

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

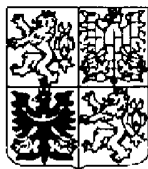
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

424-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28. 07. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.08.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/023768**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 07. 99**

(Věstník č. 7/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/13171**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/06728**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 F 17/00
C 07 F 7/10
C 08 F 10/00

(71) Přihlášovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;

(72) Původce:

Klosin Jerzy, Midland, MI, US;
Krupe William J. Jr., Sanford, MI, US;
Nicklas Peter N., Midland, MI, US;
Patton Jasson T., Midland, MI, US;
Wilson David R., Midland, MI, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

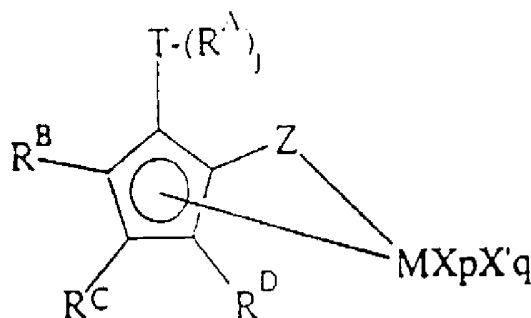
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kovové komplexy obsahující 2-heteroatom-
substituovaný cyklopentadienyl,
katalytický systém obsahující tento
kovový komplex, způsob polymerace,
cyklopentadienylový ligand a použití
tohoto ligandu**

(57) Anotace:

Kovový komplex obecného vzorce I, ve kterém mají M, $/R^A/_j$ -T, R^B , R^C , R^D , Z, M, X_p a X_q významy specifikované v popisné části, dále ligandy obsahující cyklopentadienyl substituovaný heteroatomem, katalytické systémy připravené z katalytických komponent obsahujících tyto kovové komplexy a postup polymerace α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku a vysokoteplotní polymerační postup prováděný v roztoku. tyto kovové komplexy obsahují heteroatom-Cp vazbu nebo vazbu heteroatom-Cp v kruhu v poloze 2 tohoto Cp kruhu. Výhodně mají tyto kovové komplexy ligand, kterým je 2-heteroatom substituovaná indenyllová skupina. Tento katalytický systém pro polymeraci olefinů může být použit při vysokých teplotách, je vysoce aktivní a je vhod-

ný k přípravě polymerů s vysokou molekulovou hmotností.



ČESKÁ REPUBLIKA
170 09 Praha 2, Bělohorská 2

Kovové komplexy obsahující 2-heteroatom-substituovaný cyklopentadienyl, katalytický systém obsahující tento kovový komplex, způsob polymerace, cyklopentadienylový ligand a použití tohoto ligandu

Oblast techniky

Vynález se týká určité skupiny kovových komplexů obsahujících 2-heteroatom-substituovaný cyklopentadienyl, katalytických systémů obsahujících tento kovový komplex, ligandů použitých k přípravě těchto kovových komplexů a postupu polymerace pro přípravu polymerů polymerací α -olefinů a směsí α -olefinů.

Dosavadní stav techniky

Kovové komplexy s omezenou geometrií ("constrained geometry") a postupy jejich přípravy jsou známy z patentové přihlášky Spojených států amerických č. U.S. Serial No. 545,403, podané 3.července 1990 (odpovídající zveřejněná evropská patentová přihláška č. EP-A-416,815), z patentové přihlášky Spojených států amerických č. U.S. Serial No. 547,718, podané 3.července 1990 (odpovídající evropská zveřejněná patentová přihláška EP-A-468.651), z patentové přihlášky Spojených států amerických č. U.S. Serial No. 702,475, podané 20.května 1991 (odpovídající evropská zveřejněná patentová přihláška EP-A-514,828), z patentové přihlášky Spojených států amerických č. U.S. Serial No. 876,268 podané 1.května 1992 (odpovídající evropská zveřejněná patentová přihláška EP-A-520,732), z patentové přihlášky Spojených států amerických č. U.S. Serial No. 8,003, podané 21.ledna 1993 (odpovídající mezinárodní

zveřejněná patentová přihláška WO 93/19104), a rovněž tak z patentů Spojených států amerických č. US-A-5,055,438, US-A-5,057,867, US-A-5,096,867, US-A-5,064,802, US-A-5,132,380 a ze zveřejněné mezinárodní patentové přihlášky WO 95/00526. Všechny poznatky a skutečnosti uvedené v těchto patentech nebo odpovídajících patentových patentových přihláškách zde slouží jako odkazový materiál.

V patentech Spojených států amerických č. 5,350,817 a 5,304,614 se uvádí zirkoniové komplexy s můstkovými metallocenovými ligandy, ve kterých jsou navzájem kovalentně spojeny dvě indenylové skupiny můstkovou skupinou obsahující uhlík nebo křemík, přičemž tyto zirkoniové komplexy jsou vhodné pro polymeraci propylenu.

V evropském patentu EP-A-577,581 se popisuje nesymetrické bis-Cp metalloceny obsahující fluorenový ligand se substituenty na heteroatomu.

V publikacích : *E. Barsties, S. Schaible, M.H. Prosenc, U. Rief, W. Rolf, O. Weyland, B. Dorerer, H.H. Brintzinger J. Organometallic Chem. 1966, 520, 63-68; a H. Plenio, D. Birth J. Organometallic Chem. 1966, 519. 269-272*, se uvádí systémy, ve kterých cyklopentadienylový kruh indenylové části je substituován dimethylaminovou skupinou v ne-můstkovém a Si-můstkově spojeném bis-indenylu, které jsou vhodné pro přípravu isotaktického polypropylenu a polyethylenu.

V publikaci : *R. Leino, H.J.K. Luttikhede, P. Lehmus, C.E. Wilen, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J. Seppala, J.H. Nasman Macromolecules, 1997, 30, 3477-3488* se uvádí C₂-můstkové bis-indenylové metalloceny obsahující kyslík ve 2-poloze

indenylové skupiny, a v publikaci *I.M. Lee, W.J. Gauthier, J.M. Ball, B. Iyengar, S. Collins Organometallics, 1992, 11, 2155-2122*, se popisují C_2 -můstkové bis-indenylové metalloceny obsahující kyslík v polohách 5,6 indenylvé skupiny, přičemž v publikaci : *N. Piccolravazzi, P.Pino, G. Consiglio, A.Sironi, M. Moret Organometallics, 1990, 9, 3098-3105*, se popisují ne-můstkové bis-indenylové metalloceny s kyslíkem v polohách 4 a 7 indenylvé skupiny.

V dalších výzkumech bylo zjištěno, že substituce na heteroatomu, na rozdíl od substituce na uhlíku nebo H-substituce, na libovolné poloze indenylvého systému metallocenového komplexu, jestliže se tento komplex použije jako katalyzátor při polymeraci olefinů, způsobuje, že je tento katalyzátor méně aktivní, to znamená, že se dosahuje nižší katalytické produktivity při polymeraci α -olefinů a takto připravený polymer má nižší molekulovou hmotnost a nižší takticitu. Předpokládá se, že ke snížení katalytické aktivity této široké skupiny katalyzátorů dochází v důsledku interakce jediného elektronového páru heteroatomu s Lewisovou kyselinou jako kokatalyzátorovým polymeračním aktivátorem, což se projeví ve větší elektronické deaktivaci Cp kruhu, který je rovněž více stericky bráněný, viz publikace *P. Foster, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, J. Organometallic Chem., 1996, 519. 269-272*.

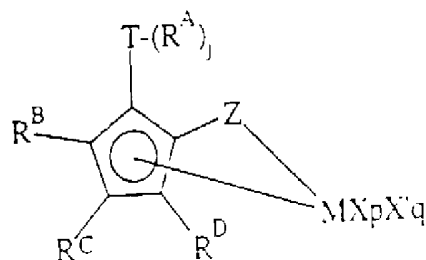
Popis statistické substituce na heteroatomu v mono-Cp metallocenech je možno nalézt ve zveřejněné evropské patentové přihlášce EP-A-416,815, ve zveřejněných mezinárodních patentových přihláškách WO 95/07942 a WO 96/13529, v patentech Spojených států amerických č. 5,096,867 a 5,621,126 a odpovídajících publikacích.

Až dosud se předpokládalo, že substituce na heteroatomu v těchto metallocenových komplexech, používaných jako katalyzátorů pro polymeraci olefinů, má nevýhody spočívající v nežádoucích interakcích jediného elektronového páru heteroatomu buďto s atomem přechodného kovu stejné nebo jiné metallocenové molekuly, nebo s jinými komponentami tohoto katalytického systému.

Podle dosavadního stavu techniky byla provedena četná zdokonalení metallocenových komplexů, které se používají jako katalyzátory pro polymeraci olefinů. Ovšem problémy s účinností katalyzátoru a s jeho deaktivací při prováděny polymerací za vysokých teplot vyřešeny dosud nebyly. V tomto oboru by bylo vhodné vyřešit problémy souvisící s výrobou polyolefinů o vysokých molekulových hmotnostech. Rovněž by bylo výhodné zlepšit další fyzikální charakteristiky produkovaných polymerů změnou substituentů na cyklopentadienylové skupině těchto metallocenových komplexů používaných v katalytických systémech pro polymeraci olefinů.

Podstata vynálezu

Podle předmětného vynálezu byly vyvinuty kovové komplexy odpovídající následujícímu obecnému vzorci :



ve kterém :

M znamená kov ze skupiny 3 až 13 periodické soustavy prvků, lantanidů nebo aktinidů, který je ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4, přičemž tento kov je π -vázan na jednu cyklopentadienylovou skupinu (Cp), kterou je cyklická, delokalizovaná, π -vázaná ligandová skupina, která má pět substituentů : $(R^A)_j$ -T, ve které j je nula, 1 nebo 2, R^B , R^C , R^D a Z, přičemž R^A , R^B , R^C a R^D jsou R skupinami, a

T je heteroatom, který je kovalentně vázán na Cp kruh, a na R^A v případě, že j je 1 nebo 2, a jestliže j je 0, T je fluor, chlor, brom nebo jod; v případě, že j je 1, T je O nebo S, nebo N nebo P, a R^A je dvojná vazba na T; v případě, že j je 2, T je N nebo P, a dále

R^A nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená atom vodíku, nebo představuje skupinu obsahující 1 až 80 ne-vodíkových atomů, přičemž touto skupinou je hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, hydrokarbyloxyskupina,

každá tato R^A skupina je případně substituována jedním nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná

hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů, nebo ne-interferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů, a

každý ze substituentů R^B , R^C a R^D znamená atom vodíku nebo skupinu, která obsahuje 1 až 80 ne-vodíkových atomů,

příčemž touto skupinou je hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina, hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina,

každý ze substituentů R^B , R^C nebo R^D je případně substituován jednou nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo neinterferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů,

nebo případně dvě nebo více ze substituentů R^A , R^B , R^C nebo R^D jsou kovalentně navzájem spojeny za vzniku jednoho nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů obsahujících 1 až 80 ne-vodíkových atomů v případě každé R-skupiny, přičemž tento jeden nebo více kondenzovaných

kruhů nebo kruhových systémů jsou nesubstituované nebo substituované jedním nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo ne-interferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů,

Z znamená dvojvaznou část vázanou jak na Cp tak na M prostřednictvím σ -vazeb, přičemž Z obsahuje bor nebo člen ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, a rovněž obsahuje dusík, fosfor, síru nebo kyslík,

X znamená aniontovou nebo dianiontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů, kromě skupiny ligandů, které jsou cyklické, delokalizované, π -vázané ligandové skupiny,

X' nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená neutrální Lewisovu bázi jako ligační sloučeninu obsahující až 20 atomů,

p je nula, 1 nebo 2, přičemž je o dvě menší než je formální oxidační stav M, v případě, že X znamená aniontový ligand; v případě, že X je dianiontová ligandová skupina, p je 1, a

q je nula, 1 nebo 2.

Tyto výše uvedené komplexy mohou existovat ve formě izolovaných krystalků, případně v čisté formě nebo ve formě směsi s jinými komplexy, ve formě solvatovaného aduktu,

případně v rozpouštědle, zejména v organické kapalině, a rovněž tak mohou existovat ve formě dimeru nebo jeho chelatovaného derivátu přičemž chelatační činidlo je organická látka, ve výhodném provedení neutrální Lewisova báze, zejména trihydrokarbylamin, trihydrokarbylfosfin nebo jeho halogenovaný derivát.

Rovněž do rozsahu předmětného vynálezu náleží katalytický systém pro polymeraci olefinů, který je připraven z komponent tohoto katalytického systému a obsahuje :

(A) katalytickou složku obsahující kovový komplex na bázi některého z výše uvedených komplexů, a

(B) kokatalytickou složku obsahující aktivační kokatalyzátor, přičemž molární poměr těchto složek (A) k (B) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 100 : 1; nebo aktivovanou složku (A) za použití některé aktivační metody.

Podle dalšího provedení do rozsahu předmětného vynálezu náleží katalytický systém pro polymeraci olefinů, připravený z komponent tohoto katalytického systému a obsahuje :

(A) katalytickou složku obsahující kovový komplex na bázi některého z výše uvedených kovových komplexů, a

(B) kokatalytickou složku obsahující aktivační kokatalyzátor, přičemž molární poměr těchto složek (A) k (B) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 100 : 1,

přičemž tento kovový komplex je ve formě radikálového kationtu.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup polymerace olefinů zahrnující kontaktování jednoho nebo více

α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku za polymeračních podmínek v přítomnosti jednoho z výše uvedených katalytických systémů.

Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu se jedná o polymerační proces prováděný v roztoku při vysoké teplotě, určený k polymeraci olefinů, přičemž se při tomto postupu uvádí do kontaktu jeden nebo více α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku za polymeračních podmínek v přítomnosti některého z výše uvedených katalytických systémů při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 100 °C do asi 250 °C.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží polyolefinové produkty připravené těmito postupy. Ve výhodném provedení se jedná o produkty s větvemi s dlouhým řetězcem a s reverzní molekulární stavbou.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží ligand některého z výše uvedených kovových komplexů obsahující cyklopentadienylovou skupinu, přičemž tento ligand je ve formě :

- (A) volné báze se 2 protony schopnými deprotonování,
- (B) dilithiové soli,
- (C) hořečnaté soli, nebo
- (D) mono- nebo disilylovaného dianiontu.

Do rozsahu tohoto aspektu předmětného vynálezu náleží rovněž použití některého z výše uvedených ligandů pro syntézu sloužící k přípravu kovového komplexu podle předmětného vynálezu, nebo pro syntézu sloužící k přípravě kovového komplexu obsahujícího kov z některé ze skupin 3 až 13 periodické soustavy prvků, lantanidů nebo aktinidů, a 1

až 4 výše uvedené ligandy.

Pomocí těchto katalyzátorů a postupů je možno dosáhnout vysoce účinné přípravy olefinových polymerů s vysokou molekulovou hmotností v širokém rozsahu polymeračních podmínek, a zejména při zvýšených teplotách. Tyto katalyzátory a postupy jsou zejména vhodné k provádění polymerace v roztoku nebo k provádění blokové polymerace ethylen/propylenových polymerů (EP polymery), ethylen/oktenových polymerů (EO polymery), ethylen/styrenových polymerů (ES polymery), propylenových a ethylen/propylen/dienových polymerů (EPDM polymerů), ve kterých je uvedeným dienem ethylidennorbornen, 1,4-hexadien nebo podobné ne-konjugované dieny. Možnost použití vysokých (nebo zvýšených) teplot dramaticky zvyšuje produktivitu těchto postupů vzhledem ke skutečnosti, že zvýšená rozpustnost polymeru při zvýšených teplotách umožňuje použití zvýšených konverzí (vyšších koncentrací polymerního produktu) aniž by se překračovalo omezení každého polymeračního zařízení týkající se viskozity roztoku a rovněž tak se dosáhne snížených energetických nákladů nutných k odpaření reakčního produktu.

Katalyzátory podle předmětného vynálezu mohou být rovněž nanášeny na nosičovém materiálu a použity pro polymerační postup k polymeraci olefinů prováděné v suspenzi nebo v plynové fázi. Tento katalyzátor je možno předem polymerizovat za použití jednoho nebo více olefinových monomerů *in situ* v polymeračním reaktoru nebo v odděleně prováděním procesu, přičemž se v mezifázi oddělí tento předpolymerizovaný katalyzátor před samotným prováděním hlavního polymeračního postupu.

Až dosud se předpokládalo, že substituce na heteroatomu přímo na cyklopentadienylové (Cp) skupině, která je cyklická, delokalizovaná, π -vázaná ligandová skupina metallocenového komplexu, nemá příznivý účinek pokud se týče vhodnosti použití takto získaného komplexu pro katalytický systém na polymeraci olefinů. Ovšem podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že výhodné metallocenové komplexy podle předmětného vynálezu se substituentem na heteroatomu přímo na jediné π -vázané Cp skupině mají vyjimečné vlastnosti jako katalyzátory při přípravě olefinů, přičemž tyto látky umožňují provést postup přípravy polymerů s vysokou molekulovou hmotností s požadovanými charakteristikami za vysoké katalytické aktivity. Vysoce výhodné jsou uvedené metallocenové komplexy se substitucí na heteroatomu ve 2-poloze.

Popis přiložených obrázků

Na přiložených obrázcích jsou ilustrovány některé aspekty předmětného vynálezu :

na obr. 1 je ilustrována krystalová struktura dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimethylamino-1H-inden-1-yl)-silanaminato-(2-)-N-)titania,

na obr. 2 je ilustrována krystalová struktura dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)dimethyltitania.

Všechny odkazy týkající odkazů na periodickou tabulku prvků uvedené v popisu předmětného vynálezu se vztahují na

periodickou soustavu prvků uvedenou v publikaci :

The Periodic Table of the Elements, publikované

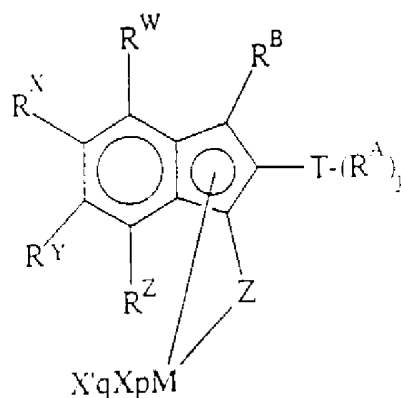
a s copyright CRC Press, Inc., 1989. Rovněž je třeba uvést, že všechny odkazy týkající se uvádění skupiny nebo skupin se týkají skupiny nebo skupin odpovídající této periodické tabulky prvků, při použití IUPAC systému číslování skupin.

Termínem olefiny uváděné v popisu předmětného vynálezu se míní alifatické nebo aromatické sloučeniny obsahující 2 až 20 atomů uhlíku a obsahující vinylovou nenasyčenou skupinu a rovněž tak cyklické sloučeniny, jako je například cyklobuten, cyklopenten a norbornen, včetně norbornenu substituovaného v poloze 5 a 6 hydrokarbylovými skupinami obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku. Rovněž se tímto termínem míní směsi těchto olefinů a rovněž tak směsi těchto uvedených olefinů s diolefinovými sloučeninami obsahujícími 4 až 40 atomů uhlíku. Jako příklad těchto posledně jmenovaných sloučenin je možno uvést ethylidennorbornen, 1,4-hexadien, norbornadien a podobné další látky. Katalyzátory a postup podle předmětného vynálezu jsou zejména vhodné pro použití při přípravě ethylen/1-butenových kopolymerů, ethylen/1-hexenových kopolymerů, ethylen/styrenových kopolymerů, ethylen/propylenových kopolymerů, ethylen/1-pentenových kopolymerů, ethylen-4-methyl-1-pentenových kopolymerů a ethylen/1-oktenových kopolymerů a rovněž tak terpolymerů ethylenu, propylenu a nekonjugovaných dienů, jako jsou například EPDM terpolymery.

Výhodnými skupinami X' jsou oxid uhelnatý; fosfiny, zejména trimethylfosfin, triethylfosfin, trifenylfosfin a bis(1,2-dimethylfosfino)ethan; $P(OR^i)_3$, kde R^i znamená hydrokarbylovou skupinu, silylovou skupinu nebo kombinace

těchto skupin; ethery, zejména tetrahydrofuran; aminy, zejména pyridin, bipyridin, tetramethylethyldiamin (TMEDA), a triethylamin; olefiny a konjugované dieny obsahující 4 až 40 atomů uhlíku. Mezi komplexy obsahující tyto posledně uváděné skupiny X' náleží takové komplexy, ve kterých kov je ve formálním oxidačním stavu +2.

Ve výhodném provedení jsou uvedenými koordinačními komplexy podle předmětného vynálezu komplexy odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém :

R^W , R^X , R^Y a R^Z představují R-skupiny, přičemž každá z těchto skupin nezávisle představuje atom vodíku, nebo představuje skupinu obsahující 1 až 80 ne-vodíkových atomů a touto skupinou je hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina, hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina,

každý ze substituentů R^W , R^X , R^Y a R^Z je případně substituován jednou nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu hydrokarbyloxyskupina,

hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo neinterferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů,

nebo případně dvě nebo více ze substituentů R^V , R^X , R^Y , R^Z , R^A a R^B jsou kovalentně navzájem spojeny za vzniku jednoho nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů obsahujících 1 až 80 ne-vodíkových atomů v případě každé R-skupiny, přičemž tento jeden nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů jsou nesubstituované nebo substituované jedním nebo více skupinami, kterými jsou hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo ne-interferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů.

Ve výhodném provedení jsou R^A skupinami takové skupiny kdy R^A znamená hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsilylovou

skupinu, hydrokarbyloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu a T je O nebo N, podle ještě výhodnějšího provedení R^A znamená hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsilylovou skupinu a T znamená O nebo N, a podle ještě výhodnějšího provedení R^A znamená hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsilylovou skupinu a T je O.

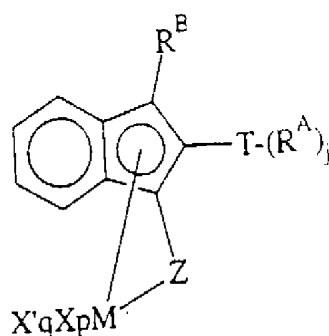
Výhodnými substituenty obsahujícími heteroatom na 2.poloze Cp jsou takové skupiny, kde $(R^A)_j$ -T znamená dimethylaminovou skupinu, diethylaminovou skupinu, methylethylaminovou skupinu, methylfenylaminovou skupinu, dipropylaminovou skupinu, dibutylaminovou skupinu, piperidinylovou skupinu, morfolinylovou skupinu, pyrrolidinylovou skupinu, hexahydro-1H-azepin-1-ylovou skupinu, hexahydro-1(2H)-azocinylovou skupinu, oktahydro-1H-azonin-1-ylovou skupinu, oktahydro-1(2H)-azecinylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, methylethyloxyskupinu, 1,1-dimethylethyloxyskupinu, trimethylsiloxyskupinu nebo 1,1-dimethylethyl(dimethylsilyl)oxy-skupinu.

Podle ještě výhodnějšího provedení je $(R^A)_j$ -T skupinou methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, methylethyloxyskupina, 1,1-dimethylethylxoy skupina, trimethylsiloxyskupina, 1,1-dimethylethyl(dimethylsilyl)oxy skupina.

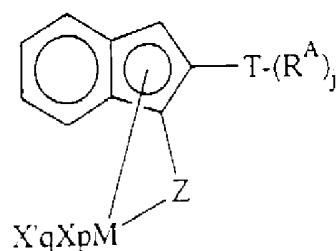
Podle dalšího aspektu předmětného vynálezu má buďto ligand nebo kovový komplex jeden nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů kromě Cp nebo indenylového kruhu, přičemž jeden nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů obsahuje jeden nebo více heteroatomů

v kruhu, kterými jsou N, O, S nebo P. Ve výhodném provedení jsou těmito heteroatomy kruhu N nebo O, přičemž nejvýhodnější je N.

Další velice výhodné komplexy podle předmětného vynálezu odpovídají obecnému vzorci :



ve kterém mají uvedené symboly stejný význam jako bylo uvedeno shora,
a podle ještě výhodnějšího provedení tyto komplexy odpovídají obecnému vzorci :



ve kterém mají uvedené symboly stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Velice výhodné jsou kovové komplexy a ligandy obsahující heteroatom podle vynálezu, ve kterých :

-Z- znamená skupinu -Z*-Y-, přičemž Z* je připojen na

Cp a Y je připojen na M,

Y znamená -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}- ,

Z^{*} znamená SiR^{*}₂ , CR^{*}₂ , SiR^{*}₂SiR^{*}₂ , CR^{*}₂CR^{*}₂,
CR^{*}=CR^{*} , CR^{*}₂SiR^{*}₂ , CR^{*}₂SiR^{*}₂CR^{*}₂, SiR^{*}₂CR^{*}₂SiR^{*}₂ ,
CR^{*}₂CR^{*}₂SiR^{*}₂ , CR^{*}₂CR^{*}₂CR^{*}₂ nebo GeR^{*}₂ ,
ve kterých :

R^{*} znamená v každém místě svého výskytu nezávisle atom
vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího
hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou
skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou
arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, přičemž R^{*}
obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě R^{*}
skupiny ze Z (v případě, že R^{*} není atom vodíku), nebo jedna
skupina R^{*} ze Z a jedna skupina R^{*} z Y tvoří kruhový systém,
přičemž p je 2,

q je nula,

M je ve formálním oxidačním stavu +4, a

X nezávisle na místě svého výskytu v každém
jednotlivém případě představuje methylovou skupinu,
benzylovou skupinu, trimethylsilylmethylovou skupinu,
allylovou skupinu, pyrrolylovou skupinu,

nebo dvě skupiny X společně znamenají
1,4-butan-diylovou skupinu, 2-buten-1,4-diylovou skupinu,
2,3-dimethyl-2-buten-1,4-diylovou skupinu,
2-methyl-2-buten-1,4-diylovou skupinu nebo xylyldiylovou
skupinu.

Rovněž jsou velice výhodné kovové komplexy a ligandy
obsahující heteroatom podle předmětného vynálezu, ve
kterých :

-Z- znamená skupinu -Z^{*}-Y-, přičemž Z^{*} je připojen na
Cp a Y je připojen na M,

Y znamená -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}- ,

Z^* znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$,
 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$,
 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ nebo GeR^*_2 ,
 ve kterých :

R^* znamená v každém místě svého výskytu navzájem na
 sobě nezávisle atom vodíku nebo člen vybraný ze souboru
 zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu,
 silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu,
 halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin,
 přičemž R^* obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně
 dvě R^* skupiny ze Z (v případě, že R^* není atom vodíku),
 nebo jedna skupina R^* ze Z a jedna skupina R^* z Y tvoří
 kruhový systém,

přičemž p je 1,

q je nula,

M je ve formálním oxidačním stavu +3, a

X znamená 2-(N,N-dimethyl)aminobenzylovou skupinu,
 2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenylovou skupinu, allylovou
 skupinu, methallylovou skupinu, trimethylsilylallylovou
 skupinu.

Rovněž jsou velice výhodné kovové komplexy a ligandy
 obsahující heteroatom podle předmětného vynálezu, ve
 kterých :

$-Z-$ znamená skupinu $-Z^*-Y-$, přičemž Z^* je připojen na
 Cp a Y je připojen na M ,

Y znamená $-O-$, $-S-$, $-\text{NR}^*-$, $-\text{PR}^*-$,

Z^* znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$,
 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$,
 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ nebo GeR^*_2 ,
 ve kterých :

R^* znamená v každém místě svého výskytu nezávisle atom
 vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího

hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, přičemž R^* obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě R^* skupiny ze Z (v případě, že R^* není atom vodíku), nebo jedna skupina R^* ze Z a jedna skupina R^* z Y tvoří kruhový systém,

přičemž p je 0,

q je 1,

M je ve formálním oxidačním stavu +2, a

X' znamená 1,4-difenyl-1,3-butadienovou skupinu, 1,3-pentadienovou skupinu nebo 2,4-hexadienovou skupinu.

Pro přípravu uvedených kovových komplexů je možno použít celé řady různých kovů, výhodně jsou těmito kovy kovy ze skupin 3 až 13 periodické soustavy prvků, lantanidy a aktinidy, které jsou ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4, podle ještě výhodnějšího provedení jsou těmito kovy kovy ze skupin 3 až 13. Podle předmětného vynálezu mají poněkud odlišnou charakteristiku kovové komplexy, ve kterých M znamená kov z některé ze skupin 3 až 6, z některé ze skupin 7 až 9 nebo z některé ze skupin 10 až 12. Výhodné jsou takové komplexy, ve kterých M znamená kov ze skupiny 4, výhodně je tímto kovem titan Ti, zirkonium Zr nebo hafnium Hf, přičemž nejvýhodnější jsou titan a zirkonium.

Titan představuje vůbec nejvýhodnější kov, zejména v případech, kdy se používají komplexy, které obsahují pouze jeden ligand obsahující Cp, kterým je ligand obsahující heteroatom podle předmětného vynálezu, zatímco zirkonium je vysoce výhodné pro použití v komplexech, které obsahují dva ligandy obsahující Cp, přičemž přinejmenším jeden z nich je ligand obsahující heteroatom.

Podle jednoho z výhodných provedení je titan ve

formálním oxidačním stavu +4, zatímco v jiném alternativním provedení je výhodné, jestliže je titan ve formálním oxidačním stavu +3, a podle ještě výhodnějšího provedení je titan ve formálním oxidačním stavu +2.

Podle dalšího výhodného provedení je zirkonium ve formálním oxidačním stavu +4, nebo v alternativním provedení je ve formálním oxidačním stavu +2.

Podle dalšího aspektu předmětného vynálezu je výhodné, jestliže Y znamená skupinu $-NR^*$, přičemž podle ještě výhodnějšího provedení $-NR^*$ znamená skupinu, ve které R^* představuje skupinu s primárním nebo sekundárním atomem uhlíku vázaným na N. Vysoce výhodné jsou skupiny, ve kterých R^* znamená cyklohexylovou skupinu nebo isopropylovou skupinu.

Jako ilustrativní příklad derivátů kovů, které mohou být použity při praktickém uplatňování předmětného vynálezu, je možno uvést následující látky :

2-N-[heteroatom]t-butylamido-indenylové komplexy :

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(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- η)-2-(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- η)-2-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)dimethyl-
titanium,

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

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

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

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

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-((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- η)-2-(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- η)-2-(difenylfosfino)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylfosfino)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3-methyl-2-N-[heteroatom]t-butylamido-indenylové komplexy :

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(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- η)-3-methyl-2-(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- η)-3-methyl-2-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)-
dimethyltitanium,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(((1,1-dimethylethyl)dimethyl-
silyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyl-
titanium,

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

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

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

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

2-N-heteroatom[amido]-indenylové komplexy :

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny
2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno
N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-cyklohexylovou
skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž
příklady jsou uvedeny dále :

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

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-
(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyl-
titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)dimethyl-

titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)dimethyl-titanium,

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

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

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

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

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

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)dimethyltitanium.

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-methylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž příklady jsou uvedeny dále :

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

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

titanium,

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

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)dimethyl-titanium,

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

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

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

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)di-methyltitanium,

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(tri-methylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)di-methyltitanium,

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)di-methyltitanium.

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-ethylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž příklady jsou uvedeny dále :

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

methyltitanium,

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

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

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

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

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

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

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

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

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-fenylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž příklady jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno

N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-fenylmethylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž příklady jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato-

(2-)-N)dimethyltitanium.

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-cyklododecylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž příklady jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

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

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

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

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

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-

dimethyltitanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Ve výše uvedeném přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno N-(1,1-dimethylethyl)ové skupiny nahradit N-methylethylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, jejichž příklady jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

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

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

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

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

2-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato-
(2-)-N)dimethyltitanium,

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

(1,1-dimethyl-N-(methylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-
3-methyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato-
(2-)-N)dimethyltitanium.

2-N-[heteroatom][amid]TiX₂-indenylové komplexy :

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit chloridovými skupinami a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

dichlor(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)titanium,

dichlor(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-
2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-
titanium,

dichlor(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-
2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-
titanium,

dichlor((N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-
3-methyl-2-(ethylmethylanino)-1H-inden-1-yl)silanaminato-
(2-)-N)titanium,

dichlor(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-

3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)titanium,

dichlor(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

dichlor(N-cykłododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

dichlor(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-titanium,

dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)titanium,

dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)-oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit fenylmethylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)bis(fenyl-

methyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-bis(fenylmethyl)titanium,

(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)-oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(fenylmethyl)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit (trimethylsilyl)methylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)bis((tri-
methylsilyl)methyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)bis((tri-
methylsilyl)methyl)titanium,

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-
2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-
bis((trimethylsilyl)methyl)titanium,

(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-
2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-
bis((trimethylsilyl)methyl)titanium,

(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-
3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-
methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-
N)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)bis((tri-
methylsilyl)methyl)titanium,

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)-

oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis((trimethylsilyl)methyl)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit 2,2-dimethylpropylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato-

(2-)-N)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)-oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)bis(2,2-dimethylpropyl)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit jednou 2-((dimethylamino)methyl)fenylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethyldimino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyldimino)-

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

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenyl-amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl(2-((dimethylamino)-methyl)fenyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenyl-amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)methyl)fenyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit jednou 2-((dimethylamino)fenyl)methylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl(2-((dimethylamino)fenyl)-methyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-

yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(N-ethyl-1,1-dimethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(N-methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,

(2-((dimethylamino)fenyl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit π -vázanou 1,4-difenyl-1,3-butadienovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-

(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen)-
(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-
piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-methyl-
1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-methyl-
1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-ethyl-
1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethyl-
amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (1,1-di-
methyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylfenyl-
amino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (1,1-
dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-
(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-
titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-
cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-
2-(methylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-
titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-
methyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-
(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-
methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)titanium,
(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen) (N-
(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-
(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)-

silanaminato(2-)-N)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit π -vázanou 1,3-pentadienovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methylylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)((1,2,3,4- η)-
1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(oktahydro-1(2H)-azecinyl)-1H-inden-1-
yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-
N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-
N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dipropylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-
N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dibutylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-
N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(methyl(fenylmethyl)amino)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimethylethyl)methylamino)-1H-
inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)-

titanium,

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(difenylfosfino)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylfosfino)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(methyلفenylfosfino)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylfosfino)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(bis(1-methylethyl)fosfino)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)-
titanium,

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimethylethyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-methylethoxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-fenoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(fenylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(methylthio)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dvě methylové skupiny vázané na titan nahradit π -vázanou 2,4-hexadienovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-cyklohexyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(diethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(N-ethyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(ethylmethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(1,1-dimethyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(1,1-dimethyl-N-(fenylmethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(N-cyklododecyl-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(methyلفenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-methyl-1,1-dimethyl-1-(silanaminato(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadien)titanium,

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

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

2-N[heteroatom]-amido-[můstek]-indenylové komplexy

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit difenylsilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)-dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit diisopropoxysilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-butyl-1,1-bis(1-methylethoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-

2-(1-pyrrolidiny1)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-butyl-1,1-bis(1-methylethoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny1)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-butyl-1,1-bis(1-methylethoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-butyl-1,1-bis(1-methylethoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-butyl-1,1-bis(1-methylethoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit dimethoxysilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-cyklohexyl-1,1-dimethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny1)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-cyklohexyl-1,1-dimethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny1)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-cyklohexyl-1,1-dimethoxy-1-(silanaminato(2-)-N)-dimethyltitanium,

(N-cyklohexyl-1,1-dimethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyl-

titanium,

(N-cyklohexyl-1,1-dimethoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit ethoxymethylsilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-cyklohexyl-1-ethoxy-1-methyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-cyklohexyl-1-ethoxy-1-methyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-cyklohexyl-1-ethoxy-1-methyl)-1-(silanaminato(2-)-N)-dimethyltitanium,

(N-cyklohexyl-1-ethoxy-1-methyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-cyklohexyl-1-ethoxy-1-methyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit methylfenylsilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou

uvedeny dále :

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-fenyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-fenyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-fenyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)silan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-methyl-1-fenyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit ethylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)ethanaminato(2-)-N)dimethyl-
titanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-
piperidiny)-1H-inden-1-yl)ethanaminato(2-)-N)dimethyl-
titanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-
(N-(1,1-dimethylethyl)-2-(ethanaminato(2-)-N)dimethyl-

titanium,

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)ethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit tetramethylethylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)tetramethylethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit

propylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)propanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit methylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)methanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit dimethylmethylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)dimethylmethanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit dimethylgermanylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)dimethylgerminato(2-)-N)-dimethyltitanium,

(1-(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-(1,1-dimethylethyl)(dimethylgerminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)dimethylgerminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)dimethylgerminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit tetramethyldisilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-(N-(1,1-dimethylethyl)-2-(tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)tetramethyldisilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit (dimethylsilyl)methylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

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

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

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-

2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)dimethylsilyl)methan-aminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách dimethylsilylovou můstkovou skupinu nahradit (methyl)dimethylsilylovou můstkovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)methyl)dimethylsilylaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-(((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)methyl)(N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilylaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)methyl)dimethylsilylaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)methyl)dimethylsilylaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

2-N-heteroatom-amido-[indenyl]ové komplexy

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách 2-heteroatom-indenylovou část nahradit alkyl- nebo aryl-substituovanou 2-heteroatom-indenylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady

těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-5-ethyl-6-methyl-2-(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-2-(1-piperidinyl)-1H-
inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-ethyl-6-methyl-2-(dimethyl-
amino)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-
silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-5-ethyl-6-methyl-3-methyl-2-methoxy-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-methyl-2-(trimethyl-
siloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4,6-dimethyl-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4,6-dimethyl-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-
1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,6-dimethyl-2-(dimethylamino)-
1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3,4,6-trimethyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)-
silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3,4,6-trimethyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-
inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-

((1,2,3,3a,7a- η)-4-fenyl-2-(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-fenyl-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-fenyl-2-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4-fenyl-2-methoxy-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4-fenyl-2-(trimethylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,9a- η)-5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,8,8-pentamethyl-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,9a- η)-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-methyl-2-(1-pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-(pyrrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Pokud se týče výše uvedeného přehledu, ve kterém jsou uvedeny 2-heteroatom-indenylové komplexy, je možno v těchto sloučeninách 2-heteroatom-indenylovou část nahradit alkyl-

nebo aryl-substituovanou cyklopentadienylovou skupinou a získat tak další skupinu sloučenin, přičemž příklady těchto sloučenin jsou uvedeny dále :

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

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-(1-piperidinyl)-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-(di-
methylamino)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-
dimethylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-methyl-2-methoxy-
1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-methyl-2-(tri-
methylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyl-
titanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-dimethylamino)-3-methyl-2,4-
cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-
silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-dimethylamino)-2,4-cyklo-
pentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-
silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-dimethylamino)-3-methyl-2,4-
cyklopentadien-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimethylsilan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-dimethylamino)-2,4-cyklo-
pentadien-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimethylsilan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-methoxy)-3-methyl-2,4-cyklo-

pentadien-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-methoxy)-2,4-cyklopentadien-
1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanaminato(2-)-
N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-methoxy)-3-methyl-2,4-cyklo-
pentadien-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimethylsilanaminato-
(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,4,5- η)-2-methoxy)-2,4-cyklopentadien-
1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimethylsilanaminato-(2-)-N)di-
methyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(dimethylamino)-1,4,5,6-
tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))1,1-di-
methylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(dimethylamino)-1,4,5,6-tetra-
hydro-1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimethylsilanaminato-
(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(methoxy)-1,4,5,6-tetrahydro-
1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))1,1-dimethylsilan-
aminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(methoxy)-1,4,5,6-tetrahydro-
1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimethylsilanaminato(2-)-N)-
dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(trimethylsiloxy)-1,4,5,6-
tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))1,1-di-
methylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(trimethylsiloxy)-1,4,5,6-
tetrahydro-1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimethyl-
silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(trimethylsiloxy)-1,4,5,6-
tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimethylethyl))1,1-di-
methylsilanaminato(2-)-N)dimethyltitanium,

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-2-(trimethylsiloxy)-1,4,5,6-

tetrahydro-1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimethyl-silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium.

Tyto komplexy je možno připravit za použití běžně známých syntetických postupů. Při provádění těchto postupů je možno případně použít redukční činidlo, přičemž se připraví komplexy s nižším oxidačním stavem. Tento postup je popsán v patentové přihlášce Spojených států amerických č. USSN 8/241,523, podané 13.května 1994, která byla publikována jako mezinárodní patentová přihláška WO95/00526, jejichž obsah zde slouží jako odkazový materiál. Tyto reakce je možno provádět v prostředí vhodného rozpouštědla neovlivňujícího nepříznivým způsobem reakční průběh při teplotě pohybující se v rozmezí od -100 °C do 300 °C, ve výhodném provedení při teplotě v rozmezí od -78 °C do 100 °C a nejvýhodněji v rozmezí od 0 do 50 °C. Výše uvedeným termínem "redukční činidlo" se míní kov nebo sloučenina, pomocí které je možno za použití redukčních podmínek dosáhnout redukce kovu M z vyššího oxidačního stavu na nižší oxidační stav. Jako příklad těchto vhodných kovových redukčních činidel je možno uvést alkalické kovy, kovy alkalických zemin, hliník a zinek, slitiny alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako jsou například amalgam sodíku a rtuti a slitina sodíku a draslíku. Jako příklad vhodných sloučenin představujících redukční činidla je možno uvést naftalenid sodný, grafit draselný, alkyllithiové sloučeniny, alkadienyllithiové nebo alkadienyl draselné sloučeniny a Grignardova reakční činidla. Podle nejvýhodnějšího provedení jsou uvedenými redukčními činidly alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, zejména lithium a kovový hořčík.

Vhodným reakčním médiem pro přípravu uvedených

komplexů jsou alifatické a aromatické uhlovodíky, ethery a cyklické ethery, zejména uhlovodíky s rozvětveným řetězcem, jako je například isobutan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan a směsi těchto látek; dále cyklické a alicyklické uhlovodíky, jako je například cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan a směsi těchto látek; dále aromatické sloučeniny a aromatické sloučeniny substituované hydrokarbylovými zbytky (zbytky od uhlovodíkových sloučenin), jako je například benzen, toluen a xylen; dále dialkylethery obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a dialkyletherové deriváty obsahující 1 až 4 atomy uhlíku odvozené od (poly)alkylenglykolů a tetrahydrofuran. Rovněž jsou vhodné směsi výše uvedených látek.

Jeden ze syntetických postupů přípravy cyklopentadienylových systémů substituovaných na heteroatomu, které jsou vhodné jako prekursorů katalytických systémů s omezenou geometrií (CGC katalyzátory), je znázorněn v následujícím reakčním schématu č. 1, ve kterém jednotlivé podmínky znamenají :

(a) přebytek aminu, MeOH teplota 25 °C ($-H_2O$),

(b) přebytek aminu (8 ekvivalentů), $TiCl_4$ (1 ekvivalent) v CH_2Cl_2 , teplota 0 °C, potom přidavek ketonu a zahřátí na teplotu 25 °C,

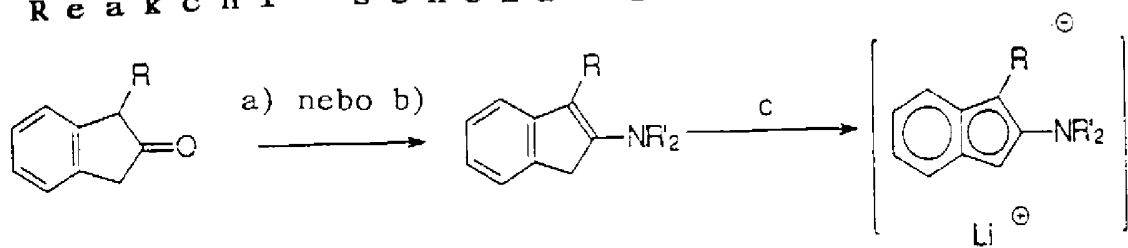
(c) 1,05 ekvivalentu n-BuLi/hexan, postup prováděný při teplotě 25 °C,

(d) 1,0 až 1,5 ekvivalentu Cl-silanu/THF, postup prováděný při teplotě 25 °C,

(e) 2,05 ekvivalentu n-BuLi/hexan, postup prováděný při teplotě 25 °C.

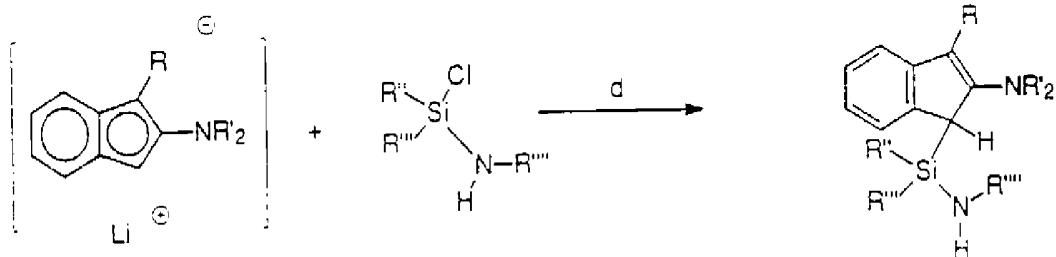
Substituenty R, R', R'', R''' a R'''' navzájem na sobě nezávisle jsou v každém jednotlivém případě vybrány ze souboru zahrnujícího atom vodíku (s výjimkou polohy na dusíku vázaného přímo na cyklopentadienylový kruh), alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, arylovou skupinu, alkarylovou skupinu a aralkylovou skupinu, přičemž ovšem význam těchto substituentů není omezen pouze na tyto skupiny.

Reakční schéma 1

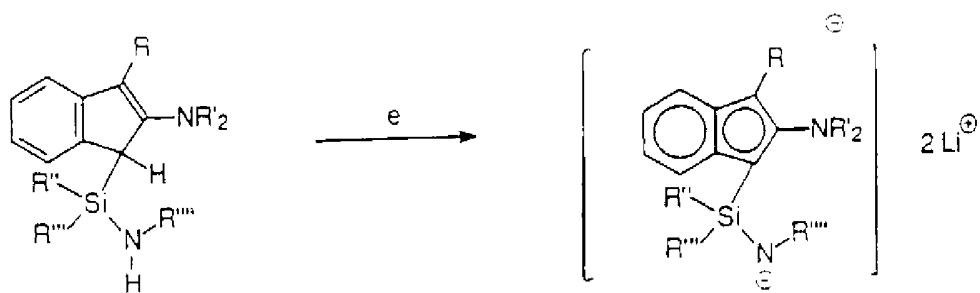


keton

enamin



CGC-ligand



CGC-ligand

CGC-dianion

Substituent obsahující heteroatom má dusík v poloze 2 indenylového systému. Obvyklým výchozím materiálem pro konverzi na odpovídající enamín je 2-indanon, přičemž ovšem příprava tohoto enamínu není omezena na použití právě této sloučeniny. Enamíny indanonu se obvykle připravují metodami běžně známými z dosavadního stavu techniky, přičemž mezi tyto metody je možno zahrnout kondenzaci sekundárních aminů s ketonem v bezvodém alkoholu (viz. publikace *U. Edlund Acta Chemica Scandinavica*, 1974, 27, 4027-4029). Obvykle se enamíny 2-indanonu připraví aminovou kondenzací mnohem snadněji než 1-indanonové analogické sloučeniny. V případě více stericky bráněných ketonů, jako je například 1-methyl-2-indanon nebo těkavějších aminů, jako je například dimethylamin, je možno ve výhodném provedení použít silnějších dehydratačních reakčních činidel, jako jsou například chloramidy titanu (tyto látky se připraví *in situ* z chloridu titaničitého a kondenzačního aminu, viz. publikace *R. Carlson, A. Nilsson, Acta Chemica Scandinavica B* 38, 1984, 49-53). Tyto dvě metody byly použity k přípravě enamínů substituovaných v poloze 2 indenu (poloha 1 je obvykle navázána na atom křemíku nebo jinou navázanou část v následující fázi). Podle jiné metody zahrnuje příprava enamínů elektrofilní aminací karbaniontů, jako je například lithiúmindenid (viz. publikace *E. Erdik, M. Ay, Chem. Rev.*, 1989, 89, 1947-1980).

Z hlediska dalšího postupu přípravy vysoce čistých CGC-ligandů musí být enamíny připravené těmito postupy vysoce čisté a dokonale zbavené ketonů. Mezi typické látky, které jsou přítomny při přípravě těchto produktů, patří aldolové vedlejší produkty a dehtovité látky o vyšší molekulové hmotnosti jako produkty prováděné reakce. Žádná z výše uvedených metod jednoznačně neposkytuje produkt,

který by bylo možno použít bez dalšího čištění. Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že při chromatografickém čištění, při kterém se použije silikagel nebo alumina v kvalitě pro mžikovou metodu, promotuje hydrolyzu enamínu na volný amin a keton s odpovídajícími nepříznivými následnými důsledky. I přesto, že jsou tyto sloučeniny vysoce citlivé na působení vody a vzduchu, je možno enamíny tohoto charakteru čistit opatrným prováděním frakční destilace nebo příležitostně rekrystalizací. Konkrétně je třeba uvést, že k zabránění tepelné polymerace v destilační nádobě při zvýšené teplotě je zapotřebí provést rychlou destilaci indanonenaminů. K získání vysoce čistého CGC-ligandu je zapotřebí provedení vhodné konverze čistého enamínu na jeho odpovídající aniontovou sůl, neboť enamíny mohou být rovněž fotochemicky senzitivní.

Rovněž je třeba uvést, že 2-indanon je výhodným výchozím materiálem pro přípravu CGC-ligandů substituovaných kyslíkem v poloze 2, což je znázorněno v následujícím reakčním schématu 2, ve kterém jednotlivé podmínky znamenají :

(a) alkohol, benzen, zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem ($-H_2O$),

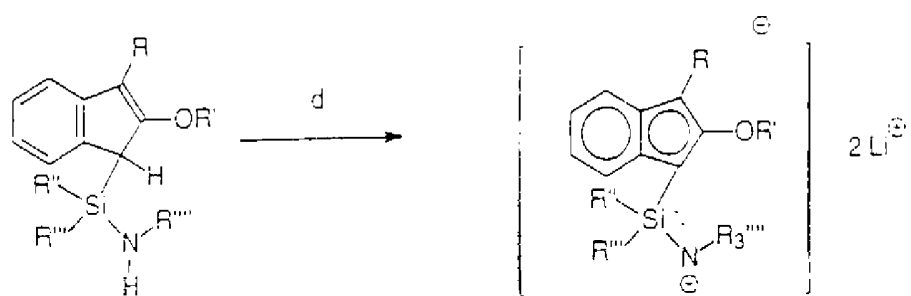
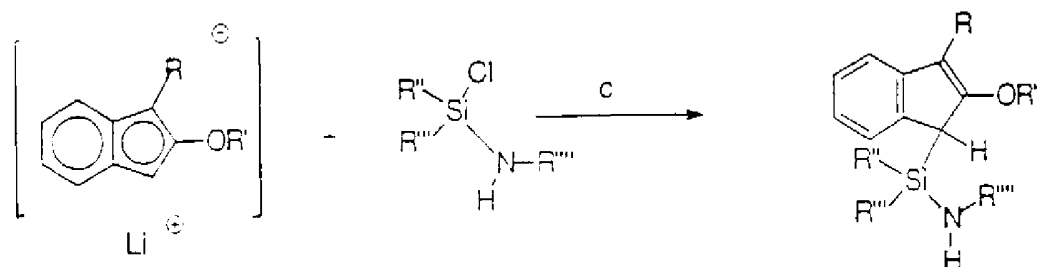
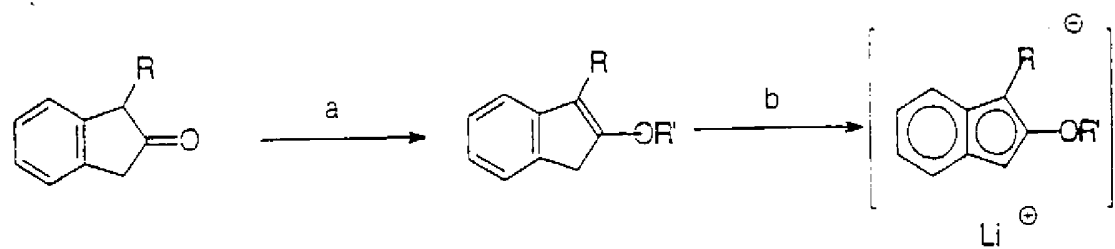
(b) 1,05 ekvivalentu n-BuLi/hexan, postup prováděný při teplotě 25 °C,

(c) 1,0 až 1,5 ekvivalentu Cl-silan/THF, postup prováděný při teplotě 25 °C,

(d) 2,05 ekvivalentu n-BuLi/hexan, postup prováděný při teplotě 25 °C.

Substituenty R, R', R'', R''' a R'''' navzájem na sobě nezávisle jsou v každém jednotlivém případě vybrány ze souboru zahrnujícího atom vodíku (s výjimkou polohy na kyslíku), alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, arylovou skupinu, alkarylovou skupinu a aralkylovou skupinu, přičemž ovšem význam těchto substituentů není omezen pouze na tyto skupiny.

Reakční schéma 2



Konkrétně je možno uvést, že enoletherové sloučeniny s touto polohou je možno připravit dehydratací vhodného hemiketalu, který se připraví *in situ* z indanonu a alkoholu v přítomnosti acidického katalyzátoru (viz. publikace : *L.A. Paquette, A. Varadarajan, E. Bey, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6702-6708; W.E. Parham, C.D. Wright J. Org. Chem. 1957, 22, 1473-77*). Silylenolethery je možno připravit tak, že se připraví enolát 2-indanonu a tato látka se potom zpracuje například *t*-butyl-dimethylsilylchloridem (viz publikace *R. Leino, H. Luttikhedde, C.E. Wilen, R. Sillanpa, J.H. Nasman, Organometallics, 1996, 15, 2450-2453*). Enolethery indanonů, podobně jako enaminové analogy, jsou rovněž citlivé na hydrolýzu a velice citlivé na kyslík. Poté, co se tyto látky vyčistí, je vhodné nejlépe je převést na jejich odpovídající aniontové soli.

Po dokonalém vyčištění enaminu je možno tento enamin převést na odpovídající aniontovou sůl tohoto enaminu, což se provede reakcí se vhodnou bazickou látkou o vhodné síle ve vhodném rozpouštědle neovlivňujícím nepříznivým způsobem reakční průběh. Za vhodných, anaerobních, bezvodých podmínek, je možno tuto mnohdy pevnou aniontovou sůl zfiltrovat, promýt a usušit a získat ji tak v téměř kvantitativním výtěžku. Podobným způsobem je možno deprotonovat enolethery 2-indanonu a získat tak odpovídající aniontovou sůl. Výběr vhodné bazické látky je v případě silylenoletherů omezenější, neboť bylo zjištěno, že určité bazické látky, jako je například *n*-butyllithium, způsobují desilylaci za současné tvorby enolátového aniontu (bazický atak na silylovou skupinu).

Postup přípravy ligandů s omezenou geometrií (CGC-ligandů) na bázi indenů substituovaných heteroatomem je

založen na aniontové alkylační metodě, která je popisována v publikaci Nickias a kolektivu (viz. *Nickias, Peter N., Devore, David D., Wilson, David R., PCT mezinárodní patentová přihláška zveřejněná pod číslem WO 93/08199 A1, 930429 CAN 119:160577, Carpenetti, Donald W., Kloppenburg, Lioba, Kupec, Justin T., Petersen, Jeffrey L.,*

Organometallics 1996, 15(6), 1572-81), přičemž podle tohoto postupu se do reakce uvádí cyklopentadienylový anion s elektrofilní látkou, jako jsou například halogenované sekundární alkylaminy nebo halogenované sekundární silylaminy, přičemž tímto způsobem se získá odpovídající cyklopentadienylalkylamin nebo cyklopentadienylsilylamin.

Jako halogenovaných sekundárních alkylaminů nebo halogenovaných sekundárních silylaminů je možno použít například (t-butyl)(chlordimethylsilyl)aminu,

(t-butyl)(chlordimethylsilylmethyl)aminu,

(t-butyl)(brommethyldimethylsilyl)aminu,

(t-butyl)(2-chlorethyl)aminu,

(chlordimethylsilyl)(fenyl)aminu,

(adamantyl)(chlordifenylsilyl)aminu,

(chlordimethylsilyl)(cyklohexyl)aminu,

(benzyl)(chlordimethylsilyl)aminu

a (t-butyl)(chlormethylfenylsilyl)aminu. Například

přidáváním lithiového derivátu této aniontové soli v THF prováděnému po kapkách k molárnímu přebytku

(t-butyl)(chlordimethylsilyl)aminu v THF, po kterém

následuje standardní odstranění chloridu lithného a přebytku

elektrofilní látky se mnohdy získají vysoce čisté ligandy,

které je možno v následující fázi použít bez dalšího

přečišťování. Takto získaný, tak zvaný CGC-ligand je potom

možno převést na jeho nerozpustnou dianiontovou sůl reakcí

této volné báze s dvěma ekvivalenty bazické látky o vhodné

síle ve vhodném rozpouštědle neovlivňujícím nepříznivým

způsobem reakční průběh.

Tímto vhodným rozpouštědlem, které neovlivňuje nepříznivým způsobem reakční průběh, se v kontextu předmětného vynálezu míní rozpouštědla, které neovlivňuje tvorbu požadovaného produktu nebo které nereaguje nepříznivým způsobem s tímto požadovaným produktem. Mezi tato rozpouštědla, která jsou vhodná pro přípravu uvedených aniontových solí a dianiontových solí podle předmětného vynálezu, je možno zařadit například alifatické a aromatické uhlovodíky, zejména uhlovodíky s přímým nebo rozvětveným řetězcem, jako je například butan, pentan, hexan, heptan, oktan, dekan, včetně jejich rozvětvených isomerů a směsí těchto látek, dále cyklické a alicyklické uhlovodíky, jako je například cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan a směsi těchto látek, dále aromatické a hydrokarbyl-substituované aromatické sloučeniny, jako je například benzen, toluen, xylen, ethylbenzen, diethylbenzen a směsi těchto látek, dále ethery a cyklické ethery, zejména dialkylethery obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, jako je například diethylether, dibutylether a methyl-t-butylether, dále dialkyletherové deriváty obsahující 1 až 6 atomů uhlíku odvozené od (poly)alkylenglykolů, jako je například dimethoxyethan a dioxan a THF a směsi těchto látek, přičemž je ovšem třeba uvést, že rozsah možných použitelných látek není tímto výčtem nijak omezen. Rovněž jsou vhodné směsi těchto výše uvedených látek.

Mezi bazické látky o vhodné síle, které jsou vhodné k přípravě uvedených dianiontových solí podle předmětného vynálezu, je možno zařadit hydrokarbylové soli kovů ze skupiny 1 a 2 periodické soustavy prvků, zejména alkylové nebo arylové soli lithia nebo hořčíku, jako je například

methyllithium, ethyllithium, n-butyllithium, s-butyllithium, t-butyllithium, fenyllithium, methylmagneziumchlorid, ethylmagneziumbromid, i-propylmagneziumchlorid, dibutylmagnezium, (butyl)(ethyl)magnezium, dihexylmagnezium, dále kovy ze skupiny 1 a 2 periodické soustavy prvků, jako je například lithium, sodík, draslík a hořčík, hydridy kovů ze skupiny 1, ze skupiny 2 nebo ze skupiny 13 periodické soustavy prvků, jako je například hydrid lithný, hydrid sodný, hydrid draselný nebo lithiumaluminiumhydrid, dále amidové komplexy kovů ze skupiny 1 nebo ze skupiny 2 periodické soustavy prvků, jako je například lithiumdiisopropylamin, lithiumdimethylamid, lithiumhexamethyldisilazid, sodamid a magneziumdiisopropylamid.

Mezi bazické látky o vhodné síle, které jsou vhodné k přípravě aniontových solí podle předmětného vynálezu, je možno zařadit výše uvedené látky a rovněž alkoxidové komplexy kovů ze skupiny 1 nebo ze skupiny 2 periodické soustavy prvků, jako je například ethoxid sodný, t-butoxid sodný, butoxid draselný a amylát draselný.

Metalaci dianiontové soli je možno rovněž provést metodami uvedenými v dosavadním stavu techniky. Reakce této dianiontové soli v THF s chloridem titanitým TiCl_3 (THF_3), po které následuje oxidace methylenchloridem nebo chloridem olovnatým, představuje běžně známou a dobře popsanou metodu (viz publikací *J. Okuda, S. Verch, T.P. Spaniol, R. Sturmer, Chem. Ber., 1996, 129, 1429-1431, D.D. Devore EP 514 828*), při které se získá dichloridtitaničitý komplex. Tento dichlorid je možno silylovat nebo hydrokarbylovat ligandovou výměnou vhodným silylačním nebo hydrokarbylačním činidlem, jako je například methyllithium methylmagneziumchlorid,

benzyldraslík, allyllithium, trimethylsilylmethylithium, neopentylmagneziumbromid a fenyllithium. Kompletnější přehled vhodných sililačních nebo hydrokarbylačních činidel je uveden v dalším textu.

Obecná metoda přípravy dientitanatého komplexu z odpovídajícího dichloridtitaničitého komplexu je z dosavadního stavu techniky známa, přičemž tyto metoda byla popsána Devorem a kolektivem například v publikacích :
D.D. Devore, F.J. Timmers, D.L. Hasha, R.K. Rosen, T.J. Marks, P.A. Deck, C.L. Stern, Organometallics, 1995, 14, 3132-3134; D.D. Devore, F.J. Timmers, J.C. Stevens, R.D. Mussel, L.H. Crawford, D.R. Wilson, patent Spojených států amerických č. 5 556 928. Zpracováním tohoto dichloridu *n*-butyllithiem v přítomnosti vhodného dienu je tedy možno získat analogický dientitanatý komplex pro přípravu systémů substituovaných heteroatomem.

Přípravu CGC kovových (III) komplexů podle předmětného vynálezu je možno provést několika různými syntezními metodami, mezi které patří následující postup. Reakce dianiontových solí se solemi trojmocného kovu, jako je například halogenid nebo alkoxidové komplexy trojmocného kovu ze čtvrté skupiny periodického systému provedená za anaerobních a bezvodých podmínek, po které popřípadě následuje silylace nebo hydrokarbylace za použití vhodného silylačního nebo hydrokarbylačního činidla, přičemž se získá odpovídající CGC halogenidový, alkoxidový, silylový nebo hydrokarbylový komplex s trojmocným kovem podle předmětného vynálezu.

Další syntetická metoda zahrnuje redukci vhodného CGC dihalogenidového nebo dialkoxidového komplexu čtyřmocného

kovu nebo, po předchozí monosilaci nebo monohydrokarbylaci, odpovídajícího CGC (IV) silylového nebo hydrokarbylmonohalogenidového nebo monoalkoxidového komplexu vhodným redukčním činidlem na odpovídající CGC halogenidový, alkoxidový, silylový nebo hydrokarbylový komplex s trojmocným kovem.

Pokud se týče syntézy těchto CGC komplexů trojmocných kovů podle předmětného vynálezu, potom bylo zjištěno, že zvláště výhodná metoda jejich přípravy je popsána v patentu Spojených států amerických č. 5,504,224 z roku 1996 (autor D. Wilson), který je zde uveden jako odkazový materiál. Například je možno uvést, že cyklopentadienylové ligandy mohou být nahrazeny dianiontovými solemi a/nebo (stabilizačními) hydrokarbylačními činidly z komplexů kovů ze čtvrté skupiny periodického systému v oxidačním stavu +3, které obsahují cyklopentadienylovou skupinu, za vzniku CGC komplexů trojmocných kovů podle předmětného vynálezu.

Vhodnými redukčními činidly pro redukování oxidačního stavu kovů CGC komplexů čtyřmocných kovů z formálního oxidačního stavu +4 na formální oxidační stav +3 jsou látky, které byly popisovány výše a zejména mezi tyto látky patří zinek, hliník a hořčík.

Vhodnými silylačními a hydrokarbylačními činidly CGC komplexů trojmocných kovů a CGC komplexů čtyřmocných kovů podle předmětného vynálezu jsou alkylové, jako například methylové, ethylové, propylové, butylové, neopentylové, a hexylové, dále arylové, jako například fenylové, naftylové, a bifenylové, dále aralkylové, jako například benzylové, tolylmethylové, difenylmethylové, dále alkarylové, jako například tolylové a xylylové, dále

allylové, silyl-substituované nebo alkyl-substituované allylové, jako například methylallylové, trimethylsilylallylové, dimethylallylové a trimethylallylové, dále trialkylsilylové, jako je například trimethylsilylové a triethylsilylové, dále trialkylsilylalkylové, jako například trimethylsilylmethylové, pentadienylové, dále alkyl-substituované nebo silyl-substituované pentadienylové, jako například methylpentadienylové, dimethylpentadienylové, trimethylsilylpentadienylové, bis(trimethylsilyl)pentadienylové, cyklohexadienylové a dimethylcyklohexadienylové, dále dialkylaminoalkarylové, jako například o-(N,N-dimethylaminomethyl)fenylové, a dialkylaminoaralkylové, jako například o-(N,N-dimethylamino)benzylové, soli kovů ze skupiny 1, 2 nebo 13 periodické soustavy prvků, ve výhodném provedení soli lithia, sodíku, draslíku, hořčíku a hliníku. Mezi výhodná silylační a hydrokarbylační činidla patří trimethylaluminium, methylolithium, methylmagneziumchlorid, neopentylolithium, trimethylsilylmethylmagneziumchlorid a fenylolithium. Rovněž je možno do této skupiny zařadit hydrokarbylační činidla obsahující stabilizační skupinu, zejména hydrokarbylační činidla obsahující stabilizační skupiny a soli těchto hydrokarbylových skupin obsahujících stabilizační skupinu, které jsou popsány v patentu Spojených států amerických č. 5 504 224, přičemž mezi tyto soli je možno zařadit například benzyldraslík, 2-(N,N-dimethylamino)benzyllithium, allyllithium a dimethylpentadienyldraslík. Tyto stabilizační skupiny jsou dále popsány v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 8003, podané 21.ledna 1993 (odpovídající WO 93/19104), jejíž obsah zde slouží jako odkazový materiál.

Mezi výhodné halogenidy nebo alkoxidy halogenidových nebo alkoxidových komplexů trojmocných kovů a CGC halogenidových nebo alkoxidových komplexů trojmocných kovů je možno zařadit fluoridy, chloridy, bromidy, jodidy, methoxidy, ethoxidy, i-propoxidy, n-propoxidy, butoxidy a fenoxidy. Mezi výhodné halogenidové nebo alkoxidové komplexy trojmocných kovů patří chloridtitanitý komplex, ethoxidtitanitý komplex, bromidtitanitý komplex, isopropoxidtitanitý komplex, (dichlor)(isopropoxid)titanitý komplex a rovněž tak komplexy s Lewisovou bází těchto výše uvedených látek, zejména etherové komplexy těchto látek, zejména diethyletherové, tetrahydrofuranové a ethylenglykoldimethyletherové komplexy těchto látek. Mezi výhodné komplexy kovů ze skupiny 4 periodické soustavy prvků v oxidačním stavu +3, které obsahují cyklopentadienylovou skupinu, patří triscyklopentadienyltitanium, biscyklopentadienyltitaniumchlorid, biscyklopentadienyltitaniumbromid, biscyklopentadienyltitaniumisopropoxid, cyklopentadienyltitaniumdichlorid, cyklopentadienyltitaniumdifenoxid, cyklopentadienyltitaniumdimethoxid a bis(trimethylsilyl)(t-butyl)cyklopentadienyl)zirkonium-chlorid.

Ligandy podle předmětného vynálezu jsou 2-heteroatom-substituované ligandy obsahující cyklopentadienyl, přičemž tento ligand je ve formě :

- (A) volné báze s 2 protony schopnými deprotonování,
- (B) dilithiové soli,
- (C) hořečnaté soli, nebo
- (D) mono- nebo disilylovaného dianiontu.

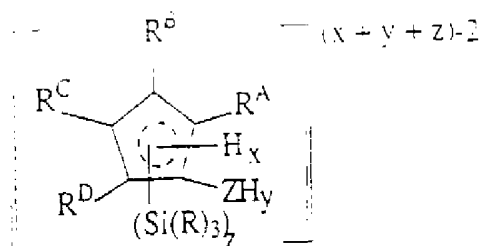
Do rozsahu předmětného vynálezu patří použití ligandů podle vynálezu pro syntetickou přípravu kovových komplexů podle předmětného vynálezu, pro syntetickou přípravu kovových komplexů obsahujících kov z některé ze skupin 3 až 13 periodické soustavy prvků, lanthanidy a aktinidy, a 1 až 4 ligandy.

Tyto ligandy podle předmětného vynálezu mohou být použity v různých formách, včetně solí, s různými skupinami připojenými na Z-polohu, pro syntézu vedoucí k přípravě kovových komplexů, ve kterých je tímto kovem kov ze skupin 3 až 16 periodické soustavy prvků nebo ze skupiny lantanidů, přičemž v těchto kovových komplexech je přítomno jeden až čtyři z těchto ligandů, buďto samotných nebo v kombinaci s jinými ligandy. Tyto metody přípravy mohou být podobné nebo stejné jako byly postupy přípravy uvedené v souvislosti s komplexy kovů ze čtvrté skupiny podle předmětného vynálezu, přičemž je rovněž možno použít i jiných syntetických metod známých z dosavadního stavu techniky. Tyto kovové komplexy jsou vhodné jako katalyzátory pro různé reakce, včetně polymerace olefinů.

Z výše uvedeného je zřejmé, že označování těchto kovových komplexů a rovněž tak i uvedených neutrálních ligandů a různých meziproduktů je velice komplikované a problematické, přičemž pravidla pro toto pojmenovávání se v různých systémech teprve vyvíjí. Z tohoto důvodu se doporučuje držet se odkazů na strukturní vzorce. Všeobecně je možno uvést, že v případě připojení můstkového komplexu nebo komplexu s omezenou geometrií nebo můstkového bis-Cp komplexu v poloze 1, je heteroatom v poloze 2. Strukturální vyjádření znázorněné v popisu předmětného vynálezu není možno ovšem přesně interpretovat tak, jak je ilustrováno

pokud se týče druhu vazeb, délky vazeb nebo jejich síly. Například při rentgenové analýze bylo zjištěno, že N-Cp vazby některých komplexů jsou kratší než by bylo možno očekávat pro jednoduchou vazbu, což naznačuje na přinejmenším určitý charakter dvojné vazby této N-Cp vazby.

V souvislosti s výše uvedenou diskuzí týkající se ligandů je možno poznamenat, že výhodnými ligandy podle předmětného vynálezu jsou ligandy následujícího obecného vzorce :



ve kterém :

- x je 0 nebo 1,
- y je 0 nebo 1,
- z je 0 nebo 1,
- $x + y$ je 0 nebo 1,
- $x + z$ je 0 nebo 1,

a ostatní symboly mají stejný význam jako bylo definováno shora, přičemž přerušovaný kruh uvnitř Cp kruhu znamená, že zde existují různé množnosti pro výskyt dvojných vazeb, dále zde existuje možnost částečně dvojných vazeb nebo výskyt aromatického charakteru vazeb, což závisí na hodnotách x , y a z .

U těchto komplexů podle vynálezu se jejich katalyticky aktivní stav dosáhne tak, že se kombinují s aktivačními kokatalyzátory nebo se použije nějaké aktivační metody. Mezi

vhodné aktivační kokatalyzátory, kterých je možno použít podle vynálezu, patří polymerní nebo oligomerní alumoxany, zejména je možno uvést methylalumoxan, methylalumoxan modifikovaný triisobutylhliníkem nebo isobutylalumoxan; dále neutrální Lewisovy kyseliny, jako jsou například sloučeniny prvků ze skupiny 13 substituované hydrokarbylovou skupinou obsahující 1 až 45 atomů uhlíku, zejména jsou vhodné tri(hydrokarbyl)hliníkové nebo tri(hydrokarbyl)borové sloučeniny a halogenované deriváty (včetně perhalogenidovaných derivátů) odvozené od těchto sloučenin, které obsahují 1 až 15 atomů uhlíku v každém hydrokarbylovém nebo halogenovaném hydrokarbylovém zbytku, zejména vhodné jsou perfluorované tri(aryl)borové sloučeniny a zejména výhodný je například tris(o-nonafluorbifenylyl)boran a tris(pentafluorfenyl)boran; dále nepolymerní kompatibilní nekoordinační sloučeniny tvořící ion (včetně použití těchto sloučenin za oxidačních podmínek); zejména je vhodné použití amoniových, fosfoniových, oxoniových, karboniových, silyliových nebo sulfoniových solí kompatibilních nekoordinačních aniontů nebo feroceniové soli kompatibilních ne-koordinačních aniontů; a k aktivování je možno rovněž použít metodu objemové elektrolýzy (detailněji vysvětlená v dalším textu) a kombinace výše uvedených aktivačních kokatalyzátorů a metod. Tyto výše uváděné aktivační kokatalyzátory a aktivační metody byly již dříve popsány pro různé kovové komplexy v následujících publikacích podle dosavadního stavu techniky : zveřejněná evropská patentová přihláška EP-A-277 003, patenty Spojených států amerických č. US-A-5 153 157 a US-A-5 064 802, zveřejněné evropské patentové přihlášky EP-A-468 651 (ekvivalent patentové přihlášky Spojených států amerických č. 07/547 718), EP-A-520 732 (ekvivalent patentové přihlášky Spojených států amerických č. 07/876 268) a EP-A-520 732 (ekvivalent

patentové přihlášky Spojených států amerických č.
07/884 966, podané 1. května 1992).

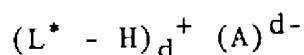
Mezi zejména vhodné aktivační kokatalyzátory podle
uvedeného vynálezu patří kombinace neutrálních Lewisových
kyselin, zejména kombinace trialkylhliníkových sloučenin,
které obsahují 1 až 4 atomy uhlíku v každé alkylové skupině
a halogenovaných tri(hydrokarbyl)borových sloučenin, které
obsahují 1 až 20 atomů uhlíku v každé hydrokarbylové
skupině, zejména je možno uvést tris(pentafluorfenyl)boran
a tris(o-nonafluorbifenyl)boran, a dále kombinace těchto
směsí neutrálních Lewisových kyselin s polymerním nebo
oligomerním alumoxanem a kombinace jedné neutrální Lewisovy
kyseliny, zejména je možno uvést
tris(pentafluorfenyl)boran, s polymerním nebo oligomerním
alumoxanem. Značný přínos předmětného vynálezu pochází ze
zjištění, že nejúčinnější katalytické aktivace, při které se
použije výše uvedené kombinace směsi
tris(pentafluorfenyl)boranové sloučeniny a aluminoxanu, se
dosáhne při sníženém podílu tohoto aluminoxanu. Ve výhodném
provedení se molární poměr komplexu kovu ze čtvrté skupiny
ku tris(pentafluorfenyl)boranu ku aluminoxanu pohybuje
v rozmezí od 1 : 1 : 1 do 1 : 5 : 5, a podle ještě
výhodnějšího provedení je tento poměr v rozmezí od
1 : 1 : 1,5 do 1 : 5 : 3. Vzhledem k výše uvedenému zcela
neočekávanému účinku souvisícího s použitím nižších podílů
aluminoxanu podle předmětného vynálezu umožňuje provést
postup výroby olefinových polymerů s vysokou katalytickou
účinností a při použití menšího množství drahého
aluminoxanového kokatalyzátoru. Kromě toho je třeba uvést,
že se při tomto postupu vyrobí polymery s nižším podílem
hliníkových zbytků a tím i produkty o vyšší čistotě.

Mezi vhodné sloučeniny tvořené ionty, které jsou použitelné jako kokatalyzátory podle jednoho provedení podle uvedeného vynálezu, patří látky které obsahují kation, kterým je Bronstedova kyselina schopná poskytovat proton, a inertní kompatibilní nekoordinální anion A^- . Jak již bylo uvedeno v popisu předmětného vynálezu, termínem "nekoordinální" se míní anion nebo látka, která buďto není koordinována na prekurzorový komplex obsahující kov ze čtvrté skupiny a katalytický derivát odvozený od tohoto prekurzorového komplexu nebo která je pouze slabě koordinována na tyto komplexy, takže zůstává dostatečně labilní aby mohla být nahrazena neutrální Lewisovou bází. Termín ne-koordinální anion se specificky vztahuje na anion, který jestliže funguje jako anion vyrovnávající náboj v kationtovém kovovém komplexu potom nepřenáší aniontový substituent nebo jeho fragment na uvedený kation za vzniku neutrálního komplexu. Termínem "kompatibilní anionty" se míní anionty, které nejsou degradovány na neutrální stav při rozkladu původně vytvořeného komplexu, přičemž tyto anionty neovlivňují nepříznivým způsobem požadovaný následný průběh polymerizačního procesu ani další použití tohoto komplexu.

Mezi vhodné anionty patří takové anionty, které obsahují jeden koordinální komplex obsahující kov nesoucí náboj neboli metaloidní jádro, přičemž tento anion je schopen vyrovnávat náboj aktivní katalytické částice (kovový kation), která se tvoří jestliže se tyto dvě složky spojí. Rovněž je třeba uvést, že tento anion by měl být dostatečně labilní, aby mohl být nahrazen olefinickou, diolefinickou a acetylenicky nenasycenou sloučeninou nebo jinou neutrální Lewisovou bází, jako jsou například ethery nebo nitrily. Mezi vhodné kovy patří hliník, zlato a platina, ovšem tímto výčtem není rozsah možných použitých kovů nijak omezen. Mezi

vhodné metaloidy patří bor, fosfor a křemík, ovšem tímto výčtem není rozsah možných použitých metaloidů nijak omezen. Sloučeniny obsahující anionty, které obsahují koordinační komplexy obsahující jeden kov nebo metaloidní atom jsou samozřejmě z dosavadního stavu techniky všeobecně velice dobře známy a těchto sloučenin existuje veliké množství, zejména jsou běžně komerčně dostupné takové sloučeniny, které obsahují jeden atom boru v aniontové části.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu patří mezi tyto kokatalyzátory sloučeniny obecného vzorce :



ve kterém :

L^* znamená neutrální Lewisovu bázi,

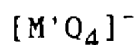
$(L^*-H)^+$ je Bronstedova kyselina,

$(A)^{d-}$ představuje nekoordinační kompatibilní anion,

který má náboj $d-$, a

d je celé číslo od 1 do 3.

Podle ještě výhodnějšího provedení $(A)^{d-}$ odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém :

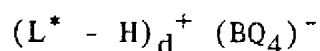
M' znamená bor nebo hliník ve formálním oxidačním stavu +3, a

Q je nezávisle v každém místě svého výskytu vybrán ze souboru zahrnujícího hydridový zbytek, dialkylamidový zbytek, halogenidový zbytek, hydrokarbylový zbytek, hydrokarbyloxidový zbytek, hydrokarbylový zbytek

substituovaný halogenem, hydrokarbyloxy zbytek substituovaný halogenem a halogenem substituované silylhydrokarbylové zbytky (včetně perhalogenovaných hydrokarbylových zbytků, perhalogenovaných hydrokarbyloxy zbytků a perhalogenovaných silylhydrokarbylových zbytků), přičemž tato skupina Q obsahuje až 20 uhlíkových atomů, s tou podmínkou, že maximálně v jednom případě Q znamená halogenid.

Jako příklad těchto vhodných hydrokarbyloxydových Q skupin je možno uvést skupiny popsané v patentu Spojených států amerických č. 5 296 433, jehož obsah zde slouží jako odkazový materiál.

Podle ještě výhodnějšího provedení $\underline{d}$ je jedna, to znamená, že protiion má jeden negativní náboj a představuje tudíž anion A^- . Aktivační kokatalyzátory obsahující bor, které jsou zejména vhodné pro přípravu katalyzátorů podle předmětného vynálezu, mohou být reprezentovány následujícím obecným vzorcem :



ve kterém :

L^* má stejný význam jako bylo uvedeno shora,

B je bor ve formálním oxidačním stavu 3, a

Q znamená hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxy skupinu, fluorovanou hydrokarbylovou skupinu, fluorovanou hydrokarbyloxy skupinu nebo fluorovanou silylhydrokarbylovou skupinu obsahující až 20 ne-vodíkových atomů, s tou podmínkou, že maximálně v jednom případě Q znamená hydrokarbylovou skupinu.

Podle ještě výhodnějšího provedení Q znamená v každém místě svého výskytu fluorovanou arylovou skupinu, zejména

pentafluorfenylovou skupinu.

Jako ilustrativní příklad výše uvedených sloučenin tvořených ionty, které obsahují kationty poskytující proton a které je možno použít jako aktivační kokatalyzátory pro přípravu katalyzátorů podle uvedeného vynálezu, přičemž ovšem tyto uvedené sloučeniny nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu, je možno uvést trisubstituované amonné soli, jako jsou například :

- trimethylamoniumtetrafenylboritan,
- methyldioktadecylamoniumtetrafenylboritan,
- triethylamoniumtetrafenylboritan,
- tripropylamoniumtetrafenylboritan,
- tri(n-butyl)amoniumtetrafenylboritan,
- methyltetradecyloktadecylamoniumtetrafenylboritan,
- N,N-dimethylaniliniumtetrafenylboritan,
- N,N-diethylaniliniumtetrafenylboritan,
- N,N-dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetrafenylboritan,
- trimethylamoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- triethylamoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- tripropylamoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- tri(n-butyl)amoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- tri(sek-butyl)amoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- N,N-diethylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- N,N-dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium)tetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
- trimethylamoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan,
- triethylamoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan,
- tripropylamoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan,

tri(n-butyl)amoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan,

dimethyl(t-butyl)amoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan,

N,N-dimethylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan,

N,N-diethylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan, a

N,N-dimethyl-(2,4,6-trimethylanilinium)tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)boritan.

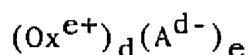
Dialkylamoniové soli, jako jsou například :
di-(i-propyl)amonium tetrakis(pentafluorfenyl)boritan, a
dicyklohexylamoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,

Tri-substituované fosfoniové soli, jako jsou například :
trifenylfosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan,
tri(o-tolyl)fosfonium tetrakis(pentafluorfenyl)boritan, a
tri(2,6-dimethylfenyl)fosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan.

Výhodnými sloučeninami jsou tetrakis(pentafluorfenyl)boritanové soli amoniových komplexů s dlouhým alkylovým řetězcem, který může být monosubstituovaný nebo disubstituovaný, zejména výhodné jsou alkylamoniové komplexy obsahující v alkylové části 14 až 20 atomů uhlíku, přičemž obzvláště výhodné jsou methyldi(oktadecyl)amoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan a methyldi(tetradecyl)amoniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan.

Zejména výhodnými skupinami aktivačních kokatalyzátorů jsou tris(pentafluorfenyl)boritan, N-R₃, N-R₄ aniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan, kde R₃ a R₄ navzájem na sobě nezávisle v každém jednotlivém případě znamenají substituované nebo nesubstituované nasycené hydrokarbylové skupiny obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, (R₁R₂NHCH₃)⁺, (C₆H₄OH)B(C₆F₅)₃ nebo (R₁R₂NHCH₃)⁺B(C₆F₅)₄⁻, ve kterých R₁ a R₂ navzájem na sobě nezávisle v každém jednotlivém případě znamenají substituované nebo nesubstituované nasycené hydrokarbylové skupiny obsahující 12 až 30 atomů uhlíku.

Další vhodné iontotvorné aktivační kokatalyzátory představují sůl kationtového oxidačního činidla a nekoordinačního kompatibilního aniontu, které jsou reprezentovány obecným vzorcem :



ve kterém :

Ox^{e+} znamená kationtové oxidační činidlo, které má náboj e+,

e je celé číslo od 1 do 3, a

A^{d-} a d mají stejný význam jako bylo shora uvedeno.

Jako příklad kationtových oxidačních činidel je možno uvést feroceniový kation, feroceniový kation substituovaný hydrokarbylovým zbytkem, Ag⁺ nebo Pb⁺². Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je možno mezi A^{d-} zařadit anionty, které byly již definovány výše v souvislosti s aktivačními kokatalyzátory obsahujícími Bronstedovu kyselinu, zejména je možno uvést tetrakis(pentafluorfenyl)-boritan.

Další vhodné iontotvorné aktivační kokatalyzátory obsahují sloučeninu, která představuje sůl karbeniového iontu nebo silyliového iontu a nekoordinálního kompatibilního aniontu reprezentovanou obecným vzorcem :



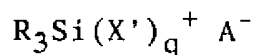
ve kterém :

C^+ znamená karbeniový ion, a

A^- má stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Mezi výhodné karbeniové ionty patří tritylový kation, to znamená trifenylylmethylum.

Mezi další vhodné iontotvorné aktivační kokatalyzátory je možno zařadit sloučeniny, které představují sůl silyliového iontu a ne-koordinálního kompatibilního aniontu, které jsou reprezentovány obecným vzorcem :



ve kterém :

R představuje hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, a

X' , q a A^- mají stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Mezi výhodné silyliové soli představující aktivační kokatalyzátory patří trimethylsililiumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan, triethylsililiumtetrakis(pentafluorfenyl)boritan a etherem substituované adukty těchto látek. Tyto silyliové běžné soli jsou známy z dosavadního stavu techniky, přičemž byly

všeobecně popsány například v publikaci : *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, a rovněž tak v publikaci : *Lambert, J.B. a kol., Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. Použití těchto uvedených silyliových solí jako aktivačních kokatalyzátorů pro adiční polymerační katalyzátory je chráněno v patentové přihlášce Spojených států amerických o názvu "*Silylium Cationic Polymerization Activators For Metallocene Complexes*", jejímiž autory jsou : David Neithamer, David Devore, Robert LaPointe a Robert Mussell, přičemž tato patentová přihláška byla podána 12.září 1994.

Určité komplexy alkoholů, merkaptanů, silanolů a oximů s tris(pentafluorfenyl)boritanem představují rovněž účinné aktivátory katalyzátorů, které je možno použít pro účely předmětného vynálezu. Tyto katalyzátory jsou uvedeny v patentu Spojených států amerických č. 5 296 433.

Metoda objemové elektrolýzy zahrnuje elektrochemickou oxidaci kovového komplexu provedenou za elektrolyzních podmínek v přítomnosti nosného elektrolytu obsahujícího nekoordinační inertní anion. Při provádění tohoto postupu se používá takových rozpouštědel, nosných elektrolytů a elektrolytických potenciálů k provedení této elektrolýzy, aby se během této reakce v podstatě netvořily elektrolyzní vedlejší produkty, které by mohly zapříčinit vznik katalyticky inaktivního kovového komplexu. Konkrétně je možno uvést, že vhodnými rozpouštědly jsou látky, které jsou kapalné za podmínek elektrolýzy (obvykle při teplotách pohybujících se v rozmezí od 0 do 100 °C), dále které jsou schopné rozpouštět nosný elektrolyt a které jsou inertní. Tímto termínem "inertní rozpouštědla" se míní taková rozpouštědla, která se neredukují ani neoxidují za reakčních podmínek použitých k provedení elektrolýzy. Všeobecně je

možné, z hlediska požadované elektrolyzní reakce, vybrat rozpouštědlo a nosný elektrolyt tak, že nejsou ovlivňovány elektrickým potenciálem použitým k provedení požadované elektrolýzy. Mezi výhodná rozpouštědla je možno zařadit difluorbenzen (všechny isomery), DME a směsi těchto uvedených látek.

Tuto elektrolýzu je možno provést ve standardním elektrolytickém článku, který obsahuje anodu a katodu (tyto části jsou rovněž označovány jako pracovní elektroda a protielektroda). Vhodnými materiály pro zhotovení tohoto článku jsou sklo, plastické materiály, keramické materiály a kovové materiály povlečené sklem. Elektrody se připraví z inertních vodivých materiálů, kterými se míní vodivé materiály, které nejsou ovlivňovány působením reakční směsi nebo reakčních podmínek. Mezi výhodné vodivé materiály patří platina a paladium. V obvyklém provedení se používá iontově permeabilních membrán, jako je například jemná skleněná frit, které oddělují článek na jednotlivé prostory, to znamená prostor s pracovní elektrodou a prostor s protielektrodou. Pracovní elektroda je ponořena do reakčního média obsahujícího kovový komplex, který je třeba aktivovat, rozpouštědlo, nosný elektrolyt a libovolné další látky požadované k úpravě elektrolyzního pochodu nebo ke stabilizování výsledného komplexu. Protielektroda je ponořena do směsi obsahující rozpouštědlo a nosný elektrolyt. Požadované napětí je možno stanovit teoretickými výpočty nebo experimentálně testováním článku za použití referenční elektrody, jako je například stříbrná elektroda, ponořené do elektrolytu článku. Rovněž se stanoví zbytkový proud článku, což je proud protékající aniž by byla prováděna elektrolýza. Elektrolýza je dokončena v okamžiku, kdy proud poklesne z požadované úrovně na úroveň zbytkového

proudu. Tímto způsobem je možno snadno určit, že došlo k úplné konverzi původního kovového komplexu.

Mezi vhodné nosné elektrolyty patří soli obsahující kation a inertní kompatibilní nekoordinální anion A^- . Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se jako nosných elektrolytů používá soli odpovídajících obecnému vzorci :



ve kterém :

G^+ znamená kation, který je nereaktivní vůči výchozímu a konečnému komplexu, a

A^- má stejný význam jako bylo uvedeno shora.

Jako příklad těchto kationtů G^+ je možno uvést amoniové nebo fosfoniové kationty substituované tetrahydrokarbylovými skupinami obsahující až 40 nevodíkových atomů. Ve výhodném provedení jsou těmito kationty tetra-n-butylamonný kation a tetraethylamonný kation.

Během aktivování těchto komplexů podle uvedeného vynálezu postupem objemové elektrolýzy se kation nosného elektrolytu přemísťuje k protielektrodě a anion A^- migruje k pracovní elektrodě, kde přechází na anion výsledného oxidovaného produktu. Buďto rozpouštědlo nebo kation nosného elektrolytu se redukuje na protielektrodě ve stejném molárním množství jako je množství vzniklého oxidovaného kovového komplexu na pracovní elektrodě. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu patří mezi nosné elektrolyty tetrahydrokarbylamonné soli tetrakis(perfluoraryl)boritanů, které obsahují 1 až 10

uhlíkových atomů v každé hydrokarbylové nebo perfluorarylové skupině, zejména je vhodný tetra(n-butylamonium)tetrakis-(pentafluorfenyl)boritan.

Další, v poslední době objevenou elektrochemickou metodou pro generování aktivačních kokatalyzátorů, je elektrolýza disilanových sloučenin v přítomnosti zdroje ne-koordinčního kompatibilního aniontu. Tato metoda je podrobněji popsána a nárokována ve výše uváděné patentové přihlášce Spojených států amerických o názvu "Silylium Cationic Polymerization Activators For Metallocene Complexes" (neboli silyliové kationtové polymerační aktivátory pro metallocenové komplexy), podané 12.září 1994.

Tyto výše uvedené elektrochemické aktivační metody a aktivační kokatalyzátory mohou být rovněž použity v kombinaci. Zejména výhodnou kombinací je použití směsi tri(hydrokarbyl)hliníkové sloučeniny nebo tri(hydrokarbyl)boranové sloučeniny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku v každé hydrokarbylové skupině s oligomerními nebo polymerními aluminoxanovými sloučeninami.

Použitý molární poměr katalyzátoru a kokatalyzátoru se ve výhodném provedení podle vynálezu pohybuje v rozmezí od 1 : 10000 do 100 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 5000 do 10 : 1 a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 1000 do 1 : 1. Uvedený aluminoxan, jestliže se použije jako samostatný aktivační kokatalyzátor, potom se aplikuje ve velikém množství, obvykle v množství přinejmenším stokrát větším, než je množství kovového komplexu, vyjádřeno v molárním množství. Tris(pentafluorfenyl)boran, jestliže se použije jako aktivační kokatalyzátor, potom se aplikuje v molárním poměru

ke kovovému komplexu v rozmezí od 0,5 : 1 do 10 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 1 do 6 : 1, a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 1 do 5 : 1. Zbývající aktivační kokatalyzátory jsou obvykle použity v přibližně ekvimolárním množství vzhledem ke kovovému komplexu.

Postup podle předmětného vynálezu může být použit k polymerizaci ethylenicky nenasycených monomerů, které obsahují 2 až 20 atomů uhlíku, buďto samotných nebo v kombinaci. Mezi výhodné monomery je možno v tomto směru zařadit monovinyldenové aromatické monomery, zejména styren, 4-vinylcyklohexen, vinylcyklohexan, norbornadien a alifatické α -olefiny obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, zejména ethylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten a 1-okten, dále dieny obsahující 4 až 40 atomů uhlíku a směsi těchto látek. Mezi nejvýhodnější monomery patří ethylen, propylen, 1-buten, 1-hexen, 1-okten a směsi ethylenu, propylenu a ne-konjugovaného dienu, zejména je možno uvést ethylidennorbornen.

Všeobecně je možno uvést, že je možno tuto polymeraci provést za podmínek běžně známých z dosavadního stavu techniky, které se používají k provedení polymeračních reakcí Ziegler-Natta typu nebo Kaminsky-Sinn typu, to znamená podmínky zahrnující teplotu v rozmezí od přibližně 0 do 250 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od 30 °C do 200 °C, a tlaky v rozmezí od atmosférického tlaku (neboli 0,1 MPa) do 1000 MPa (neboli 10 000 atmosfér). V případě potřeby je možno použít provozních podmínek používaných pro polymeraci v suspenzi, v roztoku, v plynové fázi, dále blokové polymerizace nebo práškové polymerizace probíhající

v pevném stavu, nebo je možno použít jiných vhodných podmínek k provedení tohoto postupu. Při těchto postupech je možno použít nosičového materiálu, zejména siliky (oxid křemičitý), aluminy (oxid hlinitý) nebo polymeru (zejména poly(tetrafluorethylen)u nebo polyolefinu), přičemž vhodné je použití těchto nosičových materiálů v případech, kdy se používá katalyzátorů k provedení polymeračního postupu v plynné fázi. Uvedený nosičový materiál, v případě, že je použit, je ve výhodném provedení podle vynálezu použit v množství, které odpovídá hmotnostnímu poměru katalyzátoru (vztaženo na kov) k nosičovému materiálu v rozmezí od 1 : 100 000 do 1 : 10, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 50 000 do 1 : 20 a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 10 000 do 1 : 30. Při provádění těchto polymeračních procesů se do kontaktu uvádí, popřípadě v prostředí rozpouštědla, jeden nebo více α -olefinů s katalyzátorem podle předmětného vynálezu v jednom nebo více kontinuálně promíchávaných tankových nebo trubkových reaktorech zapojených do série nebo paralelně, nebo se tento postup provádí v nepřítomnosti rozpouštědla, popřípadě v reaktoru v plynné fázi ve fluidním loži, přičemž potom se vzniklý polymer oddělí. Do plynné fáze reaktoru je možno přidávat kondenzovaný monomer nebo rozpouštědlo, jak je to běžně z dosavadního stavu techniky známé.

Při provádění většiny polymeračních reakcí se používá molárního poměru katalyzátoru k polymerizovatelné sloučenině v rozmezí od 10^{-12} : 1 do 10^{-1} : 1, výhodněji v rozmezí od 10^{-9} : 1 do 10^{-5} : 1.

Při provádění této polymerační reakce patří mezi vhodná rozpouštědla inertní kapaliny. Jako příklad těchto kapalin je možno uvést uhlovodíky s přímým nebo rozvětveným

řetězcem, jako je například isobutan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan a směsi těchto rozpouštědel, dále cyklické a alicyklické uhlovodíky, jako je například cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan a směsi těchto látek; dále perfluorované uhlovodíky, jako jsou perfluorované alkany obsahující 4 až 10 atomů uhlíku, a podobné další látky, a aromatické a alkyl-substituované aromatické sloučeniny, jako je benzen, toluen, xylen, ethylbenzen a podobné další látky. Mezi vhodná rozpouštědla je možno rovněž zařadit kapalně olefiny, které mohou fungovat jako monomery nebo komonomery, jako jsou například ethylen, propylen, butadien, cyklopenten, 1-hexen, 1-hexan, 4-vinylcyklohexen, vinylcyklohexan, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 1,4-hexadien, 1-okten, 1-decen, styren, divinylbenzen, allylbenzen, vinyltoluen (včetně všech isomerů samotných nebo ve formě směsi), a podobné další látky. Rovněž jsou vhodné směsi výše uvedených látek.

Tyto katalyzátory podle uvedeného vynálezu je možno rovněž použít v kombinaci s přinejmenším jedním dalším homogenním nebo heterogenním polymerizačním katalyzátorem ve stejných nebo oddělených samostatných reaktorech spojených do série nebo spojených paralelně. Jako příklad těchto postupů je možno uvést metody popsané v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO94/00500 (což je ekvivalentní přihláška patentové přihlášky Spojených států amerických č. 07/904,770) a rovněž tak v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/10958, podané 29. ledna 1993.

Při použití katalyzátorů podle předmětného vynálezu je možno připravit kopolymery, které mají vysoký stupeň inkorporování monomeru a odpovídající nízkou hustotu,

přičemž ovšem mají nízkou hodnotu indexu toku taveniny. To tedy znamená, že vysokomolekulární polymery je možno snadno získat s použitím katalyzátorů podle předmětného vynálezu i při zvýšených teplotách v reaktoru. Dosažení tohoto výsledku je vysoce žádoucí, neboť molekulová hmotnost α -olefinových kopolymerů může být snadno snížena použitím vodíku nebo podobných jiných činidel pro přenos řetězce, ovšem zvýšení molekulové hmotnosti α -olefinových kopolymerů se obvykle dosahuje pouze snížením polymerační teploty v reaktoru. Toto opatření je ovšem nevýhodné, neboť provoz polymeračního reaktoru při snížených teplotách znamená významné zvýšení nákladů na provádění takového postupu, neboť z reaktoru je nutno odvádět teplo k udržení snížené reakční teploty, přičemž ovšem současně je třeba teplo do reaktoru dodávat k odpaření rozpouštědla. Kromě toho je třeba uvést, že produktivita procesu se zvýší, jestliže se zlepší rozpustnost polymeru, sníží viskozita roztoku a zvýší koncentrace polymeru. Při použití katalyzátorů podle předmětného vynálezu se snadno připraví α -olefinové homopolymery a kopolymeru, jejichž hustota se pohybuje v rozmezí od $0,85 \text{ g/cm}^3$ do $0,96 \text{ g/cm}^3$ a rychlost toku taveniny v rozmezí od 0,001 do 10,0 dg/minutu při použití postupu prováděného při vysokých teplotách.

Katalyzátory podle předmětného vynálezu jsou zejména vhodné pro výrobu ethylenových homopolymerů a ethylen/ α -olefinových kopolymerů s vysokým podílem větví s dlouhým řetězcem. Použití těchto katalyzátorů podle předmětného vynálezu při kontinuálně prováděných polymerizačních postupech, zejména při kontinuálně prováděných polymerizačních postupech v roztoku, umožňuje inkorporování vinylových koncových skupin do narůstajícího řetězce polymeru, přičemž v reaktoru pracujícím při

zvýšených teplotách jsou příznivým způsobem vytvořeny podmínky pro tvorbu těchto polymerních řetězců s koncovou vinylovou skupinou, čímž vznikají rozvětvení s dlouhým řetězcem. Použití těchto katalytických systémů podle předmětného vynálezu tedy výhodným způsobem umožňuje provedení ekonomické výroby ethylen/ α -olefinových kopolymerů, které mají podobnou zpracovatelnost jako nízkohustotní polyethylen vyráběný za vysokého tlaku volnou radikálovou metodou.

Podle dalšího aspektu předmětného vynálezu náleží do rozsahu vysokoteplotní polymerační postup prováděný v roztoku, při kterém se provádí polymerace olefinů a který zahrnuje kontaktování jednoho nebo více α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku za polymeračních podmínek s katalytickým systémem podle vynálezu při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 100 °C do asi 250 °C. Podle ještě výhodnějšího provedení se tento postup provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 120 °C do asi 200 °C a podle ještě výhodnějšího provedení při teplotě v rozmezí od asi 150 °C do asi 200 °C.

Katalytické systémy podle předmětného vynálezu mohou být výhodným způsobem použity k přípravě olefinových polymerů, které mají zlepšené zpracovatelské vlastnosti při zpracovávání ethylenu samotného nebo ethylen/ α -olefinových směsí s nízkým podílem dienu indukujícího "H" větvení, jako je například norbornadien, 1,7-oktadien nebo 1,9-dekadien. Zcela jedinečná kombinace zvýšené teploty v reaktoru, vysoké molekulové hmotnosti (nebo nízkých hodnot indexu toku taveniny) při současném zachování vysokých teplot v reaktoru a vysoké reaktivitě komonomeru výhodným způsobem přispívají k možnosti uskutečnění výroby polymerů ekonomickým způsobem,

příčemž takto připravené polymery mají vynikající fyzikální vlastnosti a zpracovatelnost. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu tyto polymery obsahují ethylen, α -olefin obsahující 3 až 20 atomů uhlíku a "H"-větvený komonomer. Výhodně se tyto polymery vyrobí procesem prováděným v roztoku a podle nejvýhodnějšího provedení kontinuálně prováděným procesem v roztoku. V alternativním provedení je možno tyto polymery vyrobit procesem prováděným v plynové fázi nebo procesem probíhajícím v suspenzi.

Jak již bylo uvedeno výše, katalytický systém podle předmětného vynálezu je zejména vhodný pro přípravu EP a EPDM kopolymerů získávaných tímto způsobem s vysokým výtěžkem a produktivitou. Takto aplikovaný postup může být buďto postupem prováděným v roztoku nebo v suspenzi, přičemž vlastní provedení obou těchto postupů je z dosavadního stavu techniky dostatečně dobře známo, viz například publikace : *Kaminsky, J. Poly. Sci., Vol. 23, str. 2151-64 (1985)*, ve které se uvádí použití rozpustného bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimethyl-aluminoxanového katalytického systému k provedení polymerace EP a EPDM elastomerů v roztoku. V patentu Spojených států amerických č. 5 229 478 se popisuje provedení polymeračního procesu v suspenzi, při kterém se používá podobného katalytického systému na bázi bis(cyklopentadienyl)zirkonia.

Všeobecně je možno uvést, že je výhodné provádět postup výroby uvedených EP a EPDM elastomerů za podmínek zvýšené reaktivity této dienové monomerní složky. Důvody pro toto konstatování jsou podrobně uvedeny a vysvětleny ve výše uvedeném patentu Spojených států amerických č. 5 229 478 následujícím způsobem, které stále zůstávají v platnosti i přes jistá zdokonalení dosahovaná v tomto patentu. Hlavním

faktorem ovlivňujícím výrobní náklady a tím i užitnou hodnotu EPDM jsou náklady na dienový monomer. Tento dien je mnohem dražším monomerním materiálem než ethylen nebo propylen. Dále je třeba uvést, že reaktivita dienových monomerů s až dosud známými metallocenovými katalyzátory je nižší než je tomu u ethylenu nebo propylenu. Z výše uvedeného vyplývá, že k dosažení požadovaného stupně inkorporování dienu a tím i výroby EPDM s přijatelně vysokou rychlostí vytvrzování bylo až dosud nutné použít takové koncentrace dienového monomeru, vyjádřené jako procentuální podíl z celkové koncentrace přítomných monomerů, která znamená podstatný přebytek v porovnání s procentuálním podílem dienu, kterého je zapotřebí k inkorporování do konečného EPDM produktu. Vzhledem k tomu, že je za této situace nutno podstatné množství nezreagovaného dienového monomeru odvádět z polymerizačního reaktoru současně s odváděným podílem a tento podíl recyklovat, výrobní náklady se tímto nevyhnutelně zvyšují.

Kromě toho je nutno uvést, že dalším faktorem zvyšujícím náklady na výrobu EPDM je ta skutečnost, že všeobecně platí, že vystavení katalyzátoru pro polymeraci olefinů působení dienu, zejména vysokým koncentracím dienového monomeru, která je nezbytná k dosažení požadovaného podílu inkorporovaného dienu do konečného EPDM produktu, mnohdy vede ke snížení rychlosti nebo snížení aktivity se kterou se dosahuje polymerace ethylenových a propylenových monomerů. Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem dochází k tomu, že se dosahuje menšího prosazení, přičemž jsou zapotřebí delší reakční časy v porovnání s výrobou ethylen-propylenových kopolymerních elastomerů nebo jiných α -olefinových kopolymerních elastomerů.

Katalytický systém podle předmětného vynálezu s výhodou umožňuje zvýšit reaktivitu dienu a vzhledem k této skutečnosti umožňuje přípravu EPDM polymeru s vysokým výtěžkem a produktivitou. Kromě toho je třeba uvést, že při použití tohoto katalytického systému podle předmětného vynálezu je možno dosáhnout ekonomické výroby EPDM polymerů s obsahem dienu až 20 procent hmotnostních nebo s obsahem i vyšším, přičemž tyto polymery projevují vysoce žádané vysoké rychlosti vytvrzování.

Tímto ne-konjugovaným dienovým monomerem může být uhlovodíkový dien s přímým řetězcem, rozvětveným řetězcem nebo se může jednat o cyklický uhlovodíkový dien, přičemž tyto dieny obsahují 6 až 15 atomů uhlíku. Jako příklad těchto vhodných ne-konjugovaných dienů je možno uvést acyklické dieny s přímým řetězcem, jako je například 1,4-hexadien a 1,6-oktadien, dále acyklické dieny s rozvětveným řetězcem, jako je například 5-methyl-1,4-hexadien, 3,7-dimethyl-1,6-oktadien, 3,7-dimethyl-1,7-oktadien a směsné isomery dihydromyricenu a dihydroocinenu, dále alicyklické dieny s jedním kruhem je možno uvést 1,3-cyklopentadien, 1,4-cyklohexadien, 1,5-cyklooktadien a 1,5-cyklododekadien, a dále alicyklické kondenzované a můstkové kruhové dieny s více kruhy, jako jsou například tetrahydroinden, methyltetrahydroinden, dicyklopentadien, bicyklo-(2,2,1)-hepta-2,5-dien, alkenyl-, alkylden-, cykloalkenyl- a cykloalkylden- norborneny, jako je například 5-methylen-2-norbornen (MNB), 5-propenyl-2-norbornen, 5-isopropyliden-2-norbornen, 5-(4-cyklopentenyl)-2-norbornen, 5-cyklohexyliden-2-norbornen, 5-vinyl-2-norbornen a norbornadien.

Pokud se týče dienů, které se obvykle používají k přípravě EPDM polymerů, potom zejména výhodnými dieny v tomto směru jsou 1,4-hexadien (HD), 5-ethyliden-2-norbornen (ENB), 5-vinyliden-2-norbornen (VNB), 5-methylen-2-norbornen (MNB), a dicyklopentadien (DCPD). Zejména výhodným dienem je 5-ethyliden-2-norbornen (ENB) a 1,4-hexadien (HD).

Tyto výhodné EPDM elastomery mohou obsahovat 20 až 90 hmotnostních procent ethylenu, podle ještě výhodnějšího provedení 30 až 85 hmotnostních procent ethylenu a nejvýhodněji 35 až 80 hmotnostních procent ethylenu.

Uvedenými alfa-olefiny, které jsou vhodné k přípravě elastomerů s ethylenem a dieny, jsou ve výhodném provedení podle vynálezu alfa-olefiny obsahující 3 až 16 atomů uhlíku. Jako ilustrativní příklady těchto alfa-olefinů, které ovšem nijak neomezují předmětný vynález, je možno uvést propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten, 1-decen a 1-dodecen. Tyto alfa-olefiny je obvykle inkorporují do EPDM polymeru v množství v rozmezí od 10 do 80 procent hmotnostních, podle ještě výhodnějšího provedení v množství 20 až 65 procent hmotnostních. Ne-konjugované dieny se obvykle inkorporují do EPDM polymerů v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,5 do 20 hmotnostních procent, podle výhodného provedení v množství v rozmezí od 1 do 15 hmotnostních procent, a podle nejvýhodnějšího provedení v množství v rozmezí od 3 do 12 hmotnostních procent. V případě potřeby může být více než jeden z těchto dienů inkorporován současně s celkovým podílem inkorporovaného dienu v rozmezích uvedených výše, například HD a ENB.

Tento katalytický systém podle předmětného vynálezu je možno připravit ve formě homogenního katalyzátoru přidáváním jednotlivých požadovaných složek do rozpouštědla, ve kterém se potom provádí polymerace, přičemž se použije postupu polymerace v roztoku. Tento katalytický systém podle předmětného vynálezu je možno rovněž připravit ve formě heterogenního katalyzátoru adsorbováním požadovaných složek na nosičový materiál pro tento katalyzátor, jako je například silikagel, alumina nebo jiný vhodný anorganický nosičový materiál. Ať se již připraví tento katalytický systém v heterogenní formě nebo v nanesené formě, je výhodné použít k jeho přípravě jako nosičového materiálu oxidu křemičitého (silika). Anorganické nosičové materiály, jako je například oxid křemičitý (silika) mohou být zpracovány alkylaluminiovými činidly nebo jinými chemickými zpracovávacími činidly k redukování podílu hydroxylových skupin vyskytujících se na povrchu nosičového materiálu. Tato heterogenní forma katalytického systému podle předmětného vynálezu se používá k provádění polymerace v plynové fázi nebo v suspenzi. Jako praktické omezení je možno uvést, že polymerace v suspenzi se provádí v kapalných ředidlech, ve kterých je polymerní produkt v podstatě nerozpustný. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu je tímto ředidlem pro provedení polymerace v suspenzi jeden nebo více uhlovodíků obsahujících méně než 5 atomů uhlíku. V případě potřeby je možno použít nasycené uhlovodíky, jako jsou například ethan, propan nebo butan buďto jako jediná rozpouštědla nebo jako součást rozpouštědlového systému. Podobným způsobem je možno použít jako rozpouštědel α -olefinových monomerů nebo směsí různých α -olefinových monomerů jako jediné látky nebo jako podíl celého systému. Podle nejvýhodnějšího provedení toto ředidlo obsahuje přinejmenším hlavní podíl α -olefinového monomeru

nebo monomerů, které mají být polymerizovány.

Tento katalytický systém podle předmětného vynálezu může obsahovat hliníkovou organokovovou složku, která obsahuje aluminoxan, alkylaluminiovou sloučeninu nebo kombinace těchto složek. Tato složka může být přítomna v neaktivačním množství, přičemž funguje hlavně jako zachycovač nežádoucích látek nebo může docházet k interakci této složky s kokatalytickou komponentou a tím může dojít ke zvýšení aktivity této katalytické komponenty, nebo může tyto složky plnit obě tyto funkce.

V této souvislosti je třeba poznamenat, že při zvolení vhodné funkční skupiny na katalyzátoru nebo kokatalyzátoru tohoto katalytického systému může být na nosičový materiál nosičové složky, která obsahuje polymer jako nosičovou látku, kovalentně nebo iontově připojen anorganický oxid, halogenid kovu nebo směsí těchto komponent.

Mezi výhodné nosičové materiály, které jsou používány podle předmětného vynálezu, je možno zařadit vysoce porézní oxidy křemičité (silika), oxidy hlinité (alumina), hlinitokřemičitany a směsi těchto látek. Mezi nejvýhodnější patří oxid křemičitý. Tento nosičový materiál může být v granulované formě, aglomerované formě, v peletizované formě nebo v libovolné jiné fyzikální formě. Mezi vhodné nosičové materiály na bázi oxidu křemičitého, použitelné pro účely předmětného vynálezu, patří produkty, které jsou k dispozici od firmy *GRACE Davison (division of W.R. GRACE & Co)*, přičemž tyto produkty mají označení SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 a Davison 952, dále od firmy Crossfield, které jsou k dispozici pod označením ES70, a od firmy *Degussa AG*, který má komerční označení Aerosil 812,

a dále jsou vhodné aluminy (oxidy křemičité) získatelné od firmy Akzo Chemicals Inc., které jsou na trhu pod označením Ketzen Grade B, přičemž uvedením výše uvedených nosičových materiálů není rozsah možných použitelných látek nijak omezen.

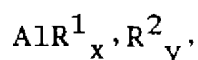
Vhodné nosičové materiály, které jsou výhodné z hlediska předmětného vynálezu, mají povrchovou plochu, stanovenou metodou dusíkové porozimetrie za použití B.E.T metody, v rozmezí od asi 10 do asi 1000 m²/g a podle ještě výhodnějšího provedení se tato povrchová plocha pohybuje v rozmezí od asi 100 do asi 600 m²/gram. Objem pórů tohoto nosičového materiálu, stanovený metodou dusíkové adsorpce, se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,1 cm³/gram do 3 cm³/gram, a podle ještě výhodného provedení je tento objem pórů v rozmezí od asi 0,2 do asi 2 cm³/gram. Průměrná velikost částic se v obvyklém provedení pohybuje v rozmezí od asi 0,5 do asi 500 μm, přičemž podle výhodného provedení se tato velikost částic pohybuje v rozmezí od asi 1 do asi 100 μm.

Jak oxid křemičitý (silika) tak oxid hlinitý (alumina) jsou známy tím, že vzhledem k svojí povaze vykazují malá množství hydroxylových funkčních skupin. V případě, že se tyto látky použijí jako nosičové materiály pro katalyzátory podle předmětného vynálezu, tyto nosičové materiály se ve výhodném provedení podrobí tepelnému zpracování a/nebo chemickému zpracování za účelem snížení tohoto obsahu hydroxylových skupin. Obvyklé tepelné zpracování se provádí při teplotách pohybujících se v rozmezí od 30 do 1000 °C (ve výhodném provedení při teplotách v rozmezí od 250 °C do 800 °C po dobu 5 hodin nebo po dobu delší) po dobu v rozmezí od 10 minut do 50 hodin v inertní atmosféře a za sníženého

tlaku. Obvyklé chemické zpracovávání zahrnuje rovněž kontaktování s Lewisovou kyselinou, kterou je alkylační činidlo, jako je například trihydrokarbylaluminiová sloučenina, trihydrokarbylchlorsilanová sloučenina, trihydrokarbylalkoxysilanová sloučenina a podobné jiná činidla. Zbytkový podíl hydroxylových skupin se potom odstraní chemickým zpracováním.

Tento nosičový materiál může být funkcionalizovaný, což se provede zpracováním tohoto nosičového materiálu se silanovým nebo chlorsilanovým funkcionalizačním činidlem, čímž se dosáhne připojení přívěsných silanových funkčních skupin $-(Si-R)=$, kde R znamená hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, nebo chlorsilanových funkčních skupin $-(Si-Cl)=$ k nosičovému materiálu. Mezi vhodná funkcionalizační činidla patří sloučeniny, která reagují s povrchovými hydroxylovými skupinami nosičového materiálu nebo reagují s křemíkem nebo hliníkem obsaženým v matrici. Jako příklad vhodných funkcionalizačních činidel je možno uvést fenylsilan, hexamethyldisilazandifenylsilan, methylfenylsilan, dimethylsilan, diethylsilan, dichlorsilan a dichlordimethylsilan. Metody výroby těchto funkcionalizovaných sloučenin na bázi oxidu křemičitého nebo oxidu hlinitého jsou z dosavadního stavu techniky běžně známe, přičemž byly popsány například v patentech Spojených států amerických č. 3 687 920 a 3 879 368, jejichž obsah zde slouží jako odkazový materiál.

Tento nosičový materiál může být rovněž zpracován hliníkovou komponentou vybranou ze souboru zahrnujícího aluminovanou sloučeninu nebo hliníkové sloučeniny odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém :

R^1 znamená nezávisle v každém jednotlivém místě svého výskytu hydridovou skupinu nebo R,

R^2 znamená hydridovou skupinu, R nebo OR,

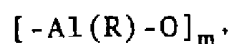
x' znamená 2 nebo 3,

y' je 0 nebo 1,

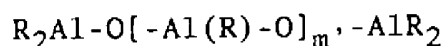
příčemž součet x' a y' je 3.

Jako příklad těchto vhodných R^1 a R^2 skupin je možno uvést methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethylovou skupinu, ethoxyskupinu, propylovou skupinu (všechny isomery), propoxyskupinu (všechny isomery), butylovou skupinu (všechny isomery), butoxyskupinu (všechny isomery), fenylovou skupinu, fenoxyskupinu, benzylovou skupinu a benzyloxyskupinu. Ve výhodném provedení podle vynálezu je tato hliníkové komponenta vybrána ze souboru zahrnujícího aluminoxany a tri(hydrokarbyl)aluminiové sloučeniny, kde alkylová skupina obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku. Podle nejvýhodnějšího provedení jsou těmito hliníkovými komponentami aluminoxany, trimethylaluminium, triethylaluminium tri-isobutylaluminium a směsi těchto látek.

Tyto aluminoxany (někdy rovněž označované jako alumoxany) představují oligomerní nebo polymerní aluminiumoxy-sloučeniny obsahující řetězce střídajících se hliníkových a kyslíkových atomů, přičemž na atomy hliníku jsou připojeny substituenty, ve výhodném provedení alkylové skupiny. Přesná struktura těchto aluminoxanů není známa, ovšem všeobecně se předpokládá, že jsou reprezentovány následujícím obecným vzorcem :



v případě cyklických aluminoksanů, a obecným vzorcem :



v případě lineárních sloučenin,

ve kterých znamená :

R má stejný význam jako bylo uvedeno shora, a

m' znamená celé číslo v rozmezí od 1 do asi 50, ve výhodném provedení přinejmenším 4.

Aluminoksany jsou obvykle reakčními produkty vody a alkylhliníkové sloučeniny, které kromě alkylové skupiny může obsahovat halogenidové nebo alkoxidové skupiny. Reakcí několika různých alkylhliníkových sloučenin, jako je například trimethylaluminium a triisobutylaluminium, s vodou se získají tak zvané modifikované nebo směsné aluminoksany. Výhodnými aluminoksany jsou methylaluminoksan a methylaluminoksan modifikovaný malými množstvími alkylových skupin obsahujících 2 až 4 atomy uhlíku, jako je například isobutylová skupina. Aluminoksany obecně obsahují malé až podstatné množství výchozí alkylaluminiové sloučeniny.

Konkrétní metoda přípravy sloučenin aluminoksanového typu kontaktováním alkylhliníkové sloučeniny s anorganickou solí obsahující krystalickou vodu, je uveden v patentu Spojených států amerických č. US-A-4 542 199. Podle zejména výhodného provedení se alkylhliníková sloučenina uvádí do kontaktu s regenerovatelnou látkou obsahující vodu, jako je například hydratovaná alumina (oxid hlinitý), silika (oxid křemičitý) nebo jiné další látky. Tento postup je uveden v evropské patentové přihlášce č. EP-A-338 044. Tímto způsobem tedy může být aluminoksan inkorporován do nosičového

materiálu reakcí hydratované aluminy (oxid hlinitý) nebo siliky (oxid křemičitý), přičemž tento materiál byl popřípadě funkcionalizován silanovými, siloxanovými, hydrokarbylsilanovými nebo chlorsilanovými skupinami, s tris(alkyl)aluminiovou sloučeninou, kde alkylová skupina obsahuje 1 až 10 atomů uhlíku, což se provede běžně známými metodami. Další informace je možno nalézt ve výše citovaných patentech a publikacích a v jiných odpovídajících ekvivalentních přihláškách Spojených států amerických, které jsou uvedeny jako odkazový materiál.

Zpracování tohoto nosičového materiálu za účelem případného dalšího zavedení aluminoxanového podílu nebo trialkylaluminiového podílu zahrnuje kontaktování tohoto materiálu s aluminoxanem nebo trialkylaluminiovou sloučeninou před přidavkem, po přidavku nebo současně s přidavkem výše uvedeného komplexu nebo aktivovaného katalyzátoru. Případně je možno rovněž tuto směs rovněž zahřát pod inertní atmosférou po dobu a při teplotě dostačující k fixování aluminoxanu, trialkylaluminiové sloučeniny, komplexu nebo katalytického systému na nosičový materiál. Případně může být takto zpracovaná nosičová komponenta obsahující aluminoxan nebo trialkylaluminiovou sloučeninu podrobena zpracování v jednom nebo více promývacích stupních, ve kterých se použije toluen nebo podobné jiné rozpouštědlo, za účelem odstranění přebytkového podílu aluminoxanu nebo trialkylaluminiové sloučeniny, který není fixován na nosičový materiál.

Kromě kontaktování tohoto nosičového materiálu s aluminoxanem může být tento aluminoxan generován *in situ* kontaktováním nehydrolyzovaného oxidu křemičitého (silika) nebo oxidu hlinitého (alumina) nebo zvlhčeného oxidu

křemičitého (silika) nebo oxidu hlinitého (alumina) s trialkylaluminiovou sloučeninou, případně v přítomnosti inertního ředidla. Tento postup je z dosavadního stavu techniky všeobecně známý, přičemž byl popsán například v evropském patentu EP-A-250 600 a v patentech Spojených států amerických č. US-A-4 912 075 a US-A-5 008 228, které jsou zde uvedeny jako odkazový materiál, stejně jako odpovídající patentové přihlášky Spojených států amerických. Mezi vhodná alifatická uhlovodíková ředidla je možno zařadit pentan, isopentan, hexan, heptan, oktan, isooktan, nonan, isononan, dekan, cyklohexan, methylcyklohexan a kombinace dvou nebo více těchto ředidel. Mezi vhodná aromatická uhlovodíková ředidla je možno zařadit benzen, toluen, xylen a další jiné alkyl-substituované nebo halogen-substituované aromatické sloučeniny. Mezi nejvýhodnější ředidla v tomto směru patří aromatické uhlovodíky, zejména toluen. Po skončení přípravy, provedené výše uvedeným způsobem, se zbytkový obsah hydroxylových skupin výhodně sníží na úroveň nižší než 1,0 meq OH skupin na gram nosičového materiálu, přičemž se použije libovolná z výše uvedených metod.

Tyto kokatalyzátory podle předmětného vynálezu mohou být rovněž použity v kombinaci s tri(hydrokarbyl)aluminiovou sloučeninou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku v každé hydrokarbylové skupině, s oligomerní nebo polymerní aluminoxanovou sloučeninou, s di(hydrokarbyl)(hydrokarbyloxy)hliníkovou sloučeninou obsahující 1 až 10 atomů uhlíku v každé hydrokarbylové skupině nebo hydrokarbyloxyskupině, nebo v případě potřeby směs těchto výše uvedených sloučenin. Tyto hliníkové sloučeniny jsou výhodné pro použití k daným účelům z toho důvodu, že zachycují znečišťující látky, jako je například kyslík, voda a aldehydy z polymerační směsi. Mezi výhodné

hliníkové sloučeniny je možno zařadit trialkylaluminiové sloučeniny obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, zejména sloučeniny výše uvedeného typu, ve kterých jsou uvedenými alkylovými skupinami ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, isobutylová skupina, pentylová skupina, neopentylová skupina nebo isopentylová skupina, a dále methylaluminoxany, modifikované methylaluminoxany a diisobutylaluminoxany. Molární poměr hliníkové sloučeniny ke kovovému komplexu se ve výhodném provedení podle vynálezu pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 1000 : 1, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 5000 do 100 : 1 a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od 1 : 100 do 100 : 1.

Při provádění polymerace v roztoku se používá rozpouštědlo k rozpuštění odpovídajících složek reakční směsi, zejména EP nebo EPDM polymeru. Mezi výhodná rozpouštědla je možno zařadit minerální oleje a různé uhlovodíky, které jsou kapalné při zvolené reakční teplotě. Jako ilustrativní příklad vhodných rozpouštědel, použitelných pro výše uvedené účely, je možno uvést alkany, jako je například pentan, isopentan, hexan, heptan, oktan a nonan, a rovněž tak i směsi alkanů, mezi které je možno zařadit například petrolej a Isopar ETM, což je produkt, který je k dispozici od firmy Exxon Chemicals Inc., dále cykloalkany, jako je například cyklopentan a cyklohexan, a aromatické uhlovodíky, jako je například benzen, toluen, xyleny, ethylbenzen a diethylbenzen.

V každém případě je nutno jednotlivé reakční složky a rovněž tak i připravené katalytické komponenty chránit před působením kyslíku a vlhkosti. Vzhledem k výše uvedenému je nutno katalytické komponenty a katalyzátory připravit

a oddělit v atmosféře prosté kyslíku a vlhkosti. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu se tedy reakce provádí v přítomnosti suchého inertního plynu, jako je například dusík.

Ethylen se přivádí do reakční nádoby v takovém množství, aby byl udržen diferenciální tlak větší než je součtový tlak par α -olefinového a dienového monomeru. Obsah ethylenu v polymeru se určí poměrem diferenciálního tlaku ethylenu k celkovému tlaku v reaktoru. Všeobecně je možno uvést, že polymerizační proces se provádí při diferenciálním tlaku ethylenu pohybujícím se v rozmezí od 70 do 7000 kPa (to znamená 10 až 1000 psi), a podle nejvýhodnějšího provedení při tlaku v rozmezí od 30 do 300 kPa (to znamená 40 až 400 psi). Tato polymerace se obvykle provádí při teplotě v rozmezí od 25 do 200 °C, ve výhodném provedení při teplotě v rozmezí od 75 do 170 °C a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od více než 95 °C až 140 °C.

Tuto polymeraci je možno provést buďto vsázkovým způsobem jako kontinuální polymerizační proces. Výhodným polymerizačním postupem je kontinuální polymerizace, přičemž v tomto případě se katalyzátor, ethylen, α -olefin a případně rozpouštědlo a dien zavádí kontinuálním způsobem do reakční zony a polymerní produkt se kontinuálním způsobem odvádí z této reakční zony. V rámci předmětného vynálezu se termínem "kontinuální a "kontinuálně", který je použit v popisu předmětného vynálezu, míní takové procesy, ve kterých se přerušované přídavky reakčních složek a odstraňování produktů provádí v malých pravidelných intervalech, takže celkové je možno hovořit o kontinuálně prováděném procesu.

Aniž by následující popis nějakým způsobem omezoval rozsah předmětného vynálezu, je možno polymerační postup podle předmětného vynálezu provést například za pomoci následujících prostředků. Do míchaného tankového reaktoru se kontinuálním způsobem přivádí propylenový monomer společně s rozpouštědlem, dienovým monomerem a ethylenovým monomerem. V tomto reaktoru je obsažena kapalná fáze tvořená v podstatě ethylenem, propylenem a diem jako monomery, přičemž současně je přítomno určité množství rozpouštědla nebo dalšího ředidla. V případě potřeby je možno rovněž přidat určité malé množství dienu vyvolávajícího "H"-větvení, jako je například norbornadien, 1,7-oktadien nebo 1,9-dekadien. Do reaktoru se potom přivádí kontinuálním způsobem v reaktorové kapalně fázi katalyzátor a kokatalyzátor. Reakční teplotu a tlak je možno kontrolovat úpravou poměru rozpouštědla a monomeru, rychlostí přidávání katalyzátoru a rovněž tak chlazením nebo ohříváním pomocí spirál, prostřednictvím pláště nebo pomocí obou těchto prostředků. Rychlost polymerace je možno kontrolovat rychlostí přidávání katalyzátoru. Obsah ethylenu v polymerním produktu se určí poměrem ethylenu k propylenu v reaktoru, přičemž tento poměr je zase možno regulovat úpravou odpovídajících přiváděných množství těchto komponent do reaktoru. Molekulovou hmotnost polymerního produktu je možno kontrolovat případně regulováním dalších proměnných parametrů polymerizačního procesu, jako je například teplota, koncentrace monomeru nebo prostřednictvím přiváděného proudu vodíku do reaktoru, což jsou běžně používané metody známé z dosavadního stavu techniky pro obdobné procesy. Proud odváděný z reaktoru se potom uvádí do kontaktu s činidlem eliminujícím katalyzátor, jako je například voda. Tento polymerní roztok se případně zahřeje a polymerní produkt se regeneruje mžikovým odpařením

plynného ethylenu a propylenu a rovněž tak i zbytkového rozpouštědla nebo ředidla při sníženém tlaku, přičemž potom se případně provede další odpaření zbytkových těkavých látek, což se provede ve zvlášť zařazeném zařízení, jako je například odpařovací extrudér. Při kontinuálně prováděném procesu se průměrná doba zdržení katalyzátoru a polymeru v reaktoru obvykle pohybuje v rozmezí od 5 minut do 8 hodin, a ve výhodném provedení podle vynálezu od 10 minut do 6 hodin.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se tato polymerace provádí kontinuálním způsobem v roztoku, přičemž se použije dvou reaktoru zapojených v sérii nebo paralelně. V jednom reaktoru se připraví produkt s relativně vysokou molekulovou hmotností (M_w v rozmezí od 300 000 do 600 000, a ještě výhodněji v rozmezí od 400 000 do 500 000), zatímco ve druhém reaktoru se připraví produkt s relativně nízkou molekulovou hmotností (M_w v rozmezí od 50 000 do 300 000). Konečný produkt představuje směs těchto dvou produktů odváděných z uvedených dvou reaktorů, přičemž tato směs se kombinuje před odstraněním těkavých složek, čímž se získá homogenní směs těchto dvou polymerních produktů. Takovýto proces prováděný ve dvou reaktorech umožňuje přípravu produktů, které mají lepší vlastnosti než až dosud. Ve výhodném provedení jsou tyto reaktory zapojeny do série, to znamená, že proud odváděný z prvního reaktoru se zavádí do druhého reaktoru, přičemž přívod čerstvého monomeru, rozpouštědla a vodíku je napojen na druhý reaktor. Reakční podmínky se upraví tak, aby se hmotnostní poměr polymeru, který se vyrobí v prvním reaktoru, k polymeru vyrobenému ve druhém reaktoru, pohyboval v rozmezí od 20 : 80 do 80 : 20. Kromě toho je třeba uvést, že teplota ve druhém reaktoru se kontroluje takovým způsobem aby byl získán produkt s nižší

molekulovou hmotností. Tento systém je možno výhodně použít pro výrobu EPDM produktů, které mají široký rozsah hodnot viskozity Mooney, a rovněž tak vynikající pevnost a zpracovatelnost. Výhodně se tato hodnota viskozity Mooney (viz norma ASTM D 1649-94, M1 1+4 a 125 °C) výsledného produktu upraví tak, aby se pohybovala v rozmezí od 1 do 200, podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 5 do 150, přičemž podle nejvýhodnějšího provedení je tato hodnota v rozmezí od 10 do 110.

Postup podle předmětného vynálezu je možno výhodně využít ke kopolymeraci olefinů prováděné v plynové fázi. Tento polymerační postup prováděný v plynové fázi, při kterém se provádí polymerace olefinů, zejména homopolymerace a kopolymerace ethylenu a propylenu a kopolymerace ethylenu s vyššími α -olefiny, jako je například 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, je z dosavadního stavu techniky v tomto oboru dostatečně dobře známa. Tyto postupy jsou využívány v průmyslovém měřítku k výrobě polyethylenu s vysokou hustotou (HDPE-polyethylen), k výrobě polyethylenu se průměrnou hustotou (MDPE-polyethylen, k výrobě lineárního polyethylenu s nízkou hustotou (LLDPE) a polypropylenu, přičemž tato výroba se provádí ve velkých objemech.

Tímto postupem prováděným v plynové fázi může být například typ procesu, při kterém se používá mechanicky promíchávané lože nebo fluidizované plynové lože, které představují polymerační reakční zonu. Ve výhodném provedení se používá procesu, při kterém se polymerační reakce provádí ve vertikálním polymerizačním reaktoru, který obsahuje fluidizované lože polymerních částic, které jsou uloženy nebo suspendovány nad perforovanou deskou, neboli fluidní mříží, proudem fluidizačního plynu.

Tento plyn, který je použit k fluidizování lože obsahuje monomer nebo monomery, které jsou určeny k polymeraci, přičemž tento plyn rovněž slouží jako teplovýměnné médium k odstraňování reakčního tepla z lože. Horké plyny vystupují z horního prostoru reaktoru, obvykle zde v tomto prostoru bývá uspořádána zklidňovací zóna, která je rovněž někdy označována jako zóna pro snižování rychlosti, přičemž tato zóna má větší průměr než je průměr fluidního lože a v této zóně dochází k tomu, že jemné částice, které jsou strženy proudem plynu, mají příležitost klesat gravitačním účinkem zpět do lože. Rovněž je možno výhodně využít k tomuto účelu cyklonu, ve kterém se oddělí ultra-jemné částice z tohoto proudu horkých plynů. Tento plyn se potom obvyklým způsobem recykluje zpět do lože za použití dmyhadla nebo kompresoru a jednoho nebo více tepelných výměníků, ve kterých se odebírá z tohoto plynu polymerační teplo.

Výhodnou metodou ochlazování lože je kromě chlazení prováděného ochlazeným recyklovým plynem zavádění těkavé kapaliny do lože, čímž se dosáhne odpařovacího chladicího účinku, přičemž tento postup se obvykle označuje jako proces prováděný kondenzačním způsobem. Touto těkavou kapalinou, která se použije k tomuto účelu, je těkáva inertní kapalina, například nasycený uhlovodík obsahující asi 3 až asi 8 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 4 až 6 atomů uhlíku. V případě, že monomer nebo komonomer jsou jako takové těkavé kapaliny, nebo v případě, že je možno tyto látky kondenzovat za vzniku kapalin, potom je možno je výhodně zavádět do lože a dosáhnout tak chladicího efektu odpařováním této kapaliny. Jako příklad olefinových monomerů, které je možno použít tímto způsobem k výše uvedenému účelu, je možno uvést

olefiny obsahující asi tři až asi osm, ve výhodném provedení tři až šest atomů uhlíku. Tato těkavá kapalina se odpařuje v horkém fluidizovaném loži a vzniká plyn, který se mísí s fluidizačním plynem. V případě, že tato těkavá kapalina je monomerem nebo komonomerem, potom podléhá určité polymeraci v tomto loži. Odpařená kapalina potom opouští reaktor jako součást podílu horkých recyklovaných plynů a tento podíl se zavádí do kompresní/teplovýmenné jednotky, která je součástí recyklového okruhu. Tento recyklovaný plyn se potom chladí v tepelném výměníku, přičemž v případě, že je teplota na kterou se tento plyn ochlazuje pod teplotou rosného bodu, potom se tato kapalina vyděluje z proudu plynu. Takto získaná kapalina se potom vhodným způsobem recykluje kontinuálním způsobem do fluidního lože. Rovněž je možno recyklovat zkondenzovanou kapalinu do fluidního lože ve formě kapiček kapaliny, které se vydělili při kondenzaci a které jsou unášeny proudem recyklovaného plynu. Tento typ postupu je popsán například v evropském patentu č. EP 89691, v patentu Spojených států amerických č. 4 543 399, v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 94/25459 a v patentu Spojených států amerických č. 5 352 749, které jsou zde uvedeny jako odkazové materiály. Zejména výhodnou metodou recyklování kapaliny do lože je oddělování této kapaliny z proudu recyklovaného plynu a opětné zavádění této kapaliny přímo do lože, ve výhodném provedení za použití metody, při které se generují drobné kapičky kapaliny uvnitř tohoto lože. Tento typ postupu je popsán v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce BP Chemicals WO 94/28032, která je zde uvedena jako odkazový materiál.

Tato polymerační reakce provádění v plynovém fluidním loži je katalyzována kontinuálním nebo polo-kontinuálním přidáváním katalyzátoru. Tímto katalyzátorem může být

nanesený katalyzátor na anorganickém nebo organickém nosičovém materiálu, který byl popisován výše. Tento katalyzátor je možno rovněž podrobit zpracování v před-polymeračním stupni, například polymerací malého množství olefinového monomeru v kapalném inertním ředidle, čímž se získá katalytická kompozice obsahující katalytické částice zapuštěné v částicích olefinového polymeru.

Polymer je produkován přímo ve fluidním loži katalyzovanou kopolymerací monomeru a jednoho nebo více komonomerů na fluidizovaných částicích katalyzátoru, naneseném katalyzátoru nebo na předpolymeru uvnitř reakčního lože. Zahájení této polymerační reakce se provede za použití lože předem získaných polymerních částic, které jsou ve výhodném provedení podobné konečnému polyolefinu, a úpravou lože sušením za pomoci inertního plynu nebo dusíku před samotným zavedením katalyzátoru, monomerů a libovolného dalšího plynu, který je potřebný k vytvoření proudu recyklového plynu, jako je například ředící plyn, vodík jako činidlo pro přenos řetězce nebo inertní zkondenzovatelný plyn, jestliže se tento postup provádí v plynové fázi kondenzační metodou. Produkováný polymer se potom odvádí kontinuálním způsobem nebo přerušovaným způsobem (diskontinuálně) z fluidního lože podle potřeby.

Tento proces prováděný v plynové fázi je ve výhodném provedení v praktických podmínkách kontinuálním procesem, při kterém se kontinuálním způsobem dodávají reakční složky do reakční zóny reaktoru a z této reakční zóny reaktoru se kontinuálním způsobem odvádí produkty reakce, přičemž tímto způsobem se vytvoří v reakční zóně reaktoru v makro-měřítku stabilní podmínky.

Obvykle se tento proces v plynové fázi prováděný ve fluidizovaném loži uskutečňuje při provozní teplotě vyšší než 50 °C, ve výhodném provedení podle vynálezu při teplotě v rozmezí od asi 60 °C do asi 110 °C, a podle ještě výhodnějšího provedení při teplotě v rozmezí od asi 70 °C do asi 110 °C.

V obvyklém provedení molární poměr komonomeru k monomeru, který je použit při provádění této polymerace, závisí na požadované hustotě produkované kompozice, a obvyčejně je tento poměr asi 0,5 nebo nižší. Ve výhodném provedení, jestliže se při tomto postupu produkují látky o hustotě pohybující se v rozmezí od asi 0,91 do asi 0,93, potom poměr komonomeru k monomeru je menší než 0,2, podle ještě výhodnějšího provedení je tento poměr menší než 0,05, a podle ještě výhodnějšího provedení je tento poměr menší než 0,02, přičemž tento poměr může být dokonce menší než 0,01. Při obvykle prováděném postupu je poměr vodíku k monomeru menší než asi 0,5, ve výhodném provedení menší než 0,2, podle ještě výhodnějšího provedení je tento poměr menší než 0,05 a podle ještě výhodnějšího provedení je tento poměr menší než 0,02, přičemž může být tento poměr dokonce menší než 0,01.

Tyto výše uvedené rozsahy provozních proměnných jsou vhodné k provádění procesu v plynové fázi podle předmětného vynálezu, přičemž je možno tyto podmínky vhodným způsobem aplikovat i na jiné procesy, které jsou adaptovatelné na praktickou aplikaci postupu podle vynálezu.

Polymerační procesy prováděné v plynové fázi jsou popisovány v mnoha různých patentech a patentových přihláškách, přičemž řada z nich je adaptovatelná na postup

podle předmětného vynálezu, zejména je možno uvést postupy podle patentů Spojených států amerických č. 4,588,790, 4,543,399, 5,352,749, 5,436,304, 5,405,922, 5,462,999, 4,461,123, 5,453,471, 5,032,462, 5,028,670, 5,473,028, 5,106,804, a evropské patentové přihlášky 659,773, 692,500 a PCT zveřejněné patentové přihlášky č. WO 94/29032, WO 94/25497, WO 94/25495, WO 94/28032, WO 95/13305, WO 94/26793 a WO 95/07942, přičemž obsah těchto dokumentů zde slouží jako odkazové materiály.

Tyto katalyzátory, až již jsou nanesené na nosičovém materiálu libovolnou z výše uvedených metod nebo nikoliv, mohou být použity k polymerizování ethylenicky a/nebo acetylenicky nenasycených monomerů, které obsahují 2 až 100 000 atomů uhlíku, buďto samotné nebo v kombinaci. Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu je možno do skupiny výše uvedených monomerů zahrnout α -olefiny obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, zejména je možno uvést ethylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 3-methyl-1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-okten, 1-decen, makromolekulární α -olefiny s dlouhým řetězcem a směsi těchto látek. Mezi další výhodné monomery je možno zařadit styren, styren substituovaný alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku, tetrafluorethylen, vinylbenzocyklobutan, ethylidennorbornen, 1,4-hexadien, 1,7-oktadien, vinylcyklohexan, 4-vinylcyklohexen, divinylbenzen a směsi těchto látek s ethylenem. Mezi makromolekulární α -olefiny s dlouhým řetězcem je možno zařadit vinylovou skupinou zakončené polymerní zbytky vytvořené *in situ* během kontinuálně prováděných polymeračních reakcí v roztoku. Za vhodných provozních podmínek je možno tyto makromolekulární jednotky s dlouhým řetězcem snadno polymerizovat na polymerní produkty společně s ethylenem a jinými olefinovými

monomery s krátkým řetězcem, přičemž se získají malé podíly větví s dlouhým řetězcem ve výsledném polymeru.

Tyto katalyzátory mohou být rovněž použity v kombinaci s přinejmenším jedním dalším homogenním nebo heterogenním polymerizačním katalyzátorem v jediném reaktoru nebo v oddělených reaktorech, které jsou spojeny do série nebo paralelně, a tento postup je možno použít k přípravě polymerních směsí, které mají požadované vlastnosti. Jako příklad těchto postupů je možno uvést postup popisovaný v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO 94/00500, která je ekvivalentní patentové přihlášce Spojených států amerických č. 07/904,770, a rovněž tak patentové přihlášce Spojených států amerických č. 08/10958, podané 29.ledna 1993, přičemž obsahy těchto publikací zde slouží jako odkazové materiály.

V případě výhodných polyolefinových polymerních kompozicí podle předmětného vynálezu, které je možno připravit polymerizačním postupem podle vynálezu za použití katalytických systémů podle vynálezu, jsou větve s dlouhými řetězci delší než větve s kratšími řetězci, což vyplývá z inkorporování jednoho nebo více α -olefinových monomerů do polymerního řetězce. Empirický účinek přítomnosti větví s dlouhým řetězcem v kopolymerech podle předmětného vynálezu se projevuje zlepšenými reologickými vlastnostmi, které jsou indikovány vyššími tokovými aktivačními energiemi a větším poměrem I_{21}/I_2 než by bylo možno očekávat z jiných strukturálních vlastností těchto kompozic.

Dále je třeba uvést, že vysoce výhodné polyolefinové kompozice podle předmětného vynálezu mají obrácenou molekulární strukturu, to znamená, že u nich maximum

molekulové hmotnosti nastává u 50 procent hmotnosti kompozice, která má nejvyšší hmotnostní procentuální obsah komonomeru. Ještě výhodnější jsou polyolefinové kopolymerní kompozice, které rovněž mají větve s dlouhým řetězcem rozmístěné na polymerním základním řetězci, zejména kompozice vyrobené za pomoci katalytického systému podle předmětného vynálezu, který obsahuje jediný metallocenový komplex podle vynálezu v jediném reaktoru, získaná při polymeraci α -olefinového monomeru s jedním nebo více olefinovými komonomery, a podle ještě výhodnějšího provedení v kontinuálním uspořádání procesu.

Měření obsahu komonomeru a log molekulové hmotnosti metodou GPC/FTIR.

Obsah komonomeru jako funkce molekulové hmotnosti byl zjišťován metodou, při které byl spojen Fourierův transformační infračervený spektrometr ("Fourier transform infrared spectrometer" FTIR) na Watersův 150 °C gelový permeační chromatograf (Waters gel permeation chromatograph" GPC). Nastavení, kalibrace a provoz tohoto systému společně s metodou vyhodnocení získaných dat jsou známy z dosavadního stavu techniky, přičemž byly popsány například v publikaci : *L.J. Rose a kol. "Characterisation of Polyethylene Copolymers by Couples GPC/FTIR" v "Characterisation of Copolymers", Rapra Technology, Shawbury UK, 1995, ISBN 1-85957-048-86*). K charakterizování stupně, do kterého je komonomer koncentrován v podílu polymeru s vysokou molekulovou hmotností byla použita tato metoda GPC/FTIR, přičemž byl vyhodnocován parametr označení jako "comonomer partition factor" neboli rozdělovací faktor komonomeru C_{pf} . Rovněž byly stanoveny hodnoty M_n a M_w , přičemž bylo použito standardních metod a výsledky byly

získány na základě GPC dat.

Rozdělovací faktor komonomeru (GPC/FTIR)

Rozdělovací faktor komonomeru C_{pf} se vypočte z GPC/FTIR dat. Tato hodnota je charakterizován poměrem průměrného obsahu komonomeru frakcí s vyšší molekulovou hmotností k průměrnému obsahu komonomeru frakcí s nižší molekulovou hmotností. Vyšší molekulová hmotnost a nižší molekulová hmotnost jsou definovány jako hodnota nad a pod střední molekulovou hmotností, to znamená, že se distribuce molekulové hmotnosti rozdělí na dvě části o odpovídající hmotnosti. Hodnota C_{pf} se vypočte z následující rovnice :

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

ve kterém :

c_i je obsah molové frakce komonomeru,

w_i je normalizovaná hmotnostní frakce, stanovená metodou GPC/FTIR pro n bodů FTIR hodnot nad střední molekulovou hmotností,

c_j je obsah molové frakce komonomeru,

w_j je normalizovaná hmotnostní frakce, stanovená

metodou GPC/FTIR pro m bodů FTIR hodnot pod střední molekulovou hmotností.

K vypočtení hodnoty C_{pf} je byly použity pouze takové hmotnostní frakce w_i a w_j , které mají sdružené hodnoty obsahů komonomerních molových frakcí. Pro správné vyhodnocení je potřebné aby hodnoty n a m byly větší nebo rovné 3. FTIR hodnoty odpovídající frakcím s molekulovou hmotností nižší než 5 000 nejsou zahrnuty v tomto výpočtu vzhledem k nepravidelnostem vyskytujícím se u těchto hodnot.

V případě polyolefinových kopolymerních kompozic podle předmětného vynálezu je tato hodnota C_{pf} rovná nebo větší než 1,10, vhodnější je jestliže je tato hodnota rovná nebo větší než 1,15 a ještě vhodnější je jestliže je tato hodnota rovná nebo větší než 1,20, přičemž podle výhodného provedení je tato hodnota rovna nebo větší než 1,40, podle ještě výhodnějšího provedení je tato hodnota rovna nebo větší než 1,50 a podle nejvýhodnějšího provedení je tato hodnota rovna nebo větší než 1,60.

Metoda ATREF-DV

Metoda ATREF-DV je popsána v patentu Spojených států amerických č. 4,798,081, který je zde uváděn jako odkazový materiál, a v článku "*Determination of Short-Chain Branching Distributions of Ethylene copolymers by Automated Analytical Temperature Rising Elution Fraktionation*" (Auto-ATREF), v publikaci *J. Of Appl. Pol. Sci. : Applied Polymer Symposium 45, 25-37 (1990)*. Metoda ATREF-DV představuje duální detektorový analytický systém, který je schopen frakcionace semi-krystalických polymerů jako je například lineární nízkohustotní polyethylen "Linear Low Density Polyethylene" (LLDPE) jako funkce krystalizační teploty

a současně určit molekulovou hmotnost dané frakce. Pokud se týče frakcionace, potom metoda ATREF-DV je analogická metodě TREF "Temperature Rising Elution Fractionation", neboli eluční frakcionace s teplotním gradientem (se stoupající teplotou).., která je z dosavadního stavu techniky běžně známa, přičemž byla publikována v dostupných publikacích před více než 15 lety. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že analytická TREF-metoda (ATREF) se provádí v malém měřítku a frakce nejsou okamžitě izolovány. Místo toho je použit obvyklý kapalinový chromatografický hmotový detektor (LC), jako je například infračervený frekvenční detektor, ke kvantifikování distribuce krystalinity jako funkce eluční teploty. Tato distribuce může být převedena na libovolný počet alternativních aspektů, jako je například frekvence krátkých větví, distribuce komonomeru nebo případně hustota. Z výše uvedeného vyplývá, že tato transformovaná distribuce může být interpretována podle určitých strukturálních proměnných, jako je například obsah komonomeru, i když se rutinní využití ATREF uskutečňuje mnohdy přímo na základě eluční teploty pro porovnávání různých LLDPE produktů.

Získání ATREF-DV hodnot se používá běžně komerčně dostupného viskometru, speciálně adaptovaného na LC analýzu, jako je například přístroj ViskotekTM, který je spřažen s IR hmotovým detektorem. Společně tyto dva LC detektory mohou být použity k vyhodnocení vnitřní viskozity ATREF-DV eluentu. Viskozitní průměrná molekulová hmotnost dané frakce může být potom odhadnuta za použití vhodných Mark-Houwinkových konstant, vnitřní viskozity a vhodných koeficientů k odhadnutí koncentrace frakcí (dl/g) při vedení těmito detektory. Obvykle tedy tato ATREF-DV vyhodnocení poskytuje hodnoty týkající se hmotnostní frakce polymeru a viskozitního průměru molekulové hmotnosti jako funkci

eluční teploty. Hodnota M_{pf} se potom vypočte za pomoci příslušné rovnice.

Rozdělovací faktor molekulové hmotnosti

Rozdělovací faktor molekulové hmotnosti M_{pf} se vypočte z hodnot TREF/DV. Tento faktor je charakterizován poměrem průměrné molekulové hmotnosti frakcí s vysokým obsahem komonomeru k průměrné molekulové hmotnosti frakcí s nízkým obsahem komonomeru. Vyšší a nižší obsah komonomeru je definován jako obsah pod nebo nad střední eluční teplotou závislosti TREF-koncentrace, to znamená, že hodnoty TREF se rozdělí na dvě části o stejných hmotnostech. Hodnota M_{pf} se vypočte z následující rovnice :

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j M_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}$$

ve které :

M_i znamená viskozitní průměrnou molekulovou hmotnost,

w_i znamená normalizovanou hmotnostní frakci stanovenou metodou ATREF-DV z n bodů pro frakce pod střední eluční teplotou,

M_j znamená viskozitní průměrnou molekulovou hmotnost,

w_j znamená normalizovanou hmotnostní frakci stanovenou metodou ATREF-DV z $\underline{m}$ bodů pro frakce nad střední eluční teplotou.

K vypočtení hodnoty M_{pf} je byly použity pouze takové hmotnostní frakce w_i a w_j , které mají sdružené hodnoty viskozitních průměrných molekulových hmotností větší než nula. Pro správné vyhodnocení je potřebné aby hodnoty $\underline{n}$ a $\underline{m}$ byly větší nebo rovné 3.

V případě polyolefinových kopolymerních kompozic podle předmětného vynálezu je tato hodnota M_{pf} rovná nebo větší než 1,15, vhodnější je jestliže je tato hodnota rovná nebo větší než 1,30 a ještě vhodnější je jestliže je tato hodnota rovná nebo větší než 1,40, přičemž podle výhodného provedení je tato hodnota rovna nebo větší než 1,50, podle ještě výhodnějšího provedení je tato hodnota rovna nebo větší než 1,60 a podle nejvýhodnějšího provedení je tato hodnota rovna nebo větší než 1,70.

Příklady provedení vynálezu

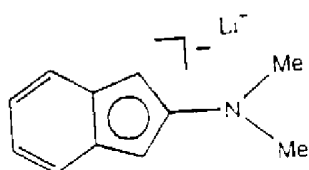
2-Heteroatom-substituované kovové komplexy obsahující cyklopentadienylovou skupinu, odpovídající ligandy, katalytické systémy a postupy polymerace olefinů budou v dalším blíže vysvětleny s pomocí konkrétních příkladů provedení, přičemž tyto příklady jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu. Pokud nebude uvedeno jinak, potom všechny díly a procenta jsou míněna jako díly a procenta hmotnostní.

Všeobecné informace :

Všechny postupy, při kterých byly použity organokovové sloučeniny byly prováděny za použití sušícího boxu. Použitá rozpouštědla (THF, hexan, toluen, ether) byla vyčištěna vedením kolonami naplněnými aluminou (oxid hlinitý) a kolonami Q5. C_6D_6 byl sušen za pomoci slitiny Na/K, přičemž přes samotným použitím byl vakuově destilován. NMR spektra byly měřeny na přístroji Varian XL-300 (FT 300 MHz, ^1H ; 75 MHz, ^{13}C). Hodnoty ^1H NMR a ^{13}C { ^1H } NMR byly vztaženy na píky zbytkového rozpouštědla a tyto hodnoty jsou uváděny v ppm vztaženo na tetramethylsilan. Všechny J-hodnoty jsou uvedeny v Hz. Hmotové spektrum (EI) bylo zjišťováno pomocí přístroje AutoSpec QFDP. Sloučeniny 1-indanon, n-BuLi, Me_2SiCl_2 , NH_2 -t-Bu, NEt_3 a $MeMgI$ byly získány od firmy Aldrich Chemical Co. Všechny sloučeniny byly použity ve stavu v jakém byly získány.

Dále uvedené sloučeniny byly připraveny pomocí postupů, které jsou známy z literárních odkazů :
N-(1H-indenyl)-N,N-dimethylamin (*Acta Chem. Scand.*, 1973, 27, 4027), 1-(1H-2-indenyl)pyrrolidin (*Acta Chem Scand.* 1973, 27, 4027), 2-ethoxy-1H-inden (*J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 106, 14) a terc-butyl(1H-2-indenyloxy)dimethylsilan (*Organometallics*, 1996, 15, 2450).

Postup přípravy N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimethylamin, ve formě lithiové soli, sloučenina (1) :

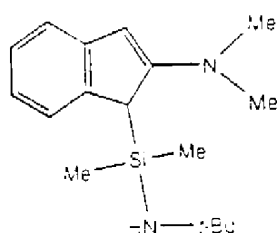


(1)

Při tomto postupu bylo použito sušícího boxu, ve kterém bylo rozpuštěno 11,93 gramu (což je 75,92 mmolu) N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimethylaminu ve směsi obsahující 200 mililitrů etheru a 100 mililitrů hexanu. Do tohoto roztoku bylo potom přidáno 51,51 mililitru (což je 82,42 mmolu) n-BuLi (ve formě 1,6 M roztoku), což bylo provedeno po kapkách. Po dokončení tohoto přidavku n-BuLi byl tento roztok promícháván po dobu přes noc. Výsledná šedavě-bílá sraženina byla oddělena filtrací, promyta 100 mililitry etheru a usušena za sníženého tlaku, čímž byl připraven požadovaný produkt.

Výtěžek : 10,22 gramu (83 %).

Postup přípravy N2,N2-dimethyl-1-(1-terc-butylamino)-1,1-dimethylsilyl)-1H-2-indenaminu, sloučenina (2) :



(2)

Podle tohoto postupu byl použit roztok obsahující lithiovou sůl N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimethylaminu (použito 2,07 gramu, což je 12,53 mmolu) ve 40 mililitrech THF, přičemž tento roztok byl přidán během intervalu 30 minut do 30 mililitrů roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chlor-1,1-dimethylsilyl)aminu v THF. Takto získaná reakční směs byla potom promíchávána po dobu 7 hodin, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno ve vakuu. Získaný produkt byl extrahován 30 mililitry hexanu a tento roztok byl potom

zfiltrován přes skleněnou fritu střední velikosti. Hexan byl odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě bílé pevné látky.

Výtěžek : 3,48 gramu (96 %).

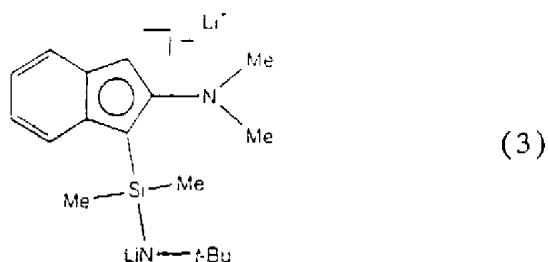
^1H (C_6D_6) δ :

-0,01 (s, 3H), 0,11 (s, 3H), 1,00 (s, 1H),
1,09 (s, 9H), 2,43 (s, 6H), 3,40 (s, 1H),
5,63 (s, 1H), 7,08 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$),
7,23 - 7,32 (m, 2H), 7,40 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ :

-0,75, 0,39, 34,08, 42,44, 45,23, 49,47, 102,42,
118,31, 120,46, 122,63, 125,49, 140,45, 146,08,
161,75.

Postup přípravy N2,N2-dimethyl-1-(1-terc-butylamino)-1,1-dimethylsilyl)-1H-2-indenaminu ve formě dilithiové soli, sloučenina (3) :

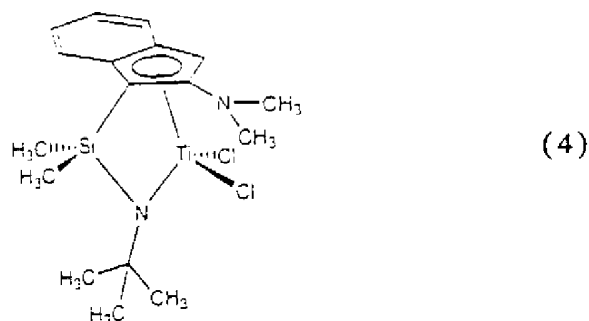


Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu rozpuštěno 3,48 gramu (což je 12,06 mmolu) N2,N2-dimethyl-1-(1-(terc-butylamino)-1,1-dimethylsilyl)-1H-2-indenaminu v 80 mililitrech hexanu. Do tohoto roztoku bylo potom po kapkách přidáno 18,0 mililitrů (což je 28,8 mmolu) n-BuLi (ve formě 1,6 M roztoku). Po dokončení přidavku n-BuLi byl roztok

promícháván po dobu přes noc. výsledná sraženina byla oddělena odfiltrováním, promyta 50 mililitry hexanu a potom usušena za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě bílé pevné látky.

Výtěžek : 3,40 gramu (94 %).

Postup přípravy dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimethylamino-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N-)titania, sloučenina (4) :



Při provádění tohoto postupu byla použita dilithiová sůl N2,N2-dimethyl-1-(1-(terc-butylamino)-1,1-dimethylsilyl)-1H-2-indenaminu (v množství 3,40 gramu, což je 11,3 mmolu), která byla rozpuštěna ve 30 mililitrech THF, přičemž tento roztok byl potom přidán v intervalu 2 minut do suspenze $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4,19 gramu, což je 11,3 mmolu) v 60 mililitrech THF. Po jednohodinovém míchání byl přidán chlorid olovnatý PbCl_2 (2,04 gramu, což je 7,34 mmolu) ve formě pevné látky. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu další 1,5 hodiny. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl extrahován 70 mililitry toluenu a zfiltrován na skleněné fritě střední velikosti. Toluén byl odstraněn za sníženého tlaku a zbytek byl triturován 50 mililitry hexanu. Filtrací byla oddělena hnědo-červená pevná látka, přičemž tato látka byla promyta hexanem (dva podíly po 30 mililitrech) a potom byla usušena

za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě hnědo-červené pevné látky.

Výtěžek : 3,22 gramu (70 %).

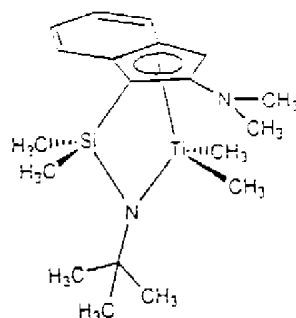
^1H (C_6D_6) δ :

0,48 (s, 3H), 0,64 (s, 3H), 1,28 - 1,5 (br, 6H),
1,38 (s, 9H), 3,19 (m, 2H), 3,58 (m, 3H),
5,92 (s, 1H), 6,98 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz),
7,09 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 7,52 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz),
7,63 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

1,35, 4,15, 24,35, 26,14, 32,88, 51,62, 61,46,
92,92, 111,79, 125,08, 128,67, 128,92, 135,42, 151,09.

Postup přípravy (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimethylamino-1H-inden-1-yl)-
silanaminato-(2-)-N)-dimethyltitania, sloučenina (5):



(5)

Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu rozpuštěno 0,60 gramu dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimethylamino-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)titania (1,48 mmolu) ve 35 mililitrech diethyletheru. Do tohoto roztoku byl potom po kapkách přidán 1,00 mililitr (3,00 mmoly) MeMgI (ve formě 3,0 M roztoku),

přičemž tento přídavek byl proveden během intervalu 5 minut za současného promíchávání. Získaný roztok změnil zabarvení z tmavě hnědého na zeleno-žluté. Po dokončení přídavku MeMgI byl získaný roztok promícháván po dobu 60 minut. Použitý diethylether Et₂O byl odstraněn za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován hexanem (dva podíly po 20 mililitrech), přičemž tento roztok byl zfiltrován a filtrát byl odpařen do sucha za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě žluto-zelené pevné látky.

Výtěžek : 0,29 gramu (53 %).

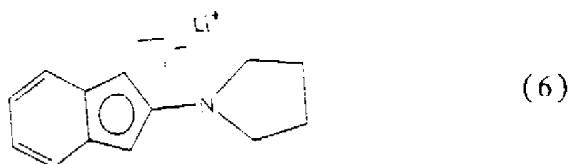
¹H (C₆D₆) δ :

0,01 (s, 3H), 0,58 (s, 3H), 0,63 (s, 3H),
0,98 (s, 3H), 1,52 (s, 9H), 2,45 (s, 6H),
6,17 (s, 1H), 6,88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz),
7,12 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8,0 Hz), 7,40 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,3 Hz),
7,50 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,32 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ :

5,55, 6,71, 34,65, 45,87, 51,00, 57,97, 58,29,
79,96, 95,64, 124,23, 124,96, 125,46, 126,95,
130,31, 131,87, 161,99.

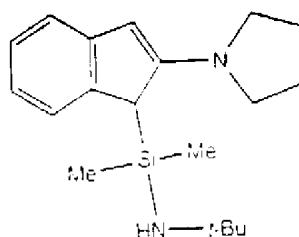
Postup přípravy lithiové soli 1-(1H-2-indenyl)pyrrolidinu,
Sloučenina (6):



Při tomto postupu bylo 15,2 gramu (což je 82,2 mmolu) 2-pyrrolidin-indenu rozpuštěno ve směsi obsahující 150

mililitrů toluenu a 200 mililitrů etheru. Do tohoto roztoku bylo potom přidáno 53,84 mililitru (86,16 mmolu) n-BuLi (ve formě 1,6 M roztoku), přičemž tento přídavek byl proveden po kapkách při teplotě místnosti. Po dokončení tohoto přídavku N-BuLi byl roztok míchán po dobu přes noc. Výsledná šedavě-bílá sraženina byla potom oddělena odfiltrováním, promyta 70 mililitry hexanu a usušena za sníženého tlaku, čímž byl připraven požadovaný produkt.
Výtěžek : 15,29 gramu (97,5 %).

Postup přípravy N-(terc-butyl)-N-(1,1-dimethyl-2-(2-tetrahydro-1H-1-pyrrolyl-1H-1-indenyl)silyl)aminu, sloučenina (7) :



(7)

Při provádění tohoto postupu byl použit roztok obsahující lithiovou sůl 1-(1H-2-indenyl)pyrrolidinu (v množství 5,0 gramů, což je 26,15 mmolu) v 50 mililitrech THF, přičemž tento roztok byl přidán během intervalu 10 až 15 minut do 50 mililitrů roztoku obsahujícího N-(terc-butyl)-N-(1-chlor-1,1-dimethylsilyl)amin (4,98 gramu, což je 30,07 mmolu) v THF. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno ve vakuu. Získaný produkt byl extrahován 40 mililitry hexanu a tento roztok byl zfiltrován na skleněné fritě střední velikosti. Hexan byl odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě

bílé pevné látky.

Výtěžek : 7,81 gramu (95 %).

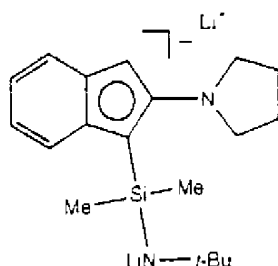
^1H (C_6D_6) δ :

-0,01 (s, 3H), 0,07 (s, 3H), 1,02 (s, 1H),
1,10 (s, 9H), 1,55 (m, 4H), 2,77 (m, 2H),
3,06 (m, 2H), 3,39 (s, 1H), 5,59 (s, 1H),
7,05 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz), 7,27 (m, 2H),
7,40 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

-0,38, 0,52, 25,21, 34,11, 46,35, 49,55, 50,43,
100,07, 117,89, 119,85, 122,46, 125,51, 139,99,
146,46, 159,04.

Postup přípravy M-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminu ve formě lithiové soli, sloučenina (8):



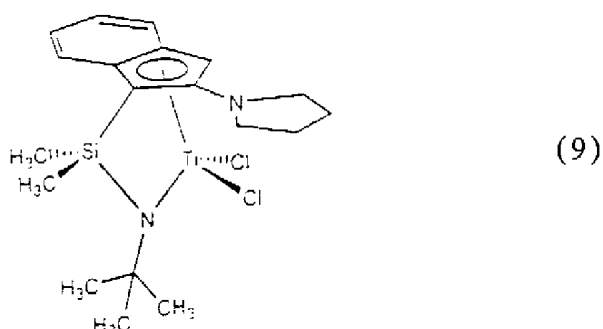
(8)

Při tomto postupu bylo v sušicím boxu rozpuštěno 4,56 gramu (14,5 mmolu) N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminu v 80 mililitrech hexanu. Do tohoto roztoku bylo potom přidáno po kapkách 18,75 mililitru (30 mmolů) n-BuLi (ve formě 1,6 M roztoku) po dokončení přídavku n-BuLi byl tento roztok promícháván po dobu přes noc. Výsledná sraženina byla potom

oddělena odfiltrováním promyta 50 mililitry hexanu a usušena za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě bílé pevné látky.

Výtěžek : 4,50 gramu (95 %).

Postup přípravy dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)titania, sloučenina (9):



Podle tohoto postupu byla dilithiová sůl N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminu (v množství 4,50 gramu, což je 13,79 mmolu) rozpuštěna v 50 mililitrech THF a tento roztok byl potom v intervalu 2 minut přidán do suspenze $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (použito 5,11 gramu, což je 13,79mmolu) v 60 mililitrech THF. Po jednohodinovém míchání byl přidán chlorid olovnatý PbCl_2 (v množství 2,49 gramu, což je 8,96 mmolu) ve formě pevné látky. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu další jedné hodiny. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku. Zbytek byl extrahován 70 mililitry toluenu a zfiltrován na skleněné fritě o střední velikosti. Toluén byl potom odstraněn za sníženého tlaku a získaný zbytek byl triturován 50 mililitry hexanu. Takto získaná černo-šedá pevná látka byla oddělena filtrací, promyta hexanem (dva podíly po 30 mililitrech) a potom

usušena za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě hnědo-červené pevné látky.

Výtěžek : 4,3 gramu (72 %).

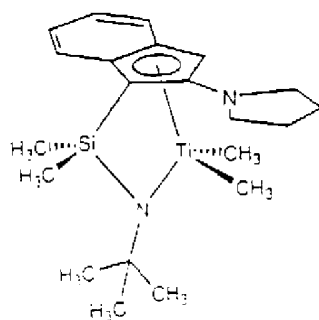
^1H (C_6D_6) δ :

0,51 (s, 3H), 0,72 (s, 3H), 1,29 (m, 4H),
1,41 (s, 9H), 2,99 (m, 2H), 3,17 (m, 2H),
5,99 (s 1H), 6,92 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,8 \text{ Hz}$),
7,12 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,7 \text{ Hz}$), 7,32 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,2 \text{ Hz}$),
7,70 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,6 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

6,20, 6,77, 25,68, 32,89, 52,81, 61,61, 84,45,
96,57, 125,77, 125,89, 126,79, 127,80, 133,47,
134,13, 160,00.

Postup přípravy (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-silanaminato (2-)-N)-dimethyltitania, sloučenina (10):



(10)

Při provádění tohoto postupu bylo v sušícím boxu rozpuštěno 0,60 gramu dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)-titania (1,39 mmolu) ve 40 mililitrech diethyletheru Et_2O . Do tohoto roztoku bylo potom

přidáno 0,975 mililitru (což je 2,92 mmolu) MeMgI (ve formě 3,0 M roztoku), přičemž tento přídavek byl proveden po kapkách a za míchání během intervalu 5 minut. Zabarvení roztoku se změnilo z tmavě hnědé do zeleno-žluté. Po dokončení přídavku MeMgI byl tento roztok promícháván po dobu 60 minut. Použitý diethylether byl potom odstraněn za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován hexanem (dva podíly po 20 mililitrech), přičemž tento roztok byl potom zfiltrován a filtrát byl odpařen do sucha za sníženého tlaku a tímto způsobem byl získán požadovaný produkt ve formě žluto oranžové pevné látky.

Výtěžek : 0,39 gramu (72 %).

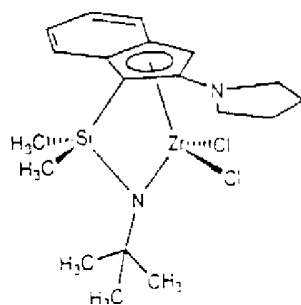
^1H (C_6D_6) δ :

0,02 (s, 3H), 0,56 (s, 3H), 0,68 (s, 3H),
1,00 (s, 3H), 1,41 (m, 4H), 1,53 (s, 9H),
2,88 (m, 2H), 3,05 (m, 2H), 6,19 (s, 1H),
6,89 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7 \text{ Hz}$), 7,14 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5 \text{ Hz}$),
7,43 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3 \text{ Hz}$), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

6,33, 7,17, 25,05, 34,72, 50,69, 53,75, 57,80,
58,01, 78,90, 94,44, 123,96, 124,87, 125,29,
126,67, 130,16, 131,79, 158,86.

Postup přípravy dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-silanaminato-(2-)-N)zirkonia, sloučenina (11) :



(11)

Podle tohoto postupu bylo použito dilithiové soli N-(1,1-dimethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminu (v množství 3,00 gramy, což je 9,60 mmolu), která byla pomalu přidávána ve formě pevné látky do suspenze chloridu zirkoničitého $ZrCl_4$ (použito 2,24 gramu, což je 9,60 mmolu) v toluenu (100 mililitrů). Tato směs byla potom ponechána promíchávat po dobu přes noc. Po uplynutí této reakční periody byla takto získaná reakční směs zfiltrována a podíl těkavých látek byl odstraněn, čímž bylo dosaženo oddělení požadovaného produktu ve formě zlatě zbarvené mikrokrytalické pevné látky.
Výtěžek : 3,02 gramu (68 %).

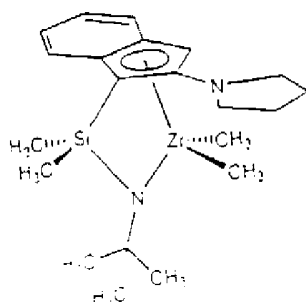
^1H NMR (C_6D_6) δ :

0,54 (s, 3H), 0,69 (s, 3H), 1,3 - 1,5 (m, 4H),
1,34 (s, 9H), 3,0 - 3,1 (m, 4H), 5,81 (s, 1H),
6,98 (t, 1H, $^3J_{HH} = 8,16$ Hz), 7,10 (t, 1H, $^3J_{HH} = 8,01$ Hz),
7,32 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8,25$ Hz), 7,70 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8,49$ Hz).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ :

6,72, 7,09, 25,19, 33,35, 53,30, 56,04, 78,34,
90,38, 125,03, 126,31, 126,47, 128,50, 129,84,
131,71, 159,18.

Postup přípravy (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)-dimethylzirkonia, sloučenina (12):



(12)

Podle tohoto postupu bylo dichlor(N-(1,1-dimethyl-ethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)zirkonium (v množství 0,86 gramu, což je 1,81 mmolu) promícháváno v diethyletheru (50 mililitrů), načež byl pomalu přidán MeMgBr (použito 3,98 mmolu, 1,33 mililitrů 3,0 M roztoku v diethyletheru). Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávána po dobu přes noc. Po uplynutí této reakční periody byl podíl těkavých látek odstraněn a zbytek byl extrahován a zfiltrován za použití hexanu. Po odstranění hexanu bylo dosaženo izolování požadovaného produktu ve formě světle žluté pevné látky. Výtěžek : 0,51 gramu (965 %).

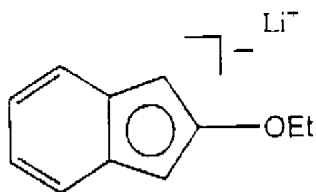
^1H NMR (C_6D_6) δ :

-0,52 (s, 3H), 0,36 (s, 3H), 0,61 (s, 3H),
0,71 (s, 3H), 1,3 - 1,6 (m, 4H), 1,40 (s, 9H),
2,8 - 3,0 (m, 2H), 3,0 - 3,2 (m, 2H), 5,92 (s, 1H),
6,96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,10$ Hz), 7,10 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,98$ Hz),
7,36 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,19$ Hz), 7,68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,25$ Hz).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ :

6,90, 7,45, 24,72, 34,51, 35,13, 40,83, 53,86, 54,61,
75,97, 88,62, 124,05, 124,45, 125,02, 127,26, 131,44,
159,02.

Postup přípravy lithiové soli 2-ethoxy-1H-indenu,
sloučenina (13):

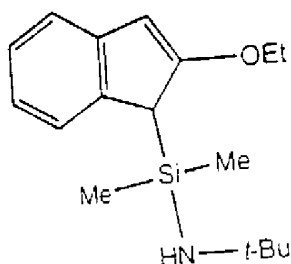


(13)

Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu rozpuštěno

3,85 gramu (což je 24,03 mmolu) 2-ethoxy-1H-indenu ve 100 mililitrech hexanu. Do tohoto roztoku bylo potom po kapkách přidáno 19,5 mililitru (což je 31,24 mmolu) n-BuLi (ve formě 1,6 M roztoku). Po dokončení tohoto přidavku n-BuLi byl tento roztok promícháván po dobu přes noc. Výsledná šedavě-bílá sraženina byla potom oddělena ofiltrováním, promyta 50 mililitry hexanu a usušena za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt.
Výtěžek : 3,91 gramu (98 %).

Postup přípravy N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminu, sloučenina (14):



(14)

Při provádění tohoto postup ubyl použit roztok lithiové soli 2-ethoxy-1H-indenu (v množství 3,91 gramu, což je 23,5 mmolu) ve 40 mililitrech THF, který byl po kapkách přidáván do 80 mililitrů roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chlor-1,1-dimethylsilyl)aminu v THF. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu přes noc, načež bylo použité rozpouštědlo odstraněno ve vakuu. Získaný produkt byl extrahován 30 mililitry hexanu a tento roztok byl potom zfiltrován na skleněné fritě o střední velikosti. Hexan byl odstraněn za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě žlutého oleje.
Výtěžek : 6,45 gramu (94,7 %).

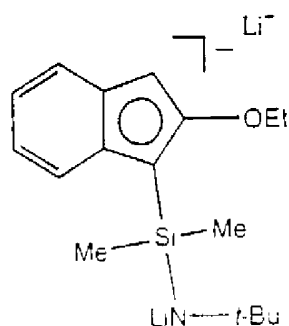
^1H (C_6D_6) δ :

0,09 (s, 3H), 0,14 (s, 3H), 1,10 (m, 1H),
1,09 (s, 9H), 1,10 (m, 3H), 3,39 (s, 1H),
3,62 (m, 2H), 5,59 (s, 1H), 7,09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz),
7,27 (m, 2H), 7,38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

0,21, 0,41, 14,86, 34,08, 45,52, 49,61, 65,49,
98,11, 119,20, 121,75, 123,04, 125,51, 138,28,
144,80, 168,87.

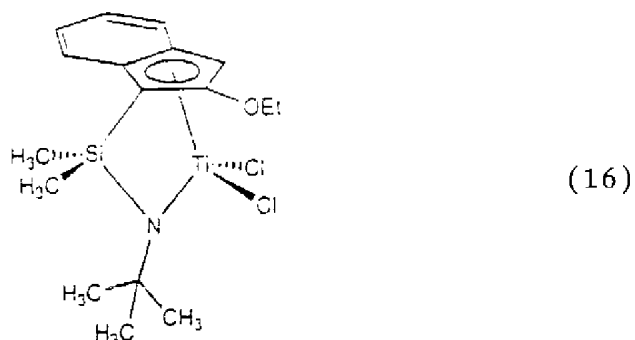
Postup přípravy dilithiové soli N-(1,1-dimethylethyl)-
1,1-dimethyl-1-(2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminu,
sloučenina (15):



(15)

Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu spojeno 6,45 gramu (což je 22,28 mmolu) N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminu se 120 mililitry hexanu. Do tohoto roztoku bylo potom po kapkách přidáno 32 mililitrů (což je 21,2 mmolu) *n*-BuLi (ve formě 1,6 M roztoku). Po dokončení tohoto přidavku *n*-BuLi byl takto získaný roztok promícháván po dobu přes noc. Výsledná sraženina byla oddělena odfiltrováním, promyta hexanem (dva podíly po 30 mililitrech), čímž byl získán požadovaný produkt ve formě šedavě-bílé pevné látky.
Výtěžek : 4,52 gramu (67 %).

Postup přípravy dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-ethoxy-1H-inden-1-yl)-silanaminato-(2-)-N)titania, sloučenina (16):



Při provádění tohoto postupu bylo použito dilithiové soli N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminu (v množství 4,52 gramu, což je 15,0 mmolů), přičemž tato sloučenina byla rozpuštěna ve 40 mililitrech THF a tento roztok byl potom přidán během intervalu 10 minut do suspenze $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5,56 gramu, což je 15,0 mmolů) v 70 mililitrech THF. Po jedné hodině promíchávání byl přidán chlorid olovnatý PbCl_2 (v množství 2,71 gramu, což je 9,75 mmolu) ve formě pevné látky. Tato reakční směs byla potom promíchávána po dobu další jedné hodiny. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl potom extrahován 70 mililitry toluenu a zfiltrován na skleněné fritě o střední velikosti. Potom byl odstraněn toluen za sníženého tlaku a zbytek byl triturován 40 mililitry hexanu. Filtrací byla potom oddělena červeno-hnědá pevná látka, která byla promyta hexanem (dva podíly po 25 mililitrech) a potom byla usušena za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt.

Výtěžek : 2,65 gramu (44 %).

^1H (C_6D_6) δ :

0,58 (s, 3H), 0,67 (s, 3H), 1,02 (t, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz),
1,38 (s, 9H), 3,57 (m, 1H), 4,19 (m, 1H), 6,03 (s, 1H),
6,96 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz), 7,11 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz),
7,25 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz), 7,55 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz).

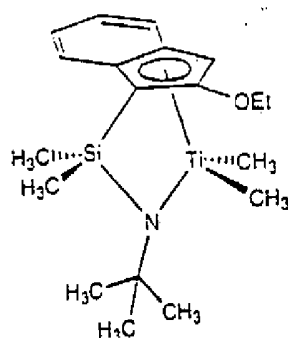
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

4,19, 4,89, 14,46, 32,63, 62,41, 66,73, 83,88,
98,92, 125,92, 127,25, 127,36, 128,58, 129,58,
132,04, 164,08.

HRMS (EI, M^+) :

vypočteno 405,0565, nalezeno 405,0563.

Postup přípravy (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-
(2-)-N)-dimethyltitania, sloučenina (17).



(17)

Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu rozpuštěno
0,40 gramu dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-
(2-)-N)titania (což je 0,98 mmolu) v 50 mililitrech
diethyletheru Et_2O . Do tohoto roztoku bylo potom přidáno
0,69 mililitru (což je 2,07 mmolu) MeMgI (ve formě 3,0 M
roztoku), což bylo provedeno po kapkách a za míchání během
intervalu 5 minut. Po dokončení tohoto přidavku MeMgI byl
tento roztok promícháván po dobu 1 hodiny. Potom byl

diethylether odstraněn za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován hexanem (tři podíly po 35 mililitrech), načež byl získaný roztok zfiltrován a filtrát byl odpařen do sucha za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt ve formě žluté pevné látky.

Výtěžek : 0,28 gramu (78 %).

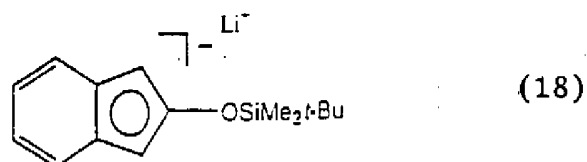
^1H (C_6D_6) δ :

-0,02 (s, 3H), 0,59 (s, 3H), 0,69 (s, 3H),
0,89 (s, 3H), 0,99 (t, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz),
1,52 (s, 9H), 3,59 (m, 2H), 6,11 (s, 1H),
6,92 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz), 7,14 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz),
~~7,41 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz), 7,46 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz).~~

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

5,22, 5,78, 14,65, 34,60, 50,03, 57,52, 58,18, 65,69,
77,18, 93,53, 124,66, 125,04, 125,39, 127,32, 126,89,
163,47.

Postup přípravy lithiové soli terc-butyl(1H-2-indenyloxy)-dimethylsilanu, sloučenina (18):

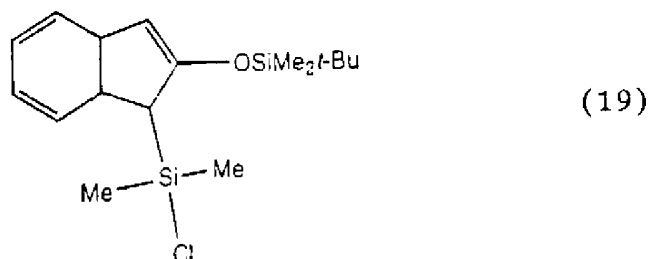


Podle tohoto postupu bylo v sušicím boxu spojeno 5,0 gramů (což je 20,2 mmolu) terc-butyl(1H-2-indenyloxy)-dimethylsilanu s 200 mililitry hexanu. Do tohoto roztoku bylo potom přidáno po kapkách 10,1 mililitru (což je 20,2 mmolu) n-BuLi (ve formě 2,0 M roztoku). Po dokončení tohoto přidavku n-BuLi byl získaný roztok promícháván po dobu přes noc. Výsledná sraženina byla potom oddělena odfiltrováním,

načež byla promyta hexanem a usušena za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt.

Výtěžek : 4,20 gramu (82 %).

Postup přípravy (2-((1-(terc-butyl)-1,1-dimethylsilyl)-oxy)-1H-1-indenyl)(chlor)dimethylsilanu, sloučenina (19):



Podle tohoto postupu byl použit roztok obsahující lithiovou sůl terc-butyl(1H-2-indenyloxy)dimethylsilanu (v množství 4,20 gramu, což je 16,64 mmolu) ve 25 mililitrech THF, přičemž tento roztok byl přidán během intervalu 30 minut do 50 mililitrů roztoku obsahujícího SiMe_2Cl_2 (použito 32,2 gramu, což je 249 mmolů) v THF. Po dokončení tohoto přidavku byla tato reakční směs promíchávána po dobu přes noc. Použité rozpouštědlo bylo potom odstraněno za sníženého tlaku. Získaný zbytek byl extrahován hexanem a tento roztok byl potom zfiltrován. Použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt.

Výtěžek : 5,44 gramu (96 %).

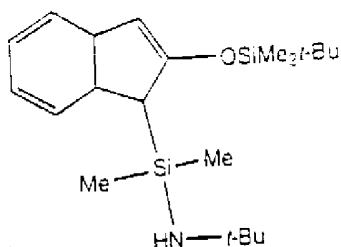
^1H (C_6D_6) δ :

0,03 (s, 3H), 0,15 (s, 3H), 1,52 (m, 4H),
3,14 (m, 4H), 3,43 (s, 1H), 5,14 (s, 1H),
7,24 (m, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,60 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ :

-0,75, 0,48, 25,51, 42,72, 50,52, 100,02, 103,77,
121,18, 121,29, 124,30, 124,70, 125,58, 141,29,
144,61, 150,50.

Postup přípravy N-(terc-butyl)-N-(1-(2-((1-terc-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1-indenyl)-1,1-dimethylsilyl)-aminu, sloučenina (20) :

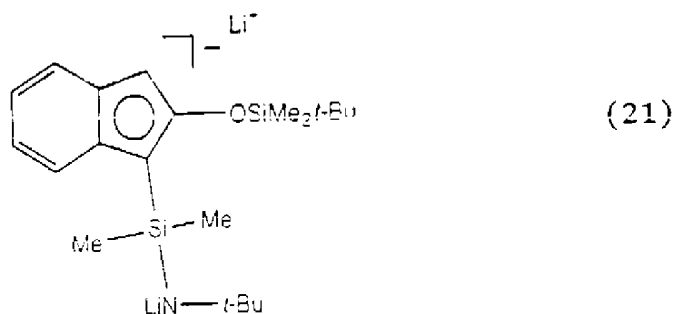


Podle tohoto postupu bylo v sušícím boxu spojeno 5,44 gramu (2-((1-terc-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy-1H-1-indenyl)(chlor)dimethylsilanu (15,92 mmolu) se 150 mililitry hexanu. Do tohoto roztoku byl potom přidán NEt_3 (použito 1,95 gramu, což je 19,25 mmolu) a $\text{NH}_2\text{t-Bu}$ (použito 1,41 gramu, což je 19,25 mmolu) a tento roztok byl potom promícháván po dobu přes noc. Získaná reakční směs byla zfiltrována použité rozpouštědlo bylo odstraněno za sníženého tlaku, čímž byl získán požadovaný produkt. Výtěžek : 5,31 gramu (88 %).

^1H (CDCl_3) δ :

0,11 (s, 3H), 0,14 (s, 3H), 0,38 (s, 6H),
1,08 (s, 9H), 1,25 (s, 9H), 3,43 (s, 1H),
5,88 (s, 1H), 7,14 (m, 1H), 7,23 (m, 2H),
7,58 (m, 1H).

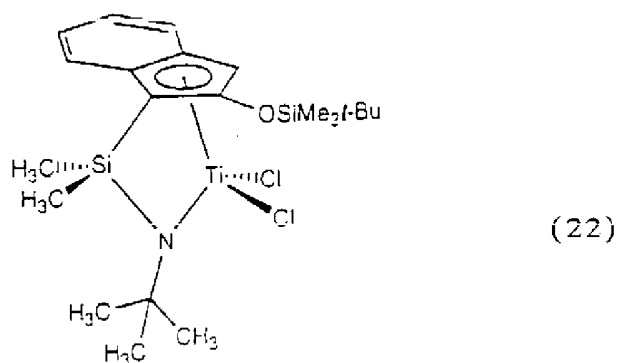
Postup přípravy dilithiové soli N-(terc-butyl)-N-(1-(2-((1-terc-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1-indenyl)-1,1-dimethylsilyl)aminu, sloučenina (21):



Podle tohoto postupu byl N-(terc-butyl)-N-(1-(2-((1-terc-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1-indenyl)-1,1-dimethylsilyl)amin (použity 3,00 gramy, což je 8,63 mmolu) promícháván v hexanu (100 mililitrů), načež byl pomalu přidán n-BuLi (17,4 mmolu, 8,70 mililitru 2,0 M roztoku v cyklohexanu). Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat po dobu přes noc, přičemž během tohoto intervalu se vysrážela bílá pevná látka. Po dokončení této reakční periody byl požadovaný produkt oddělen filtrací, promyt hexanem a usušen ve vakuu, čímž bylo dosaženo oddělení pevné bílé látky, která byla použita pro další postup bez dalšího čištění a analýzy.

Výtěžek : 1,58 gramu (51 %).

Postup přípravy dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethyl-*t*-butylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)titania, sloučenina (22).



Podle tohoto postupu byla použita dilithiová sůl N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-dimethyl-t-butylsiloxy-1H-inden-1-yl)silanaminu (v množství 1,58 gramu, což je 4,40 mmolu) v THF (30 mililitrů), přičemž tato látka byla přidávána po kapkách do suspenze $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (použito 1,63 gramu, což je 4,40 mmolu) v THF (100 mililitrů) při teplotě 0 °C. Tato reakční směs byla potom ponechána promíchávat při teplotě místnosti po dobu 2 hodin. Do této reakční směsi byl potom přidán chlorid olovnatý PbCl_2 (0,65 gramu, což je 2,35 mmolu) ve formě pevné látky a tato směs byla potom ponechána promíchávat po dobu další jedné hodiny. Po dokončení tohoto intervalu byl podíl těkavých látek odstraněn a zbytek byl extrahován a zfiltrován za použití toluenu. Potom byl odstraněn použitý toluen, čímž bylo dosaženo oddělení červeno-oranžového zbytku, který byl potom opětně rozpuštěn v hexanu a zfiltrován. Po odstranění hexanu byl získán požadovaný produkt ve formě oranžové pevné látky. Výtěžek : 1,27 gramu (62 %).

^1H NMR (CDCl_3) δ :

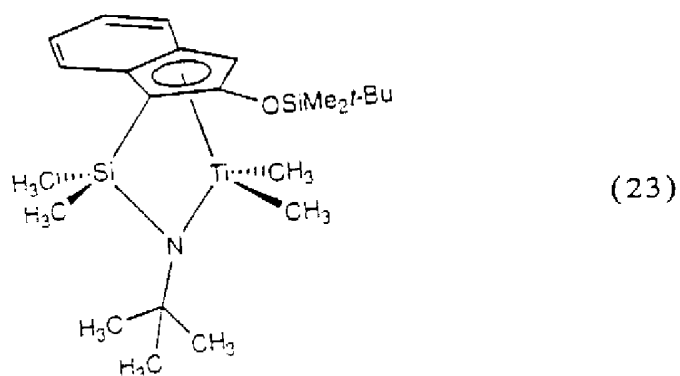
0,34 (s, 3H), 0,44 (s, 3H), 0,75 (s, 3H),
 0,87 (s, 3H), 0,98 (s, 9H), 1,40 (s, 9H),
 6,56 (s, 1H), 7,21 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,68$ Hz, 1H),
 7,35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,95$ Hz, 1H),
 7,56 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,28$ Hz, 1H),

7,65 (d, $^3J_{H-H} = 8,73$ Hz, 1H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ :

-3,77, -3,38, 4,40, 5,14, 18,80, 25,84, 32,39, 62,53,
86,17, 104,44, 125,48, 126,78, 126,94, 128,11, 129,10,
131,26, 161,07.

Postup přípravy (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1 dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethyl-t-butylsiloxy)-1H-inden-1-yl)-
silanaminato-(2-)-N)dimethyltitania, sloučenina (23):



Při provádění tohoto postupu byl použit
dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethyl-t-butylsiloxy)-1H-inden-
1-yl)silanaminato-(2-)-N)-titanium (0,35 gramu, což je 0,74
mmolu), který byl promícháván v diethyletheru (75
mililitrů), načež byl pomalu přidán MeMgBr (1,50 mmolu, 0,5
mililitru 3,0 M roztoku v diethyletheru). Tato reakční směs
byla potom ponechána promíchávat po dobu 2 hodin. Po
uplynutí této reakční periody byl podíl těkavých látek
odstraněn a zbytek byl extrahován a zfiltrován za použití
hexanu. Po odstranění hexanu byl získán požadovaný produkt
ve formě žlutého oleje.

Výtěžek : 0,21 gramu (65 %).

^1H NMR (C_6D_6) δ :

0,33 (s, 3H), 0,21 (s, 3H), 0,25 (s, 3H),
0,65 (s, 3H), 0,73 (s, 3H), 0,99 (s, 9H),
1,12 (s, 3H), 1,59 (s, 9H), 6,55 (s, 1H),
6,94 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz, 1H), 7,19 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 1H),
7,47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, 1H), 7,53 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ :

-3,61, -3,48, 5,62, 5,97, 18,84, 25,15, 34,60,
52,13, 57,79, 58,25, 80,38, 100,38, 124,70, 125,13,
125,56, 127,26, 128,56, 159,87.

Hodnoty týkající se polymerace, při které byly použity katalytické systémy obsahující kovové komplexy podle předmětného vynálezu jsou uvedeny v tabulce č. 2.

T A B U L K A 2
Výsledky polymerací

Název sloučeniny ^a	Hustota ^b	MI ^c	Účinnost ^d
[N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[(1,2,3,3a,7a- η)-2,3,4,5-tetramethyl-2-4-cyklopentadien-1-yl]silanaminato(2-)-N)-dimethyltitanium	0,895	5	946 000
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimethyl-t-butylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanaminato(2-)-N)dimethyltitanium	0,884	3,56	2 351 000
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-ethoxy-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)-dimethyltitanium	0,894	0,74	162 000

T A B U L K A 2 (pokračování)
Výsledky polymerací

Název sloučeniny ^a	Hustota ^b	MI ^c	Účinnost ^d
(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimethylamino-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)-dimethyltitanium	0,913	0,63	271 000

a) kokatalyzátor $B(C_6F_5)_3$

b) g/cm^3

c) index toku taveniny (g/10 minut)

d) gramy polymeru/gram titanu

Stanovení struktury dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-dimethylamino-1-H-1-yl)-silanaminato-(2-)-N)-titania rentgenovou metodou.

Získávání dat

Tmavě purpurově zbarvený krystal ve tvaru kvádru o rozměrech 0,21 x 0,17 x 0,06 milimetru byl ponořen do oleje, Paratone N, Exxon, a uchycen na tenkém skleněném vlákně. Tento krystal byl přemístěn do difraktometru Siemens Smart Platform, který byl vybaven grafitovým monochromatickým krystalem, MoK α radiačním zdrojem ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), CCD detektorem plochy ("charge coupled device"), který byl udržován ve vzdálenosti 5,078 centimetru od krystalu. Tento krystal byl omýván proudem chladného dusíku po celou dobu trvání získávání dat (teplota -100 °C). Při tomto postupu byly pořízeny tři sady po 20 snímcích pokrývající tři na sebe kolmé prostorové sektory, přičemž bylo použito ω -skanovací metody a desetisekundové expoziční doby. Potom bylo provedeno integrování snímků reflexním indexováním a zpřesňováním metodou nejmenších čtverců, čímž byla získána matrice orientace krystalu a jednoklonná mřížka.

Postup získávání dat byl vypracován tak, aby bylo získáno celkem 1631 snímků ve čtyřech prováděných pokusech pokrývajících více než jednu plnou oblast dat. Parametry skanovaných snímků jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce.

Pokus č.	2 θ	ω	ϕ	χ	Osa ska- nová- ní	Šířka skano- vání (°)	Sním- ky (#)	Expo- ziční doba (sec)
1	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	626	30
2	-29	-21,00	90,00	54,68	2	-0,3	455	30
3	-29	-23,00	180,00	54,68	2	-0,3	250	30
			0					
4	-29	-23,00	45,00	54,68	2	-0,3	250	30
5	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	30

Poslední pokus (#5) představoval opětné měření prvních 50 snímků z pokusu č. 1. Toto měření bylo provedeno za účelem monitorování stability krystalu a difraktometru a ke korigování jakéholiv rozpadu krystalu.

Uspořádání difraktometru zahrnovalo 0,8 milimetrový kolimátor vytvářející proud rentgenových paprsků v průměru 0,8 milimetrů. Generátor energie byl nastaven na 50 KV a 35 mA. Ke kontrolování chodu difraktometru, skanování snímků, indexování, výpočtům orientace matrice, zpřesňování parametrů cely metodou nejmenších čtverců, měření

krystalových ploch a shromažďování aktuálních dat byl použit program *SMART*. Program *ASTRO* byl použit k určení strategie získávání dat.

Příprava dat

Všechna nevyhodnocená krystalografická data týkající se 1381 snímků byla zpracována programem *SAINT* a integrována za použití 3D profilovacích algoritmů. Výsledná data byla redukována k získání hkl reflexí a jejich intenzit a odhadnutých standardních odchylek. Tato data byla korigována na Lorentzovy a polarizační účinky. Celkem bylo zjištěno 7842 reflexí reprezentujících úrovně redundance v rozsahu 2,55 až 1,70 s hodnotou R_{sym} v rozsahu 2,9 procenta, nejnižší úroveň reflexí 2θ slupky, až 3,1 procenta, nejvyšší úroveň reflexí 2θ slupky (55°). Dále byla aplikována korekce na rozpad krystalu, která byla méně než 1 procento. Parametry jednotkové cely byly zpracovány metodou nejmenších čtverců u takto nastavených úhlů pro 5415 reflexí.

Parametry jednotkové cely byly následující :

$$\begin{array}{ll} a = 8,3173(3)\text{\AA} & a = 91,324(1)^\circ \\ b = 9,1847(3)\text{\AA} & b = 91,541(1)^\circ \\ c = 13,2048(5)\text{\AA} & g = 103,384(1)^\circ \\ V = 980,54(6)\text{\AA}^3 & \end{array}$$

Korekce týkající se absorpce byly aplikovány za použití programu *SADABS*², přičemž bylo použito metody podle Blessinga³. Absorpční koeficient byl $0,77\text{ mm}^{-1}$ a minimální a maximální transmise činily 0,812 a 0,962.

Příprava dat byla provedena za použití programu

*XPREP*¹. Prostorová skupina byla určena jako P1 (#2), vztaženo na systematické absence. Pomocí tohoto programu *XPREP* byly zjištěny následující krystalografické parametry : 4362 specifických reflexí ($R_{\text{int.}} = 1,94$ procenta) s indexy : $-11 \leq h \leq 10$, $-8 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 18$.

Určení struktury a zpřesňování dat

Struktura byla určena přímými metodami *SHELXTL*⁵, pomocí kterých byly určeny polohy všech ne-vodíkových atomů. Tato struktura byla zpřesněna rovněž pomocí *SHELXTL*⁵, přičemž bylo použito plné matrice a metody nejmenších čtverců. Určení ne-vodíkových atomů bylo provedeno pomocí anisotropních termálních parametrů, přičemž všechny vodíkové atomy byly lokalizovány aplikací Diferenční Fourierovy mapy a upraveny bez jakýchkoliv omezování. Ve finálním cyklu zpřesňování bylo použito 3639 pozorovaných reflexí s $I > 2s(I)$ ke zpřesnění 313 parametrů, přičemž výsledné hodnoty R_1 , wR_2 a S (správnost umístění) byly 2,93 procenta, 7,40 procenta a 1,061. Korekce sekundárních extinkcí byly aplikovány s hodnotou $x = 0,0025(12)$. Maximální a minimální píky zbytkové elektronové hustoty ve finální Diferenční Fourierově mapě byly 0,376 a -0,369. Zpřesnění bylo provedené za použití F^2 hodnot místo F hodnot. Hodnota R_1 byla vypočtena k tomu, aby byla stanovena reference na konvenční R hodnotu, ovšem tato hodnota není minimalizována. Kromě toho wR_2 představuje funkce, které byly minimalizovány, na rozdíl od R_1 .

Určení struktury a zpřesňování dat

Struktura byla určena přímými metodami *SHELXTL*⁵, pomocí kterých byly určeny polohy všech ne-vodíkových atomů.

Tato struktura byla zpřesněna rovněž pomocí *SHELXTL5*, přičemž bylo použito plné matrice a metody nejmenších čtverců. Určení ne-vodíkových atomů bylo provedeno pomocí anisotropních termálních parametrů, přičemž všechny vodíkové atomy byly lokalizovány aplikací Diferenční Fourierovy mapy a upraveny bez jakýchkoliv omezování. Ve finálním cyklu zpřesňování bylo použito 4838 pozorovaných reflexí s $I > 2\sigma(I)$ ke zpřesnění 432 parametrů, přičemž výsledné hodnoty R_1 , wR_2 a S (správnost umístění) byly 3,13 procenta, 7,17 procenta a 1,023. Korekce sekundárních extinkcí byly aplikovány s hodnotou $x \approx 0,0018(7)$. Maximální a minimální píky zbytkové elektronové hustoty ve finální Diferenční Fourierově mapě byly 0,324 a -0,368. Zpřesnění bylo provedené za použití F^2 hodnot místo F hodnot. Hodnota R_1 byla vypočtena k tomu, aby byla stanovena reference na konvenční R hodnotu, ovšem tato hodnota není minimalizována. Kromě toho wR_2 představuje funkce, které byly minimalizovány, na rozdíl od R_1 .

Lineární absorpční koeficient, atomový tvarový faktor (formfaktor) a anomální disperzní korekce byly zjištěny z hodnot "*International Tables for X-ray Crystallography* (1974), Vol. IV, str. 55, Birmingham : Kynoch Press (současný distributor, D. Reidel, Dordrecht).

Na přiloženém obr. č. 1 je znázorněna krystalová struktura dichlor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimethylamino-1H-inden-1-yl)-silanaminato(2-)-N)-titania.

Relevantní funkce použité pro určení výše uvedených struktur jsou následující :

$$R_1 = \hat{A}(|F_o| - |F_c|) / \hat{A}|F_o|$$

$$wR_2 = [\hat{A}[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \hat{A}[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$$

$$R_{int.} = \hat{A}[F_o^2 - F_o^2(\text{průměr})^2] / \hat{A}[F_o^2]$$

$$S = [\hat{A}[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$$

ve kterých :

n je počet reflexí a

p je celkový počet upřesňovaných parametrů,

$$w = 1/[s^2 + F_o^2 + (0,0370 \cdot p)^2 + 0,31 \cdot p], p = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2] / 3$$

Stanovení rentgenové struktury (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-ethoxy-1H-inden-1-yl)-sylanaminato-(2-)-N)-dimethyltitania.

Získávání dat

Průsvitný, červený deskovitý krystal $\text{ONSiTiCl}_2\text{C}_{17}\text{H}_{25}$ o rozměrech 0,4 x 0,2 x 0,06 milimetru byl ponořen do oleje (Paratone N, Exxon) a uchycen na tenkém skleněném vlákně. Všechna měření byla provedena na přístroji Enraf-Nonius CAD4 difraktometru s grafitovým monochromatickým Mo-K α zářením.

Konstanty cely a orientace matrice pro získávání dat, získané zpřesňováním metodou nejmenších čtverců za použití nastavených úhlů 25 pečlivě centrovaných reflexí v rozmezí $18,2 < 2\theta < 23,6^\circ$, odpovídaly C-centrované jednoklonné cele

s rozměry :

$$a = 28,874(9)\text{\AA}$$

$$b = 9,924(3)\text{\AA}$$

$$\beta = 121,99(2)^\circ$$

$$c = 16,294(3)\text{\AA}$$

$$V = 3959(2) \text{ \AA}^3$$

V případě $Z = 8$ a $F.V. = 406,28$ je vypočtená hustota $1,36 \text{ g/cm}^3$. Za předpokladu systematických absencí :

$$hkl : h + k \neq 2n$$

$$h0l : l \neq 2n ,$$

předpokladů o uspořádání, statistické analýzy rozdělení intenzity a následného řešení a zpřesňování struktury, byla prostorová skupina určena jako :

$$C2/c (\#15) .$$

Hodnoty byly získány při teplotě $-120 \pm 1^\circ\text{C}$ za použití ω - θ skanovací metody na maximální 2θ hodnotu $49,9^\circ$. Omega-snímky několika intenzivních reflexí, pořízené před získáváním dat, měly průměrnou šířku v poloviční výšce $0,25^\circ$ s úhlem odrazu $2,8^\circ$. Snímky $(1,00 + 0,35 \tan\theta)$ byly pořízeny při proměnlivé rychlosti $3,0$ až $16,0^\circ/\text{minutu}$ (v omega oblasti). Měření týkající se pohybujícího se pozadí čítače s představitelným krystalem byla provedena skanováním 25 procent prostoru nad a pod skanovaným rozsahem. Otvor počítače sestával z proměnlivé horizontální štěrby o šířce pohybující se v rozmezí od $2,0$ do $2,5$ milimetru a vertikální štěrby nastavené na $2,0$ milimetry. Průměr dopadajícího paprsku kolimátoru byl $0,7$ milimetru a vzdálenost krystalu

k detektoru byla 21 centimetrů. V případě intenzivních reflexí byl automaticky před detektor zasunován zeslabovač.

Vytřídění dat

Ze 3786 reflexí, které byly získány, měly 3705 specifickou hodnotu $R_{\text{int}} = 0,041$. Intenzity tří reprezentativních reflexí byly měřeny po každých 90 minutách rentgenové expoziční doby. Nebyly aplikovány žádné korekce na rozpad.

Lineární absorpční koeficient μ pro Mo-K α záření byl $7,7 \text{ cm}^{-1}$. V tomto případě byly aplikovány analytické absorpční korekce, čímž byly získány transmisní faktory v rozsahu od 0,85 do 0,95. Tyto hodnoty byly korigovány na Lorentzovy a polarizační efekty. Rovněž byly aplikovány korekce pro sekundární extinkci koeficient = $1,34465\text{e-}08$).

Určení struktury a zpřesňování dat

Struktura byla určena přímými metodami (SHELX86 : Shledrick, G.M. (1985), "Crystallographic Computing",^a (Eds. G.M. Shledrick, C. Kruger, R. Goddard, Oxford University Press, str. 175-189) a rozšířeny za použití Fourierovy metody (DIRDIF94, Beurskens, P.T., Admiraal G., Beurskens G., Bosman W., P. de Gelder R., Israel R. a Smits J.M.M. (1994), The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Nizozemí). Ne-vodíkové atomy byly zpřesněny anisotropickou metodou. Vodíkové atomy byly umístěny do idealizovaných poloh, ovšem nebyly zpřesněny. Ve finálním cyklu zpřesňování bylo použito úplné matrice a metody nejmenších čtverců^a, přičemž se vycházelo ze 2223

pozorovaných reflexí ($I > 3,00\sigma(I)$) a 209 proměnných parametrů, a konvergence těchto hodnot (největší posun parametru byl 0,01 násobkem esd) byla provedena na základě vážených a nevážených faktorů shody :

$$R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\| = 0,040$$

$$R_w = \sqrt{(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)} = 0,033$$

Standardní odchylka pozorované hmotnostní jednotky^b byla 1,47. Hmotnostní schema vycházelo ze statistických hodnot. Graf závislosti $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$ versus $|F_o|$, rozptyl reflexe při shromažďování dat, $\sin \Theta / \lambda$ a různé skupiny indexů neprojevovaly žádné neobvyklé trendy. Maximální a minimální píky ve finální diferenční Fourierově mapě odpovídaly 0,37 a -0,35 e⁻/Å³.

Neutrální tvarové faktory (formfaktor) byly převzaty z publikace Cromera a Wabera (Cromer D.T., Waber J.T., "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, Table 2.2A (1974). Anomální disperzní efekty jsou obsaženy ve F_{calc} (Ibers J.A., Hamilton W.C. : Acta Crystallogr., 17, 781 (1964); hodnoty delta f' a delta f byly převzaty v publikace Creagha a McAuleyho (Creagh D.C., McAuley W.J., "International Tables for Crystallography, Vol. C. (A.J.C. Wilson ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, str. 219-222 (1992). Hodnoty hmotnostních součinitelů zeslabení byly převzaty z publikace Creagha a Hubbela (Creagh D.C., Hubbell J.H., "International Tables for Crystallography", Vol. C. (A.J.C. Wilson ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston,

Table 4.2.4.3, str. 200-206 (1992). Všechny výpočty byly provedena za použití metody *teXsan* (*teXsan* : *Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation* (1985 & 1992), což je krystalografický softwarový soubor *Molecular Structure Corporation*.

(a) Metoda nejmenších čtverců :

Minimalizovaná funkce : $\sum w (|F_O| - |F_C|)^2$

$$\text{kde } w = \frac{1}{\sigma^2 (F_O)} = \frac{4 F_O}{\sigma^2 (F_O^2)}$$

$$\sigma^2 (F_O^2) = \frac{s^2 (C + R^2 B) + (p F_O^2)^2}{L_p^2}$$

ve kterém :

S je rychlost skanování,

C je celkový integrovaný počet píků,

R je poměr doby skanování k době vyhodnocování pozadí,

B je celková hodnota pozadí,

Lp je Lorentzův polarizační faktor, a

p je p-faktor.

(b) Standardní odchylka pozorované hmotnostní jednotky :

$$\sqrt{\sum w (|F_O| - |F_C|)^2 / (N_O - N_V)}$$

ve kterém :

N_o je počet pozorování

N_v je počet proměnných.

Na přiloženém obr. 2 je znázorněna krystalová
struktura (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-2-ethoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-
(2-)-N)-dimethyltitania.

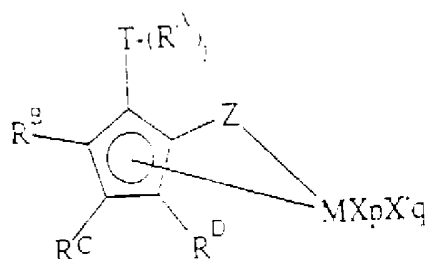
JUDr. Karel Věšetická

Brno 1977

120 00 224/80 2. 10. 1981

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kovový komplex odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém :

M znamená kov ze skupiny 3 až 13 periodické soustavy prvků, lantanidů nebo aktinidů, který je ve formálním oxidačním stavu +2, +3 nebo +4, přičemž tento kov je π -vázan na jednu cyklopentadienylovou skupinu (Cp), kterou je cyklická, delokalizovaná, π -vázaná ligandová skupina, která má pět substituentů : $(R^A)_j-T$, ve které j je nula, 1 nebo 2, R^B , R^C , R^D a Z, přičemž R^A , R^B , R^C a R^D jsou R skupinami, a

T je heteroatom, který je kovalentně vázán na Cp kruh, a na R^A v případě, že j je 1 nebo 2, a jestliže j je 0, T je fluor, chlor, brom nebo jod; v případě, že j je 1, T je O nebo S, nebo N nebo P, a R^A je dvojná vazba na T; v případě, že j je 2, T je N nebo P, a dále

R^A nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená atom vodíku, nebo představuje skupinu obsahující 1 až 80 ne-vodíkových atomů, přičemž touto skupinou je hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná

hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, hydrokarbyloxyskupina,

každá tato R^A skupina je případně substituována jednou nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů, nebo ne-interferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů, a

každý ze substituentů R^B , R^C a R^D znamená atom vodíku nebo skupinu, která obsahuje 1 až 80 ne-vodíkových atomů, přičemž touto skupinou je hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina, hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina,

každý ze substituentů R^B , R^C nebo R^D je případně substituován jednou nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová

skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo neinterferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů,

nebo případně dvě nebo více ze substituentů R^A , R^B , R^C nebo R^D jsou kovalentně navzájem spojeny za vzniku jednoho nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů obsahujících 1 až 80 ne-vodíkových atomů v případě každé R-skupiny, přičemž tento jeden nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů jsou nesubstituované nebo substituované jednou nebo více skupinami, kterými jsou nezávisle na místě svého výskytu hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo ne-interferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů,

Z znamená dvojvaznou část vázanou jak na Cp tak na M prostřednictvím σ -vazeb, přičemž Z obsahuje bor nebo člen ze skupiny 14 periodické soustavy prvků, a rovněž obsahuje dusík, fosfor, síru nebo kyslík,

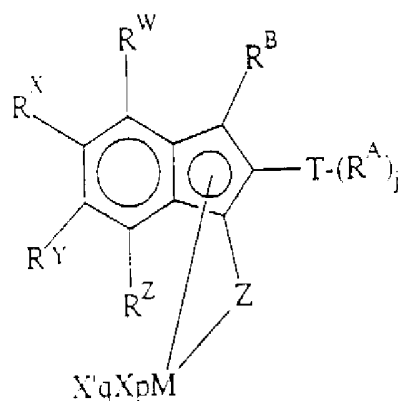
X znamená aniontovou nebo dianiontovou ligandovou skupinu obsahující až 60 atomů, kromě skupiny ligandů, které jsou cyklické, delokalizované, π -vázané ligandové skupiny,

X' nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě znamená neutrální Lewisovu bázi jako ligační sloučeninu obsahující až 20 atomů,

p je nula, 1 nebo 2, přičemž je o dvě menší než je formální oxidační stav M , v případě, že X znamená aniontový ligand; v případě, že X je dianiontová ligandová skupina, p je 1, a

q je nula, 1 nebo 2.

2. Kovový komplex podle nároku 1 odpovídající obecnému vzorci :



ve kterém :

R^W , R^X , R^Y a R^Z představují R-skupiny, přičemž každá z těchto skupin nezávisle představuje atom vodíku, nebo představuje skupinu obsahující 1 až 80 ne-vodíkových atomů a touto skupinou je hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina, hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina,

každý ze substituentů R^W , R^X , R^Y a R^Z je případně substituován jednou nebo více skupinami, kterými jsou

nezávisle na místě svého výskytu hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo neinterferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů,

nebo případně dvě nebo více ze substituentů R^V , R^X , R^Y , R^Z , R^A a R^B jsou kovalentně navzájem spojeny za vzniku jednoho nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů obsahujících 1 až 80 ne-vodíkových atomů v případě každé R-skupiny, přičemž tento jeden nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů jsou nesubstituované nebo substituované jednou nebo více skupinami, kterými jsou hydrokarbyloxyskupina, hydrokarbylsiloxyskupina, hydrokarbylsilylaminová skupina, di(hydrokarbylsilyl)aminová skupina, hydrokarbylaminová skupina, di(hydrokarbyl)aminová skupina, di(hydrokarbyl)fosfinová skupina, hydrokarbylsulfidová skupina, hydrokarbylová skupina, halogen-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbyloxy-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylamino-substituovaná hydrokarbylová skupina, hydrokarbylsilylová skupina nebo hydrokarbylsilylhydrokarbylová skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů nebo ne-interferující skupina obsahující 1 až 20 ne-vodíkových atomů.

3. Kovový komplex podle nároku 1 nebo podle nároku 2,

ve kterém R^A znamená hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylsilylovou skupinu, hydrokarbyloxy-substituovanou hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbylamino-substituovanou hydrokarbylovou skupinu a T je O nebo N.

4. Kovový komplex podle nároku 3, ve kterém R^A znamená hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsilylovou skupinu a T je O nebo N.

5. Kovový komplex podle nároku 4, ve kterém R^A znamená hydrokarbylovou skupinu nebo hydrokarbylsilylovou skupinu a T je O.

6. Kovový komplex podle nároku 3, ve kterém $(R^A)_j$ -T skupina znamená dimethylaminovou skupinu, diethylaminovou skupinu, methylethylaminovou skupinu, methylfenylaminovou skupinu, dipropylaminovou skupinu, dibutylaminovou skupinu, piperidinylovou skupinu, morfolinylovou skupinu, pyrrolidinylovou skupinu, hexahydro-1H-azepin-1-ylovou skupinu, hexahydro-1(2H)-azocinylovou skupinu, oktahydro-1H-azonin-1-ylovou skupinu nebo oktahydro-1(2H)-azecinylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, methylethyloxyskupinu, 1,1-dimethylethyloxyskupinu, trimethylsiloxyskupinu, 1,1-dimethylethyl(dimethylsilyl)oxyskupinu,

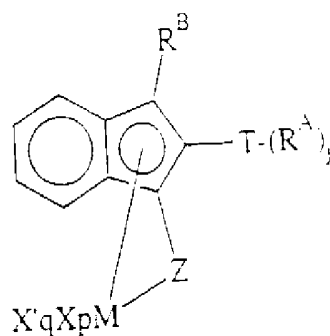
7. Kovový komplex podle nároku 4, ve kterém $(R^A)_j$ -T skupina znamená methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, methylethyloxyskupinu, 1,1-dimethylethyloxyskupinu, trimethylsiloxyskupinu, 1,1-dimethylethyl(dimethylsilyl)oxyskupinu,

8. Kovový komplex podle nároku 1 nebo podle nároku 2, ve kterém jeden nebo více kondenzovaných kruhů nebo kruhových systémů obsahuje jeden nebo více heteroatomů v kruhu, kterými jsou N, O, S nebo P.

9. Kovový komplex podle nároku 8, ve kterém heteroatomem v kruhu je N nebo O.

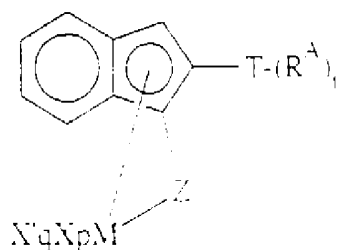
10. Kovový komplex podle nároku 9, ve kterém heteroatomem v kruhu je N.

11. Kovový komplex podle nároku 2, který odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém všechny uvedené symboly mají stejný význam jako bylo definováno shora.

12. Kovový komplex podle nároku 11, který odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém všechny uvedené symboly mají stejný význam jako bylo definováno shora.

13. Kovový komplex podle některého z nároků 1 až 12, ve kterém :

-Z- znamená skupinu $-Z^*-Y-$, přičemž Z^* je připojen na Cp a Y je připojen na M,

Y znamená $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$,

Z^* znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$,
 $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$,
 $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ nebo GeR^*_2 ,
ve kterých :

R^* znamená v každém místě svého výskytu navzájem na sobě nezávisle atom vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, přičemž R^* obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě R^* skupiny ze Z (v případě, že R^* není atom vodíku), nebo jedna skupina R^* ze Z a jedna skupina R^* z Y tvoří kruhový systém,

přičemž p je 2,

q je nula,

M je ve formálním oxidačním stavu +4, a

X nezávisle na místě svého výskytu v každém jednotlivém případě představuje methylovou skupinu, benzylovou skupinu, trimethylsilylmethylovou skupinu, allylovou skupinu, pyrrolylovou skupinu,

nebo dvě skupiny X společně znamenají

1,4-butan-diylovou skupinu, 2-buten-1,4-diylovou skupinu,
2,3-dimethyl-2-buten-1,4-diylovou skupinu,
2-methyl-2-buten-1,4-diylovou skupinu nebo xylyldiylovou skupinu.

14. Kovový komplex podle některého z nároků 1 až 12, ve kterém :

-Z- znamená skupinu -Z*-Y-, přičemž Z* je připojen na Cp a Y je připojen na M,

Y znamená -O-, -S-, -NR*- , -PR*- ,

Z* znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$,
 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$,
 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ nebo GeR^*_2 ,
ve kterých :

R* znamená v každém místě svého výskytu navzájem na sobě nezávisle atom vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, přičemž R* obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě R* skupiny ze Z (v případě, že R* není atom vodíku), nebo jedna skupina R* ze Z a jedna skupina R* z Y tvoří kruhový systém,

přičemž p je 1,

q je nula,

M je ve formálním oxidačním stavu +3, a

X znamená 2-(N,N-dimethyl)aminobenzylovou skupinu, 2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenylovou skupinu, allylovou skupinu, methallylovou skupinu, trimethylsilylallylovou skupinu.

15. Kovový komplex podle některého z nároků 1 až 12, ve kterém :

-Z- znamená skupinu -Z*-Y-, přičemž Z* je připojen na Cp a Y je připojen na M,

Y znamená -O-, -S-, -NR*- , -PR*- ,

Z* znamená SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$.

$CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$,
 $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ nebo GeR^*_2 ,
ve kterých :

R^* znamená v každém místě svého výskytu nezávisle atom
vodíku nebo člen vybraný ze souboru zahrnujícího
hydrokarbylovou skupinu, hydrokarbyloxyskupinu, silylovou
skupinu, halogenovanou alkylovou skupinu, halogenovanou
arylovou skupinu a kombinace těchto skupin, přičemž R^*
obsahuje až 20 ne-vodíkových atomů, a případně dvě R^*
skupiny ze Z (v případě, že R^* není atom vodíku), nebo jedna
skupina R^* ze Z a jedna skupina R^* z Y tvoří kruhový systém,
přičemž p je 0,

q je 1,

M je ve formálním oxidačním stavu +2, a

X' znamená 1,4-difenyl-1,3-butadienovou skupinu,
1,3-pentadienovou skupinu nebo 2,4-hexadienovou skupinu.

16. Kovový komplex podle některého z nároků 1 až 15,
ve kterém M znamená kov z některé ze skupiny 3 až 6, z
některé ze skupin 7 až 9 nebo z některé ze skupin 10 až 12
periodického systému prvků.

17. Kovový komplex podle nároku 16, ve kterém
 M znamená kov z některé ze skupiny 3 až 6 periodického
systému prvků.

18. Kovový komplex podle nároku 16, ve kterém
 M znamená kov z některé ze skupiny 7 až 9 periodického
systému prvků.

19. Kovový komplex podle nároku 16, ve kterém
 M znamená kov z některé ze skupiny 10 až 12 periodického
systému prvků.

20. Kovový komplex podle nároku 17, ve kterém
M znamená kov ze skupiny 4 periodického systému prvků.

21. Kovový komplex podle nároku 20, ve kterém
M znamená titan Ti.

22. Kovový komplex podle nároku 20, ve kterém
M znamená zirkonium Zr.

23. Kovový komplex podle nároku 21, ve kterém
M znamená titan Ti ve formálním oxidačním stavu +4.

24. Kovový komplex podle nároku 21, ve kterém
M znamená titan Ti ve formálním oxidačním stavu +3.

25. Kovový komplex podle nároku 21, ve kterém
M znamená titan Ti ve formálním oxidačním stavu +2.

26. Kovový komplex podle nároku 22, ve kterém
M znamená zirkonium Zr ve formálním oxidačním stavu +4.

27. Kovový komplex podle nároku 22, ve kterém
M znamená zirkonium Zr ve formálním oxidačním stavu +2.

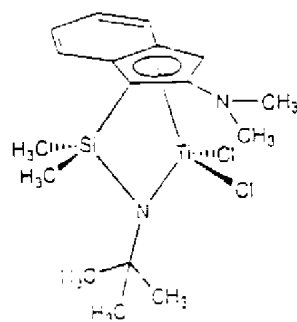
28. Kovový komplex podle některého z nároků 13 až 27,
ve kterém Y znamená $-NR^*$.

29. Kovový komplex podle nároku 28, ve kterém R^*
znamená skupinu mající primární nebo sekundární uhlíkový
atom připojený na N.

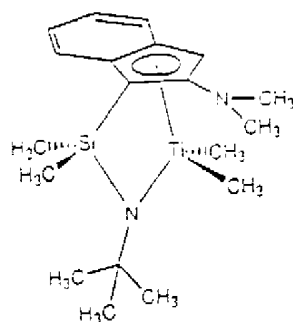
30. Kovový komplex podle nároku 29, ve kterém R^*

znamená cyklohexylovou skupinu nebo isopropylovou skupinu.

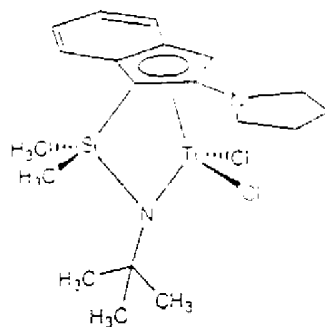
31. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



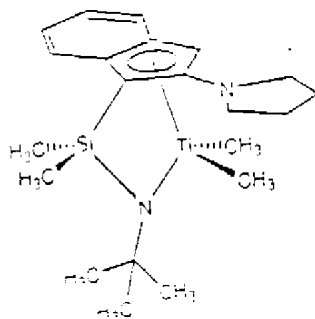
32. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



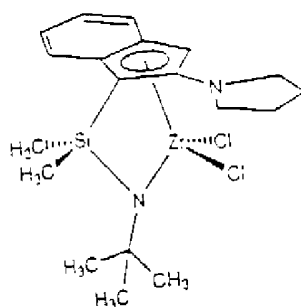
33. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



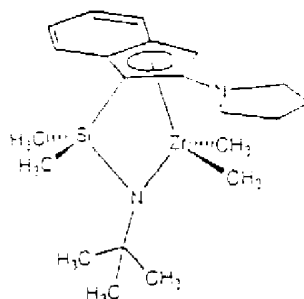
34. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



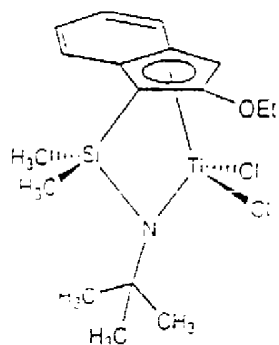
35. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



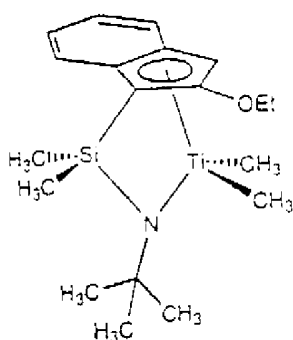
36. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



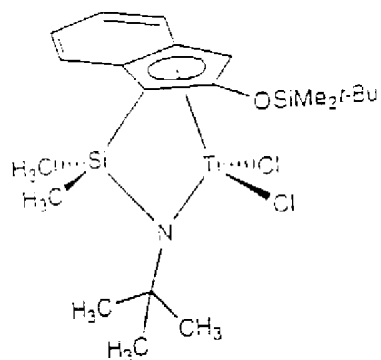
37. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



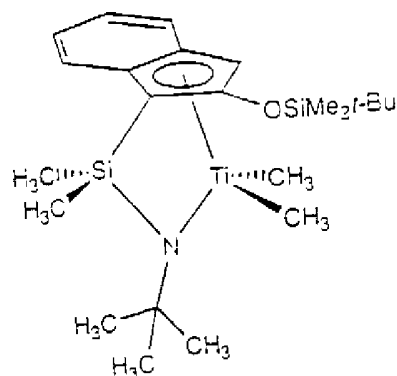
38. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



39. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



40. Kovový komplex podle nároku 23, který odpovídá obecnému vzorci :



41. Katalytický systém pro polymeraci olefinů připravený z katalytických složek systému, vyznačující se tím, že obsahuje

(A) katalytickou komponentu obsahující kovový komplex podle některého z nároků 1 až 40, a

(B) kokatalytickou komponentu obsahující aktivační kokatalyzátor, přičemž molární poměr (A) ku (B) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 100 : 1, nebo aktivovanou složku (A) za použití aktivační metody.

42. Katalytický systém podle nároku 41, vyznačující se tím, že dále obsahuje

(C) hliníkovou organokovovou složku.

43. Katalytický systém podle nároku 42, vyznačující se tím, že hliníkovou organokovovou složkou je složka obsahující aluminoxan, alkylaluminiovou látku nebo jejich kombinace.

44. Katalytický systém podle nároků 41 až 43 vyznačující se tím, že kokatalytická komponenta obsahuje organoborovou sloučeninu, která je neiontová nebo iontová.

45. Katalytický systém podle nároku 44, vyznačující se tím, že kokatalytická komponenta obsahuje tris(pentafluorfenyl)boritan.

46. Katalytický systém podle nároku 45, vyznačující se tím, že kokatalytická komponenta obsahuje aluminoxan a tris(pentafluorfenyl)boritan v molárním poměru v rozmezí od 1 : 1 do 5 : 1.

47. Katalytický systém podle nároků 41 až 46, vyznačující se tím, že dále obsahuje

(D) nosičovou komponentu obsahující nosičový materiál, kterým je polymer, anorganický oxid, halogenid kovu nebo směs těchto látek.

48. Katalytický systém pro polymeraci olefinů připravený z katalytických složek systému, vyznačující se tím, že obsahuje :

(A) katalytickou komponentu obsahující kovový komplex podle některého z nároků 1 až 40, a

(B) kokatalytickou komponentu obsahující aktivační kokatalyzátor, přičemž molární poměr (A) ku (B) se pohybuje v rozmezí od 1 : 10 000 do 100 : 1, přičemž tento kovový komplex je ve formě radikálového kationtu.

49. Způsob polymerace olefinů, vyznačující se tím, že zahrnuje kontaktování jednoho nebo více α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku za polymeračních podmínek

s katalytickým systémem podle některého z nároků 41 až 48.

50. Způsob podle nároku 49, vyznačující se tím, že se kopolymeruje ethylen, propylen a případně nekonjugovaný dien.

51. Způsob podle nároku 48, vyznačující se tím, že se kopolymeruje ethylen, propylen, nebo ethylen a propylen a jeden nebo více α -olefinů obsahujících 4 až 20 atomů uhlíku.

52. Způsob podle některého z nároků 49 až 51, vyznačující se tím, že se tento postup provádí v roztoku.

53. Způsob podle některého z nároků 49 až 51, vyznačující se tím, že se tento postup provádí v plynové fázi.

54. Způsob podle některého z nároků 49 až 51, vyznačující se tím, že se tento postup provádí v suspenzi.

55. Způsob polymerace v roztoku při vysoké teplotě určený k polymeraci olefinů, vyznačující se tím, že zahrnuje kontaktování jednoho nebo více α -olefinů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku za polymeračních podmínek s katalytickým systémem podle některého z nároků 41 až 48 při teplotě v rozmezí od asi 100 °C do asi 250 °C.

56. Způsob podle nároku 55, vyznačující se tím, že se teplota pohybuje v rozmezí od asi 120 °C do asi 200 °C.

57. Způsob podle nároku 56, vyznačující se tím, že se teplota pohybuje v rozmezí od asi 150 °C do asi 200 °C.

58. Polyolefinový produkt získaný postupem podle některého z nároků 49 až 57.

59. Polyolefinový produkt podle nároku 55, ve kterém je přítomno 0,01 až 3 větve s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku.

60. Polyolefinový produkt podle nároku 58, kterým je kopolymerní kompozice mající rozdělovací faktor komonomeru C_{pf} rovnající se hodnotě 1,10 nebo větší, nebo rozdělovací faktor molekulové hmotnosti M_{pf} rovnající se hodnotě 1,15 nebo větší, nebo rozdělovací faktor komonomeru C_{pf} rovnající se hodnotě 1,10 nebo větší a rozdělovací faktor molekulové hmotnosti M_{pf} rovnající se hodnotě 1,15 nebo větší.

61. Polyolefinový produkt podle nároku 60, kterým je kopolymerní kompozice mající rozdělovací faktor komonomeru C_{pf} rovnající se hodnotě 1,20 nebo větší, nebo rozdělovací faktor molekulové hmotnosti M_{pf} rovnající se hodnotě 1,30 nebo větší, nebo rozdělovací faktor komonomeru C_{pf} rovnající se hodnotě 1,20 nebo větší a rozdělovací faktor molekulové hmotnosti M_{pf} rovnající se hodnotě 1,30 nebo větší.

62. Ligand obsahující cyklopentadienylovou skupinu podle některého z nároků 1 až 40, přičemž tento ligand je ve formě :

- (A) volné báze s 2 protony schopnými deprotonování,
- (B) dilithiové soli,
- (C) hořečnaté soli. nebo
- (D) mono- nebo di-silylovaného dianiontu.

63. Použití ligandu podle nároku 62 pro syntézu k přípravě kovového komplexu podle některého z nároků 1 až 40.

64. Použití ligandu podle nároku 62 pro syntézu k přípravě kovového komplexu obsahujícího kov z některé ze skupin 3 až 13 periodické soustavy prvků, lantanidů nebo aktinidů, a 1 až 4 tyto ligandy.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všeťčka

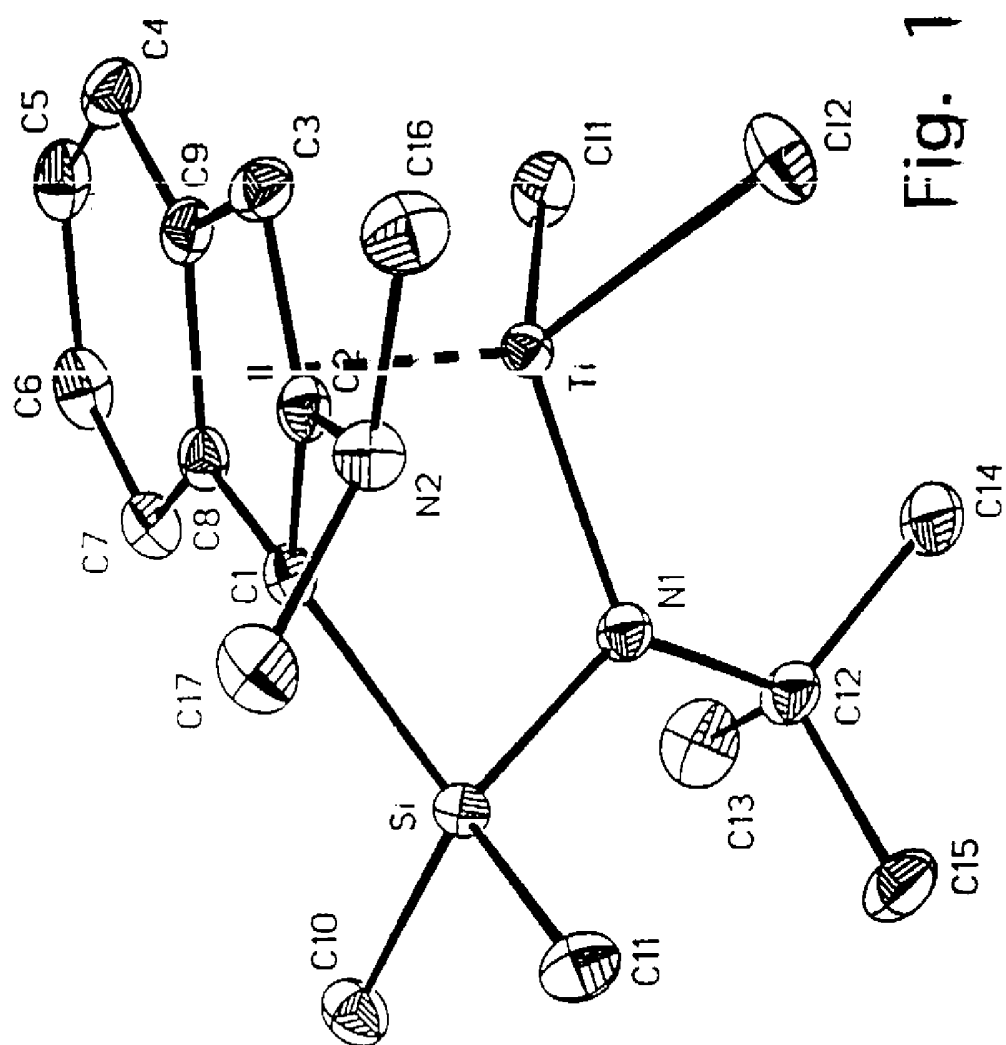


Fig. 1

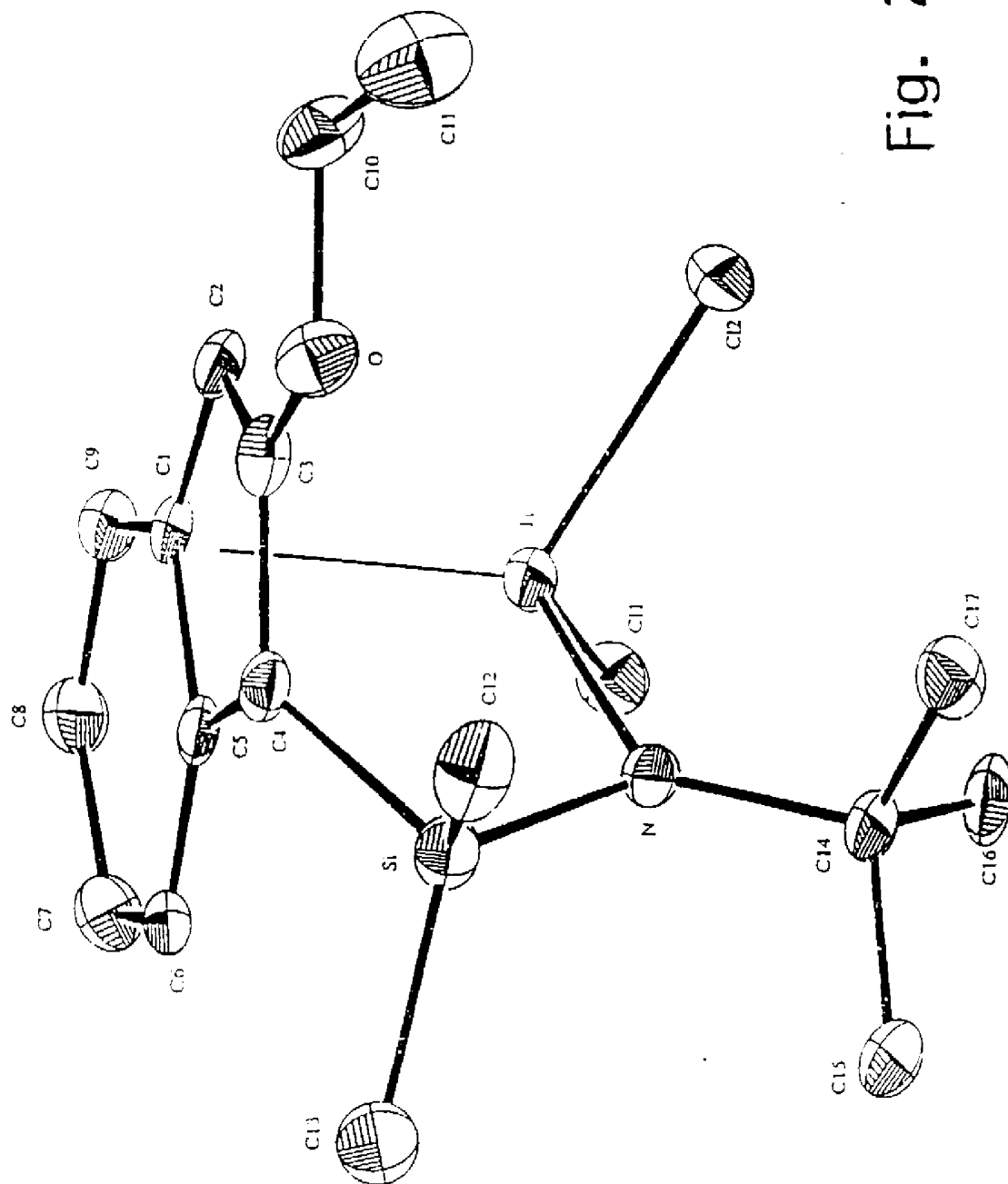


Fig. 2