ إلى ١٠ ذرات كربون في كل مجموعة هيدروكربيل أو هيدروكربيلوكس ، أو خليط من المركبات السابقة ، عند الرغبة . ويتم استخدام مركبات الألومينيوم هذه على محو مفيد بالنسبة لإمكانية الاستفادة منها لأواله الشوائب مثل الأوكسجين ، الماء والأوهيدات من خليط البلمرة. وتشتمل مركبات الألومينيوم المفضلة

على مركبا ثالث ألكيل C_{2-6} ألومينيوم ، وبصفة خاصة تلك التي فيها تكون مجموعات الألكيل عبارة عن إيثيل وبروبيل وأيزو بروبيل وبيوتيل عادي، أيزوبيوتيل وبنثيل ونيوبنيل ، أو أيزوبنيل ، وميثيل ألوموكسان ، ميثيل ألوموكسان معدل وثاني أيزو بيوتيل ألوموكسان . ويفضل أن تتراوح النسبة الجزيئية الجرامية لمركب الألومينيوم إلى المركب المعقد الفلزي من ١: ١٠,٠٠٠ إلى ١ ، والأكثر تفضيلاً من ٥٠٠٠ : ١ إلى ١٠٠ : ١ والأكثر تفضيلاً من ١٠٠/١ إلى ١ : ١ .

وعلى العكس ، تحدث بلمرة المحلول تحت الظروف التي فيها يعمل المخفف كمذيب في المكونات الخاصة بالتفاعل، وبصفة خاصة بواير EP أو EPDM . وتشمل المذيبات المفضلة على زيوت معدنية metal oils وهيدروكربونات متنوعة التي تكون سائلة عند درجات حرارة التفاعل. وتشكل الأمثلة التوضيحية على المذيبات المفيدة على الكانات مثل البنتان والأيزوبنتان والهكسان والهيبتان والأوكتان والنونان ، بالإضافة إلى مخاليط الألكانات مشتملة على كيروسين و IsoparETM ، المفتاح Exxon Chemical Inc. ؛ ألكانات حقية مثل بنتان حلقي وهكسان حلقي ؛ ومركبات أروماتية aromatic مثل بنزين وتولوين وزيلينات وإيثيل بنزين وثاني إيثيل بنزين .

وفي كل الأوقات ، يجب أن يتم حماية المكونات الفردية بالإضافة كذلك إلى مكونات الحفازة المستخلصة من الأكسجين oxygen والرطوبة . ولذلك ، فإن مكونات الحفاز والعوامل الحفازة يجب أن يتم تحضيرها واستخلاصها في جو خالي من الأكسجين oxygen والرطوبة . ويفضل ، لذلك ، أن يتم إجراء التفاعلات في وجود غاو جاف ، خامل على سبيل المثال ، بنتروجين.

ويضاف الإيثيلين ethylene إلى وعاء التفاعل بكمية للحفاظ على ضغط متفاوت في زيادة من ضغط البخار المتحد من مونومات α - أوليفين ودابين . ويتم تعيين نسبة الإيثيلين الموجودة في البوليمر بواسطة نسبة الضغط التفاضلي للإيثيلين إلى ضغط المفاعل الكلي. وبوجه عام يتم إجراء عملية البلمرة بواسطة ضغط تفاضلي للإيثيلين من حوالي ١٠ إلى ١٠٠٠ رطل/بوصة مربعة (٧٠ إلى ٧٠٠٠ كيلو باسكال) ، والأكثر تفضيلاً من ٢٥ حوالي ٤٠ إلى ٤٠٠ رطل/بوصة مربعة (٣٠ إلى ٣٠٠ كيلو باسكال). ويتم إجراء البلمرة بوجه عام عند درجة حرارة تتراوح من ٢٥ إلى ٢٠٠ م ، ويفضل من ٧٥ إلى

١٧٠ م ، والأكثر تفضيلاً من ٩٥ إلى ١٤٠ م . وقد تجرى البلمرة تتم على دفعات أو بشكل مستمر . وتقضا عملية مستمرة ، التي فيها يتم بشكل مستمر الإمداد بالحفازة ، الإيثيلين α - أوليفين واختيارياً المذيب والدايين إلى منطقة التفاعل والتي يتم بشكل مستمر إزالة الناتج البوليمري منه . وداخل نطاق المصطلحين "مستمر" و" بشكل مستمر" كما هو مستخدم في هذا النص نجد تلك العمليات التي فيها تكون عمليات إضافة متقطعة للمفاعلات وأواله النواتج على فترات زمنية فاصلة منتظمة صغيرة، وبذلك، بمرور الوقت، تكون العملية بأكملها مستمرة .

وبدون تحديد بأية طريقة نطاق الاختراع ، فإن هناك وسيلة لإجراء عملية البلمرة هذه كما يلي: في مفاعل صهريجي مزود بمقلب يتم إدخال مونومر البروبيلين propylene بشكل مستمر سوياً مع المذيب ، مونومر من دايين ومونومر إيثيلين . ويحتوي المفاعل على طور سائل يتكون أساساً من مونومرات إيثيلين ، بروبيلين propylene ودايين سوياً مع أي مذيب أو مخفف إضافي.

وعند الرجعة ، قد تضاف كمية صغيرة من الايين المسبب للتفرغ "H" مثل نوربونادايين و ١، -٧ أو كتادايين أو ١، -٩ ديكادايين أيضاً .

١٥ يتم بشكل مستمر إدخال الحفاز والحفاز المصاحب في طور السائل في المفاعل . وقد يتم ضبط درجة حرارة وضغط المفاعل بواسطة ضبط نسبة المذيب/المونومر ، معدل إضافة الحفاز ، بالإضافة إلى الضغط بواسطة ملفات ، أغلفة التبريد أو التسخين أو كلاهما.

٢٠ ويتم ضبط البلمرة بواسطة معدل إضافة الحفاز . ويتم تعين نسبة الإيثيلين في ناتج البوليمر بواسطة نسبة الإيثيلين إلى البروبيلين propylene في المفاعل ، التي يتم ضبطها بواسطة معالجة معدلات الشحن المناظرة لتلك المكونات إلى المفاعل . ويتم ضبط الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج ، اختيارياً بواسطة ضبط متغيرات البلمرة الأخرى مثل درجة الحرارة ، تركيز المونومر ، أو بواسطة تيار هيدروجين ثم إدخال إلى المفاعل ، كما هو معروف جيداً في المجال.

ويتم تلامس تيار المفاعل مع عامل إبطال فاعلية الحفاز مثل الماء . ويتم اختيارياً تسخين محلول البوليمر ، ويتم استخلاص نواتج البوليمر بواسطة تبخير الإيثيلين والبروبيلين propylene الغاوي بالإضافة إلى مذيب أو مخفف متبقي عند ضغط منخفض ، وعند الضرورة ، إجراء أواله للمركبات المتطايرة مرة أخرى في معدات مثل وحدة بثق لأواله المركبات المتطايرة. ٥

وفي عملية مستمرة يتراوح متوسط زمن بقاء الحفاز والبوليمر في المفاعل من ٥ دقائق إلى ٨ ساعات ، والأفضل من ١٠ دقائق إلى ٦ ساعات.

وفي طريقة مفضلة للتشغيل ، يتم إجراء البلمرة في جهاز بلمرة مستمرة في المحلول يتضمن على مفاعلين معتلين على التوالي أو التوازي. وفي أحد المفاعلين يتم تكوين ناتج له وزن جزئي مرتفع (الوزن الجزئي من ٣٠٠,٠٠٠ إلى ٦٠٠,٠٠٠ ، والأكثر تفضيلاً من ٤٠٠,٠٠٠ إلى ٥٠٠,٠٠٠) بينما في المفاعل الثاني يتم تكوين ناتج له وزن جزئي منخفض نسبياً (الوزن الجزئي من ٥٠٠,٠٠٠ إلى ٣٠٠,٠٠٠). ويكون الناتج النهائي عبارة عن مزيج من تيارات المفاعلين التي تتحد قبل أواله المركبات المتطايرة لينتج مزيج متجانس من الناتجين البوليمرين. ١٠

وتسمح عملية المفاعل المزدوج هذه بتحضير النواتج التي لها خواص محسنة . وفي تجسيم مفضل يتم توصيل المفاعلين على التوالي ، أي يتم ضبط ظروف المفاعل بحيث تتراوح النسبة الوزنية للبوليمر الناتج في المفاعل الأول إلى ذلك الناتج في المفاعل الثاني من ٨٠ : ٢٠ إلى ٢٠ : ٨٠ . وبالإضافة إلى ذلك يتم ضبط درجة حرارة المفاعل الثاني لإنتاج منتج له وزن جزئي أقل . ويسمح هذا النظام على نحو مفيد بإنتاج نواتج EPPM لها مدى كبير من لزوجات MOONEY بالإضافة إلى متانة ممتازة وإمكانية معالجة ممتازة. ويتم ضبط لزوجة MOONEY على نحو مفضل (ASTM D 1646-94, ML1-1 @ ١٢٥ م) للناتج بحيث تتواجد في المدى من ١ إلى ٢٠٠ ، ويفضل من ٥ إلى ١٥٠ والأكثر تفضيلاً من ١٠ إلى ١١٠. ١٥

ويمكن استخدام العملية موضوع الاختراع على نحو مفضل في البلمرة المصاحبة في طور الغاز gas phase للأوليفينات وتكون عمليات الطور الغازي gas phase للبلمرة للأوليفينات olefins polymerization ، وبصفة خاصة البلمرة المتجانسة والبلمرة المصاحبة ٢٥

للإيثيلين والبروبيلين propylene ، والبلمرة المصاحبة للإيثيلين مع ألفا - أوليفينات α -olefins الأعلى ، على سبيل المثال ، ١- بيوتين و ١- هكسين و ٤- ميثيل - ١- بنتين معروفة جيداً في المجال . ويتم استخدام تلك العمليات تجارياً على نطاق كبير متعدد إيثيلين مرتفع الكثافة (HDPE) ومتعدد إيثيلين متوسط الكثافة (MDPE) ومتعدد إيثيلين خطي منخفض الكثافة (LLDPE) ومتعدد بروبيلين propylene.

ويمكن أن تستخدم العملية ذا الطور الغازي ، على سبيل المثال، من النوع الذي يستخدم طبقة مهد مقلبة ميكانيكياً أو طبقة مهد مائعة غازية كمنطقة لتفاعل البلمرة . ومن المفضل العملية التي تم فيها يتم إجراء تفاعل البلمرة في مفاعل بلمرة أسطواناني رأس يحتوي على طبقة مهد مائعة من جزيئات البوليمر مدعمة فوق لوح منقوب، شبكة التميع، بواسطة تدفق غاز متميع .

ويتضمن الغاز المستخدم في تميع طبقة المهد على المونومر monomer أو المونومرات monomers المراد بلمرتها ، وأيضاً تعمل كوسائط تبادل حراري لأولة حرارة التفاعل من طبقة المهد . وتخرج الغازات الساخنة من قمة المفاعل ، بشكل طبيعي عم طريق منطقة ---- ، المعروفة أيضاً بمنطقة تقليل السرعة ، لها قطر أكبر إتساعاً من طبقة المهد المائعة وحيث تكون الجزيئات الدقيقة التي تم إدخالها في تيار الغاز فرصة في الهبوط بتأثير الجاذبية داخل طبقة المهد . ويمكن أيضاً أن يكون من المفضل استخدام فروة مخروطية لأولة جزيئات فائقة الدقة من تيار الغاز الساخن . ويتم بعد ذلك إعادة دوران الغاز بشكل طبيعي إلى طبقة المهد بواسطة وحدة نفخ أو وحدة ضغط وواحدة أو أكثر من المبادلات الحرارية لنزع الغاز من حرارة البلمرة .

وهناك طريقة مفضلة لتبريد طبقة المهد ، بالإضافة إلى التبريد الذي يتم بواسطة غاو إعادة دوران المبرد ، وهي شحن سائل متطاير إلى طبقة المهد لإعطاء تأثير التبريد بالتبخير ، المشار إليه غالباً بالتشغيل في حالة التكثيف . ويمكن أن يكون السائل المتطاير المستخدم في هذه الحالة ، على سبيل المثال، عبارة عن سائل خامل متطاير ، على سبيل المثال ، هيدروكربون مشبع به حوالي ٣ إلى حوالي ٨ ، ويفضل ٤ إلى ٦ ذرات كربون . وفي هذه الحالة يكون المونومر المصاحب نفسه عبارة عن سائل متطاير ، أو يمكن تكثيفه لإعطاء ذلك السائل ، ويمكن على نحو مناسب أن يتم شحنه إلى طبقة المهد لعطاء تأثير

تبريد بالتبخير وتكون الأمثلة على مونومرات الأوليفين olefin monomers التي يمكن استخدامها في هذه الطريقة عبارة عن أوليفينات تحتوي على ثلاثة إلى حوالي ثمانية ، ويفضل ثلاثة إلى ستة ذرات كربون ، وتبخير السائل المتطاير في طبقة المهد المتميعة الساخنة لتكوين غاؤ يختلط مع غاؤ التميع . وإذا كان السائل المتطاير عبارة عن مونومر مصاحب ، فإنه سوف يخضع إلى جزء من البلمرة في طبقة المهد. ويخرج السائل المتطاير بعد ذلك من المفاعل كجزء من غاؤ الدوران الساخن ، ويدخل وحدة الضغط المبادل الحراري التي تمثل جزء من حلقة إعادة الدوران ويتم تبريد غاؤ إعادة الدوران في المبادل الحراري ، وإذا كانت درجة الحرارة التي إليها يتم تبريد الغاز أقل من درجة الانصهار ، فإن السائل يتم ترسيب من الغاز ويتم إعادة دوران هذا السائل على نحو مرغوب فيه بشكل متواصل إلى طبقة المهد المتميعة . ومن الممكن إعادة دوران السائل الذي تم ترسيبه إلى طبقة المهد كقطيرات سائلة يتم تحميلها في تيار غاؤ إعادة الدوران . ويبين هذا النوع من العملية ، على سبيل المثال في البراءة الأوروبية ٨٩٦٩١ ؛ البراءة الأمريكية رقم ٤٥٤٣٣٩٩ ؛ البراءة الدولية ٩٤٢٥٤٩٥ والبراءة الأمريكية رقم ٥٣٥٢٧٤٩ ، التي تم إدراجها هنا على سبيل المرجع . وتكون الطريقة المفضلة بصفة خاصة إعادة دوران السائل إلى طبقة المهد من فصل السائل من تيار غاز إعادة الدوران وإعادة إدخال هذا السائل مباشرة إلى ، يفضل باستخدام طريقة تعمل على إنتاج قطرات صغيرة جداً من السائل في طبقة المهد . ويبين هذا النوع من العملية في البراءة الدولية رقم ٩٤٢٨٠٣٢ لشركة BP Chemicals ، التي تم إدراجها هنا على سبيل المرجع.

ويتم تحضير تفاعل البلمرة الذي يحدث في طبقة المهد المتميعة الغازية بواسطة الإضافة المستمرة أو شبه المستمرة للحفاز . ويمكن أن يتم تدعيم ذلك الحفاز على مادة دعامية غير عضوية أو عضوية كما هو مبين أعلاه . ويمكن أيضاً أن يتم تعريض الحفاز إلى خطوة بلمرة أولية ، على سبيل المثال ، بواسطة بلمرة كمية صغيرة من مونومر أوليفين في مخفف خامل سائل ، لإعطاء تركيب حفاز يتضمن جزيئات حفازة تم دمجها في جزيئات بوليمر أوليفين olefin polymer.

ويتم إنتاج البوليمر مباشرة في طبقة المهد الحفازة بواسطة البلمرة المصاحبة المحفزة للمونومر monomer وواحد أو أكثر من المونومرات monomers المصاحبة للجزيئات المتميعة من الحفاز ، الحفاز المدعم أو البولمر الأولي في طبقة المهد . والتي تكون

مانثة على نحو مفضل لمتعدد أوليفين المستهدف ، وإعداد طبقة المهد بواسطة التجفيف بغاو خامل أو نتروجين nitrogen قبل إدخال الحفاز ، المونومرات monomers وأي غازات أخرى التي من المرغوب أن تتواجد في تيار غاز إعادة الدوران ، مثلاً غاو تخفيف ، عامل لنقل سلسلة الهيدروجين nitrogen أو غاز خامل للتكثيف عندما يتم تشغيله في حالة تكثيف للطور الغازي gas phase . ويتم تفريغ البوليمر الناتج بشكل مستمر أو متقطع ٥ من طبقة المهد المائعة حسب الرغبة .

وتكون العمليات ذات الطور الغازي المناسبة لإجراء هذا الاختراع على نحو مفضل عبارة عن عمليات مستمرة يتم إعدادها للإمداد المتواصل بالمتفاعلات إلى منطقة التفاعل الخاصة بالمفاعل وإزالة النواتج من منطقة التفاعل الخاصة بالمفاعل ، وبذلك يتم إعداد وسط للحالة الثابتة على النطاق الكبير في منطقة التفاعل بالمفاعل . ١٠

وعلى نحو مفضل ، يتم تشغيل طبقة المهد المتميعة الخاصة بعملية الطور الغازي عند درجات حرارة أكبر من ٥٠ م° ، ويفضل من حوالي ٦٠ م° إلى حوالي ١٠٠ م° ، والأكثر تفضيلاً من حوالي ٧٠ م° إلى حوالي ١١٠ م° .

وعلى نحو مفضل تعتمد النسبة الجزيئية الجرامية على المونومر المصاحب المستخدم في البلمرة على الكثافة المرغوبة للتركيب المراد إنتاجه وتكون حوالي ٠,٥ أو أقل . وعلى نحو مرغوب فيه ، عند إنتاج مواد ذات مدى للكثافة يتراوح من حوالي ٠,٩١ إلى حوالي ٠,٩٣ ، فإن نسبة المونومر المصاحب إلى المونومر تكون أقل من ٠,٢ ، ويفضل أقل من ٠,٥ ، والأكثر تفضيلاً أيضاً أقل من ٠,٠٢ ، وتكون أقل من ٠,٠١ . على نحو مفضل ، تكون نسبة الهيدروجين إلى المونومر أقل من حوالي ٠,٥ ، ويفضل أقل من ٠,٢ ، والأكثر تفضيلاً أقل من ٠,٠٥ ، والأكثر تفضيلاً أقل من ٠,٠٢ وقد تكون أقل من ٠,٠١ . ٢٠

وتكون قيم المدى المبينة أعلاه لمتغيرات العملية ملائمة لعملية الطور الغازي gas phase موضوع الاختراع وقد تكون مناسبة للعمليات الأخرى التي يمكن إعدادها لإجراء هذا الاختراع.

ويبين البراءات وطلبات البراءة عمليات في الطور الغازي التي تكون من الممكن إعدادها للاستخدام في العملية موضوع هذا الاختراع ، بصفة خاصة ، البراءة الأمريكية رقم ٤٥٨٨٧٩٠ ؛ ٤٥٤٣٣٩ ؛ ٥٣٥٢٧٤٩ ؛ ٤٥٣٩٣٠٤ ؛ ٥٤٠٥٩٢٢ ؛ ٥٤٦٢٩٩٩ ؛ ٥٤٦١١٢٣ ؛ ٥٤٥٣٤٧١ ؛ ٥٠٣٢٥٦٢ ؛ ٥٠٢٨٦٧٠ ؛ ٥٤٧٣٠٢٨ ؛ ٥١٠٦٨٠٤ ؛ وطلبات البراءة الدولية الأوروبية ٦٥٩٧٧٣ ؛ ٦٩٢٥٠٠ وطلبات بي سي تي الدولية ٢٩٤٢٩٠٣٢ ، الدولية ٩٤٢٥٤٩٧ ؛ الدولية ٩٤٢٥٤٩٥ ؛ الدولية ٩٤٢٨٠٣٢ ، الدولية ٩٥١٣٣٠٥ ؛ الدولية ٩٤٢٦٧٩٣ ؛ الدولية ٩٥٠٧٩٤٢ التي تم إدراجها هنا على سبيل المرجع.

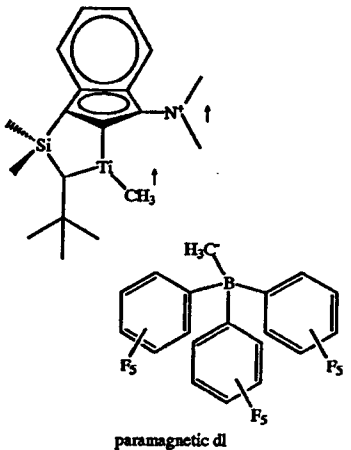
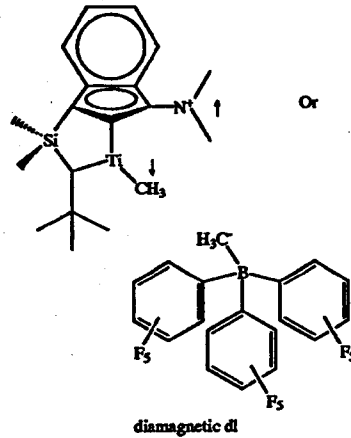
- وقد تستخدم العوامل الحفازة catalyst ، سواء مدعمة أو غير مدعمة بأي من الطرق السابقة ، لبلورة polymize مونومرات monomers غير مشبعة اثاينيا ethylenically و/أو اسيتيلنيا acetylenically بها من ٢ إلى ١٠٠,٠٠٠ ذرة كربون carbon atom إما وحدها أو في مجموعة متحدة وتشتمل المونومرات monomers المفضلة على ألفا - أوليفينات C_{2-20} α -olefins وبصفة خاصة الإيثيلين والبروبيلين propylene والايذوبوتيلين isobutylene و ١-بيوتين 1-butene و ١-بنتين 1-pentene و ١-هكسين 1-hexene و ٣-ميثيل ١-بنتين 3-methyl-1-pentene و ٤-ميثيل ١-بنتين 4-methyl-1-pentene و ١-أوكتين 1-octene و ١-ديسين 1-decene و x- أوليفينات x-olefins ككبرو الجزيئات طويلة السلسلة ومخاليط منها وتشتمل المونومرات monomers المفضلة الأخرى على ستيرين styrene وسترين مستبدل بالكيل C₁₄ alkyl ورابع فلورو إيثيلين tetrafluoroethylene وفنيل بنزو بيوتان حلقي vinylbenzocyclobutane وإيثيلين نوربونين ethylenenorbornene و ١ ، ٤-هكساديين 1,4-hexadiene و ١ ، ٧-أوكتاديين 1,7-octadiene وفنيل هكسان حلقي vinylcyclohexane و ٤-فنيل هكسين حلقي 4-vinylcyclohexane وثنائي فنيل بنزين divinylbenzene ، ومخاليط منها مع الإيثيلين ethylene . وتكون ألفا - أوليفينات α -olefins الكبيرة الجزيئات الطويلة السلسلة عبارة عن مواد مخلقة بوليمرية منتية بفنيل متكونة في مكانها أثناء تفاعلات بلورة المحلول المتواصلة . وتحت ظروف معالجة مناسبة فإن الوحدات الكبيرة الجزيئات الطويلة السلسلة هذه تتم بلمرتها بسهولة إلى الناتج البوليمري سوياً مع الإيثيلين ومونومرات monomers أوليفينة

olefinic أخرى قصيرة السلسلة لإعطاء كميات صغيرة من تفرع طويل السلسلة في البوليمر الناتج.

وقد يتم استخدام العوامل الحفازة أيضاً بالاتحاد مع حفاز بلمرة إضافي واحد على الأقل متجانس أو غير متجانس في نفس المفاعل أو في المفاعلات المفضلة المتصلة على التوالي أو التوازي لتحضير مخاليط بوليمرية لها خواص مرغوب فيها . ويبين خواص مرغوب فيها . ويبين مثال على تلك العملية في البراءة الدولية ٩٤/٠٠٥٠٠ ، المكافئ للبراءة الأمريكية رقم ٠٧/٩٠٤٧٧٠ ، بالإضافة إلى البراءة الأمريكية التي لها الرقم المسلسل ٠٨/١٠٩٥٨ ، المودع في ٢٩ يناير ، ١٩٩٣ ، التي تم إدراج محتوياتها هنا على سبيل المرجع.

وتكون المركبات المعقدة المفصلة بدرجة كبيرة بها رابطة من ذرة مخالفة من النتروجين بالموضع ٣- من مجموعة البنناداينيل . وعندما يستخدم في نظام حفاز بلمرة الاوليفين مع ثلاثي (خامس فلوروفيل) بورون كعامل حفاز مصاحب منشط ، يلاحظ لون ازرق غير عادي . وهذا يمكن أن يرجع إلى تكوين كاتيون شقي فيه يكون التيتانيوم في حالة اكسدة اصليية (III) ، وقد تتواجد في صورة ديامغناطيسية أو بارامغناطيسية كما هو

١٥ مبين فيما يلي



ومع الاحتفاظ بحقنا في عدم التقيد بأية نظرية خاصة للآلية التي بواسطتها سوف يعمل نظام حفاز بلمرة الأوليفين olefin polymerization على هذا المركب المعقد ، فإن البلمرة يمكن أن تحدث عندما يكون الكاتيون الشقي (III) Ti السابق ذكره هو مكون مشارك فعال.

٥ وبالنسبة لتركيبات البوليمر المفضل المكون من متعدد أوليفين olefin polymerization موضوع الاختراع ، الذي قد يتم إنتاجها بواسطة عمليات البلمرة موضوع الاختراع باستخدام أنظمة الحفاز موضوع الاختراع ، فإن التفرع طويل السلسلة يكون أطول من تفرع السلسلة القصير الذي ينتج من إدخال واحد أو أكثر من المونومرات monomers المصاحبة الممكنة من α - أوليفين إلى هيكل البوليمر ، ويظهر التأثير لوجود تفرع طويل السلسلة في البوليمرات monomers المصاحبة موضع الاختراع كخواص انسياب محسنة ١٠ الذي يتم الاستدلال عليها بواسطة طاقة تنشيط التدفق الأطبر، و I_2 / I_{21} أكبر مما هو متوقع من الخواص التركيبية الأخرى للتركيبات.

وأيضاً فإن تركيبات البوليمر المصاحب المكون من متعدد أوليفين المفضل بدرجة كبيرة موضوع هذا الاختراع لها شكل هندسي جزيئي عكسي ، أي تتواجد هناك قيمة قصوى للوزن الجزيئي تتواجد في ٥٠ في المائة بالوزن من التركيب الذي له أكبر نسبة من المونومر المصاحب في المائة بالوزن . والأكثر تفضيلاً أيضاً عبارة عن تركيبات بوليمر مصاحب من متعدد أوليفين التي يليها أيضاً تفرعات طويلة السلسلة على طول هيكل البوليمر، وبصفة خاصة عندما تنتج بواسطة نظام حفاز لهذا الاختراع به مركب معقد واحد من ميثالوسين موضوع هذا الاختراع في مفاعل واحد في عملية لبلمرة α - أوليفين مع واحد أو أكثر من المونومرات المصاحبة الأوليفينية ، وبتحديد أكثر عندما تكون العملية ٢٠ عملية مستمرة.

قياس نسبة المونومر المصاحب مقابل لو غار يتم الوزن الجزيئي بواسطة CPC/FTIR

تم قياس نسبة المونومر المصاحب كدالة في الوزن الجزيئي بواسطة أوداج مقياس طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورير (FTIR) ب C. Waters 150 G. Gel Permeation Chromatograph (GPC) . ولقد بين الإعداد ، المعايرة والتشغيل لهذا النظام ٢٥

سويًا مع الطريقة الخاصة بمعالجة البيانات مسبقاً (L. J. Rose et al., "Characterisation of Polyethylene Copolymers by Coupled GPC/FTIR" in "Characterisations of Copolymers" Rapra Technology, Shawbury UK, 1995, ISBN 1-85957-048-86 . وبفرض تعيين الدرجة التي يتركز لها المونومر المصاحب في الجزء المرتفع الوزن الجزيئي من البوليمر ، ثم استخدام GPC/FTIR لحساب معيار يسمى معامل توزيع المونومر المصاحب، وتم أيضاً توزيع Mw, Mn, Cpf باستخدام تقنيات قياسية من بيانات GPC .

معامل توزيع المونومر المصاحب GPC/FTIR

يتم حساب معامل توزيع المونومر المصاحب Cpf من بيانات GPC/FTIR . وتقوم بتعيين النسبة المتوسطة للمونومر المصاحب الموجودة في الاجزاء المرتفعة الوزن الجزيئي إلى نسبة المونومر المصاحب المتوسطة في الاجزاء المنخفضة الوزن الجزيئي . وتم تعريف الوزن الجزيئي المرتفع والمنخفض بالوزن الجزيئي إلى جزيئي لهما وزن متساوي . ويتم حساب Cpf من المعادلة التالية .

$$C_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j \cdot c_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}$$

حيث : Ci هي نسبة المونومر المصاحب الجزيئية المولية و Wi هي نسبة الوزن كما تم تحديدها بواسطة GPC/FTIR بالنسبة لنقاط بيانات FTIR m الواقعة أسفل الوزن الجزيئي المتوسط . ويتم استخدام فقط تلك النسب الوزنية ، Wi أو Wj التي تصاحب قيم نسبة المونومر المصاحب الجزيئية المولية لحساب Cpf بالنسبة لطريقة حساب متاحة ، ويلزم أن تكون n و m أكبر من أو تساوي ٣ . ولا تدخل بيانات FTIR التي تتأثر

الأجزاء الوزنية الجزيئية الأقل من ٥,٠٠٠ في الحسابات نتيجة لعدم التأكد المتواجد في تلك البيانات.

وبالنسبة لتركيبات البوليمر المصاحب المكون من متعدد أوليفين موضوع هذا الاختراع ، فإن Cof على نحو مرغوب فيه تساوي أو أقل من ١,١٠ ، والأكثر تفضيلاً أن تساوي أو تكون أكبر من ١,١٥ ، والأكثر تفضيلاً أن تساوي أو تكون أكبر من ١,٢٠ ، والأفضل أن تساوي أو تكون أكبر من ١,٣٠ ، والأحسن أن تكون من مساوية أو أكبر من ١,٤٠ ، والأكثر تفضيلاً أن تساوي أو تكون أكبر من ١,٥٠ ، والأكثر تفضيلاً أن تساوي أو تكون أكبر من ١,٦٠ .

ATREF-DV

١٠. لقد بين ATREF-DV في البراءة الأمريكية رقم ٤٧٩٨٠٨١ ، التي تم إدراجها هنا على سبيل المرجع ، وفي "Determination of Short – Chain Branching Distribution of Ethylene copolymers by Automated Analytical Temperature Rising Elution Fractionation" (Auto-ATREF), J. of Appl. Pol Set : Applied polymer Symposium (1990), 45, 25-37 ويعتبر ATREF-DV عبارة عن نظام تحليلي مبين مزدوج يكون قادراً على تجربة البوليمرات شبه البلورية مثل الإيثيلين الخطي المنخفض الكثافة (LLDPE) كدالة في درجة حرارة التبلر بينما في نفس الوقت يقوم بتقدير الوزن الجزيئي للأجزاء. وبالنسبة للتجزئي ، يكون ATREF-DV مناظراً لتحليل Temperature Rising Elution Fractionation للتقطير التجزيئي بالترويق الرافع لدرجة الحرارة" الذي تم نشره في الكتابات المتاحة للجمهور لمدة ١٥ عام الماضية . ويكون الفرق الرئيسي في أن تنقية tref التحليلية (ATREF) تتم على نطاق صغير ولا يتم بالفعل فصل الأجزاء . وبدلاً من ذلك ، يتم استخدام مبين نموذجي للكتلة بالفصل اللواني للسانل (IC) ، مثلاً مبين أحادي التردد يعمل بالأشعة تحت الحمراء ، وذلك لتعيين كمية التوزيع البلوري مدالة في درجة حرارة الترويق . ويمكن بعد ذلك تحويل هذا التوزيع إلى أي عدد من المجالات البديلة مثلاً تردد تفرغ قصير ، توزيع المونومر المصاحب ، أو الكثافة الممكنة . ومن ثم فإن التوزيع المحلول يمكن بعد ذلك أن يتم تفسيره طبقاً لبعض المغيرات التركيبية مثل نسبة المونومر المصاحب
- ٢٥

، على الرغم من أن الاستخدام الروتيني لـ ATREF لمقارنات LLDPE's المتنوعة غالباً ما يتم مباشرة في مجال درجة حرارة الترويق .

- و للحصول على بيانات ATREF-DV ، يتم أودواج مقياس لزوجة متاح تجارياً تم إعداداه بصفة خاصة لتحليل Ic مثل VidkotecTM بمبين الكتلة الذي يعمل بالأشعة تحت الحمراء. ويمكن استخدام هذين المبيينان LC لحساب اللزوجة لعامل الترويق ATREF-DV .
- ويمكن بعد ذلك تقدير الوزن الجزيئي المتوسط للزوجة لجزء معين باستخدام ثابت Mark Houwink ملائمة للزوجة الأصلية المناظرة ، والمعاملات المناسبة لتقدير تركيز الأجزاء (ديسي لتر/ جم) عندما تمر خلال المبيينين . ومن ثم ، فإن تقرير ATREF-DV نموذجي سوف يعطي البوليمر الجزيئي الوزني والوزن الجزيئي المتوسط للزوجة كدالة في وجود حرارة الترويق . وبعد ذلك يتم حساب Mpf باستخدام المعادلة المعطاة .

معامل توزيع الوزن الجزيئي

- يتم حساب معامل توزيع الوزن الجزيئي Mpf من بيانات TREF/DV . ونقوم بتعيين نسبة الوزن الجزيئي المتوسط للأجزاء ذات النسبة العالية من المونومر المصاحب إلى الوزن الجزيئي المتوسط للأجزاء ذات النسبة الأقل من المونومر المصاحب . ويتم تعريف نسبة المونومر المصاحب العالية والمنخفضة بأنها التي تقع أسفل أو أعلى درجة الحرارة المتوسطة للترويق للرسم الخاص بتركيز TREF على الترتيب ، أي يتم تقسيم بيانات TREF إلى جزئين لهما وزن متساوي . ويتم حساب Mpf من المعادلة التالية:

$$M_H = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^n w_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^n w_j}}$$

- حيث M_i هي الوزن الجزيئي المتوسط للزوجة و W_i هي نسبة الوزن العياري كما تم تعيينها بواسطة ATREF-DV لنقاط بيانات n في الأجزاء الواقعة أسفل درجة الحرارة المتوسطة للترويق . وتكون M_j هي الوزن الجزيئي المتوسط للزوجة وتكون W_j هي

الكسر الوزني أو النسبة الوزنية العيارية كما تم تعيينها بواسطة ATREF-DV لنقاط البيانات الواقعة في الأجزاء الموجودة أسفل درجة الحرارة المتوسطة للترويق . ويتم فقط استخدام تلك النسب الوزنية ، W_i أو W_j التي تصاحب الأوزان الجزيئية المتوسطة للزوجة الأكبر من صفر لحساب Mpf لعملية حسابية متاحة ، ويلزم أن تكون n و m أكبر من أو تساوي ٣.

وبالنسبة لتركيبات البوليمر المصاحب المكون من متعدد أوليفين موضوع هذا الاختراع ، فإن mPF تساوي أو تزيد عند ١,١٥ ، وعلى نحو مرغوب فيه تساوي أو تزيد عند ١,٣٠ ، وعلى نحو مرغوب فيه بشكل أكبر تساوي أو تزيد عن ١,٤٠ ، ويفضل أن تساوي أو تزيد عن ١,٥٠ ، والأكثر تفضيلاً أن تساوي أو تزيد عن ١,٦٠ ، والأكثر تفضيلاً أيضاً أن تساوي أو تزيد عن ١,٧٠.

الأمثلة

سوف يقدر الشخص المتمرس أن الاختراع المبين هنا يمكن اجراؤه في عدم وجود أي مكون لم يبين هنا بالتحديد . ويتم إعداد الأمثلة التالية لتوضيح الاختراع بشكل إضافي ولا يقصد بها بالتحديد . ومالم يذكر عكس ذلك فإن كل الأجزاء والنسب المئوية ويتم التعبير عنها على أساس الوزن.

وتم تسجيل أطياف $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ على مقياس طيف من نوع Varian XL (٣٠٠ ميجا هرتز) . وتم تعيين الأواحاح الكيميائية بالنسبة لـ TMS أو من خلال CHCl_3 المتخلف في CDCl_3 أو C_6HD_5 المنقى في C_6D_6 بالنسبة لـ TMS . وتم استخدام رابع هيدروفيوران (THF) وثاني إيثيل أثير وطولوين وهكسان بعد المرور خلال أعمدة مزدوجة مشحونة بحفاز من أكسيد فلز مخطط مدعم بأمونيا منشطة وألومينا عادية (Q- 5 catalyst, available from Enge Hard Crop) . وتم استخدام كل المركبات $n\text{-BuLi}$ ، كواشف جرينايد كما تم شراؤها من Aldrich Chemical Company . وتم إجراء كل عمليات التحضير تحت جو من النيتروجين nitrogen الجاف باستخدام اتحاد من تقنيات صندوق قفترات والتفريغ العالي .

مثال أ

تحضير ليثيوم N-١ - بيروليدين ايندينيد lithium 1-N-pyrrolidineindenide

في ١٥٠ مل من هكسان hexane أضيف ٣,٥ جم من N-١ - بيروليدين ايندين N-1-pyrrolidineindene (يمكن أن يتم تكوينه عن طريق Noland, et al., JOC, 1981, 46, ١٨,٨ مل مول). وإلى هذا المحلول أضيف ٩,٥ مل من n-BuLi (٢,٠ مولار) ٥ بالتقطيط لمدة ٢٠ دقيقة . وتم تقليب المحلول لمدة ٢٤ ساعة مع تريب مادة صلبة ذات لون أصفر باهت . وتم تجميع المادة الصلبة بالترشيح ، وغسلها بالهكسان ، وتجفيفها في الفراغ لإعطاء ٣,٦١ جم (الحصيلة ١٠٠٪) من الناتج .

تحضير (N-بيوتيل ثلاثي - أمينو) (ثاني ميثيل) -N-١ - بيروليدين ايندينيل) سيلان(N-t-Butylamino) (dimethyl) 1-N-pyrrolidineindenyl)silane

١٠

في الصندوق الجاف في ورق مستدير تم تقليب ١٠٠ مل من THF بواسطة ٢,١٦ من $\text{ClSiMe}_2\text{NHCMe}_3$ (١٧,٣ مللي مول) . وإلى هذا المحلول أضيف ٥٠ مل من محلول THF يحتوي على ٣,٣٠ جم (٣٤,٩ مللي مول) من ليثيوم -N-١ - بيروليدين ايندينيد بالتقطيط. وتم بعد ذلك تقليب المحلول طول الليل . وتم بعد ذلك أواله المذيب تحت ضغط منخفض، واستخلاص لراسب بالهكسان، والترشيح، وأواله المذيب مرة أخرى تحت ضغط منخفض لعطاء ٥,١١٣ جم من الناتج (حصوله الناتج ٩٥ في المائة) . ١٥

تحضير ثاني ليثيوم (N-بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) -N-١ - بيروليدين ايندينيل) سيلانDilithium (N-t-Butylamino) (dimethyl)(1-N-pyrrolidineindenide)silane

في الصندوق الجاف تم اتحاد ٥,١٣ جم (١٦,٣ مللي مول) من (N-بيوتيل ثلاثي أمينو) ثاني ميثيل (N-١ - بيروليدين ايندينيل) سيلان ٢٠ dilithium (N-t-Butylamino)(dimethyl)(1-N-pyrrolidineindenyl)silane مع ١٠٠ مل من هكسان. وإلى هذا المحلول، أضيف ١٦,٣ مل (٣٢,٦ مللي مول) من n-BuLi (٢,٠ مولار) بالتقطيط . ، وعند الإضافة الكاملة لـ n-BuLi تم تقليب المحلول طول الليل . وتم تجميع الراسب الناتج عن طريق الترشيح، وغسله بالهكسان لإعطاء ٥,٣٢ جم (الحصوله ١٠٠ في المائة) من مادة صلبة صفراء . ٢٥

تحضير ثاني كلوريد (N- بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) (-1-N- بيروليدين اندينيل)

سيلان] تيتانيوم [(N-t-Butylamino)(dimethyl)(1-N-pyrrolidineindenylsilane)Titanium

Dichloride

في الصندوق الجاف تم إذابة ٦,٠٥ جم (١٦,٣ مللي مول) من $TiCl_3(THF)_3$ في ٧٥ مل من THF . وإلى هذا المحلول أضيف ٥,٣٢ جم (١,٦٣ مللي مول) من ثاني ليثيوم (N- بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) (-1-N- بيروليدين اندينيل) سيلان) في صورة مادة صلبة مع التقلب . تم بعد ذلك تقليب المحلول لمدة ٤٥ دقيقة . وبعد تلك الفترة ، تم إضافة ٧,٢٧ من $bpCl_2$ (٨,٢ مللي مول) وتقلب المحلول لمدة ٤٥ دقيقة . وتم بعد ذلك أواله THF تحت ضغط منخفض وتم بعد ذلك استخلاص الراسب بالتولوين ، وترشيح المحلول، وأواله التولوين تحت ضغط منخفض . وتم بعد ذلك معايرة الراسب بالهكسان وبرد المحلول إلى -٢٠م لمدة ٣ ساعات . وتم تجميع الراسب الأوراق عن طريق الترشيح وغسله بهكسان بارد . وتم تجفيف الناتج الصلب تحت التريغ لإنتاج ٥,٠٨ جم (الحصيلة ٧٢ في المائة) من الناتج .

تحضير [(N- بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) (-1-N- بيروليدين اندينيل) سيلان] تيتانيوم

ثاني ميثيل [(N-t-Butylamino)(dimethyl)(1-N-pyrrolidineindenylsilane)Titanium

Dimethyl

في الصندوق الجاف تم تعليق ٠,٦٥ جم من ثاني كلوريد (N- بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) (-1-N- بيروليدين اندينيل) سيلان] تيتانيوم (١,٥ مللي مول) في ٥٠ مل من Et_2O . وإلى هذا المعلق تم إضافة ١,٠٥ مل من $Me Mg Br$ (٣,٠ مولار) بالتقريب مع التقلب لمدة ٢٠ دقيقة . وبعد اكتمال إضافة $Me Mg I$ ، تم تقليب المحلول مدة ٤٠ دقيقة . وبعد ذلك تم أواله Et_2O تحت ضغط منخفض واستخلاص الراسب بالهكسان ، وترشيح المحلول ، وتبخير ناتج الترشيح حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لإعطاء ٠,٤٧ جم (الحصيلة ٨٠ وزن في المائة) من الناتج .

عملية البلمرة Polymerization

تم شحن مفاعل من نوع Parr سعته ٢ لتر ب ٧٤٠ جم من مذيب الكانات alkanes مخلط من نوع Isopar- ETM (المتاح من Exxon Chemical Inc.) و ١١٧ جم من مونومر

مصاحب من ١- أوكتين 1-octene . وأضيف الهيدروجين hydrogen كعامل لضبط الوزن الجزيئي بواسطة التمدد بالضغط التفاضلي من صهريج إضافة ٧٥ مللي لتر عند ٢٥ رطل/ بوصة مربعة (٢٠٧٠ كيلو باسكال) . تم تسخين المفاعل إلى درجة حرارة البلمرة polymerization التي قدرها ١٤٠ °م وتم تشبعه بالإيثيلين عند ٥٠٠ رطل/بوصة مربعة على مقياس جوج (٣,٤ ميغا باسكال) . وتم مسبقاً خلط الكمية الملائمة من الحفاز والحفاز المصاحب كمحاليل ٠,٠٠٥ مولار في الطولوين toluene في الصندوق الجاف . وبعد فترة الخلط المسبق المرغوب فيها ، تم نقل المحلول إلى صهريج إضافة الحفاز وإدخاله إلى المفاعل . وتم الحفاظ على ظروف البلمرة لمدة ١٥ دقيقة بواسطة الإيثيلين ethylene عند الحاجة . وتم إزالة المحلول الناتج من المفاعل ، وأضيف عامل مضاد للأكسدة من فينول معاق تجسيماً ١٠ (IragoxTM 1010 from Ciba Geigy Corporation) إلى المحلول الناتج . وتم تجفيف البوليمرات المتكونة في الفرن الذي يعمل بالتفريغ الذي تم ضبطه عند ١٢٠ °م لمدة حوالي ٢٠ دقيقة. ويتم ذكر النتائج في جدول ١

جدول

الحفاز ^أ	الحفاز المصاحب ^ب	الكفاءة ^ج	MI ^د
١	B(C ₆ F ₅) ₃	٢,٣	٠,٠٤
٢	B(C ₆ F ₅) ₃	١,٢	١,٢

١٥ أ حفاز ١- [(N- بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) (١- N- بيروليدين اندينيل) سيلان]] تيتانيوم تيتانيوم ثاني ميثيل (1-N-(N-t-Butylamino)(dimethyl)silane) Catalyst 1-
؛pyrrolidineindenyl)silane]]Titanium Dimethyl

حفاز ٢- [(N- بيوتيل ثلاثي أمينو) (ثاني ميثيل) (رابع ميثيل بنتادانيل حلقي) سيلان]] تيتانيوم تيتانيوم ثاني ميثيل (N-t-Butylamino)(dimethyl)(tetramethylcyclopentadienyl)silane Catalyst 2-
؛ Butylamino)(dimethyl)(tetramethylcyclopentadienyl)silane]]Titanium Dimethyl ٢٠

ب كميات متساوية الأوزان الجزيئية الجرامية للحفأ والحفأ المصاحب تم خلطها مسبقاً سوياً.

ج جرامات من البوليمر لكل جم Ti

د معامل الانصهار (ديسي جرام/ دقيقة)

٥ التجارب العامة للأمثلة ١-٧٩ ، تم إجراء كل التجارب المتضمنة على المركبات العضوية الفلزية باستخدام تقنيات الصندوق الجاف . وتم تنقية المذيبات (THF هكسان ، تولوين ، اثير) بواسطة الإمرار خلال الومينا وأعمدة Q5. وتم تجفيف C6D6 تحت Na/K والنقطير بالتفريغ قبل الاستخدام . وتم قياس أطيف NMR على جهاز Varian XL-300 (FT ٣٠ ميجا هرتز ، ^1H ؛ ٧٥ ميجا هرتز ، ^{13}C) وتم إرجاع ^1H NMR و $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR إلى القيم القصوى للمذيب المنقى ويتم ذكره بالجزء لكل مليون بالنسبة لرابع ميثيل سيلان tetramethylsilane . ويتم ذكر كل قيم J بالهرتز . وتم الحصول على طيف الكتلة (EI) على Auto Spec QFDP . وتم شراء اندان و Na BH_4 و MeMgI و $n\text{-BuLi}$ و MeSiCl_2 و $\text{NH}_2\text{-t-Bu}$ وبرومييد ٢- برومو ايزوبيوتيليريل من Aldrich Chemical Company. وتم استخدام كل المركبات كما تم تلقيتها. ١٥

وتم تحضير ٣- ميثوكسي - 1H - اندين (J.A.M. Chem, Soc, 1984, 106, 6702) ، و-N- (1H - ٢- اندينيل) - N ، N- ثاني ميثيل أمين (Acta Chem Scand. 1973, 27, 4027) و ١- (1H - ٢- اندينيل) - بيروليدين (Acta Chem Scand. 1973, 27, 4027) و بيوتيل ثلاثي (1H - ٢- اندينيلوكسي) ثاني ميثيل سيلان (Organometallics. 1996. 15. 2450) بواسطة الطرق المذكورة في الكتابات المتعلقة بهذا الموضوع. ٢٠

مثال ١

تحضير ١ ، ١ ، ٤ ، ٤ - رابع ميثيل - ٢ ، ٣ - ثاني هيدرونفتالين 1,1',4,4'-Tetramethyl-2,3-dihydronapthalene . تم تبريد البنزين (٥٠٠ ملي لتر) و ٢ ، ٣ - ثاني ميثيل - ٢ - ٣ - بيوتان دايل 2,3-dimethyl-2,3-butanediol (٥٠٠,٠٠٠ جم ، ٣٤١,٩ ملي مول) في حمام تلجي في صورة AlCl_3 (١٠٠,٣٠ جم ، ٧٥٢,٢٤ ملي ٢٥

مول) ببطء كمادة صلبة لمدة ٣٠ دقيقة تحت تدفق من النيتروجين nitrogen بحيث لا يزيد الخليط عن درجة حرارة الغرفة . وتم الحفاظ على الخليط عند درجة حرارة الغرفة لمدة ٣٠ دقيقة وبعد ذلك تم التسخين إلى ٥٠ م لمدة ١ ساعة . ومن المهم أن هذا التفاعل يتم مراقبته من قرب بواسطة الفصل اللوني الغازي ويتم إنهائه عندما يكتمل التفاعل . وتؤدي التغيرات في ظروف التفاعل إلى أومنة تفاعل متفاوتة . وبعد فترة التفاعل يتم تصفيق الخليط فوق الثلج المجروش بحرص ليتخلف عنه طور زيتي أصفر وأكثر كثافة . وتم بعد ذلك نقل الطور العلوي من خليط التفاعل إلى قمع الاستخلاص و يغسل بواسطة ١ مولار HCl (٢٠٠ × ١ مللي لتر) ، و NaHCO₃ مشبع (٢٠٠ × ٢ مللي لتر) ، و H₂O (٢٠٠ × ١ مللي لتر) . وتم بعد ذلك تجفيف الجزء العضوي فوق MgSO₄ . ويتم بعد ذلك ترشيح الخليط و إزالة المركبات المتطايرة الناتجة من فصل الناتج المرغوب فيه كزيت عديم اللون رائق (٥٣,١٠ جم ، الحصيد ٨٢,٥ في المائة).

¹H NMr (CDCl₃) d 1.71 (s, 4 H), 7.1-7.4 (m, 4 H).

¹³C NMR (CDCl₃) d 31.67, 34.19, 35.09, 125.50, 126.45, 144.76.

GC-MS Calculated for C₁₄H₂₀ 188.16, found 188.10.

تحضير ٢، ٣، ٥، ٧-رباعي هيدرو -٢، ٥، ٨، ٨-خامس ميثيل -1h- بنز

(f) اندين -١- وزن 2,3,5,7-Tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-Benz(f)inden-1-one .

تم تقليب ١، ١١، ٤، ٤-١٤- رابع ميثيل -٢، ٣- ثنائي هيدرونفتالين

1,1',4,4'-Tetramethyl-2,3-dihydronaphthalene (٣٠,٠٠ جم، ١٥٩,٣ مللي مول)

وبروميد ٢- بروموايزوبوتيريل 2-bromoisobutyryl bromide (٣٦,٦٢ جم، ١٥٩,٣

مللي مول) في CH₂Cl₂ (٥٠٠ مللي لتر) عند صفر م . وتم إضافة AlCl₃ (٤٨,٨٦ جم ،

٣٦٦,٤ مللي مول) ببطء كمادة صلبة تحت تدفق من النيتروجين لمدة ٣٠ دقيقة . وتم

السماح لهذا الخليط بالتقليب عند درجة حرارة الغرفة طوال الليل . وبعد فترة

التفاعل ، تم صب الخليط على ثلج مجروش . وتم بعد ذلك فصل الطبقة العضوية وغسلها

بواسطة ١ مولار HCl (٢٠٠ × ١ مللي لتر) ، NaHCO₃ . مشبعة (٢٠٠ × ١ مللي لتر) و

H₂O (١,٢٠٠ مللي لتر) . وتم تجفيف الجزء العضوي فوق MgSO₄ ، و ترشيحه ، و بعد

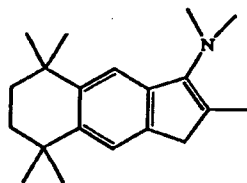
ذلك إزالة المواد المتطايرة مما يؤدي إلى فصل أي راسب بللوري داكن . وتؤدي إعادة

التبلر من ثاني ايثيل اثير (صفرم) إلى فصل الناتج المرغوب فيه في صورة مادة صلبة بللورية بيضاء (٣٠,٧٠ جم ، ٧٥,٢ في المائة لحصيلة الناتج).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) d 1.2-1.4 (m, 15 H), 1.71 (s, 4 H),
2.6-2.7 (m, 2H), 3.34 (dd, $^1J_{\text{HH}}=17.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, 1H),
7.41 (s, 1H), 7.76 (s, 1H).

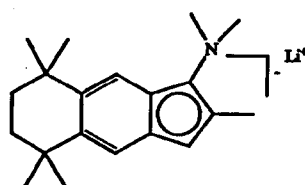
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) d 16.50, 31.98, 32.09, 32.14, 34.58, 34.84, 35.25, 42.30,
121.92, 124.18, 133.85, 144.77, 149.94, 152.94, 209.05.

GC-MS Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ 256.18, found 256.15.

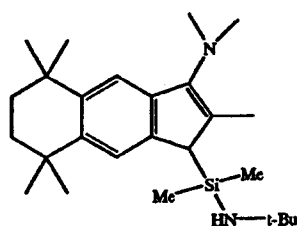


- ١٠ تحضير ٣- ثاني ميثيل امينو (3-dimethylamino) -٨، ٧، ٦، ٥- رابع هيدرو -
٢، ٥، ٥، ٨، ٨- خامس ميثيل -1H- بنز (f) اندين ، (١). أضيف TiCl_4 (٦,٦ جم ،
٣٥,٠ مللي مول) بالتقسيط إلى محلول من ثاني ميثيل أمين لا مائي
anhydrous dimethylamine (١٢,٨ جم ، ٢٩٠ مللي مول) في ٢٠٠ مللي لتر من الهكسان
مع التقليب تحت النتروجين عند -٣٠ إلى -٤٠ °م . وتبدأ كتل كبيرة من الأميد
١٥ الصلب في التكوين أثناء هذه العملية وتم إضافة ٢، ٣، ٥، ٧- رابع هيدرو -
٢، ٥، ٥، ٨، ٨- خامس ميثيل -1H- بنز (f) اندين -١- وزن (٤,٩٨ جم) ١٩,٦ (مللي
مول) . وتم السماح للتفاعل بأن يتزن إلى ٢٥ °م . وتم بعد ذلك تسخينه إلى ٥٥ °م
مع التقليب لمدة ١٠ دقائق . وبيئت المعالجة بكمية مساوية عدم وجود مادة بداية
بواسطة تحليل $^1\text{HNMR}$. وتم تبريد المحلول إلى ١٠ °م وأضيف أسيتون (٥٥٠٠ مجم
٢٠ تقريباً مجفف فوق مناخل جزيئية من نوع 4A) بالتقسيط للعمل على تحلل المركب
المعقد القابل للذوبان والمكون من أميد التيتانيوم titanium amide . وعند إضافة
الكمية الأخيرة من الأسيتون acetone تم تغيير كل اللون وتم تكوين TiO_2 . وتم
ترشيح الأكسيد خلال Celite جاف اختزال المذيب في الفراغ لإعطاء الناتج (٣,٣ جم ،
١٣٩٠

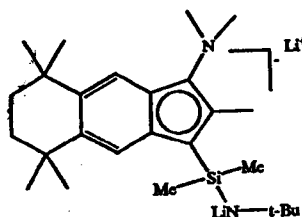
١١,٦ مللي مول) بالنتائج ٦٠ في المائة كزيت رائق الذي تم تبلره عند تركه للاستقرار طوال الليل. درجة الانصهار : ٧٤ - ٧٥,٥ °م من الهكسان في صورة أشكال منشورية ذات لون اصفر فاتح.



٥. تحضير 3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-benz(f)indenyl lithium, (2). 3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-benz(f)indenyl lithium (2.11 g, 7.46 mmol) في الهكسان (٧٥ مللي لتر) n-BuLi (٤,١٠ مللي لتر من محلول ٢,٠ مولار في هكسان ، ٨,٢٠ مللي مول بيط ، وتم السماح لهذا الخليط بأن يتم تقليبه طوال الليل واثناء تلك الفترة تكون راسب له لون اصفر باهت . و بعد فترة التفاعل تم تجميع الناتج المرغوب فيه بواسطة الترشيح ، وغسله بالهكسان ، و تجفيفه تحت التفريغ مما نتج عنه عزل مادة صلبة ذات لون اصفر باهت التي تم استخدامها بدون مزيدا من التنقية أو التحليل (٢,٠٠ جم ، الحصيله ٩٣ في المائة)

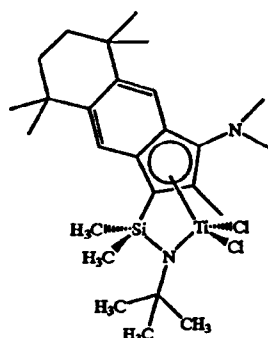


تحضير 1-(3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentamethyl-1H-benz(f)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanamine, (3). (3-Dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-benz(f)indenyl)lithium (1.99 g, 6.87 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise to a solution of N-(tert-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimethylsilyl)amine (1.71 g, 10.3 mmol) in THF (50 mL). وتم السماح لهذا الخليك بان يقلب طوال الليل. وبعد فترة التفاعل تم إزالة المركبات المتطايرة وتم استخلاص الراسب وترشيحه باستخدام هكسان و ادت إزالة الهكسان إلى عزل الناتج المرغوب فيه في صورة زيت برتقالي (٢,٧٩٣ جم ، ٩٨ في المائة).



تحضير 1-(3-(dimethylamino)-1-((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentamethyl-1H-benz(f)indenyl)lithium, lithium salt, (4). 1-(3-(Dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentamethyl-1H-benz(f)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanamine (٢,٧٩ جم ، ٦,٧٧ ملي مول) في الهكسان (٧٥ ملي لتر) عندما أضيف ببطء n-BuLi (١٦,٢٤ ملي مول ، ٦,٥٠ ملي لتر من محلول ١٠٥ مولار في هكسان) . وتم السماح لهذا الخليط بان يقلب طوال الليل و أثناء تلك الفترة لم يتم تكوين راسب . بعد ذلك وضع المحلول في المجمد (الفريزر) (-١٠ م) لمدة ٤ ايام و أثناء تلك الفترة تكونت بللورات ذات لون اصفر باهت . وتم تصفيق المحلول بعيدا عن البللورات

التي تم بعد ذلك تجفيفها تحت التفريغ واستخدمت بدون مزيدا من التنقية أو التحليل
(١,٣٠ جم ، الحصيدلة ٤٥ في المائة)



تحضير -dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(dimethylamino)-

5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminato(2-)-

N)tin anium, (5). (3-(Dimethylamino)-1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-

5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentamethyl-1H-benz(f)indenyl)lithium, lithium salt

TiCl₃(THF) (١,٣٠ جم، ٢,٠٨ مللي مول) في THF (٣٠ مللي مول) إلى معجون من

(١,١٤ جم، ٣,٠٨ مللي مول) في THF (٥٠ مللي لتر). وتم السماح لهذا الخليط بأن الخليط

بأن تقليب لمدة ١٥ ساعة . وتم بعد ذلك إضافة PbCl₂ (٠,٤٣ جم، ١,٥٤ مللي مول) في

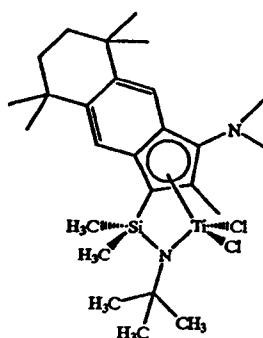
صورة مادة صلبة وتم السماح للخليط بأن يقلب لمدة ساعة إضافية . وبعد فترة التفاعل تن

إزالة المركبات المتطايرة و تم استخلاص الراسب و ترشيحه باستخدام الهكسان . وتم تركيز

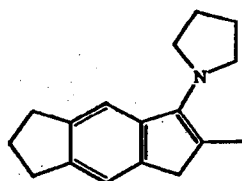
محلول الهكسان ووضعه في الفريزر (-١٠ م) طوال الليل و أثناء تلك الفترة تكونت

بللورات ذات لون ارجواني داكن. ثم بعد ذلك تصفيق المحلول و تم تجفيف البللورات تحت

التفريغ (١,٢٣ جم ، الانتاجية ٧٦ في المائة).



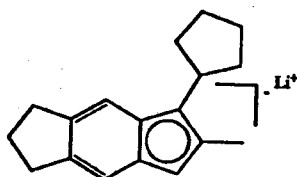
تحضير ((3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-benz(f)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium, (6). Dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentamethyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium (٥٠ جم ، ٠,٦٥ مولي ، ١,٢٣ مولي مول) في ثاني إيثيل أثير (٣,٠ مولي لتر) عند أضيف Me Mg Br (٢,٧٠ مولي مول ، ٠,٩٠ مولي لتر من محلول ٣,٠ مولي في ثاني إيثيل أثير) ببطء . وبعد فترة التفاعل تم إزالة المركبات المتطايرة واستخلاص الراسب وترشيحه باستخدام الهكسان . وادت إزالة الهكسان إلى عزل الناتج المرغوب فيه صورة مادة صلبة دقيقة التبلر برتقالية (٠,٤٤ جم ، الحصيلة ٧٤ في المائة)



١٠

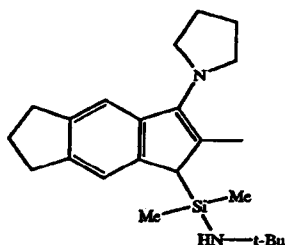
تحضير 1-(3,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-s-indacen-1-yl)pyrrolidine, (7). 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-s-indacen-1-one (7.0 g) was treated with 25 g of pyrrolidine (١٥) as in Example 1 in 100 mL of dry benzene, except that p-toluenesulfonic acid (جم) . وأوضح التحليل بالفصل اللوني الغاوي أنه فقط ٢٥ في المائة من التحويل إلى الاينامين قد حدث بعد ١٧ ساعة . بينما حدث تحول قدره ٨٠ في المائة بعد ٢٤ ساعة (١٥). وأعطى تقطير الكيتون المنخفض الغليان ناتج التقطير للاينامين : نسب الكيتون (GC) في المائة (٧٥ : ٢٥) (٣,١ جم ، درجة الغليان = ١٨٣ - ١٩٢ م ، عند ١ مم) و ٨٥ : ١٥ (٢,٣ جم ، درجة الغليان = ١٩٢ - ١٩٥ م عند ١ مم). وتم معايرة الراسب اللزج، الداكن لإعطاء عند إزالة المذيب ١٩٢-١٩٥ م عند ١ مم). وتم معايرة الراسب اللزج ، الداكن بالهكسان لإعطاء عند إزالة المذيب ٦٥٠ مجم من زيت داكن تم اختياره عند ٩١ في المائة (١٣٩٠

من الاينامين أ و س (a&s) الذي تم تعيينه بواسطة تحليل GC . وتم إعداد هذه المادة بالنسبة لتكوين ملح الليثيوم:



تحضير 1,2,3,7-tetrahydro-6-methyl-5-(1-pyrrolidinyl-s-indacenyl)lithium, (8).

٥ (0.64 g, 2.93 mmol) 1-(3,5,6,7-Tetrahydro-2-methyl-s-indacen-1-yl)pyrrolidine في الهكسان (٢٥ مللي لتر) في صورة $n\text{-BuLi}$ (٣,٠٠ مللي مول ، ١,٥٠ مللي لتر من محلول ٢,٠ مولار في هكسان حلقي) ببطء . وتم السماح لهذا الخليط بأن يقلب طوال الليل وأثناء تلك الفترة تكون راسب . وبعد فترة التفاعل تم فصل الناتج المرغوب فيه في صورة مادة صلبة سمراء بعد الترشيح والتجفيف تحت التفريغ واستخدمت بدون مزيدا من التنقية أو التحليل (٠,٥٥ جم ، الحصيلة ٨٤ في المائة)

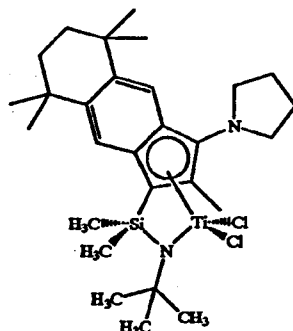


تحضير N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-3-

(1-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanamine, (9). 1,2,3,7-Tetrahydro-6-methyl-5-(1-pyrrolidinyl-s-indacenyl)lithium (0.55 g, 2.46 mmol) in THF (25 mL) was added dropwise to a solution of N-(tert-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimethylsilyl)amine (1.02

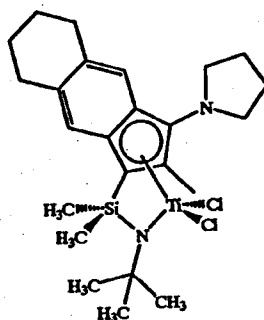
١٣٩٠ ١٥ g, 6.13 mmol) THF (٧٥ مللي لتر) . وتم السماح لهذا الخليط بالتقليب طوال الليل .

وبعد فترة التفاعل تم إزالة المركبات المتطايرة واستخلاص الراسب وترشيحه باستخدام الهكسان . وادت إزالة الهكسان إلى فصل الناتج المرغوب فيه في صورة زيت اخضر (٠,٨٤ جم ، ٩٩ في المائة).



- ٥ تحضير dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a. 8a-eta.)- 1,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)si lanaminato(2-N)titanium, (10). N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanamine (0.84 g. 2.43 mmol) was stirred in hexane (50 mL) as n-BuLi (4.86 mmol, 2.43 mL of 2.0 M solution هكسان (٥٠ مللي لتر) عندما أضيف ببطء n- BuLi (٤,٨٦ مللي مول، ٢,٤٣ مللي لتر من محلول ٢,٠ مولار في هكسان حلقي). وتم السماح لهذا الخليط بأن يقلب طوال الليل وأثناء تلك الفترة تكون راسب صغير . وتم أواله المركبات المتطايرة مما أدى إلى عزل راسب داكن . وتم بعد ذلك إذابة هذا الراسب في THF (٣٠ مللي لتر) وأضيف بالتدريج إلى معجون من $TiCl_3(THF)$ (٠,٩٠ جم، ٢,٤٣ مللي مول) في THF (٥٠ مللي لتر). وتم السماح لهذا الخليط بالتقليب لمدة ١ ساعة. وبعد ذلك أضيف $PbCl_2$ (٠,٣٧ جم، ١,٣٢ مللي مول) كمادة صلبة وتم السماح للخليط بأن يقلب لمدة ٣٠ دقيقة إضافية أخرى . وبعد فترة التفاعل تم أواله المركبات المتطايرة واستخلص المتبقي ورشح باستعمال طولوين . وقد نتج عن أواله الطولوين عزل متبقي أسود . وتم بعد ذلك تحويل هذا المتبقي إلى ردة في هكسان وبرد إلى صفر ثم طوال الليل ورشح الخليط بعد ذلك ونتج عن ذلك عزل مادة صلبة سوداء دقيقة التبلر . وكررت خطوة تكوين الردة في هكسان ثم

التبريد قبل الترشيح هذه ثم جفف المركب الاسود في فراغ (٠,٣٧ جم ، إنتاجية ٣٣ في المائة).



تحضير (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,8a-eta.)-1,5,6,7-

tetrahydro-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanaminato(2-)-

N)dimethyltin, (11). Dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,8a-eta.)-1,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-

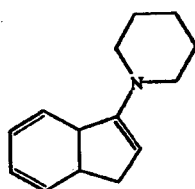
yl)silanaminato(2-)-N)titanium(0.37 g, 0.76 mmol) was stirred in diethylether (50

mL) as MeMgBr (1.53 mmoles, 1.02 mL) as MeMgBr (1.53 mmoles, 1.02 mL

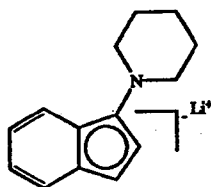
10. إيثيل اثير ببطء. وسمح لهذا الخليط بالتقليب بعد ذلك لمدة ساعة . وبعد عن ذلك عزل مادة

صلبة سوداء دقيقة التبلر . وكررت خطوة تكوين الرذغة في هكسان ثم التبريد قبل الترشيح

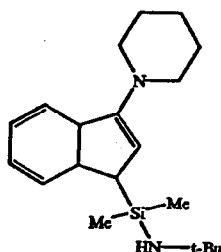
هذه ثم جفف المركب الاسود في فراغ (٠,٣٧ جم ، إنتاجية ٣٣ في المائة).



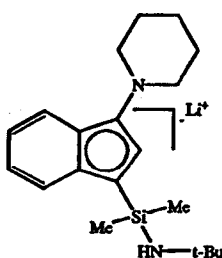
تحضير 1-(1H-inden-3-yl)piperidine, (12). According to the general method for titanium catalyzed enamine formation of Example 7, dry piperidine (51.4 g, 600 mmol) was treated with TiCl_4 (14.35 g, 75.7 mmol) عند صفر م. وأضيف ١-أندانون (١٠ جم، ٧٥,٦ م مول) عند هذه الدرجة من الحرارة ورفعت درجة حرارة الخليط التفاعلي إلى ٢٥ م. وقد أظهر تحليل ^1H NMR لمحلول تم معالج حدوث تحول تام للنواتج. وأويل المذيب بواسطة التبخير الدوار وتم سحق الزيت الداكن الناتج ومتبقي TiO_2 ب ٣٠٠ مل من هكسان. ورشح المحلول خلال سيليت جاف وبخر لكي يعطي ناتج خام (٢٠ جم زيت داكن). وتم تقطير الناتج خلال عمود Vigreux قطره ٦ لكي يعطي ناتج خام (١١,٠١ جم، ٥٥,١ م مول) بإنتاجية ٧٣ في المائة في صورة زيت اصفر فاتح (انامين بمساحة ٩٨ في المائة بواسطة تحليل GC). درجة الغليان = ١٤٣ م @ ١ مم.



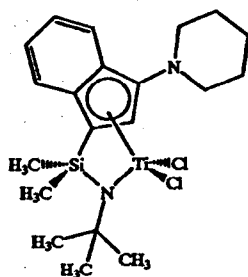
تحضير 1-(1H-inden-3-yl)piperidine (13). 3-(1-piperidinyl)-1H-indenyl)lithium, (13). 1-(1H-inden-3-yl)piperidine (3.00 g, 15.1 mmol) was treated with $n\text{-BuLi}$ (٢,٥ م (١,٠٩ مكافئ) بالتقطيع عن طريق محقن لمدة ٥ دقائق. وقد كون المحلول راسباً أصفر عند إضافة ال ٠,٥ مل الأولى من $n\text{-BuLi}$. وسمح للردغة الناتجة بالتغليب لمدة ٢٤ ساعة. وبعد هذه المدة، رشت المادة الصلبة، وغسلت بمقدار ٥٠ مل من هكسان و تركت لتجف في فراغ طول الليل لكي ينتج الانيون المرغوب في صورة مادة صلبة صفراء (٢,٩٦ جم، ١٤,٣ م مول) بإنتاجية ٩٥ في المائة.



N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamine, (14). (3-(1-Piperidinyl)-1H-indenyl)lithium (2.96 g, 14.4 mmol) صورة ٤٠ مل من THF وأضيف بالتدريج إلى محلول من -N- (ثلاثي - بيوتيل) -N- (١-كلورو - ١- ثنائي ميثيل سيليل) أمين (٣,٢٠ جم ، ٩,٣ أم مول) في ٣٠ مل من THF لمدة ٤٥ دقيقة ، مع استمرار التقليب لمدة ٢٥ ساعة . وبخر المحلول في فراغ لكي يعطي زيت أحمر داكن والذي أنيب في هكسان (١٠٠ مل) . وتم ترشيح LiCl من هذا المحلول وأوّل المذيب في فراغ لكي ينتج -N- (ثلاثي بيوتيل) -N- (١-كلورو - ١- ثنائي ميثيل سيليل) أمين (٤,٥ جرام ، ١٣,٧ مول) في صورة زيت أسمر داكن بإنتاجية ٩٥ في المائة. ١٠



تحضير 1H-3-(1-piperidinyl)-1-(1,1-dimethylethylamino)dimethylsilyl-1-indenyl lithium, lithium salt, (15). In the drybox 4.73 ; (14.4 mmol) of N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamine في ٦٥ مل من هكسان . وإلى هذا المحلول أضيف ١٧,٠ مل (٣٤ م مول) من n-BuLi (٢ م) ١٥ بالتدريج. وعند اتمام إضافة n-BuLi ، قلب المحلول طول الليل . وجمع الراسب الناتج عن ١٣٩٠



pi peridiny1)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium, (16). (1-(((1,1-

salt، (٤,٧٠ جم، ١٣,٨ م مول) مذاب في ٣٥ مل من THF خلال دقيقتين من

$\text{TiCl}_3(\text{THF})$ (٥,١١ جم ، ٣,١٨ م مول) في ٧٠ مل من THF. وبعد ساعة من الخلط

أضيف PbCl_2 (٢,٥٠ جم، ٩,٠ م مول) في صورة مادة صلبة نو قلب خليط التفاعل لمدة

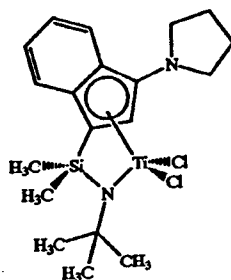
١٠ ساعة إضافية . وأوّل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقي ب ٧٠

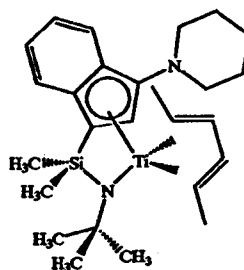
مل من طولوين ورشح خلال وسط زجاجي متوسط الحجم . وازيل الطولوين تحت ضغط

منخفض وجرى سحق المتبقى بمقدار ٣٠ مل هكسان. وجمعت المادة الصلبة السوداء

المتبلرة بالترشيح و غسلت بهكسان (٢ × ٣٠ مل) ثم جففت تحت ضغط منخفض لكي ينتج

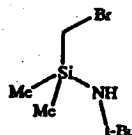
٤,٢٦ جم نم ناتج في صورة مادة صلبة بنية - حمراء . وكانت الانتاجية ٦٩ في المائة.





159.

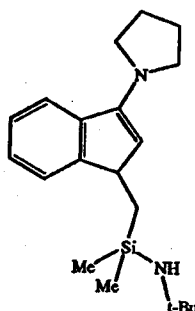
٢,٦٩ م مول) بالتقطيط . وارتجع الخليط لمدة ١,٥ ساعة ووضع في مبرد تجمد (- ٢٧ °م) لمدة ثلاثة أيام . وبعد ذلك تم تصنيف المذيب وغسلت البلورات الكبيرة السوداء بمقدار ٤ مل من هكسان بارد وجففت في فراغ لكي ينتج ١٢٦ ملجم (إنتاجية ٥ < في المائة) .



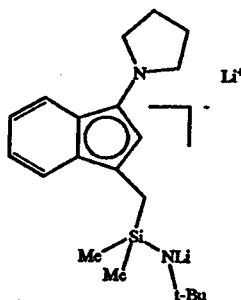
٥

تَحْضِير 1-(bromomethyl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanamine,

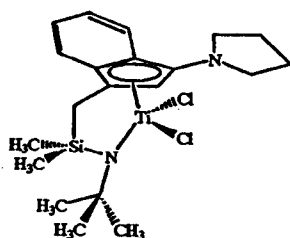
(19). To a stirred solution of 10.00 g (53.32 mmol) of (bromomethyl)chlorodimethylsilane في ٢٠٠ مل من ثاني إيثيل إيثر ، أضيف محلول بمقدار ٧,٨٠ جم (١٠٦,٦٤ م مول) من ثلاثي - بيوتيل أمين في ١٠ مل إيثر . وقد ترسبت مادة صلبة بيضاء على الفور . وقلب خليط التفاعل طول الليل ورشح خلال وسط زجاجي وأزيل المذيب تحت ضغط منخفض لكي يعطى سائل عديم اللون . وكانت الإنتاجية ٩٣ في المائة.



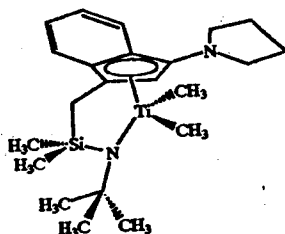
تحضير N-(tert-butyl)-N-(1,1-dimethyl-1-((3-tetrahydro-1H-1-pyrrolyl)-1H-1-indenyl)methyl)silyl)amine, (20). To a stirred solution of 3.500 g (15.61 mmol) مركب ١٩ آخر سطر ٤ في ٣٠ مل من THF أضيف محلول بمقدار ٢,٨٤ م مول (من 1-(bromomethyl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilylamine ٣٠ مل من THF خلال ٥ دقائق . وقد تحول لون خليط التفاعل إلى لون داكن في الحال تقريباً . وقلب خليط التفاعل طول الليل وأزيل المذيب تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقى ب ٥٠ مل من هكسان ورشح . وأزيل الهكسان تاركاً ٤,٨٨ جم من زيت أحمر . الانتاجية ١٠٠ في المائة.



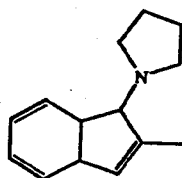
تحضير N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)silyl)amine, dilithium salt ١٠
أضيف ٢٣,٢ مل (٣٧,٢ م مول) من n - Bu Li (١,٦ م) خلال ٢ دقيقة . وخلال فترة قصيرة ظهر راسب الأخضر الناتج عن طريق الترشيح وغسل ب ٨٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٥,٠٥ جم (إنتاجية ١٠٠ في المائة) من مادة صلبة صفراء . ١٥



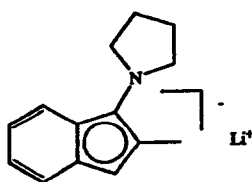
٥ N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)me
١٠ THF من ٥٠ مل من thyl)silanamine, dilithium salt ، أضيف ملح ثنائي ليثيوم مذاب في ٥٠ مل من
خلال ٥ دقائق . وقلب المحلول بعد ذلك لمدة ساعة . وبعد هذه الفترة أضيف ٢,٦٨ جم
من $PbCl_2$ (٩,٦٥ ممول) وقلب المحلول لمدة ٦٠ دقيقة . وأويل إلى THF بعد ذلك تحت
ضغط منخفض . واستخلص المتبقي بعد ذلك ب ٦٠ مل من طولوين ورشح المحلول وأزيل
الطولوين تحت ضغط منخفض . وسحق المتبقي بعد ذلك ب ٥٠ مل هكسان وجمع
الراسب عن طريق الترشيح على وسط زجاجي ، وغسل ب ٢٥ مل من هكسان بارد
وخفف في فراغ لكي يعطى ٣,٦٥ جم من مادة صلبة سوداء . الانتاجية ٥٥ في المائة .



تحضير (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-
(٢٣) ، pyrrolidinyl-1H-inden-1-yl)methyl)silanaminato-(2-)-N)-dimethyl-titanium ١٥
 . وفي الوعاء الجاف ، أذيب ٠,٦٠ جم من ثنائي كلورو (أخضر - أوري) (-٢) - (-N -
 - تيتانيوم (١,٣٥ م مول) في ٤٠ مل من Et₂O . إلى هذا المحلول ، أضيف ٠,٩٤٥
 مل (٢,٨٣ م مول) من ME Mg I (٣م) بالتقريب مع التقليب لمدة ٥ دقائق . وقد تغير لون
 المحلول من الأسود إلى الأحمر الداكن . وبعد اتمام إضافة Me Mg I ، قلب المحلول لمدة
 ساعة . وبعد ذلك أزيل إلى Et₂O تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقى بهكسان ٢٠
 (٢٠ × ٢٠ مل) ، ورشح المحلول وبخر الرشيع حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج
 ٠,٣٥ جم (إنتاجية ٦٥ في المائة) من مادة صلبة سوداء.

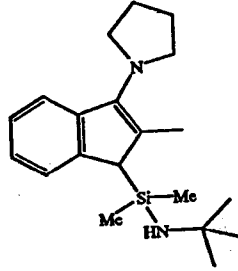


تحضير 2-Methyl-1-indenone (24). 1-(2-methyl-1H-3-indenyl)pyrrolidine, (24) ٢٥)
 جم، ١٧١ م (مول) في ٢٥٠ مل من بنزين لا مائي. وإلى هذا المحلول أضيف ٥٠ مل من
 بيروليدينيل . وارتجع خليط التفاعل باستعمال محبس دين - شتارك Dean- Stark مملوء
 بنواتج مناقل جزيئية YA لمدة ١٠ أيام . وقد أظهر تحليل GC أن التحول كان بنسبة ٧٠
 في المائة . وتم فصل المذيب بالتقطير وجرى تقطير المتبقي تحت ضغط منخفض (١,٥
 تور Torr) . وتم الحصول على الجزء الأول عند ٨٤ م بينما تم جمع المركب المرغوب
 عند ١٢٦ - ١٣٢ م . وكانت الانتاجية من السائل الأصفر ١٦,٦٨ جم ، بنسبة ٤٨ في
 المائة.



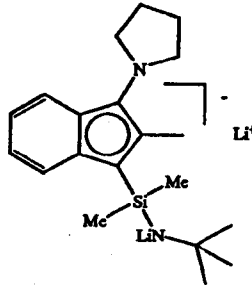
تحضير (2-methyl-1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)lithium (2Y) ، وقلب (يكتب
 مركب 2Y) . (١٦,٢٧٦ جم ، ٨١,٦٧ م (مول) في هكسان (٢٥٠ مل) بينما أضيف
 n - Bu Li (٩٨ م (مول) ، ٤٩ مل من محلول ٢م في سيكلو هكسان) بالتقطير . وسمح
 لهذا الخليط بالتقليب طول الليل وأثناء ذلك تكون راسب . وبعد فترة التفاعل تم
 ترشيح الخليط . وتم عزل الناتج المرغوب في صورة مادة صلبة صفراء

باهتة بعد الغسل بهكسان والتجفيف في فراغ واستعمل بدون تنقية أخرى أو تحليل (١٤,٥١ جم ، إنتاجية بنسبة ٨٧ في المائة) .



تحضير N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-methyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-

- ٥ inden-1-yl)silanamine (٤,٢٧ جم، ٢٥,٧٥ م مول) في ١٠٠ مل من THF أضيف N-(1,1-dimethylethyl)-1-chloro-1,1-dimethyl-silanamine (٣,٥٢ جم ، ١٧,١٧ م مول)، مذاب في ٥٠ مل من THF خلال ٣ دقائق . وتحول لون المحلول إلى الأصفر - البرتقالي . وقلب خليط التفاعل طول الليل ثم أويل المذيب تحت ضغط منخفض . واستخلص الناتج ب ٨٠ مل هكسان ورشح . وأزيل هكسان تحت ضغط منخفض وتم توصيل الزجاجاة بأنبوب مرتفع الضغط (١٠⁻ تور) طول الليل لإزالة مادة البداية . وكانت إنتاجية الناتج ٥,٥٤ جم بنسبة ٩٨ في المائة .

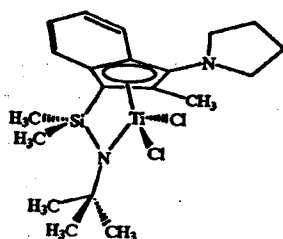


تحضير 1-((1,1-dimethylethyl amino)dimethylsilyl)methyl)-2-methyl-3-(1-

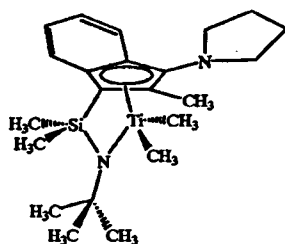
pyrrolidinyl)-1H-indenyl)lithium, lithium salt (٢٧). وفي الوعاء الجاف، أذيب ٥,٥٤

١٥ جم (١٦,٣٦ م مول) من أخضر - N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-methyl-3-

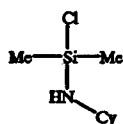
أضيف ١٦ مل (٣٩,٨ م مول) من $n - Bu Li$ (١,٦ م) بالتقسيط . وعند إتمام إضافة $n - Bu Li$ ، قلب المحلول طول الليل . وجمع الراسب الناتج عن طريق الترشيح وغسل بمقدار ١٠٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٤,٥١ جم من مادة صلبة صفراء ، وكانت الانتاجية بنسبة ٨٣ في المائة.



تحضير dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-2-methy
1-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium
الجاف تم تعليق ٤,٩١ م مول) من $TiCl_3 (THF)_3$ في ٨٠ مل من THF. وإلى هذا المحول
أضيف ٤,٥١ جم (١٣,٢٤ م مول) (يكتب مركب ٢٧) مذاب في ٣٠ مل من THF خلال ٥
دقائق. وقلب المحلول بعد ذلك لمدة ٥٥ دقيقة. وبعد هذه الفترة أضيف ٢,٣٩ جم من Pb
 Cl_2 (٨,٦٠ م مول) وقلب المحلول لمدة ٥٥ دقيقة. وأويل THF بعد ذلك تحت ضغط
منخفض. واستخلص المتبقى بعد ذلك ب ٧٠ مل طولوين ورشح المحلول وأزيل الطولوين
تحت ضغط منخفض . وتم سحق المتبقى بعد ذلك ب ٤٠ مل هكسان وجمع الراسب
بالترشيح وغسل ب ٤٠ مل هكسان وجفف في فراغ لكي ينتج ٣,٣٨ جم من مادة صلبة
سوداء - رمادية . وكانت الانتاجية بنسبة ٥٦ في المائة .

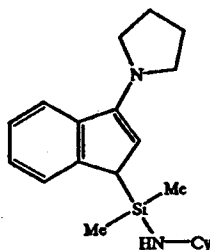


تحضير 3-methyl-2-((1,2,3,3a,7a-eta.)-1,1-dimethyl-1-(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-yl)silanaminato(2-)-N dimethyltitanium (1-p yrrolidiny)-1H-inden-1-yl) في ٤٠ مل من Et_2O . وإلى هذا المحلول أضيف ١,٠ مل (٢,٩٨ م مول) من $Me Mg I$ (٣ م) بالتقريب مع التقليل لمدة ٥ دقائق . وقد تغير لون المحلول من أسود إلى أحمر داكن جداً . وبعد تمام إضافة $Me Mg I$ قلب المحلول لمدة ساعة . وأزيل $Et_2 O$ تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقى بهكسان (٢٠×٢ مل) ورشح المحلول وبخر الرشيع حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٤٥ جم (إنتاجية بنسبة ٧٨ في المائة) من متبقى لزج بني - أحمر .

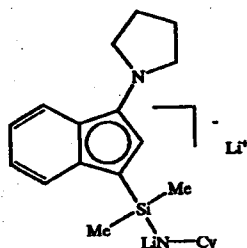


- ١٠ تحضير ١-كلورو -N- سيكلو هكسيل -١، ١- ثنائي ميثيل سيلان أمين 1-chloro- N-cyclohexyl-1,1-dimethylsilanamine ، (٣٠) . وفي الوعاء الجاف في زجاجة سعة ٢٥٠ مل ، جرى تقليب ٦٠ مل (٤٩٠,٩٨ م مل) من ثاني كلورو ثنائي ميثيل سيلان في حوالي ٨٠ مل من THF . وإلى هذا المحلول المقلب ، أضيف ٦,٠ جم (٥٧,٠٨ م مول) من سيكلو هكسيل أمين ليثيوم في صورة مادة صلبة ببطء واستمر التقليب طوال الليل . وأزيل إلى THF في فراغ تاركاً محلول عكر . وأضيف هكسان إلى هذا الخليط وفصلت المواد الصلبة بالترشيح وغسلت بهكسان . وأزيل الهكسان بعد ذلك من الرشيع في فراغ تاركاً ناتج أخضر خفيف رائق يزن ٩,١٨ جم . وكانت نسبة الانتاجية ٨٤ في المائة.
- ١٥

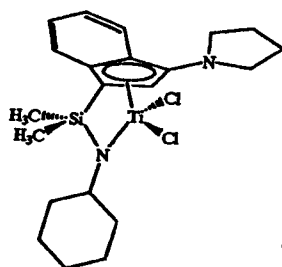
تحضير N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamine (٣,٦١ جم ، ١٨,٨٣ م مول) في ١٥٠ THF، أضيف ١H-١-٣- اندنيل) بيروليدين ، ملح ليثيوم (٣ جم، ١٥,٦٩ م مول) مذاب في ٥٠ من THF خلال ٣ دقائق. وقد تغير لون المحلول إلى لون أحمر- كرزي داكن في الحال . وقطب خليط التفاعل طول الليل ثم أزيل المذيب تحت ضغط منخفض . واستخلص الناتج ب ٦٠ مل هكسان ورشح . وازيل هكسان تحت ضغط منخفض . واستخلص الناتج ب ٦٠ مل هكسان ورشح . وازيل هكسان تحت ضغط منخفض وتم توصيل الزجاجاة بانبوب مرتفع الضغط (١٠^{-٤} تور) لمدة ٤ ساعات لإزالة مادة البداية . و تم الحصول على ٥,٢٣ جم من الناتج . وكانت نسبة الانتاجية ٩٨ في المائة.



تحضير 1H-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethyl-1-(cyclohexylamino)silanamine (١٥,٣٦ م مول) في ١٠٠ مل هكسان . وفي الوعاء الجاف أذيب ٥,٣٢ جم (٣٢) indenyllithium, lithium salt من N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamine (٣٩,٣٩ م مول) من n-BuLi (١,٦ م) بالتقسيط . وعند اتمام إضافة n-BuLi ، قلب المحلول طوال الليل . وجمع الراسب الناتج بالترشيح وغسل ب ١٠٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٥,١١ جم من مادة صفراء و كانت نسبة الانتاجية ٩٤ في المائة.

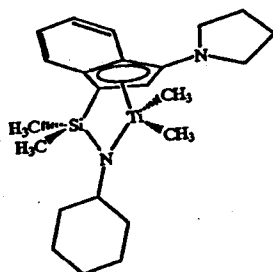


تحضير (1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium (33). وفي الوعاء الجاف تم تعليق ٤,٢١ جم (١١,٣٥ م مول) من $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ في ٨٠ مل من THF. وإلى هذا المحلول أضيف ٤,٠ جم (١١,٣٥ م مول) من (١-((سيكلو هكسيل امينو) ثنائي ميثيل سيليل) -٣- (١-بيروليدينيل -1H- اندينيل) ليثيوم ، ملح ليثيوم مذاب في ٢٥ مل من THF خلال ٥ دقائق . وقلب هذا المحلول لمدة ٤٥ دقيقة . وبعد هذه الفترة ، أضيف ٢,٠٥ جم من PbCl_2 (٧,٣٨ م مول) وقلب المحلول لمدة ٤٠ دقيقة . وأويل THF بعد ذلك تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقي بعد ذلك ب ٣٠ مل هكسان وجمع الراسب بالترشيح وغسل ب ٣٠ مل هكسان وجفف في فراغ لكي ينتج ٣,٧٩ جم من مادة صلبة ذات لون أرجواني - أسود داكن . نسبة الإنتاجية ٧٣ في المائة.

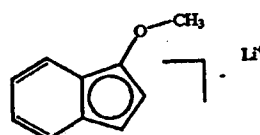


تحضير (N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium, (34). In the drybox 0.70 g of dichloro(N-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium, (34). In the drybox 0.70 g of

indene-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium (١,٥٣ م مول) في ٤٠ مل من Et₂O وإلى هذا المحلول ، أضيف ١,٠٧ مل (٣,٢١ م مول) من Me Mg I (٣م) بالتقسيط مع التقلب لمدة ٥ دقائق . وقد تغير لون المحلول من الأسود إلى الأحمر الداكن . وبعد إتمام إضافة Me Mg I ، قلب المحلول لمدة ساعة . وبعد ذلك أويل Et₂O تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان (٢٠ × ٢ مل) ، ورشح المحلول وبخر الرشيع حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٥٠ جم (إنتاجية ٧٩ في المائة) من مادة صلبة حمراء متبلرة .

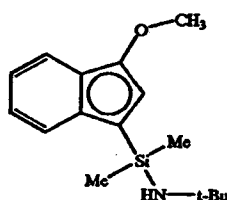


تحضير (٣- ميثوكسي - 1H - اندين) ليثيوم، (٣٥). 3-Methoxy-1H-indene lithium, (35). (٩,٦٥ جم، ١٠ ٦٦,٠٤ م مول) في ١٥٠ مل م هكسان. وإلى هذا المحلول أضيف ٥٠ مل من محلول ١,٦ من n- BuLi (٨٠ م مول) خلال ١٠ دقائق . وبعد ٢٠ ساعة من التقلب تم جمع المادة الصلبة البيضاء الباهتة ، على وسط زجاجي متوسط الحجم و غسل بهكسان (٣٠ × ٣ مل) وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٩,٧٢ جم إلى الناتج . نسبة الانتاجية ٩٧ في المائة. ١٥

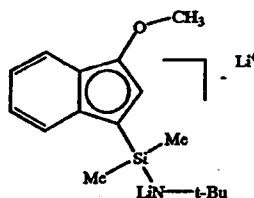


تحضير N-(1,1-dimethylethyl)-1-(3-methoxy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine (٣٦) . وأضيف محلول من (٣- ميثوكسي - 1H - إيندينيل) ليثيوم

(٣,٠ جم ، ١٩,٧٢ م مول) في ٤٠ مل من THF خلال ٣٠ دقيقة إلى ١٠٠ مل من محلول (3-methoxy-1H-indenyl)lithium THF (٣,٢٧ جم، / ١٩,٧٢ م مول). وبعد إتمام الإضافة ، قلب الخليط التفاعل طوال الليل . وأويل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض تاركا ٥,٢٠ ج م من الناتج . نسبة الانتاجية ٩٦ في المائة.

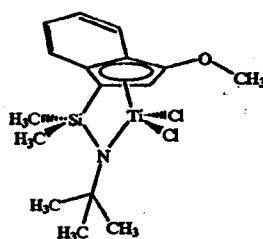


تحضير (1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-3-methoxy-1H-indenyl)lithium, lithium salt (٣٧) . وفي الوعاء الجاف ، تم خلط ٥,٢٠ جم من (١٨,٨٧ م مول) من 1,1-(3-methoxy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylethyl-N,N-dimethylsilanamine مع ٨٠ مل من هكسان . وإلى هذا المحلول، أضيف ٢٣,٦ مل (٣٧,٧٥ م مول) من n-BuLi (١,٦ م) بالتقطيط . وعند اتمام إضافة n-BuLi ، قلب المحلول طوال الليل . وجمع الراسب الناتج بالترشيح وغسل ب ٥٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٥,٠ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٩٢ في المائة.

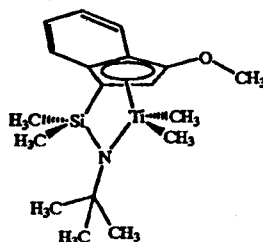


تحضير dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium, (38). (1-(((1,1-Dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-3-methoxy-1H-indenyl)lithium, lithium salt (٥,٠ جم، ١٧,٤٠ م مول) في ٣٠ مل من Thf . وإلى هذا المحلول أضيف ١٣,٤

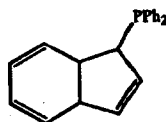
$\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (٦,٤٤ جم / ١٧,٤٠ م مول) كمادة صلبة وبعد ساعة أضيف PbCl_2 (٢,٤٢ جم ، ٨,٧٠ م مول) كمادة صلبة . وقلب خليط التفاعل بعد ساعة أضيف PbCl_2 (٢,٤٢ جم ، ٨,٧٠ م مول) كمادة صلبة . وقلب خليط التفاعل بعد ساعة اضافية وازيل المذيب تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقي ب ٧٠ مل من طولوين ورشح . وازيل الطولوين تحت ضغط منخفض وسحق المتبقي بهكسان . وجمعت المادة الصلبة بالترشيح ، وغسلت بهكسان ثم جففت تحت ضغط منخفض . وتم الحصول على ٣,٩٢ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٥٧ في المائة.



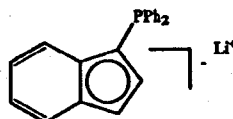
تحضير (N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilylanaminato(2-)-N)dimethyltitanium, (39). 0.60 g dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-methoxy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilylanaminato(2-)-N)titanium (١,٥٢ م مول) في ٤٠ مل من Et_2O . وإلى هذا المعلق أضيف ١,٠٧ مل من Me Mg I (٣م) بالتقطيع مع التقليل لمدة ٢٠ دقيقة . وعند إتمام إضافة Me Mg I ، قلب المحلول لمدة ٤٠ دقيقة . وبعد هذه الفترة أزيل Et_2O تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول وبخر الرشيع حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٤٦ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٨٦ في المائة.



تحضير (1H-inden-1-yl)diphenylphosphine (٤٠) . وفي الوعاء الجاف أضيف
اندينيدي ليثيوم (٨,٠ جم، ٦٥,٥٢ م مول) مذاب في ٥٠ مل من THF خلال ١٥ دقيقة إلى
١٨٠ مل من محلول اثير من ثنائي فنييل كلورو فوسفين (١٤,٤٦ جم، ٦٥,٥٢ م مول)
(تم تقطير فنييل كلورو فوسفين قبل الاستعمال (٩٧ م عند ضغط ٠,٤ تور)). وبعد
النقل طوال الليل ، تم فصل LiCl بالترشيح لكي ينتج محلول أصفر . وأويل
المذيب في فراغ تاركاً مادة صلبة بيضاء باهتة . وتم سحق هذه المادة الصلبة ب
٤٠ هكسان . وأويل الهكسان بالصب البطيء وجففت المادة الصلبة تحت ضغط
منخفض لكي ينتج ١٦,٤٣ جم من مادة صلبة بيضاء باهتة . نسبة الانتاجية ٨٤ في المائة.

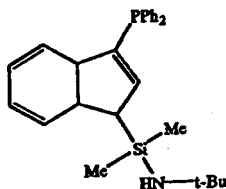


١٠ تحضير (1H-Inden-1-yl)diphenylphosphine (41). (1-(diphenylphosphino)-1H-indenyl)lithium
٥ جم، ١٦,٦٥ م مول) في خليط بمقدار ٦٠ مل من اثير و ٦٠
مل من هكسان . وأضيف n- BuLi (٧,٣٥ مل، ١٨,٣١ م مول) إلى الخليط خلال ١٠
دقائق . وبعد النقل طوال الليل لم يظهر الراسب . وأويل المذيب تحت ضغط منخفض
تاركاً متبقي أصفر شمعي . وتم سحق هذال المتبقي ب ١٢٠ مل من هكسان لمدة ١٥
دقيقة . وتم صفق محلول الهكسان وجفف المتبقي الناتج تحت ضغط منخفض لكي ينتج
١٥ ٤,٤٥ جم من مادة صلبة بيضاء باهتة . نسبة الانتاجية ٨٧ في المائة.



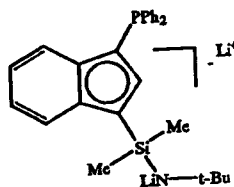
تحضير N-(1,1-dimethylethyl)-1-(3-(diphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilanamine (42). (1-(Diphenylphosphino)-1H-indenyl)lithium
٤,٤٥ جم، /

١٤,٥٣ م (مول) مذاب في ٤٠ مل من THF خلال ١٥ دقيقة إلى ١٠٠ مل من محلول THF من NN-(tert-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimethylsilyl)amine (٣,٣٧ جم ، ٢٠,٣٤ م (مول) . وبعد التقليب طول الليل تكون محلول أحمر اللون . وازيل المذيب فراغ لكي ينتج زيت احمر اللون . واستخلص المتبقي ب ٣٥ مل هكسان ورشح . وازيل الهكسان تاركا ٦,١٢ جم من زيت احمر اللون . نسبة الانتاجية ٩٨ في المائة. ٥



تحضير (1-(((1,1-Dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-3-(diphenylphosphino)-

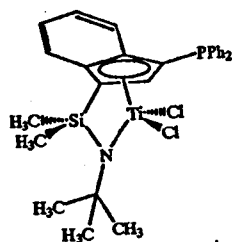
1H-indenyl)lithium, lithium salt, (43). N-(1,1-Dimethylethyl)-1-(3-(diphenylphosphino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethyl silanamine (٦,٣٧ جم ، ١٥,٦٧ م (مول) في هكسان (١٠٠ مل) بينما أضيف n-BuLi بالتقسيط . وسمح لهذا الخليط بالتقليب طوال الليل وأثناء ذلك تكون راسب أبيض باهت. وبعد فترة التفاعل تم ترشيح الخليط . وتم عزل الناتج المرغوب في صورة مادة صلبة بيضاء باهتة والتي غسلت بهكسان وجففت في فراغ واستعملت بدون تنقية أخرى أو تحليل (٦,٠٤ جم ، نسبة إنتاجية ٨٧ في المائة). ١٠



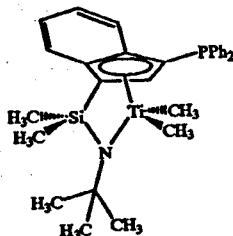
تحضير (N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(diphenylphosphino)-

1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilyl)amino)dimethylsilyl)-3-(diphenylphosphino)-1H-indenyl)lithium (44). (1-(((1,1-Dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-3-(diphenylphosphino)-1H-indenyl)lithium ١٥

ملح ليثيوم (٣,٠ جم، ٦,٨٠ م مول) في THF (٢٥ مل) بالتقطيط إلى ردة من $Ti(Cl_3(THF)_3$ (٢,٢٥ جم، ٦,٨٠ م مول) في THF (٥٠ مل). سمح لهذا الخليط بالتقليب لمدة ساعة. وبعد ذلك أضيف $PbCl_2$ (٠,٩٤ جم، ٤٠.٣ م مول) في صورة مادة صلبة وسمح للخليط بالتقليب لمدة ساعة إضافية. وبعد فترة التفاعل أوليت المواد الطيارة واستخلص المتبقي وتم تنقيته باستعمال طولوين. وقد نتج عن أواله الطولوين عزل متبقي زيتي أحمر داكن. وأذيب هذا المتبقي في خليط هكسان طولوين (١/٣ ح/ح) وتن تنقيته. وتم تكرار هذه الخطوة والتي نتج عنها محلول متجانس الذي تم تبريده (-١٥ م) طوال الليل مما نتج عنه ترسب منقى زيتي الذي تم عزله بتصفيق المحلول و النجفيف في فراغ (٣,١٣ جم، نسبة إنتاجية ٨٤ في المائة).



تحضير -N(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(diphenylphosphino)-N-dimethyltitanium en-1-yl)-1,1-dimethylsilylaminato(2-)-N-ind (٤٥).
 وجرى تقليب N(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(diphenylphosphino)-N-titanium 1H-inden-1-yl)-1,1-dimethylsilylaminato(2-)-N (٠,٣٦ جم، ٠,٦٦ م مول) في ثنائي إيثيل اثير (٥٠ مل) بينما أضيف Me Mg Br (١,٤٦ م مول، ٠,٤٩ مل من محلول ٣ م في ثنائي إيثيل اثير) بالتقطيط. وسمح لهذا الخليط عندئذ بالتقليب لمدة ساعة. وبعد فترة التفاعل أوليت المواد الطيارة واستخلص المتبقي الناتج باستعمال خليط هكسان/طولوين (١/١ ح/ح). وأوليت المواد الطيارة بعد ذلك في فراغ وأعيد إذابة المتبقي ورشح باستعمال هكسان. وقد نتج عن إزالة الهكسان عزل الناتج المتبقي في صورة زيت احمر داكن (٠,١٨ جم، نسبة إنتاجية ٥٣ في المائة).



تحضير ١- (1H - اندين -3- يل) بيروليدين ، (٤٦) . وفقاً لتغيير طريقة

Noland et al (Noland, W. E.; Kaneswaran, V. j.Org. Chem. 1981, 46, 1940-1944)

أضيف ١- اندانون (٢٥ جم، ٠,١٨٩ مول) و ٥٠ مل من بيوليدين الذي كان قد تم تجفيفه

فوق مناخل 3A ، إلى زجاجة ذات ٣ أعناق سعة ٥٠٠ مل ومزودة بـ قلاب علوي

وجهاز دين- ستارك Dean- Stark ومكثف والتي حفظت في جو نيتروجين nitrogen

جاف . وأضيف بنزين (٢٠٠ مل من مجفف فوق مناخل 4a) ورفعت درجة حرارة

المحلول إلى الارتجاع لمدة ٣٠ ساعة. وفي نهاية هذه الفترة أظهر تحليل 1H NMR

لمحلول التفاعل التام وجود نسبة ٩٣ : ٧ مول في المائة من الناتج المرغوب إلى

مادة البداية وأولت كتلة المذيب الإجمالية في فراغ وجرى تقطير الناتج الخام الداكن

(عمود Vigreux 6) لكي يعطي إناميية نقي في صورة زيت أصفر فاتح

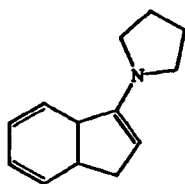
(٢٤,٣ جم، ٠,١٣٢ مول) بإنتاجية ٧٠ في المائة . وكان من المركب حساساً لكي

من الهواء والماء وتم نقله إلى الوعاء الجاف عند التقطير . وقد أظهر تحليل GC

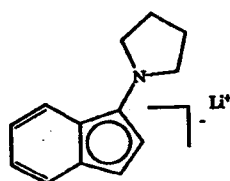
الشعري وجود محلول هكسان من ناتج التقطير بنسبة نقاء سطحي ٩٩ في المائة

١٥ : درجة الغليان = ١٢٥ - ١٢٧ م عند ٢,٠ م، درجة غليان lit = ١١٨ - ١٢٠ م

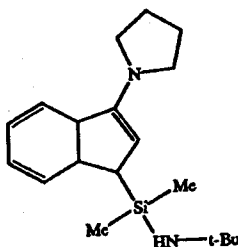
عند ١ مم؛



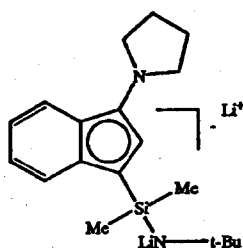
تحضر (1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)lithium (٤٧) . وفي الوعاء الجاف تم خلط ٣,٥ جم (١٨,٩ م مول) من n-BuLi (٢ م) بالتقسيط . وعند اتمام إضافة n-BuLi ، قلب المحلول طول الليل . وجمع الراسب بالترشيح وغسل بهكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٣,٦١ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٩٩ في المائة. ٥



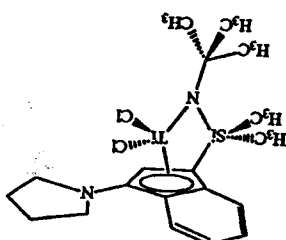
تحضير N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)sil anamine (٤٨) . وأضيف محلول من (1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)lithium (٣,٣٠ جم ، ١٧,٢٥ م مول) في ٤٠ مل من THF خلال ٣٠ دقيقة إلى ١٠٠ مل THF محلول N-(tert-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)sil anamine (٢,٨٦ جم ، ١٧,٢٥ م مول) . وبعد اتمام الإضافة ، قلب خليط التفاعل طوال الليل . وازيل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول . وازيل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض تاركا ٥,١٣ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٩٥ في المائة. ١٥

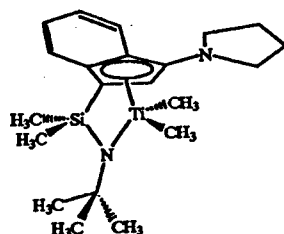


تحضير -3-(1-pyrrolidinyl)-(1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-1H-indenyl)lithium ، ملح ليثيوم (٤٩) . وفي الوعاء الجاف تم خلط ٥,١٣ جم (١٦,٣ ممول) من NN-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl) ، مع ٨٠ مل هكسان وإلى هذا المحلول، أضيف ١٦,٣ مل (٣٢,٦ ممول) من n-BuLi (٢م) بالتقريب . وعند اتمام إضافة n-BuLi . قلب المحلول طوال الليل . وجمع الراسب الناتج بالترشيح وغسل ب ٥٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٥,٣٣ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ١٠٠ في المائة.

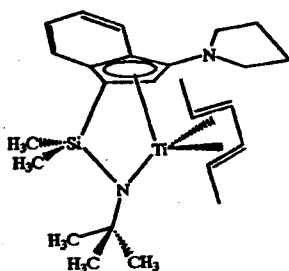


تحضير -dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium (٥٠) . وتم تعليق ١٠ TiCl₃(THF)₃ (٦,٠٥ جم ، ١٦,٣٢ ممول) في ٣٠ مل من THF . وإلى هذا المحلول ، أضيف (1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl) lithium ، ملح ليثيوم (٥,٣٣ جم ، ١٦,٣٢ ممول) في صورة مادة صلبة . وبعد ساعة أضيف PbCl₂ (٢,٢٧ جم ، ٨,١٦ ممول) في صورة مادة صلبة . وقلب خليط التفاعل بعد ذلك لمدة ساعة إضافية . وازيل المذيب تحت ضغط منخفض ١٥ . واستخلص المتبقي ب ٧٠ مل طولوين و رشح. و ازيل الطولوين تحت ضغط منخفض وسحق المتبقي بهكسان . وجمعت المادة الصلبة بالترشيح وغسلت بهكسان ثم جففت تحت ضغط منخفض . وتم الحصول على ٥,٠٨ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٧٢ في المائة.



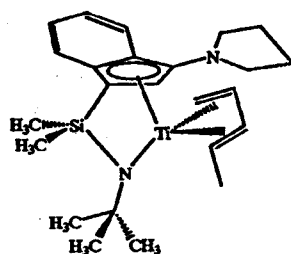


تحضّر ————— ير -3-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-pyrrolidiny 1-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium (٥١) . وتم تعليق ٠,٥٠ جم من dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-pyrrolidiny 1-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium (١,١٥ م مول) في ٤٠ من Et₂O . وإلى هذا المعلق أضيف ٠,٧٧ مل من Me Mg I (٣م) بالتقريب مع التقليب لمدة ٢٠ دقيقة . وعند إتمام إضافة Me Mg I قلب المحلول لمدة ٤٠ دقيقة . وبعد هذه الفترة أوّل Et₂O تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول وبخّر الرشّيح حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٣٩ جم من الناتج . نسبة الإنتاجية ٨٦ في المائة. ١٠

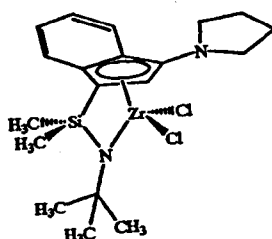


تحضّر ————— ير -3-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-pyrrolidin yl -1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((2,3,4,5-eta.)-2,4-hexadiene)titanium (٥٢) . وفي الوعاء الجاف ، تم خلط ٠,٤٠ جم من ثنائي كلورو -3-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-)-pyrrolidin yl -1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium مع ٠,٧٦ جم من ٢، ٤- ١٥ ١٣٩٠

هكسادين وعلق في ٥٠ هكسان . وإلى هذا المحلول أضيف ١١٥ مل من n-BuLi (١,٦ م) و ارتجع المحلول لمدة ساعتين . وبرد المحلول بعد ذلك إلى درجة حرارة الغرفة ورشح وازيل المذيب تحت ضغط منخفض . واذيب المتبقي في اقل مقدار ممكن من هكسان وبرد إلى -٢٠ م طوال الليل لكي ينتج ٠,١٦ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٣٨ في المائة. ٥

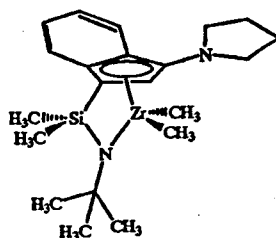


تحتضن ير (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((2,3,4,5-eta.)-2,4-pyrrolidin pentadiene)titanium ، (٥٣) . وفي الوعاء الجاف ، أذيب ٠,٥٠ جم (١,١٦ م مول) من ثنائي كلورو (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-titanium ١٠ في ٣٠ مل هكسان . وإلى هذا المحلول ، أضيف ١,١٤ مل من بييريدين (١,٦ م مول) في الحال ، وتبع ذلك إضافة ١,٢٥ مل بالتقسيط من n-Bu Mg Cl (٢ م في هكسانات ، ٢,٥٥ م مول) وارتجع الخليط لمدة ٣ ساعات ثم أويل المذيب في فراغ وأذيب المتبقي في ١٥ مل بنتان . ورشح المحلول خلال وسط زجاجي مغطى بسيليت وأويل المذيب في فراغ . وتم الحصول على الناتج في صورة مادة صلبة ذات لون بني داكن عكر قليلا ١٥ (٠,٤٧ جم ، نسبة إنتاجية ٩٥ في المائة).



تحضير 3-((1,2,3,3a,7a-eta.)-1,1-dimethyl-1-(1,1-dimethylethyl)-1H-inden-1-yl)silane-2-ylidene-1H-inden-1-yl)zirconium dichloride (٥٤) . وأضيف

NN-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silane-2-ylidene-1H-inden-1-yl)zirconium dichloride ، ملح ثنائي ليثيوم (٢,٤١ جم ، ٧,٧٢ ممول) ببطء في صورة مادة صلبة إلى ردغة من $ZrCl_4$ (١,٨٠ جم ، ٧,٧٢ ممول) في طولوين (١٠٠ مل) . وسمح لهذا الخليط عندئذ بالتقليب طوال الليل وبعد فترة التفاعل رشح الخليط وأزيلت المواد الطيارة ونتج عن ذلك عزل الناتج المرغوب في صورة مادة صلبة دقيقة التبلر ذهبية اللون (١,٧٣٨٩ جم ، نسبة الانتاجية ٤٨,٩ في المائة)

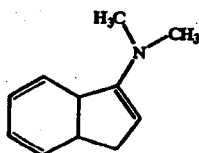


١٠

تحضير 3-((1,2,3,3a,7a-eta.)-1,1-dimethyl-1-(1,1-dimethylethyl)-1H-inden-1-yl)silane-2-ylidene-1H-inden-1-yl)zirconium dichloride (٥٥) . وتم

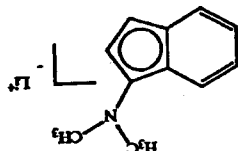
تقليب Dichloro(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silane-2-ylidene-1H-inden-1-yl)zirconium

rolidinyI)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)zirconium (٠,٩٩ جم ، ٢,٠٩ م
مول) في ثنائي ايثيل اثير (٥٠ مل) بينما أضيف Me Mg I (٤,٦٠ م مول ، ١,٥٣ مل
من محلول ٣ م في ثنائي ايثيل اثير) ببطء . وسمح لهذا الخليط عندئذ بالتقليب طوال
الليل . وبعد فترة التفاعل ، ازيلت المواد الطيارة واستخلص المتبقي ورشح
باستعمال هكسان . وقد نتج عن إزالة الهكسان عزل الناتج المرغوب في صورة
متبقي احمر اللون (٠,٧٢ جم ، نسبة إنتاجية ٧٩ في المائة).

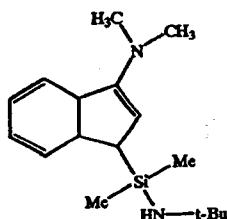


تحضير N ، N -ميثيل - 1H - اندين -٣- أمين ، (٥٦) . وتم صنع هذا المركب
بتغيير الطريقة العامة لـ Carlson and Nilsson (Carlson, R., Nilsson, A. Acta Chemica
Scand B, 1984, 38, 49-53) . وإلى زجاجة ذات ٣ أعناق سعتها ٥٠٠ مل ومزودة بقلاب
علوي وحاجز فاصل ومحفوظة في جو نيتروجين ، أضيف ١٥٠ مل من هكسان
جاف . وبرد المذيب إلى -٢٠ إلى -٣٠ م ، بينما جرى غمر ثنائي ميثيل
أمين لا مائي (١٢,٦ جم ، و ٢٨٠ م مول) في مذيب بحيث لم يحدث تسرب للغاز خلال
وسيلة دفع الفقاعات . وإلى المحلول المبرد المقلب جيداً . أضيف $TiCl_4$ (٦,٦٣ جم ،
٣٥ م مول) بالتقريب حيث أن درجة حرارة الوعاء بين -٣٠ و -١٥ م (تحذير قلاب
Hershberg نظراً لتكوين أميد تيتانيوم) وقلبت الردغة البنية الداكنة الناتجة لمدة
١٥ دقيقة سومح لها بأن تصل إلى درجة حرارة صفر م قبل إضافة I - اندانون (٤,٣٢
جم ، ٣٢,٧ م مول) جمعية على الفور في صورة مادة صلبة . وسمح للمحلول بأن
يصل إلى درجة حرارة الغرفة ثم سخن إلى ٦٠ م لمدة ٥ دقائق وعندئذ ترسب مزيد
من TiO_2 من الردغة وأصبح المحلول رائقاً . ورشحت الردغة خلال طبقة سمكها ٤ مم
من سيليت مجفف في فرن تحت تيار نيتروجين وازيل المذيب في فراغ لكي ينتج انامين
العنوان (٣,٨ جم ، ٢٣,٨ م مول) بنسبة إنتاجية ٧٣ في المائة في صورة زيت داكن
١٣٩٠

والذي لك يكن يحتوي على كيتون كما تبين من التحليل بواسطة NMR . وقد تم اختيار الناتج عند نسبة نقاء سطحية ٩٨ في المائة بواسطة تحليل GC.

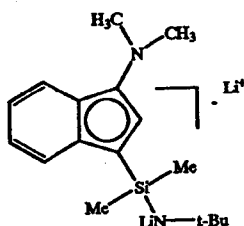


٥ تحضير 1-(dimethylamino)-1H-indenyl lithium (٥٧). وفي الوعاء الجاف تم خلط ٣,٨ جم (٢٣,٩ م مول) من N, N - ثنائي ميثيل - 1H - اندين -٣- أمين مع ١٠٠ مل هكسان . وإلى هذا المحلول أضيف ١٥ مل (٢٣,٩ م مول) من n-BuLi (١,٦ م) بالتتبط وعند إتمام إضافة n-BuLi ، قلب المحلول طوال الليل . وجمع الراسب الناتج بالترشيح وغسل بهكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٣,٥٨ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٩١ في المائة.

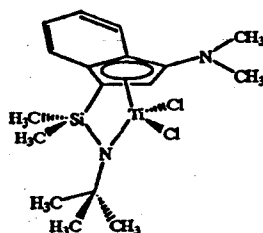


١٠ تحضير 1-(1,1-dimethylethyl)-N-(1,3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl) dimethylsilanamine (٨٥) . وأضيف محلول من (١- (ثنائي ميثيل امينو) - 1H - اندينيل) ليثيوم 1-(dimethylamino)-1H-indenyl lithium (٣٠,٥٨ جم ، ٢١,٦٧ م مول) في ٤٠ مل من THF خلال دقيقة إلى ٨٠ مل من محلول THF من N-(tert-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimethylsilyl)amine (٣,٥٩ جم ، ٢١,٦٧ م مول) . وبعد اتمام الإضافة ، قلب خليط التفاعل طوال الليل . وازيل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض . واستخلص ١٣٩٠

المتبقي بهكسان ورشح المحلول وازيل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض تاركاً ٥,٩٢ من الناتج . نسبة ائلانتاجية ٩٥ في المائة.

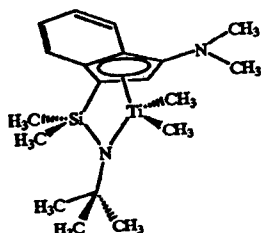


تحضير 3-(dimethylamino)-1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-1H-indenyl lithium
 ٥ ملح ليثيوم ، indenyl lithium ، وفي الوعاء الجاف تم خلط ٥,٩٢ جم من
 1-(3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-amine (٢٠,٥١ م مول)
 1,1-dimethylsila namine مع ٨٠ مل هكسان . وإلى هذا المحلول . أضيف ٢٥,٦ مل
 (٤١,٠٤ م مول) من n-BuLi ، قلب المحلول طوال الليل . وجمع الراسب الناتج بالترشيح
 وغسل ب ٥٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٥,٤٥ جم من المادة . نسبة
 ١٠ الانتاجية ٨٨ في المائة.

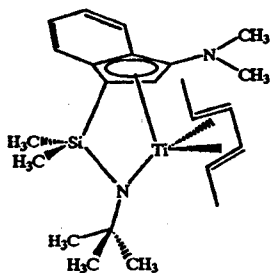


تحضير ثنائي كلورو 3-(dimethylamino)-1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-1H-indenyl lithium
 . (٦٠) inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilylanaminato(2-)-N)titanium
 وأذيب 3-(Dimethylamino)-1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-1H-indenyl lithium
 ١٥ indenyl lithium ، ملح ليثيوم (٥,٤٥ جم ، ١٨,١٤ م مول) في ٣٠ مل من THF . وإلى
 هذا المحلول ، أضيف $TiCl_3(THF)_3$ (٦,٢٧ جم ، ١٨,١٤ م مول) في صورة مادة صلبة .

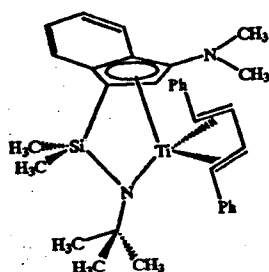
وبعد ساعة أضيف $PbCl_2$ (٢,٥٢ جم ، ٩,٠٧ م مول) في صورة مادة صلبة . وقلب خليط التفاعل بعد ذلك لمدة ساعة إضافية . وأوّل المذيب تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقي ب ٧٠ مل من طولوين ورشح . وأوّل الطولوين تحت ضغط منخفض وسحق المتبقي بهكسان . وجمعت المادة الصلبة بالترشيح وغسلت بهكسان ثم جففت تحت ضغط منخفض . وتم الحصول على ٤,٠٠ جم من الناتج ونسبة الإنتاجية ٥٦ في المائة . ٥



تحضير 1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylet ١٠
 hyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium
 ثنائي كلورو 1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-
 (1,1-di methylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium (١,٥٣ م —مول)
 في ٤٠ من Et_2O . وإلى هذا المعلق ، أضيف ١,٠٧ مل من $Mr\ Mg\ I$ (٣,٠) $Mr\ Mg\ I$
 بالتقسيط مع التقليب لمدة ٢٠ دقيقة . وعند إتمام إضافة $Me\ Mg\ I$ ، قلب المحلول لمدة
 ٤٠ دقيقة . وبعد هذه الفترة ، أوّل Et_2O تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان .
 وبخر الرشيع حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٤٣ جم من الناتج . نسبة
 الإنتاجية ٨٠ في المائة. ١٥

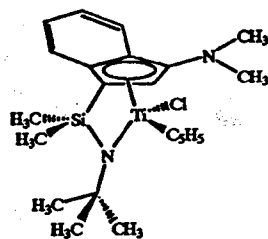


تحضير (1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilyl-1,1-dimethylsilylaminato(2-)-N)((2,3,4,5-eta.)-2,4-hexadiene)titanium (٦٢) . وإلى ٥٤٩٠ جم من ثنائي كلورو (1-dichloro(1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilyl-1,1-dimethylsilylaminato(2-)-N)titanium (١,٣٥ م مول) مخلوط/ مذاب في ٥٠ مل هكسان، أضيف ١,٤ مل من -٢، -٤ هكسادين (١٢,٣ م مول) متبوعاً ب ١,٦٣ مل من Bu Mg Cl (٢,٠ م في Et 2O) (٣,٢٦ م مول) مع ٢ مل إضافية من Et₂O . وارتجع خليط التفاعل لمدة ١,٥ ساعة ثم سمح لخليط التفاعل بالتقليب طوال الليل . وأولت المذيبات تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول وبخر الترشيح حتى الجفاف تحت ضغط منخفض . وبعد إضافة هكسان لإذابة الناتج الداكن جداً ، وتم تخزين المحلول في وسيلة تجميد . وأولت الأجزاء الطافية لكي ينتج ٠,٠٧٣٥ جم من مادة متبلرة . وركزت المواد الطافية ثم بردت في وسيلة التجميد لكي تعطي ناتجاً إضافياً .

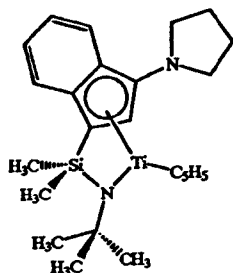


تحضير (1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilyl-1,1-dimethylsilylaminato(2-)-N)((2,3,4,5-eta.)-2,4-hexadiene)titanium (٦٣) . وفي الوعاء الجاف ، تم خلط ٠,٤٠ جم من ثنائي كلورو (1-dichloro(1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilyl-1,1-dimethylsilylaminato(2-)-N)titanium (٠,٢١ جم من trans -١، -٤ ثنائي فنيـل بيوتادين وتم تعليقه في ٣٠ مل من هكسان . وإلى هذا المحلول ، أضيف ١,٢٧ مل من n-BuLi (١,٦ م) وارتجع المحلول لمدة ٢٠

ساعتين . برد المحلول بعد ذلك إلى درجة حرارة الغرفة ورشح وازيل المذيب تحا ضغط منخفض لكي يعطي ٠,٢٣ جم من الناتج. نسبة الانتاجية ٤٣ في المائة.



تحضير كلورو -chloro(cyclopentadienyl)(1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(dimethylamino)-
 ، 1H-inden -1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilylanaminato(2-)-N)titanium
 (٦٤) . وإلى ٠,٣١٢ جم من ثنائي كلورو -dichloro(1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-
 methylethyl)-1,1-
 (dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-di
 dimethylsilylanaminato(2-)-N)titanium (٠,٧٧ م مول) مذاب في حوالي ٤٠-٣٥ مل
 من Et₂O أضيف ببطء ٠,٧٦٩ من NaC₅H₅ (١,٠ م في Et₂O) (١,٠ م مول) . وسمح
 لخليط التفاعل الارجواني بالتقليب لمدة يوم وازيلت المذيبات تحت ضغط
 منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول وبخر الرشيق حتى الجفاف تحت
 ضغط منخفض . وبعد إضافة هكسان لاذابة الناتج الداكن جيداً ، تم تخزين المحلول الملون
 بشدة بلون احمر ضارب للارجواني طوال الليالي وسيلة تجميد . وبعد إزالة المواد الطافية
 والتجفيف تحت ضغط منخفض ، تم الحصول على الناتج في صورة بللوات بمقدار
 ٠,١١١٩ جم . وركزت المادة الطافية ، ثم بردت في وسيلة التجميد لكي تعطي ناتجاً اضافياً
 في صورة بللورات دقيقة جداً.



تحضير كلورو cyclopentadienyl(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-

3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl silanaminato(2-)-N)titanium (٦٤) . وإلى

٠,٣١٢ جم من ثنائي كلورو (١- (٣, ٢, ١) a7 -η) -٣- (ثنائي ميثيل امينو) -

1H-اندين (-1-يل) -N-(1، -1 ثانی میٹیل ایٹیل) -1، -1 ثانی میٹیل سیلان

٥. أميناتو (N-(٢-)) تيتانيوم (٠,٧٧ م مول) مذاب في حوالي ٣٥ - ٤٠ مل من

Et₂O أضيف ببطء ٠,٧٦٩ من NaC₅H₅ (١,٠م في Et₂O) (١,٠ م مول) . وسمح

لخايط التفاعـل الأـرجواني بالتـقلب لمدـة يوم وأويـلت المـذيبات تحت ضـغط

منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول وبخّر الرشيع حتى

الجفاف تحت ضغط منخفض . وبعد إضافة هكسان لإذابة الناتج الداكن جيداً ،

١٠ تم تخزين المحلول الملون بشدة بلون أحمر ضارب للأرجواني طوال الليل في

وسيلة تجميد . وبعد أولة المواد الطافية والتجفيف تحت ضغط منخفض ، تم

تَحْضِير سِيكْلُو بِنْتَاداينِيل (N- (۱، ۱- ثَانِي مِيثِيل اِيثِيل) -۱، ۱- ثَانِي مِيثِيل -۱-

1H - (1-بيروليدينيل) - 3- (1-ايندين - 1-يل) سيلان أميناتو (1، 2، 3، 7a-η) - 1H - (1-بيروليدينيل) - 3- (1-ايندين - 1-يل) سيلان أميناتو

(-2) (N-) نیتائیوم ، (65) . وإلى محلول مقلب جيداً بمقدار ٠,٥٦ جم من ثلاثي

١٥ يكلوبنتادينيل) تيتانيوم (٢,٣١ م مول) في حوالي ٥٠ مل من Thf أضيف ببطء ٠,٧٥ جم

من ثنائي ليثيوم من (N- (1، 1- ثاني ميثيل ايثيل) -1، 1- ثنائي ميثيل -1- (-3-

بيرويلدينو - 1H - اندين - 1- يل) سيلان أمين (٢,٣١ م مول) في صورة مسحوق

. وسمح لخلايط التفاعل الأخضر الضارب إلى الإصفرار (ضارب إلى الحمرة تحت

الضوء الساقط) بالتقلاب طوال الليل . وأويات المذنبات تحت ضغط منخفض

٢٠ واستخلص المتبقي بحوالي ٨٠ مل طولوين ، ورشح المحلول لأواله مادة صلبة ذات

نون أصفر أرجواني باهت جداً من الرشيق ذي اللون الزيتوني - الأخضر - البني الداكن

. وجفف كل من أجزاء الناتج تحت ضغط منخفض . واستخلص الناتج الداكن القابل

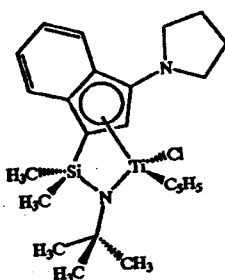
الذوبان في الطولين بهكسان ورشح وأويل المذيب من المحلول البني الغامق لكي يعطي

٠,٩١١٣ جم من الناتج في صورة مسحوق أسود المظهر (٩٣ في المائة) . وقد

٢٥ أظهر تحليل بروتون NMR proton وجود فقط قمم عريضة في منطقة الـ ٠,٨-

٢,٤ جزء في المليون . وقد أظهر EDR وجود إشارة عند $g = 1,98$ بالتوافق مع 1390 .

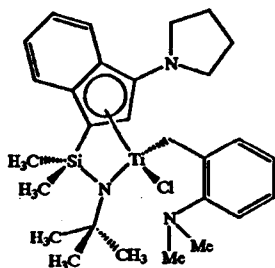
متراكب (III) Ti . واستخلصت المادة الصلبة الباهتة المجموعة على المرشح بـ THF ورشحت وأويل المذيب تحت ضغط منخفض لكي يعطي ٠,٢٩ جم من مادة صلبة ذات لون وردي- أرجواني باهت (٨٧ في المائة ، على أساس LiC_5H_5). وإلى محلول من ٠,٢٠ جم من " LiC_5H_5 " (٢,٧٨ م مول) في حوالي ٢٠ مل من THF ، أضيف أضيف ٠,١٧٩ جم من fEcI_2 (١,٤٠ م مول). وقلب المحلول لمدة حوالي ٤ - ٥ ساعات . وأويل المذيب تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بطولوين ، ورشح و ازيل المذيب تحت ضغط منخفض لكي يعطي ٠,٢٢ جم من مسحوق برتقالي و الذي تبين انه فيروسين. نسبته الانتاجية ٨٥ في المائة



١٠ تحضير كلورو (N- (١، ١- ثاني ميثيل ايثيل) -١، ١- ثاني ميثيل -١- (١، ٢)،
٣، ٣، a٣ . a7-η) -٣- (١- بيروليدينيل) -1H- اندين -١- يل) سيلان أميناتو (N- (٢-)
تيتانيوم، (٦٦). إلى محلول بمقدار ٠,٢٤٠ جم من سيكلوبنتاديينيل (N- (١، ١- ثاني ميثيل
اينيل) -١، ١- ثاني ميثيل -١- (١، ٢، ٣، ٣، a٣ . a7-η) -٣- (١- بيروليدينيل) -1H-
- اندين -١- يل) سيلان أميناتو (N- (٢-)
تيتانيوم (٠,٠٥٦ ممول) في حوالي ٠,٥ - ١
مل من C₆D₆ في انبوب NMR ، أضيف ٠,٠٤٨ من PbCl₂ (٠,١٧ م مول) . وقد تحول
لون المحلول في الحال إلى اللون الأحمر الضارب إلى الزرقة . وبعد حوالي ٢٠-٣٠
دقيقة ، اخذت قياسات اطياف NMR على خليط التفاعل الخام.

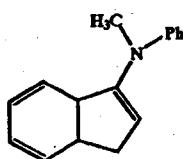
139.

بهبهكسان ورشح من بعض المادة الصلبة وركز الرشيع الداكن جداً . وتم وضع المادة الصلبة المجمعة على الوسط الزجاجي في قارورة مع حوالي ٠,٠٧٥ جم من FeCl_2 وحوالي ٣ مل من THF وتركت طوال الليل . وأويل المذيب تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي ب C_6D_6 ورشح في أنبوب NMR. وقد أظهرت NMR وجود Cp_2Fe ومادة تبدو أنها مترابك THF من مادة غير عضوية C_6D_6 1H 72.0, 68.2, 35.1 2.00 (br) 13C (C₆D₆)? 4.01 (s), 5.06 (br s). S) ونظراً لأنه قد تم تركيز الرشيع ، فقد بدأت مناداة صلبة داكنة جداً في الانفصال على شكل بلورات، تاركة محلولاً بلون أحمر دموي وريدي قاني وفصلت المادة الصلبة بالترشيح وغسلت بهكسان وجففت تحت ضغط منخفض . وكانت الإنتاجية في صورة ناتج بني داكن مائل للإحمرار : ١٧١٨ جم . وقد أظهر تحليل بروتون NMR proton لمقدار ٠,٠٣٩٩ جم من المادة في C_6D_6 وجود قمم عريضة ذات تركيب غير مميز . وقد أظهر ESR وجود إشارة عند $g = 1,98$ متفقة مع مترابك Ti(III) الحساسية أو التأثير المغناطيسي (طريقة إيفانز (Evan's) : ١,٥٧ mg



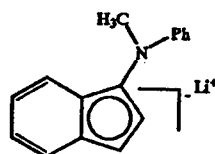
١٥ تحضير كلورو (١-) (η -a7 . a3 , 3 , 2 , 1) -3- (ثنائي ميثيل امينو) -1H - اندين (١- يل) -N- (١ , ١- ثاني ميثيل ايثيل) -١ , ١- ثنائي ميثيل سيلان أميناتو (٢-) (٢) (ثنائي ميثيل امينو) فنيل (ميثيل) تيتانيوم، (٦٨). وأضيف حوالي ٠,٠٧٠ جم من Pb Cl2 إلى محلول بمقدار ٠,٠٢٢٤ جم من (١-) (η -a7 . a3 , 3 , 2 , 1) -3- (ثنائي ميثيل امينو) -1H - اندين (١- يل) -N- (١ , ١- ثاني ميثيل ايثيل) -١ , ١- ثنائي ميثيل سيلان أميناتو (٢-) (N- (٢-) (ثنائي ميثيل امينو- N) فنيل (ميثيل) (C- تيتانيوم في حوالي ٢/١ إلى ١ مل من C6D6 في انبوب NMR . وتم رج خليط التفاعل ثم ترك ساكنا طوال الليل . وقد اظهرت اطياف NMR وجود ايزومرين (بنسبة ١ : ٢ تقريباً) مع

مقدار صغير جدا من مرتاكب ال (كلورو) (يكلوبنتاينيل) . $^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ قمم فريدة ذات ايزومر واحد

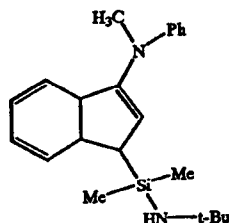


تحضير N-ميثيل -N-فنييل - 1H-اندين-3-أمين ، (٦٩) . في قارورة جافة
 ٥ مزودة مزودة بحاجز دين- ستارك وكثف ارتجاع ، تم وضع ١- اندانون (١٠ جم) ،
 ٧٥,٧ م (مول) وN-ميثيل انيلين (١٥,١ جم ، ١٤١ م مول) وطولوين (٢٠٠ مل) .
 وأضيف مقدار حفاز من حمض بارا- طولوين سلفونيك (٠,١ جم) وارتجع الخليط
 في جو نتروجين لمدة ٩٦ ساعة . وبرد التفاعل وأويل الطولوين تحت ضغط منخفض
 قبل تقطير المادة المتبقية في الفراغ . وتم جمع الجزء الأعلى غليان (٦,٨ جم ، درجة
 ١٠ الغليان ١٥٠-٢ م / ٠,٧ مم زئبق) في صورة زيت أصفر والذي تصلب إلى مادة
 صلبة صفراء - برتقالية اللون عند تركه ساكناً . وتم تخزين هذه المادة في صندوق .
 وقد اظهر التحليل بواسطة NMR وجود ١٠ في المائة من N-ميثيل انيلين في الناتج .
 ومع ذلك ، فان التقطير الاضافي على عينة أخرى من انامين مقطر لم ينتج في تقليل مقدار
 الامين الغير مرغوب في الناتج.

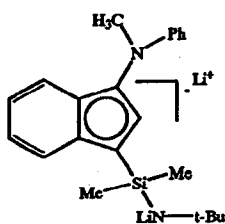
تحضير (٣-ميثيل فنييل امينو) -1H- اندينيل) ليثيوم (٧٠) وأذيب -N-ميثيل -N-فنييل -1H- اندين -٣- أمين (٦,٨ جم، ٣٠,٧ م مول) في ١٠٠ مل من هكسان وأضيف ١٠,١٢,٣ مل من n-BuLi ٢,٥ م (مكافئ ٠,٩٣٦) بالتتقيط عن طريق محقن لمدة ١٥ دقيقة وقد كون المحلول راسباً أصفر اللون عند إضافة n-BuLi وسمح للردغة بالتقليب طوال الليل . وبعد هذه الفترة جرى ترشيح المادة الصلبة وغسلت ب ٥٠ مل هكسان وتركت لتجف في فراغ طوال الليل لكي تعطي الأنبيون المرغوب في صورة مادة صلبة صفراء- برتقالية اللون (٥,٨٣ جم، ٢٥,٦ م مول) بنسبة إنتاجية ٨٩ في المائة على أساس كاشف الليثيو.



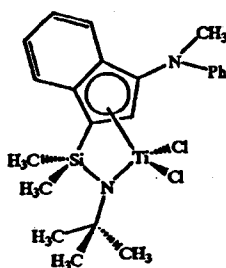
١٠ تحضير -N- (١، ١-ثنائي ميثيل إيثيل) -١، ١-ثنائي ميثيل -١- (٣-ميثيل فنييل امينو) -1H- اندين -١- يل) سلاتن أمين ، (٧١). وأذيب (٣-ميثيل فنييل امينو) -1H- اندينيل) ليثيوم (٣,١٠ جم ، ١٣,٦٤ م مول) في ٥٠ مل من THF وأضيف بالتتقيط إلى محلول من كلوريد ثلاثي - بيوتيل امينو ثنائي ميثيل سيليل (٢,١٧ جم ، ١٦,٣٥ م مول) في ٣٥ مل من THF لمدة ٣٠ دقيقة مع استمرار التقليب لمدة ٢٥ ساعة وبخر المذيب ١٥ وتم تعريض الزيت الناتج للضغط لمدة ٤ ساعات وأذيب هذا الزيت في ١٠٠ مل هكسان ورشح LiCl . وقد نتج عن إزالة المذيب في فراغ والتطاير الفراغي طوال الليل تكون الناتج (٤,٦٦ جم ، ١٣,٣ م مول) في صورة زيت احمر داكن بنسبة إنتاجية ٩٨ في المائة.



تحضير (١) - (١، ١- ثنائي ميثيل إيثيل) أمينو) ثنائي ميثيل سيليل) -٣-
 (ميثيل فنيل أمينو) -1H- اندنيل) ليثيوم ، ملح ليثيوم ، (٧٢) . وفي الوعاء الجاف ، تم
 خلط ٤,٤٧ جم (٢١,٣ م مول) من N- (١، ١- ثنائي ميثيل إيثيل) -١، ١- ثنائي ميثيل
 ٥ -١- (٣- (ميثيل فنيل أمينو) -1H- اندنيل -١- يل) سيلان أمين مع ٨٠ مل هكسان .
 وإلى هذا المحلول أضيف ١٥,٩ (٢٥,٥ م مول) من n-BuLi (١,٦ م) بالتقسيط . وعند
 اتمام إضافة n-BuLi قلب المحلول طوال الليل . وجمع الراسب الناتج بالترشيح وغسل ب
 ٥٠ مل هكسان و جفف تحت ضغط منخفض لكي يعطي ٤,٢٥ جم من الناتج . نسبة إنتاجية
 ٩٢ في المائة.

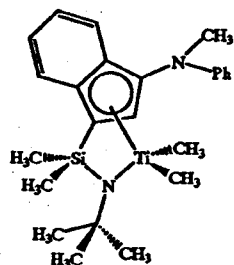


تحضير ثنائي كلورو (N- (١، ١- ثنائي ميثيل إيثيل) -١، ١- ثنائي ميثيل
 ((١، ٢، ٣، ٣، ٣، ٣- (ثنائي ميثيل أمينو) -1H- اندنيل -١- يل) سيلان أمينو
 (٢- (N- تيتانيوم (٧٣). وأذيب (١) - (١، ١- ثنائي ميثيل إيثيل) أمينو) ثنائي ميثيل
 سيليل) -٣- (ميثيل فنيل أمينو) -1H- اندنيل) ليثيوم ، ملح ليثيوم (٤,٢٥ جم ، ١١,٧٢ م
 ١٥ (مول) في ٣٠ مل من THF. وإلى هذا المحلول ، أضيف $TiCl_3(THF)_3$ (٤,٣٤ جم ، ١١,٧٢
 م مول) في صورة مادة صلبة. وبعد ساعة ، أضيف $PbCl_2$ (١,٦٣ جم ، ٥,٨٦ م مول) في



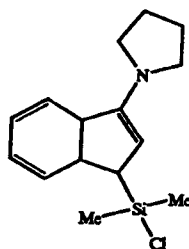
تحضير N-(١، ١- ثنائي ميثيل ايثيل) -١، ١- ثنائي ميثيل -١-١)) (٣، ٢، ١)
 $a^3 \cdot a^7 - \eta$) -٣- (ميثيل فنيـل امينو) -1H- اندين -١- يل) سيلان أميناتو (-٢-) (N-
 ثنائي ميثيل امينو نيتانيوم ، (٧٤) . وتم تعليق ٠,٤٠ جم من ثنائي كلورو N-(١، ١)-
 ثنائي ميثيل ايثيل) -١، ١- ثنائي ميثيل -١-١)) (٣، ٢، ١) -٣- ($a^3 \cdot a^7 - \eta$)
 (ميثيل فنيـل امينو) -1H- اندين -١- يل) سيلان أميناتو (-٢-) (N- نيتانيوم (٠,٨٠ م
 مول) في ٤٠ مل من Et₂O . وإلى هذا المعلق أضيف ٠,٥٧ مل من Me Mg I (٣ م)
 بالتقطيع مع التقليب لمدة ٢٠ دقيقة . وعند اتمام إضافة Me Mg I قلب المحلول لمدة ٤٠
 دقيقة . وبعد هذه الفترة ازيل Et₂O تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ،
 ورشح المحلول وبخر الرشيع حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٣٥ جم من
 الناتج . نسبة الانتاج ٩٦ في المائة.

تحضير ١- (١- كلورو ثنائي ميثيل سيليل) -1H- اندين -٣- يل) بيروليدينيل ،
(٧٥) . وأضيف محلول من (١- بيروليدينيل) -1H- اندينيل) ليثيوم (٢,٠ جم ، ١٠,٤٦ م
مول) في ٢٥ مل من THF خلال ٣٠ دقيقة إلى ٥٠ مل من محلول THF يحتوي على
Si Me₂ Cl₂ (٨,١ جم ، ٦٢,٧٦ م مول) . وبعد إتمام الإضافة ، قلب خليط التفاعل طول
الليلز وأزيل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض . واستخلص المتبقي بهكسان ورشح
المحلول وأزيل المذيب بعد ذلك تحت ضغط منخفض تاركاً ٢,٤٠ جم من الناتج . نسبة
الانتاجية ٨٢ في المائة.

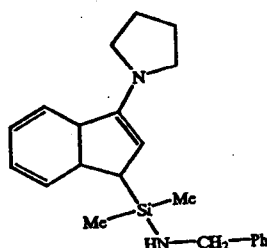


تحضير ١، ١- ثنائي ميثيل -N- فنيل ميثيل) -١- (٣- ميثيل فنيل امينو) -1H-
اندين -١- يل) سلائ أمين ، (٧٦) . وأضيف محلول من بنزين أميد ليثيوم (٠,٩٧ جم ،
٨,٦٤ م مول) في ٧٥ مل من THF خلال ٣٠ دقيقة إلى ١٥٠ مل محلول Thf من ١-
(١- كلورو ثنائي ميثيل سيليل) -1H- اندين -٣- يل) بيروليدينيل ، (٢,٤٠ جم ، ٨,٦٤ م
مول) . وبعد إتمام الإضافة ، قلب خليط التفاعل طوال الليل وأزيل المذيب بعد ذلك تحت
ضغط منخفض . واستخلص المتبقي بهكسان ورشح المحلول . وأزيل المذيب بعد ذلك تحت
ضغط منخفض تاركاً ٢,٩٩ جم من الناتج . نسبة الانتاجية ٩٩ في المائة.

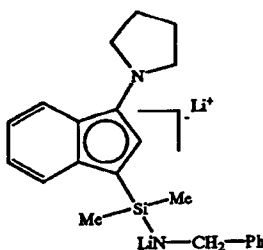
تحضير (١-(((فنيل ميثيل) امينو) ثنائي ميثيل سيليل) -٣- (١-بيروليدينيل) -1H-
 اندينيل) ليثيوم ، ملح ليثيوم ، (٧٧). وفي الوعاء الجاف ، تم خلط ٢,٩٩ جم (٨,٥٠ م
 مول) من (١- ثنائي ميثيل -N- فنيل ميثيل) -١- (٣- (١-بيروليدينيل) -1H-
 اندين -١- يل) سيلان أمين مع ٨٠ مل هكسان وإلى هذا المحلول، أضيف ١١,٢٥ مل
 (١٨ م مول) من n-BuLi (١,٦م) بالتقريب وعند إتمام إضافة n-BuLi ، قلب المحلول طوال
 الليل . وجمع الراسب الناتج بترشيح وغسل ب ٥٠ مل هكسان وجفف تحت ضغط
 منخفض ، لكي ينتج ٢,٨٧ جم من الناتج ، نسبة الإنتاجية ٩٣ في المائة.



تحضير ثنائي كلورو (١، ١- ثنائي ميثيل -N- (فنيل ميثيل) -١- ((١، ٢، ٣، ٣ a^٣
 ١٠ . a7-η) -٣- (بيروليدينيل) -1H- اندين -١- يل) سيلان أميناتو (٢-) -N- ثنائيوم،
 (٧٨). أذيب (١-(((فنيل ميثيل) امينو) ثنائي ميثيل سيليل) -٣- (١-بيروليدينيل) -1H-
 اندينيل) ليثيوم ، ملح ليثيوم (٢,٧٨ جم ، ٧,٩٦ م مول) في ٣٠ مل من Thf . وإلى هذا
 المحلول ، أضيف $TiCl_3(THF)_3$ (٢,٩٥ جم ، ٧,٩٦ م مول) في صورة مادة صلبة
 . وبعد ساعة ، أضيف $pB \text{ c}L_2$ (١,١٠ جم ، ٣,٩٨ م مول) في صورة مادة صلبة .
 ١٥ وقلب خليط التفاعل بعد ذلك لمدة ساعة إضافية . وأول المذيب تحت ضغط منخفض
 . واستخلص المتبقي ب ٧٠ مل طولوين تحت ضغط منخفض وسحق المتبقي بهكسان .
 وجمعت المادة الصلبة بالترشيح وغسلت بهكسان ثم جففت تحت ضغط منخفض . وتم
 الحصول على ٢,٣٠ جم من الناتج. النسبة الإنتاجية ٦٢ في المائة.



تحضير (١، ١) - ثنائي ميثيل -N- (فيل ميثيل) - ١ - ١ - ((١، ٢، ٣، ٣، ٣ -a7 -η) - ٣ - (بيروليدينيل) - 1H - اندين - ١ - يل) سيلان أميناتو (٢ - N) - ثنائيوم ، (٧٩) .
وتم تعليق ٠,٣٠ جم من ثنائي كلورو (١، ١) - ثنائي ميثيل - N- (فيل ميثيل) - ١ - ١ - ((١، ٢، ٣، ٣، ٣ -a7 -η) - ٣ - (بيروليدينيل) - 1H - اندين - ١ - يل) سيلان
أميناتو (٢ - N) - ثنائيوم (٠,٦٤ م مول) في ٤٠ مل من Et₂O . وإلى هذا المعلق
أضيف ٠,٤٥ مل من Me Mg I (٣,٠م) بالتقطيع مع النقايب لمدة ٢٠ دقيقة . وعند
اتمان إضافة Me Mg I ، قلب المحلول لمدة ٤٠ دقيقة . وبعد هذه الفترة ، ازيل Et₂O
تحت ضغط منخفض واستخلص المتبقي بهكسان ، و رشح المحلول وبخر الرشيع
حتى الجفاف تحت ضغط منخفض لكي ينتج ٠,٢٣ جم من الناتج . النسبة الانتاجية ٨٤
في المائة.



ويوضح جدول ٢ فيما يلي بيانات البلورة لأنظمة الحفاو التي تتضمن متراكبات معدنية metal لهذا الاختراع.

جدول ٢

الكفاءة ^د	ϵ_{MI}	الكثافة ^ح	بيانات البلورة أسم المركب
٩٤٦,٠٠٠	٥	٠,٨٩٥	[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,4,5- .gamma.)-2,3,4,5- 0.895 5 946,000 tetramethyl-2-4- cyclopentadien-1-yl]silanaminato(2-)-N]dimethyl- titanium
٢,٢٢٨,٠٠٠	٠,٠٤ >	٠,٩٠٧	(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1- ((1,2,3,3a,7a-.gamma.)-3-(1-pyrrolidi nyl)- 0.907 <0.04 e 2,228,000 1H-inden-t-yl)silanaminato(2-)- N-)dimethyltitanium
٢,٩٦٠,٠٠٠	٠,٢٢	٠,٩١٠	(1-((1,2,3,3a,7a-.gamma.)-3-(dimethylamino)-1H- inden-1-yl)-N-(1,1-dimethyle thyl)-1,1- 0.910 0.22 2,960,000 dimethylsilanaminato(2-)-N) ((2- (dimethylamino-N)phenyl)methyl-C)titanium
٨٨٥,٠٠٠	٠,٣٨	٠,٨٨٦	(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1- ((1,2,3,3a,7a-.gamma.)-3-methoxy- 0.886 0.38 885,000 1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N-)dimethyltitanium
١٨٠,٨٠٠	٠,٠٤ >	٠,٩٠٥	(1-((1,2,3,3a,7a-.gamma.)-3-(dimethylamino)-1H- inden-1-yl)-N-(1,1-dimethyle thyl)-1,1- 0.905 <0.04 1,808,000 dimethylsilanaminato(2-)- N)dimethyltitanium
١٣٤٩,٠٠٠	٠,٠٧	٠,٩٠٩	(1,1'-(.gamma..sup.4 -1,3-hutadiene-1,4- diyl)bis(benzene))(1-((1,2,3,3d,7a-.gamma.)-3- (dimethyl amino)- 0.909 0.07 1,349,000 1H-inden- 1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1- dimethylsilanaminato(2-)-N)titanium
٥٠٣١,٠٠٠	٠,٠٤	٠,٩٠٨	(1-((1,2,3. 3a,7a-.gamma.)-3-(dimethylamino)-1H- inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1- 0.908 0.04 5,031,000 dimethylsilanaminato(2-)-N)((2,3,4,5- .gamma.)-2,4-hexadiene)titanium

أ- الحفأو التساهمي هو $B(C_6F_5)$

ب- جم/سم^٣

ج- دليل الانصهار (جم/ ١٠ دقائق)

د- جم بوليمر/ جم II

٥ أظهر تحليل eGPC أن $M_n = 116500$ ، $M_w / M_n = 2.11$

تحديد التركيب البنثاني بأشعة - X لمركب ثنائي كلورو (N-١، ١-ثنائي ميثيل إيثيل)
 ١-١، ١-ثنائي ميثيل -١- ((١، ٢، ٣، ٤، ٥ -η) -٣- (١- بيريدينيل) -1H- اندين -
 ١- يل) سيلان اميناتو (N- (٢-)) ثنائيوم .

تجميع البيانات

١٠ تم غمر البلورة الكتلة ذات لون ارجواني ولكن أبعادها $0.22 \times 0.21 \times 0.19$ مم
 في زيت ، Paraton, N, Exxon وركبت على وحدة ألياف زجاجية رقيقة . وتم نقل
 البلورة إلى مقياس حيود SMART RLATFORM مزود ببلورة جرافيت أحادية
 اللون ومصدرا إشعاع MoKa ($\lambda = 0.711073 \text{ \AA}$) ، وكاشف مساحة سطح CCD
 (جهاز موصل بشحنة) والذي تم حفظه على مسافة 0.078 سم من البلورة . وتم
 ١٥ غسل البلورة في تيار نتروجين بارد لمدة تجميع البيانات (-١٠٠ م). وتم تجميع ثلاثة
 مجموعات كل منها مكون من ٢٠ اطار تغطي ثلاثة قطاعات رأسية باستعمال طريقة المسح
 ω ومع زمن تعرض مدته عشر ثوان . وقد نتج عن تكامل الإطارات متبوعاً بتحديد
 معاملات الإنعكاس وضبط الزوايا الأدنى تكون قالب توجيه بللوري وشبكة ذات صف
 واحد.

٢٠ وقد تم إعداد تجميع البيانات لتجميع مجموعة ١٣٨١ من الإطارات في أربع دورات
 مختلفة تغطي أكثر من نصف كرة واحد كامل من البيانات. ويوضح الجدول التالي تلخيص
 لمتغيرات المسح الإطاري :

الدورة	2θ	ω	φ	χ	محور المسح	سعة المسح (°)	الإطارات (#)	زمن التعرض ثواني
١	٢٩ -	٢٦,٠٠	٠٠٠ .	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٦٢٦	١٠
٢	٢٩ -	٢١,٠٠	٠٠٠ ٩٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٤٤٥	١٠
٣	٢٩ -	٢٣,٠٠	١٨٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٢٥٠	١٠
٤	٢٩ -	٢٦,٠٠	٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٥٠	١٠

وتنشير الدورة الأخيرة (# ٤) إلى إعادة قياس ل ٥٠ إطار الأولى من الدورة رقم ١.
ويتم ذلك لمراقبة ثبات البلورة ومقياس الحيود وتصحيح أي تناقص في البلورة.

ويتضمن تركيب مقياس الحيود على وسيلة تآوي عيار ٠,٨ مم تصدر حزمة من أشعة
X- قطرها ٠,٨ مم. وتم ضبط قوة المولد عند ٥٠ كيلو فولت و ٣٠ أمبير. استعمل برنامج
SMART1 لضبط وتعديل مقياس الحيود وقياسات المسح الإطاري وتحديد المعاملات
وحسابات قالب التوجيه وضبط الزوايا الأدنى لمتغيرات الخلية وقياسات أسطح البلورة
والتجميع الفعلي للبيانات. وقد استخدم برنامج ASTRO وبرنامج XPERT كجزء من
مجموعة برامج حاسب Siemens البلورية الخطية لتجميع بيانات بلورية فردية، واختزلها
وتجهيزها لوضع خطة تجميع البيانات . ١٠

تجهيز البيانات

تم قراءة جميع الإطارات الخام البلورية الخطية ال ١٣٨١ بواسطة برنامج SAINT
وتم تكملتها باستعمال حسابات 3D الجانبية. وتم اختزال البيانات الناتجة لإنتاج انعكاسات
hkl ودرجات شدتها وحيوانتها القياسية التقديرية. وتم تصحيح البيانات لتحديد تأثيرات
Lorentz وتأثيرات الاستقطاب. وتم تجميع إجمالي ١٦٩٨٨ انعكاس تمثل مدى مستوى زيادة
من ٢,٧ إلى ٣,٩٩ ويتضمن مدى قيمة Rsym يساوي ٤,٤ في المائة، عند الحد الأدنى ٥٢ ١٥

من الانعكاسات (٥٥٠). واستخدام تصحيح تناقص البلورة وكان أقل من ١ في المائة. وجرى تصحيح متغيرات وحدة الخلية بواسطة المربعات الأدنى من زوايا تحديد ٧٠٩١ انعكاس. وفيما يلي بيان بمتغيرات وحدة الخلية :

$\alpha = 90^\circ$	$a = 12,2988 \text{ \AA} (3)$
$\beta = 106,871^\circ (1)$	$b = 16,8313 \text{ \AA} (4)$
$\gamma = 90^\circ$	$c = 12,6265 \text{ \AA} (3)$
	$V = 2501,25 \text{ \AA}^3 (10)$

وأجريت تصحيحات الامتصاص ، باستعمال برنامج SAD-ABS Sheldrick, G.M (1996) والبرنامج SADABS عبارة عن برنامج لاستخدام تصحيحات الامتصاص أساسها قياسات مسح psi وفعال Blessing, Blessing R. H. (1995). Acta Cryst. A 51, 33-38 وكان مكافئ الامتصاص يساوي ٠,٦١٧ مم -١ وكانت الانتقالات الأدنى والأعلى تساوي ٠,٧٦١ و ٠,٩١٥ على التوالي .

وأجرى تجهيز البيانات باستعمال برنامج xpert . وتم تحديد المجموعة الفراغية وكانت $n/p2 (4 \#)$ على أساس حالات غياب منصفة، وقد نتج عن برنامج xpert المتغيرات البلورية الخطية التالية : ٥٦٥٩ انعكاس فريد ($R_{int} = 3,65$ في المائة) بمؤشرات $13 = h = 15, -16 = 1 = 15$.

حل وتصحيح التركيب

تم حل التركيب بطرق مباشرة في (1995) Sheldrick G. M. SHELXTL5
SHELXTL5. Crystal- lographic software package. Siemens Analytical. Inc. ١٥
Madison, Wis, USA والتي فيها تم الحصول على مواضع جميع الذرات غير H . وتم تصحيح التركيب أيضاً في SHELXTL 5، باستعمال تصحيح المربعات الأدنى لمادة خلوية كاملة. وتم تصحيح الذرات الغير H بواسطة خريطة Difference Fourier وصحت بدون أية عوائق. وتم تحديد موضع جزئ طولوين على مركز انعكاس يشغل مركز الحلقة. وبذلك فإنه يكون في حالة عدم انتظام أو ترتيب في مواضع مجموعة الميثيل التي تشغل مواضع ٢٠

بارا بمعامل شغل موقع بنسبة ٥٠ في المائة لكل منها. وفي الدورة النهائية للتصحيح ، استعمل ٤٢٠٦ من الانعكاسات الملاحظة مع $\sigma^2 < 1$ وكانت R1 و WR2 و S (جودة الملائمة تساوي ٣,٥٩ في المائة و ٨,٣٨ في المائة و ١,٠٢٣ على التوالي . واستخدم تصحيح الخمود الثانوي مع $x = 0.0029$ (٤) . وكانت قمم كثافة الالكترن المتبقية الكبرى والصغرى في وجود خريطة Difference Fourier النهائية تساوي ٠,٤١٩ و - ٠,٢٧٢ على التوالي. وأجرى تصحيح باستعمال قيم F2 بدلاً من قيم F. ويتم حساب R1 للحصول على مرجع أو دليل لقيمة R مألوفة وظيفتها ليست محدودة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن WR2 تمثل الوظائف الأدنى وليست R1 .

ويوضح شكل ١ التركيب البلوري لمركب ثنائي كلورو N - (١، ١) - ثنائي ميثيل ايثيل (١٠) - ١، ١ - ثنائي ميثيل - ١ - (١، ١، ٢، ٣، ٣، ٤، ٧، ٧) - ٣ - (١ - بيروليدينيل) - 1H - اندين - ١ - يل) سيلان اميناتو - (٢ - N) - تيتانيوم

أظهر تحليل eGPC أن $M_n = 11600$ ، $M_w / M_n = 2.11$

تحديد التركيب البننائي بأشعة X - لمركب ثنائي كلورو N - (١، ١) - ثنائي ميثيل ايثيل (١٠) - ١، ١ - ثنائي ميثيل - ١ - (١، ١، ٢، ٣، ٣، ٤، ٧، ٧) - ٣ - (١ - بيروليدينيل) - 1H - اندين - ١ - يل) سيلان اميناتو (٢ - N) - تيتانيوم .

تجميع البيانات

تم غمر بلورة تشبه الكتلة ذات لون ارجواني ولكن أبعادها $0.30 \times 0.21 \times 0.09$ مم في زيت، Paraton, N, Exxon وركبت على وحدة ألياف زجاجية رقيقة . وتم نقل البلورة إلى مقياس حيود SMART RLATFORM مزود ببلورة جرافيت أحادية اللون ومصدرا إشعاع MoKa ($\lambda = 0.711073 \text{ \AA}$) ، وكاشف مساحة سطح CCD (جهاز موصل بشحنة) والذي تم حفظه على مسافة ٥,٠٧٨ سم من البلورة . وتم غسل البلورة في تيار نترجين بارد لمدة تجميع البيانات (-١٠٠ م) . وتم تجميع ثلاثة مجموعات كل منها مكون من ٢٠ اطار تغطي ثلاثة قطاعات رأسية باستعمال طريقة المسح ω ومع زمن تعرض مدته عشر ثوان . وقد نتج عن تكامل الإطارات متبوعاً بتحديد معاملات الانعكاس وضبط الزوايا الأدنى تكون قالب توجيه بلوري وشبكة ذات صف واحد .

وقد تم إعداد جميع البيانات لتجميع مجموعة ١٣٨١ من الإطارات في أربع دورات مختلفة تغطي أكثر من نصف كرة واحد كامل من البيانات. ويوضح الجدول التالي تلخيص لمتغيرات المسح الإطاري :

الدورة	2θ	ω	ϕ	χ	محور المسح	سعة المسح (°)	الإطارات (#)	زمن التعرض ثواني
١	٢٩ -	٢٦,٠٠	٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	٠,٣ -	٦٢٦	١٠
٢	٢٩ -	٢١,٠٠	٠,٠٩	٤٥,٦٨	٢	٠,٣ -	٤٤٥	١٠
٣	٢٩ -	٢٣,٠٠	١٨٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	٠,٣ -	٢٥٠	١٠
٤	٢٩ -	٢٦,٠٠	٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	٠,٣ -	٥٠	١٠

- وتتشير الدورة الأخيرة (# ٤) إلى إعادة قياس ل ٥٠ إطار الأولى من الدورة رقم ١.
- ٥ ويتم ذلك لمراقبة ثبات البلورة ومقياس الحيود وتصحيح أي تناقص في البلورة.
- ويتضمن تركيب مقياس الحيود على وسيلة تآوي عيار ٠,٨ مم تصدر حزمة من أشعة X-قطرها ٠,٨ مم . وتم ضبط قوة المولد عند ٥٠ كيلو فولت و ٣٠ أمبير. استعمل برنامج SMART1 لضبط وتعديل مقياس الحيود وقياسات المسح الإطاري وتحديد المعاملات وحسابات قالب التوجيه وضبط الزوايا الأدنى لمتغيرات الخلية وقياسات أسطح البلورة والتجميع الفعلي للبيانات. وقد استخدم برنامج لوضع خطة تجميع البيانات .
- ١٠

تجهيز البيانات

- تم قراءة جميع الإطارات الخام البلورية الخطية ال ١٣٨١ بواسطة برنامج SAINT وتم تكملتها باستعمال حسابات 3D الجانبية. وتم اختزال البيانات الناتجة لإنتاج انعكاسات hkl ودرجات شدتها وحيواداتها القياسية التقديرية. وتم تصحيح البيانات لتحديد تأثيرات Lorentz وتأثيرات الاستقطاب. وتم تجميع إجمالي ٢٤٥٤٥ انعكاس تمثل مدى مستوى زيادة ١٥ من ٢,٥٩ إلى ٣,٦٧ ويتضمن مدى قيمة Rsym يساوي ٦ في المائة، عند الحد الأدنى ٥٢

من الانعكاسات (٥٥٠). واستخدام تصحيح تناقص البلورة وكان أقل من ١ في المائة. وجرى تصحيح متغيرات وحدة الخلية بواسطة المربعات الأدنى من زوايا تحديد ٦١٠٩ انعكاس. وفيما يلي بيان بمتغيرات وحدة الخلية :

$\alpha = 90^\circ$	$a = 23,7620 \text{ \AA} (3)$
$\beta = 108,929^\circ (1)$	$b = 11,4403 \text{ \AA} (4)$
$\gamma = 90^\circ$	$c = 14,3161 \text{ \AA} (3)$
	$V = 3681,29 \text{ \AA}^3 (10)$

وأجريت تصحيحات الامتصاص ، باستعمال برنامج SAD-ABS وفقاً لفعال Blessing، وكان مكافئ الامتصاص يساوي ٠,٨٢١ مم -١ وكانت الانتقالات الأدنى والأعلى تساوي ٠,٧٥٥ و ٠,٩٤٢ على التوالي .

وأجرى تجهيز البيانات باستعمال برنامج xpert . وتم تحديد المجموعة الفراغية وكانت $n/p2$ (#٥) على أساس حالات غياب منصفة ، وقد نتج عن برنامج xpert المتغيرات البلورية الخطية التالية : ٤٢٣ انعكاس فريد ($R_{int} = 3,06$ في المائة) بمؤشرات

$$-31 = h = 30, -15 = 5. -18 = 1 = 19.$$

حل وتصحيح التركيب

تم حل التركيب بطرق مباشرة في SHELXTL5 والتي فيها تم الحصول على مواضع جميع الذرات غير H . وتم تصحيح التركيب أيضاً في SHELXTL 5 ، باستعمال تصحيح المربعات الأدنى لمادة خلوية كاملة . وتم تصحيح الذرات الغير H بواسطة خريطة Difference Fourier وصححت بدون أية عوائق . وفي الدورة النهائية للتصحيح، استعمل ٣٣٣٣ من الانعكاسات الملاحظة مع $1 < \sigma(I)$ لتصحيح ٢٩٢ متغير وكانت $R1$ و $WR2$ و S (جودة الملائمة تساوي ٣,٠٠ في المائة و ٦,٩٣ في المائة و ١,٠٢٦ على التوالي). واستخدام تصحيح الخمود الثانوي مع $x = 0,0037$ (٩) . وكانت قمم كثافة الإلكترون المتبقية الكبرى والصغرى في خريطة Difference Fourier النهائية تساوي ٠,٣٤٢ و -

٠,٢٩٥ على التوالي . وأجرى تصحيح باستعمال قيم $F2$ بدلاً من قيم F . ويتم حساب $R1$

للحصول على مرجع أو دليل لقيمة R مألوفة وظيفتها ليست محدودة . وبالإضافة إلى ذلك، فإن WR_2 تمثل الوظائف الأدنى وليست R1 .

ويوضح شكل ١ التركيب البلوري لمركب ثنائي كلورو N - (١، ١) - ثنائي ميثيل إيثيل (١، ١) - ثنائي ميثيل - ١ - ((١، ٢، ٣، ٣، ١٧، ١٧) - ٣ - ميثوكسي - 1H - اندين - ١ - يل) سيلان اميناتو - (٢) - N - تيتانيوم .

تحديد التركيب البنائي بأشعة X لمركب ثنائي كلورو N - (١، ١) - ثنائي ميثيل إيثيل (١، ١) - ثنائي ميثيل - ١ - ((١، ٢، ٣، ٣، ١٧، ١٧) - ٣ - ميثوكسي - 1H - اندين - ١ - يل) سيلان اميناتو - (٢) - N - تيتانيوم .

تجميع البيانات

١٠ تم غمر بلورة تشبه الكتلة ذات لون ارجواني ولكن أبعادها $٠,٢٨ \times ٠,٢٤ \times ٠,٢١$ مم في زيت، Paraton, N, Exxon وركبت على وحدة ألياف زجاجية رفيعة. وتم نقل البلورة إلى مقياس حيود SMART RLATFORM مزود ببلورة جرافيت أحادية اللون ومصدرا إشعاع MoKa ($\lambda = ٠,٧١١٠٧٣ \text{ \AA}$)، وكاشف مساحة سطح CCD (جهاؤ موصل بشحنة) والذي تم حفظه على مسافة ٤,٩٣١ سم من البلورة. وتم غسل البلورة في تيار نيتروجين بارد لمدة تجميع البيانات (-١٠٠٠ م). وتم تجميع ثلاثة مجموعات كل منها مكون من ٢٠ اطار تغطي ثلاثة قطاعات رأسية باستعمال طريقة المسح ω ومع زمن تعرض مدته عشر ثوان. وقد نتج عن تكامل الإطارات متبوعاً بتحديد معاملات الانعكاس وضبط الزوايا الأدنى تكون قالب توجيه بللوري وشبكة ذات صف واحد .

٢٠ وقد تم إعداد تجميع البيانات لتجميع مجموعة ١٣٨١ من الإطارات في أربع دورات مختلفة تغطي أكثر من نصف كرة واحد كامل من البيانات. ويوضح الجدول التالي تلخيص لمتغيرات المسح الإطاري :

الدورة	2θ	ω	φ	χ	محور المسح	سعة المسح (°)	الإطارات (#)	زمن التعرض ثواني
١	٢٩ -	٢٦,٠٠	٠٠٠.٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٦٢٦	١٠
٢	٢٩ -	٢١,٠٠	٠٠٠.٩٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٤٤٥	١٠
٣	٢٩ -	٢٣,٠٠	١٨٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٢٥٠	١٠
٤	٢٩ -	٢٦,٠٠	٠,٠٠	٤٥,٦٨	٢	- ٠,٣	٥٠	١٠

وتتشير الدورة الأخيرة (# ٤) إلى إعادة قياس ل ٥٠ إطار الأولى من الدورة رقم ١. ويتم ذلك لمراقبة ثبات البلورة ومقياس الحيود وتصحيح أي تناقص في البلورة.

ويتضمن تركيب مقياس الحيود على وسيلة توأوي عيار ٠,٨ مم تصدر حزمة من أشعة X- قطرها ٠,٨ مم. وتم ضبط قوة المولد عند ٥٠ كيلو فولت و ٣٠ أمبير. استعمل برنامج SMART1 لضبط وتعديل مقياس الحيود وقياسات المسح الإطاري وتحديد المعاملات وحسابات قالب التوجيه وضبط الزوايا الأدنى لمتغيرات الخلية وقياسات أسطح البلورة والتجميع الفعلي للبيانات. وقد استخدم برنامج ASTO، واختزلها وتجهيزها لوضع خطة تجميع البيانات .

تجهيز البيانات

تم قراءة جميع الإطارات الخام البلورية الخطية ال ١٣٨١ بواسطة برنامج SAINT وتم تكملتها باستعمال حسابات 3D الجانبية . وتم اختزال البيانات الناتجة لإنتاج انعكاسات hkl ودرجات شدتها وحيوداتها القياسية التقديرية. وتم تصحيح البيانات لتحديد تأثيرات Lorentz وتأثيرات الاستقطاب. وتم تجميع إجمالي ٨٦٧٣ انعكاس تمثل مدى مستوى زيادة من ١,٤٨ إلى ٢,١٨ ويتضمن مدى قيمة R_{sym} يساوي ٢,٥ في المائة، عند الحد الأدنى ٢٠° من الانعكاسات (٥٥٠). واستخدام تصحيح تناقص البلورة وكان أقل

من ١ في المائة . وجرى تصحيح متغيرات وحدة الخلية بواسطة المربعات الأدنى من زوايا تحديد ٦٩٠.٨ انعكاسات .

$\alpha = 56,327^\circ (1)$	$a = 9,7153 \text{ \AA} (1)$
$\beta = 89,217^\circ (1)$	$b = 9,7215 \text{ \AA} (1)$
$\gamma = 82,482^\circ (1)$	$c = 13,3653 \text{ \AA} (1)$
	$V = 1249,72 \text{ \AA}^3 (2)$

وأجريت تصحيحات الامتصاص ، باستعمال برنامج SAD-ABS وفقاً لفعال Blessing, وكان مكافئ الامتصاص يساوي ٠,٤٠٥ مم -١ وكانت الانتقالات الأدنى والأعلى تساوي ٠,٨٠٥ و ٠,٩٢٨ على التوالي .

وأجرى تجهيز البيانات باستعمال برنامج xpert . وتم تحديد المجموعة الفراغية وكانت $n/p2$ (# ٤) على أساس حالات غياب منصفة ، وقد نتج عن برنامج xpert المتغيرات البلورية الخطية التالية : ٥٥٦٣ انعكاس فريد ($R_{int} = 1,09$ في المائة) بمؤشرات $-12=h=10, -12=K.=13, -15=1=18..$

حل وتصحيح التركيب

تم حل التركيب بطرق مباشرة في SHELXTL5 والتي فيها تم الحصول على مواضع جميع الذرات غير H . وتم تصحيح التركيب أيضاً في SHELXTL 5 ، باستعمال تصحيح المربعات الأدنى لمادة خلوية كاملة . وتم تصحيح الذرات الغير H بواسطة خريطة Difference Fourier وصحت بدون أية عوائق. وفي الدورة النهائية للتصحيح، استعمل ٤٨٣٨ من الانعكاسات الملاحظة مع $1 < 52$ (I) لتعديل ٤٣٢ بارمتر وكانت R1 و WR2 و S (جودة الملائمة تساوي ٣,١٣ في المائة و ٧,١٧ في المائة و ١,٠٢٣ على التوالي). واستخدام تصحيح الخمود الثانوي مع $x = 0,0018$ (٧). وكانت قمم كثافة الإلكترون المتبقية الكبرى والصغرى في خريطة Difference Fourier النهائية تساوي ٠,٣٢٤ و -٠,٣٦٨ على التوالي. وأجرى تصحيح باستعمال قيم F2 بدلاً من قيم F. ويتم حساب R1

للحصول على مرجع أو دليل لقيمة R مألوفة وظيفتها ليست محدودة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن WR2 تمثل الوظائف الأدنى وليست R1 .

وتم حساب مكافئ الامتصاص الخطي ومعاملات التفرق الذري وتصحيحات الانتثار من قيم International Tables for X-ray Crystallography International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. P. 55 Biringham : Kynoch Press. (Present distributor, D. Reidel. Dorercht) ٥

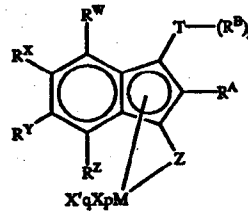
ويوضح شكل ٣ التركيب البلوري لمركب [N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-eta.)-3-(1-piperidiny 1)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N][(2,3,4,5-..eta.)-2,4-hexadiene)]-titan ium

وفيما يلي بيانات الوظائف ذات العلاقة المستعملة لتحديدات التركيب السالفة الذكر. ١٠

حيث n تساوي عدد الانعكاسات و p تساوي العدد الإجمالي للمتغيرات المصححة.

عناصر الحماية

١ - معقد فلزي metal complex وفقاً للصيغة :



٣ التي فيها

٤ M تمثل Ti أو Zr أو Hf

٥ J تساوي ١ أو ٢ ؛

٦ عندما J تساوي ١، T تمثل O أو S ، وعندما J تساوي ٢ فإن T تمثل N أو P،

٧ R^B تمثل على حدة مجموعة بها من ١ إلى ٨٠ ذرة غير الهيدروجين nonhydrogen atoms

٨ والتي تمثل هيدروكربيل hydrocarbyl أو هيدروكربيل hydrocarbyl هيدروكربلوكسي

٩ hydrocarbyloxy مستبدل أو هيدروكربيل امينو hydrocarbylamino - مستبدل أو هيدروكربيل

١٠ سيليل hydrocarbylsilyl هيدروكربيل hydrocarbyl ، وكل من BR مستبدلة اختياريًا بمجموعة

١١ واحدة أو أكثر والتي تمثل على حدة هيدروكربلوكسي hydrocarbyloxy أو هيدروكربيل

١٢ سيلوكسي hydrocarbylsiloxy أو هيدروكربيل سيليل امينو hydrocarbylsilylamino ، أو ثاني

١٣ (هيدروكربيل سيليل) امينو di(hydrocarbylsilyl)amino أو هيدروكربيل امينو

١٤ hydrocarbylamino أو ثاني (هيدروكربيل امينو) di(hydrocarbyl)amino أو ثاني

١٥ (هيدروكربيل) فوسفينو di(hydrocarbyl)phosphino أو هيدروكربيل hydrocarbyl بها من ١

١٦ إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين hydrogen ، أو اختياريًا ترتبط اثنتان من R^B برابطة تساهمي مع

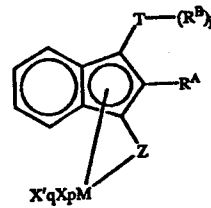
١٧ بعضها البعض لتكوين حلقة مدمجة واحدة أو أكثر أو أنظمة حلقية ؛

١٨ R^Z , R^Y , R^X , R^W تمثل على حدة هيدروجين hydrogen ، أو مجموعة بها من ١ إلى ٨٠ ذرة

١٩ غير الهيدروجين nonhydrogen والتي تمثل هيدروكربيل hydrocarbyl أو هيدروكربيل

- ٢٠ hydrocarbyl مستبدل بهالو halo أو هيدروكربيل hydrocarbyl مستبدل بهيدروكربيلوكسي
- ٢١ hydrocarbyloxy - مستبدل أو هيدروكربيل hydrocarbyl هيدروكربيل أمينو
- ١٣ hydrocarbylamino مستبدل أو هيدروكربيل سيليل hydrocarbylsilylhydrocarbyl ،
- ١٤ أو اختياريًا ترتبط اثنتان أو أكثر من R^A ، R^B ، R^Z ، R^Y ، R^X ، R^W برابطة تكافؤ تساهمي مع
- ١٥ بعضها البعض لتكوين حلقة مدمجة واحدة أو أكثر أو أنظمة حلقية ؛
- ١٦ Z عبارة عن شق ثنائي التكافؤ مرتبط بكل من Cp و M عن طريق الروابط - من ، حيث
- ١٧ تتضمن Z على برون boron ، أو عضو من المجموعة ١٤ من الجدول الدوري للعناصر ،
- ١٨ وتتضمن أيضاً النيتروجين nitrogen ، الفوسفور phosphorus ، الكبريت sulfur أو الأكسجين
- ١٩ .oxygen
- ٢٠ X عبارة عن مجموعة ليجاند أنيونية anionic ligand أو ثنائية الأنيونات dianionic بها حتى
- ٢١ ٦٠ ذرة باستثناء نوع الليجاندات ligands التي تكون عبارة عن مجموعات ليجاند ligand حلقية
- ٢٢ cyclic مرتبطة الكترولونات Ti الغير متمركزة ؛
- ٢٣ X' تكون بشكل منفصل عند كل تواجد لها عبارة عن مركب من قاعدة لويس Lewis متعادلة بها
- ٢٤ عدد يصل إلى ٢٠ من الذرات ؛
- ٢٥ P عبارة عن صفر ، ١ ، أو ٢ وتكون أقل بمقدار ٢ من حالة التأكسد oxidation الأصلية (M)
- ٢٦ وعندما تكون x عبارة عن ليجاند أنيوني anionic ligand ؛ وعندما تكون x عبارة عن مجموعة
- ٢٧ ليجاند ثنائية الأنيونات dianionic ligand ، تكون $P = ١$ ؛ و
- ٢٨ q عبارة عن صفر ، ١ أو ٢ .
- ١ ٢- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ١ ، حيث M تمثل Ti .
- ١ ٣- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ٢ ، حيث R^B تمثل هيدروكربيل hydrocarbyl
- ٢ أو هيدروكربيل سيليل hydrocarbylsilyl ، أو هيدروكربيلوكسي hydrocarbyloxy - مستبدل
- ٣ هيدروكربيل hydrocarbyl أو هيدروكربيل امينو hydrocarbylamino - مستبدل هيدروكربيل
- ٤ hydrocarbyl و T تمثل O أو N .
- ١ ٤- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ٣ ، حيث RB تمثل هيدروكربيل hydrocarbyl
- ٢ أو هيدروكربيل سيليل hydrocarbylsilyl و T تمثل o أو N .

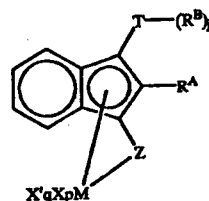
- ١ -٥- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ٣ ، حيث RB تمثل هيدروكربيل hydrocarbyl أو هيدروكربيل سيليل hydrocarbylsilyl و T تمثل N.
- ٢ ٦- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ٣ ، حيث المجموعة T م (R^B) تمثل ميثوكسي methoxy أو إيثوكسي propoxy أو بروبووكسي propoxy أو ميثيل إيثوكسي methylethyloxy أو ١ ، ١- ثنائي ميثيل إيثوكسي 1,1-dimethylethyloxy أو ثلاثي ميثيل سيلوكسي trimethylsiloxy أو ١ ، ١- ثنائي ميثيل إيثيل (ثنائي ميثيل سيليل) أكسي dimethylamino أو ثنائي إيثيل 1,1-dimethylethyl(dimethylsilyl)oxy أو ثنائي إيثيل إيثيل diethylamino أو ميثيل إيثيل إيثيل methylethylamino أو ميثيل فنييل امينو methylphenylamino أو ثنائي بروبييل امينو dipropylamino أو ثنائي بيوتيل امينو dibutylamino أو بيريدينيل piperidinyl أو مورفولينيل morpholinyl أو بيرولينيل pyrrolidinyl أو سداسي هيدر - 1H - أوبن - ١- يل hexahydro-1H-azepin-1-yl ، أو سداسي هيدرو - ١ (2H) - أوسينيل hexahydro-1(2H)-azocinyl أو ثماني هيدرو - 1H - أونين - ١- octahydro-1H-azonin-1-yl أو ثماني هيدرو - ١ (2H) - أوسينيل octahydro-1(2H)-azecinyl.
- ٢ ٧- المعقد الفلزي المعدني metal complex وفقاً للعنصر ٦ ، حيث المجموعة T م (R^B) تمثل ثنائي ميثيل امينو dimethylamino أو ميثيل فنييل امينو methylphenylamino أو بيريدينيل piperidinyl أو بيرولينيل pyrrolidinyl.
- ١ ٨- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ١ ، المناظر للصيغة



٣ التي فيها T ، M ، Z ، X ، X' ، R^A ، R^B ، j ، p ، q

٤ كما سبق تعريفه في العنصر المذكور

١ - المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ١ ، المناظر للصيغة



٣ التي فيها T ، M ، Z ، X ، X' ، R^B ، j ، p ، q

٤ كما سبق تعريفه في العنصر المذكور

١ - المعقد الفلزي metal complex المعدني وفقاً للعنصر ٢ ،

٢ التي فيها Z-Y تمثل Z*-Y و

٣ Z* تمثل SiR₂* أو CR₂* أو SiR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂* أو CR₂* = CR₂* أو CR₂*SiR₂* أو CR₂*SiR₂*CR₂*

٤ أو CR₂*SiR₂*CR₂* أو SiR₂*CR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂*CR₂* أو GeR₂* أو CR₂*CR₂*CR₂*

٥ ؛ و

٦ R* على حدة عند كل تواجد لا عبارة عن هيدروجين hydrogen أو عضو مختار من

٧ هيدروكربيل hydrocarbyl ، هيدروكربيلوكسي hydrocarbyloxy أو سيليل silyl أو الكيل

٨ مهلجن halogenated alkyl أو أريل مهلجن halogenated aryl ، واتحادات منها ، وتكون R*

٩ بها عدد يصل إلى ٢٠ ذرة غير الهيدروجين not hydrogen ، واختيارياً تشكل مجموعتين

١٠ R* من Z (حيث R* غير الهيدروجين not hydrogen) ، أو مجموعة R* من Z ومجموعة R*

١١ من Y نظام حلقة ؛

١٢ P تساوي ٢ ، q تساوي صفر ، M في حالة تأكسد oxidation الأصلية +٤ ، و X على حدة عند

١٣ كل تواجد لها عبارة عن ميثيل methyl أو بنزيل benzyl أو ثالث ميثيل سيليل ميثيل

١٤ trimethylsilylmethyl واللil allyl وبيروليل pyrrolyl أو تكون مجموعتين X سوية عبارة عن

١٥ ١، ٤- بيوتان - ثاني يل 1,4-butane-diyl أو ٢- بيوتين ١- ، ٤- ثاني يل 2-butene-1,4-diyl

١٦ أو ٢، ٣- ثاني ميثيل ٢- بيوتين ١- ، ٤- ثاني يل و ٢- ميثيل ٢- بيوتين - و ٤- ثاني يل

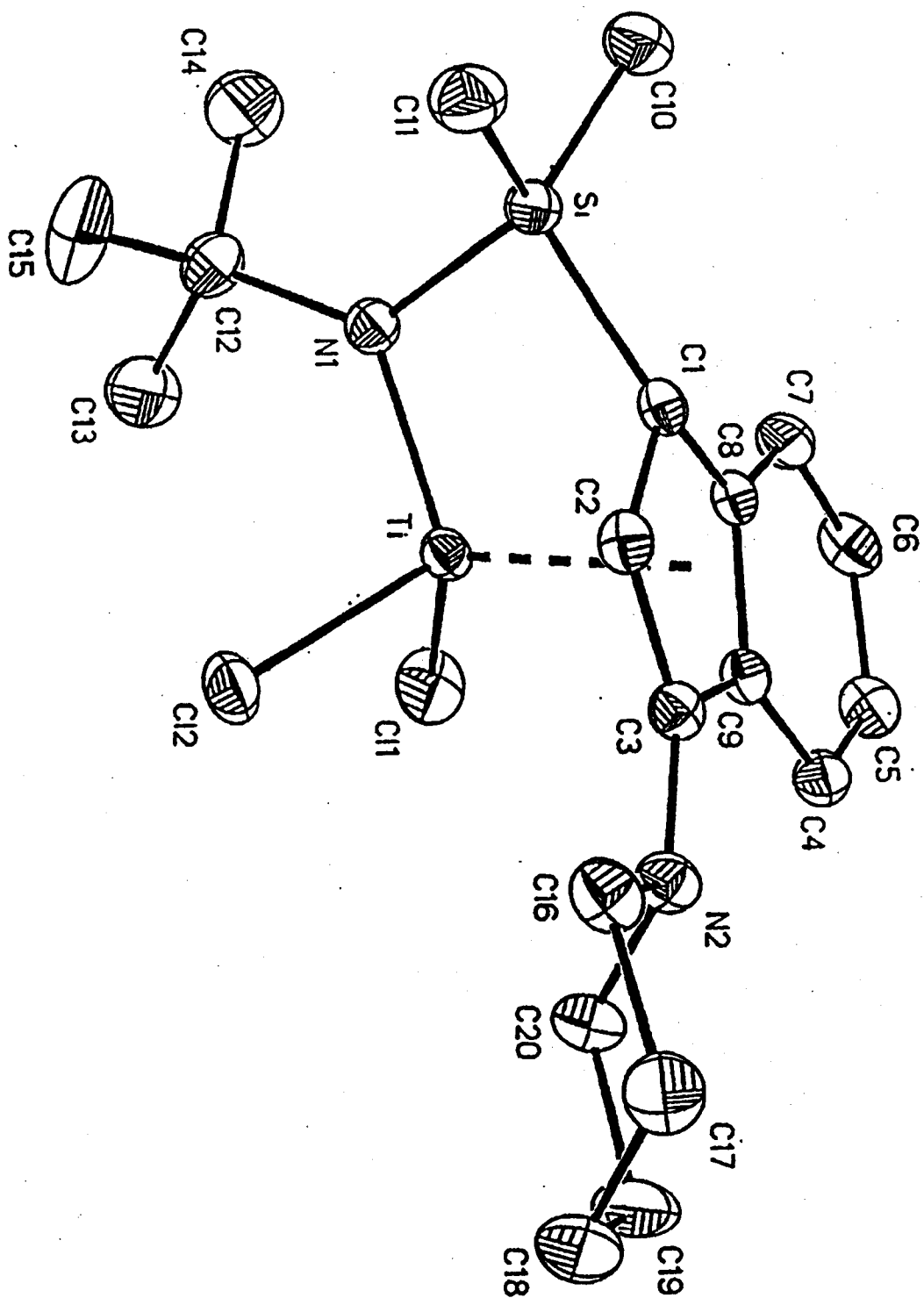
١٧ 2,3-dimethyl-2-butene-1,4-diyl ، 2-methyl-2-butene-1,4-diyl أو زيليديل xylyldiyl.

- ١ ١١- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ٢،
- ٢ التي فيها -Z- تمثل -Z*-Y و
- ٣ Y تمثل -O- ، -S- ، -NR* ، -PR* ؛
- ٤ Z* عبارة عن SiR₂* أو CR₂* أو SiR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂* أو CR₂* = CR₂* أو CR₂*SiR₂* أو CR₂*SiR₂*CR أو SiR₂CR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂*SiR₂* أو
- ٥ CR₂*CR₂*CR₂* أو GeR* ؛ و
- ٦ R* على حدة عند كل تواجد عبارة عن هيدروجين hydrogen أو عضو مختار من هيدروكربيل
- ٧ hydrocarbyl ، هيدروكربيلوكسي hydrocarbyloxy أو سيليل silyl أو الكيل alkyl مهلجن
- ٨ halogenated أو أريل مهلجن aryl halogenated ، واتحادات منها ، وتكون R* المذكورة بها
- ٩ حتى ٢٠ ذرات غير الهيدروجين nonhydrogen atoms ، واختيارياً تشكل مجموعتين R* من Z
- ١٠ (حيث R* غير الهيدروجين hydrogen) ، أو مجموعة R* من Z ومجموعة R* من Y نظام
- ١١ حلقة ؛
- ١٢ P عبارة عن ١ ، q تساوي صفر ، M في حالة تأكسد oxidation الأصلية +٣ ، و X عن ٢-
- ١٣ (N,N - ثاني ميثيل) امينو بنزيل 2-(N,N-dimethyl)aminobenzyl ، أو ٢- (N,N - ثاني ميثيل
- ١٤ امينو ميثيل) فينيل اليل 2-(N,N-dimethylaminomethyl)phenyl أو ميثاليل methallyl أو ثالث
- ١٥ ميثيل سيليل اليل trimethylsilylallyl .
- ١ ١٢- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ٢ حيث ،
- ٢ التي فيها -Z- تمثل -Z*-Y و
- ٣ Y تمثل -O- ، -S- ، -NR* ، -PR* ؛
- ٤ Z* تمثل SiR₂* أو CR₂* أو SiR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂* أو CR₂* = CR₂* أو CR₂*SiR₂* أو
- ٥ CR₂*SiR₂*CR أو SiR₂CR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂*SiR₂* أو CR₂*CR₂*CR₂* أو GeR* ؛ و
- ٦ R* على حدة عند كل تواجد عبارة عن هيدروجين hydrogen أو عضو مختار من هيدروكربيل
- ٧ hydrocarbyl ، هيدروكربيلوكسي hydrocarbyloxy أو سيليل silyl أو الكيل مهلجن
- ٨ halogenated alkyl أو أريل مهلجن aryl halogenated ، واتحادات منها ، وتكون R* المذكورة
- ٩ بها حتى ٢٠ ذرات غير الهيدروجين nonhydrogen atoms ، واختيارياً تشكل مجموعتين R*

- ١١ من Z (حيث R* غير الهيدروجين nonhydrogen atoms) ، أو مجموعة R* من Z ومجموعة
- ١٢ R* من Y نظام حلقة ؛
- ١٣ P تساوي صفر، q تساوي ١ ، فإن M في حالة تأكسد oxidation الأصلية +٢ ، و X' عن
- ١٤ ١ ، ٤- ثاني فينيل -١ ، ٣- بيوتاديين 1,4-diphenyl-1,3-butadiene -١ ، ٣- بنتاديين
- ١٥ 1,3-pentadiene أو ٢ ، ٤- هكساديين ميثيل 2,4-hexadiene.
- ١ ١٣- المعقد الفلزي metal complex وفقاً لأي من العناصر ١٠-١٢ حيث R* تمثل مجموعة
- ٢ ذرة كربون carbon atom أحادية أو ثنائية مرتبطة مع N.
- ١ ١٤- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ١٣ ، حيث R* تمثل سيكلوهكسيل
- ٢ cyclohexyl أو ايزوبروبيل isopropyl.
- ١ ١٥- المعقد الفلزي metal complex وفقاً للعنصر ١ ، وهو :
- ٢ (t-butylamido)(3-(N-perhydropyridinyl)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium
- ٣ dichloride;
- ٤ (t-butylamido)(3-(N-perhydropyridinyl)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;
- ٥ (t-butylamido)(2-methyl-3-(N,N-dimethylamino)-4,4,7,7-(tetramethyl)-4,5,6,7 -
- ٦ tetrahydroindene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;
- ٧ (t-butylamido)(2-methyl-3-(N,N-dimethylamino)-4,4,7,7-(tetramethyl)-4,5,6,7 -
- ٨ tetrahydroindene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;
- ٩ (t-butylamido)(2-methyl-3-(N-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)(dimethylsilane)titanium
- ١٠ dichloride;
- ١١ (t-butylamido)(2-methyl-3-(N-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)(dimethylsilane)titanium
- ١٢ dimethyl;
- ١٣ (t-butylamido)(3-(N-perhydropyridinyl)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium 1,4-
- ١٤ hexadiene;
- ١٥ (t-butylamido)(3-(N-pyrrolidinyl)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;
- ١٦ (t-butylamido)(3-(N-pyrrolidinyl)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;
- ١٧ (t-butylamido)(3-(N-pyrrolidinyl)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;

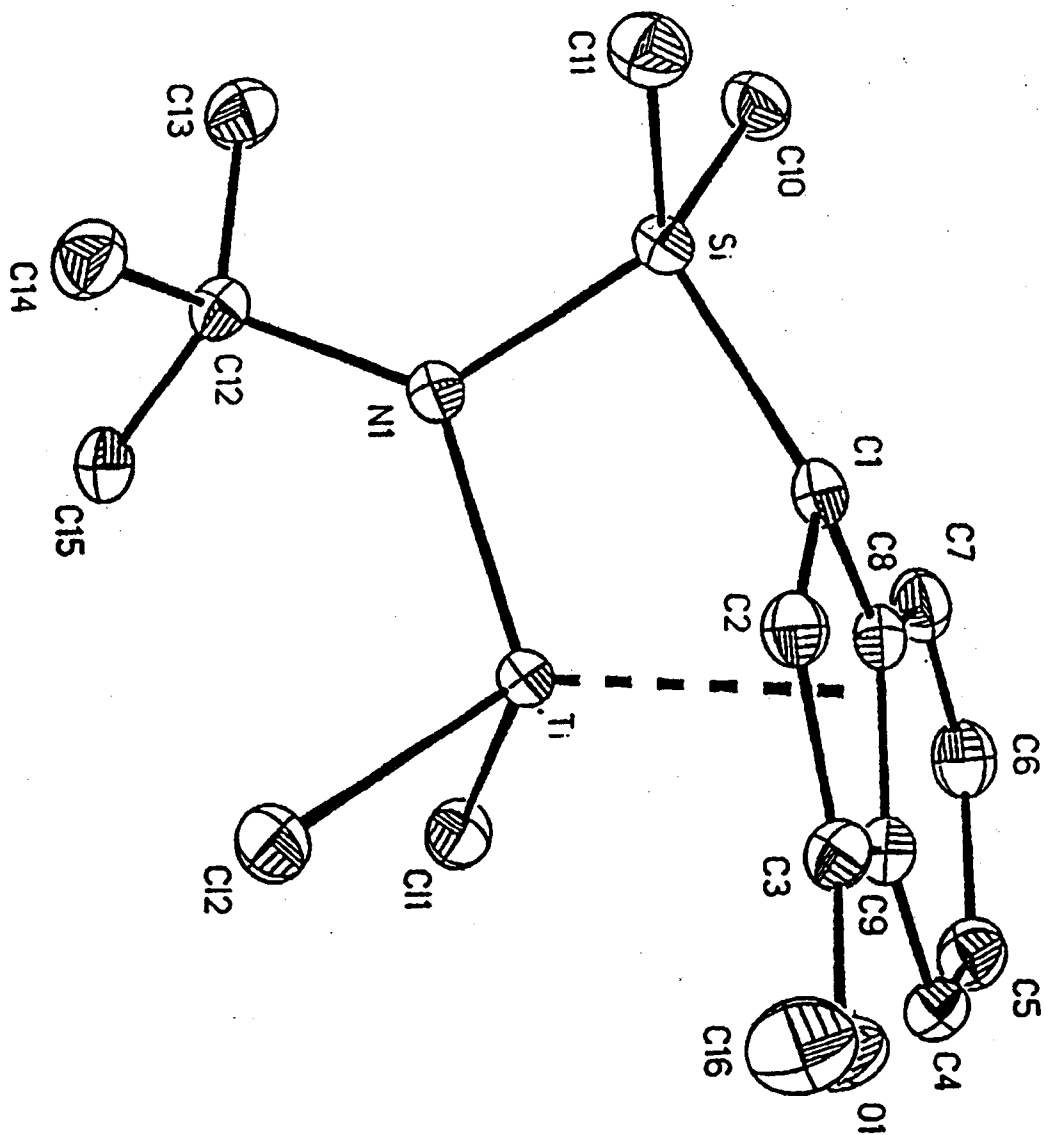
(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۱۸
(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium 1,3-pentadiene;	۱۹
(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium 2,4-hexadiene;	۲۰
(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)zirconium dichloride;	۲۱
(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)zirconium dimethyl;	۲۲
(t-butylamido)(2-methyl-3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;	۲۳
(t-butylamido)(2-methyl-3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۲۴
(cyclohexylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;	۲۵
(cyclohexylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۲۶
(t-butylamido)(3-methoxyindene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;	۲۷
(t-butylamido)(3-methoxyindene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۲۸
(t-butylamido)(3-(diphenylphosphino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;	۲۹
(t-butylamido)(3-(diphenylphosphino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۳۰
(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;	۳۱
(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۳۲
(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride;	۳۳
(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl;	۳۴
(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium 2,4-hexadiene;	۳۵
(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium 1,4-diphenylbutadiene;	۳۶
(eta. ⁵ -cyclopentadienyl)[(t-butylamido)(3-(N,N-dimethylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)]titanium chloride,	۳۷
(eta. ⁵ -cyclopentadienyl)[(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)]titanium (III)	۳۸
	۳۹
	۴۰
	۴۱
	۴۲
	۴۳

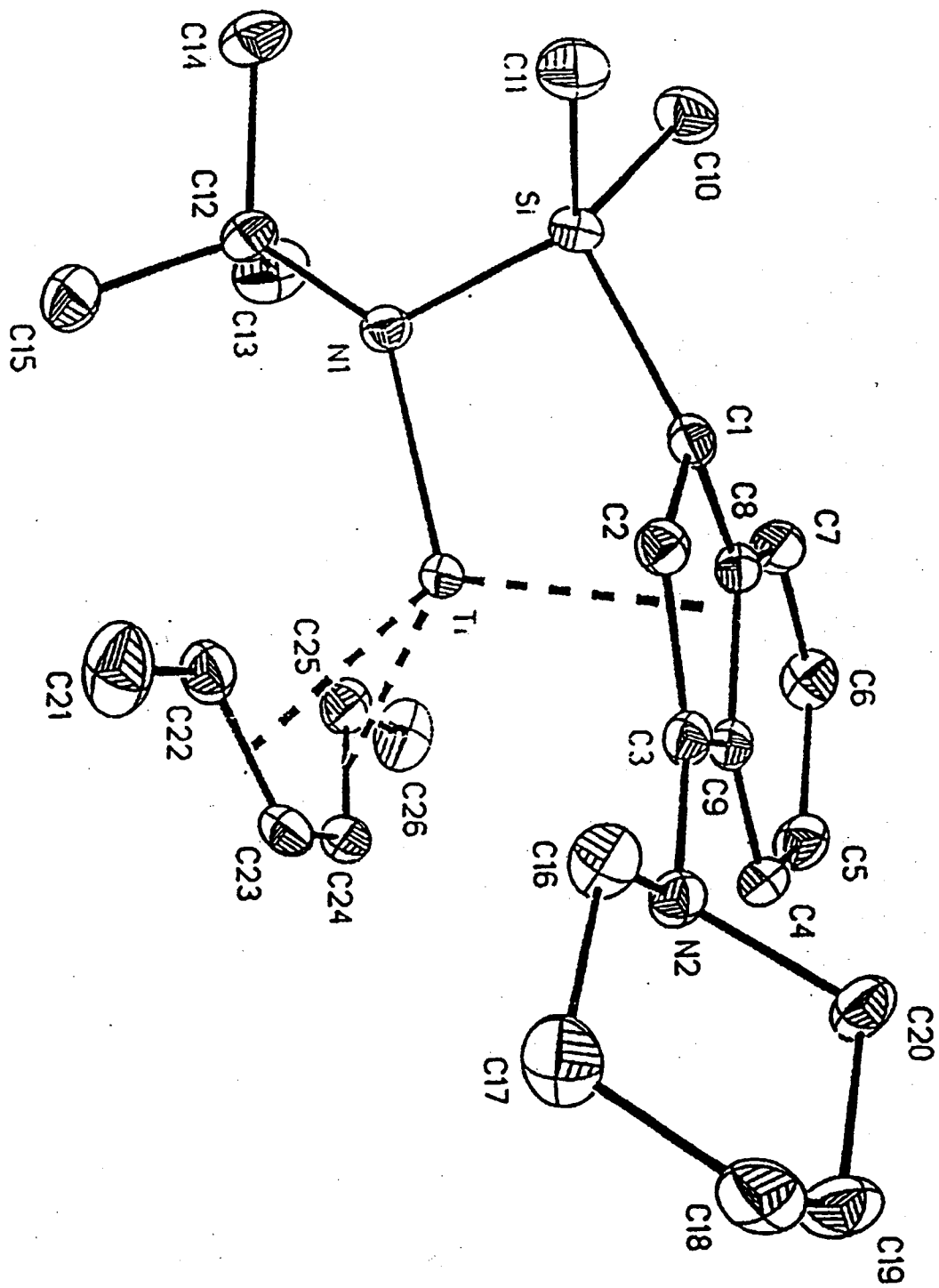
(eta..sup.5 -cyclopentadienyl)[(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)	٤٤
(dimethyls ilane)]titanium chloride	٤٥
(t-butylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium (III) 2-(N,N-	٤٦
dimethyl)benzyl	٤٧
(t-butylamido)(3-(N-phenyl-N-methylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titani um	٤٨
dichloride;	٤٩
(t-butylamido)(3-(N-phenyl-N-methylamino)indene-1-yl)(dimethylsilane)titani um	٥٠
dimethyl;	٥١
(benzylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dichloride; or	٥٢
(benzylamido)(3-(N-pyrrolidiny)indene-1-yl)(dimethylsilane)titanium dimethyl.	٥٣
١٦- نظام حفاز catalyst لبلمرة أوليفين olefin polymerization محضر من مكونات نظام	١
حفاز catalyst يتضمن :	٢
(أ) جزء حفاز catalyst يتضمن مركب معدني وفقاً للعنصر ١ ؛ و	٣
(ب) جزء حفاز catalyst يتضمن حفاز تساهمي منشط حيث تتراوح النسبة الجزيجرامية بين (أ)	٤
و (ب) من ١ : ١٠٠٠٠ إلى ١٠٠ : ١ .	٥
١٧- عملية بلمرة أوليفينات olefins polymerization تتضمن ملامسة واحدة أو أكثر من ألفا	١
- أوليفينات C ₂₋₂₀ α-olefins في ظروف بلمرة polymerization مع نظام حفاز catalyst وفقاً	٢
للعنصر ١٦ .	٣



٢/١

شكل ١





شکل ۳