



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **326005**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C07F 7/10 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/605 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/645 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19990545	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.07.28 PCT/US97/13170
(22)	Inng.dag	1999.02.05	(85)	Videreføringsdag	1999.02.05
(24)	Løpedag	1997.07.28	(30)	Prioritet	1996.08.08, US, 23768 1996.12.19, US, 34819
(41)	Alm.tilgj	1999.03.26			
(45)	Meddelt	2008.09.01			
(73)	Innehaver	Dow Global Technologies Inc, Washington Street, 1790 Building, MI48674 MIDLAND, US David R. Wilson, Midland, MI, US Peter N Nickias, 2705 Mount Vernon Drive, Midland, MI 48642, US William J Kruper Jr, 230 Barden Road, Sanford, MI 48657, US Jasson T Patton, 1302 Whitehall Street, Midland, MI 48642, US Jerzy Klosin, 2209 Parkwood Drive, Midland, MI 48642, US			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO			
(54)	Benevnelse	3-heteroatom substituerte cyklopentadienyl-inneholdende metallkomplekser og olefinpolymerisasjonsprosess			
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse angår heteroatom-substituerte cyklopentadienyl-holdige ligander, metallkomplekser inneholdende disse ligander samt katalysatorsystemer fremstilt ut fra katalysatorkomponenter omfattende disse metallkornplekser. Metallkompleksene inneholder en «a»-heteroatom-Cp-binding eller en ring-heteroatom-Cp-binding i 3stillingen på Cp. I foretrukne metallkomplekser er liganden en 3-heteroatom-substituert indenylgruppe. Katalysatorsystemene for olefinpolymerisering kan anvendes ved høye temperaturer, er meget aktive og gir polymer med høy molekylvekt.

Foreliggende oppfinnelse angår en klasse metallkomplekser, ligandene som anvendes til fremstilling av disse metallkomplekser samt olefinpolymeriserings-katalysatorer avledet fra disse som er spesielt egnet for anvendelse ved en polymeriseringsprosess for fremstilling av polymerer ved polymerisering av α -olefiner og blandinger av α -olefiner.

Metallkomplekser med tvungen geometri samt metoder for fremstilling av disse er beskrevet i US-patentsøknad nr. 545,403, inngitt 3. juli 1990 (EP-A-416 815); US-patentsøknad nr. 547 718, inngitt 3. juli 1990 (EP-A-468 651); US-patentsøknad nr. 702 475, inngitt 20. mai 1991 (EP-A-514 828); US-patentsøknad nr. 876 268, inngitt 1. mai 1992, (EP-A-520 732) og US-patentsøknad nr. 8003, inngitt 21. januar 1993 (WO 93/19104), samt US-A-5 055 438, US-A-5 057 475, US-A-5 096 867, US-A-5 064 802, US-A-5 132 380 og WO-95/00526.

US-A-5 350 817 og US-A-5 304 614 beskriver zirkoniumkomplekser med brobundne metallocenligander, hvor to indenylgrupper er kovalent knyttet sammen ved hjelp av en bro inneholdende karbon eller silisium, som er nyttige for polymerisering av propylen.

EP-A-577 581 beskriver usymmetriske bis-Cp-metallocener inneholdende en fluoreniligand med heteroatom-substituent.

E. Barsties; S. Schaible; M.-H. Prosenc; U. Rief; W. Roll; O. Weyland; B. Dorerer; H.-H. Brintzinger *J. Organometallic Chem.* 1996, 520, 63-68 og H. Plenio; D. Birth *J. Organometallic Chem.* 1996, 519, 269-272 beskriver systemer hvor cyklopentadienylringen i indenyl er substituert med en dimetylaminogruppe i ikke-brobundet og Si-brobundet bis-indenyl, som er egnet for dannelsen av isotaktisk polypropylen og polyetylen.

R. Leino; H. J. K. Luttikhedde; P. Lehmus; C.-E. Wilen; R. Sjöholm; A. Lehtonen; J. Seppala; J. H. Nasman *Macromolecules*, 1997, 30, 3477-3488 beskriver C₂-brobundne bis-indenyl-metallocener med oksygen i 2-stillingen i indenylgruppen, og I. M. Lee; W. J. Gauthier; J. M. Ball; B. Iyengar; S. Collins *Organometallics*, 1992, 11, 2115-2122 beskriver C₂-brobundne bis-indenylmetallocener med oksygen i 5,6-stillingene i indenylgruppen, mens N. Piccolravazzi; P. Pino; G. Consiglio; A. Sironi; M. Moret *Organometallics*, 1990, 9, 3098-3105 beskriver ikke-brobundne bis-indenyl-metallocener med oksygen i 4- og 7-stillingene i indenylgruppen.

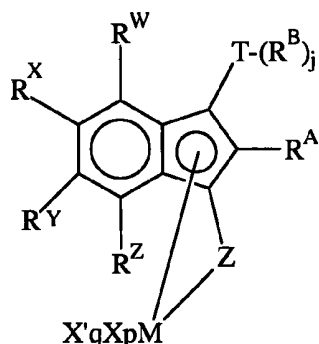
Man har antatt at heteroatom-substitusjon, i motsetning til karbon- eller H-substitu-sjon, på hvilken som helst posisjon i indenylsystemet i et metallocen-kompleks, ved anvendelse i en olefinpolymeriserings-katalysator, gjør katalysatoren mindre aktiv, det vil si at det er lavere katalysator-produktivitet for polymeriseringer med α -olefiner, og den fremstilte polymer har lavere molekylvekt med lavere taktisitet. Det er blitt antydnet at den reduserte aktivitet av denne vide klasse katalysatorer skyldes vekselvirkning mellom heteroatom-énepar-elektronene med Lewisyre-kokatalysator-polymeriseringsaktivatoren, noe som resulterer i en mer elektronisk deaktivert Cp-ring som også er mer sterisk hindret. Se P. Foster; M. D. Rausch; J. C. W. Chien, *J. Organometallic Chem.* 1996, 519, 269-272.

Beskrivelse av tilfeldig heteroatom-substitusjon i mono-Cp-metallocener finnes i EP-A-416 815, WO 95/07942, WO 96/13529, US-A-5 096 867 og US-A-5 621 126 og beslektede eksempler.

Det har inntil nå vært antatt at heteroatom-substitusjon i metallocen-komplekser for anvendelse som olefinpolymeriserings-katalysatorer vil ha ulemper på grunn av uønskede vekselvirkninger mellom énepar-elektronene i heteratomet og enten overgangsmetall-atomet i det samme eller et annet metallocen-molekyl, eller andre komponenter i katalysatorsystemet.

Det er blitt gjort tallrike forbedringer når det gjelder forskjellige metallocen-komplekser som anvendes som olefinpolymeriserings-katalysatorer. Det er imidlertid fremdeles problemer når det gjelder katalysator-effektivitet og deaktivering av katalysatoren under høytemperatur-polymeriseringsbetingelser. Det vil være fordelaktig å kunne fremstille polyolefiner med høyere molekylvekt. Det vil også være fordelaktig å kunne forbedre andre fysiske egenskaper hos de fremstilte polymerer ved forandring av substitusjonen rundt cyklopentadienylgruppen i metallocenkompleksene som anvendes i olefinpolymeriserings-katalysatorsystemer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebrakt metallkomplekser svarende til formelen:



hvor M er Ti, Zr eller Hf som er i den formelle oksidasjonstilstand 2+, 3+ eller 4+ og er π -bundet til cyklopentadienylgruppen (Cp);

j er 1 eller 2;

5 når j er 1, er T O eller S og når j er 2, er T N eller P;

R^B uavhengig ved hver forekomst er en gruppe som har fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer som er hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl, hver R^B eventuelt er substituert med én eller flere grupper som uavhengig ved hver forekomst er hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbyl-silyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfino eller hydrokarbylsulfido med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer;

R^A er hydrogen eller en gruppe med fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer som er hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl hvor R^A eventuelt er substituert med én eller flere hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer;

Z er en divalent gruppe bundet til både Cp og M via σ -bindinger, hvor Z omfatter bor eller et element i Gruppe 14 i det periodiske system, og også omfatter nitrogen, fosfor, svovel eller oksygen;

X er en anionisk eller dianionisk ligandgruppe som har opptil 60 atomer fraregnet klassen av ligander som er cykliske ligandgrupper bundet med delokaliserte π -bindinger;

X' uavhengig ved hver forekomst er en nøytral Lewis-base-ligeringsforbindelse med opptil 20 atomer;

p er 0, 1 eller 2 og er to mindre enn den formelle oksidasjonstilstand for M, når X er en anionisk ligand; når X er en dianionisk ligandgruppe, er p 1; og q er 0, 1 eller 2;

R^W, R^X, R^Y og R^Z er hver uavhengig hydrogen eller er en gruppe med fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer som er hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, idet hver av R^W, R^X, R^Y og R^Z eventuelt er substituert med én eller flere grupper som uavhengig ved hver forekomst er hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer eller,

eventuelt to eller flere av R^W, R^X, R^Y, R^Z, R^A og R^B er kovalent sammenbundet med hverandre under dannelse av én eller flere kondenserte ringer eller ring-systemer med fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer for hver R-gruppe, idet den éne eller flere kondenserte ringer eller ringsystemer er usubstituert eller substituert med én eller flere grupper som er hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)-amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)-amino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer.

Ovennevnte komplekser kan eksistere som isolerte krystaller eventuelt i ren form eller som blanding med andre komplekser, i form av et solvatisert addisjonsprodukt, eventuelt i et oppløsningsmiddel, spesielt en organisk væske, samt i form av en dimer eller et chelatert derivat derav, hvor chelateringsmidlet er et organisk

materiale, fortrinnsvis en nøytral Lewis-base, spesielt et trihydrokarbylamin, trihydrokarbylfosfin eller halogenert derivat derav.

Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det dessuten et katalysatorsystem for olefinpolymerisering, fremstilt ut fra katalysatorsystem-komponenter, som omfatter:

(A) en katalysatorkomponent omfattende et metallkompleks blant ett av ovennevnte komplekser; og

(B) en kokatalysator-komponent omfattende en aktiverende kokatalysator hvor molforholdet mellom (A) og (B) er fra 1:10 000 til 100:1; eller (A) aktiveres ved anvendelse av en aktiveringsteknikk.

En annen utførelsesform av denne oppfinnelse er et katalysatorsystem for olefinpolymerisering fremstilt ut fra katalysatorsystem-komponenter, omfattende:

(A) en katalysatorkomponent omfattende et metallkompleks blant ett av ovennevnte metallkomplekser; og

(B) en kokatalysator-komponent omfattende en aktiverende kokatalysator hvor molforholdet mellom (A) og (B) er fra 1:10 000 til 100:1,

hvor metallkomplekset er i form av et radikal-kation.

Videre tilveiebringes det ifølge foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for polymerisering av olefiner, som omfatter at ett eller flere C₂₋₂₀- α -olefiner under polymeriseringsbetingelser bringes i kontakt med ett av ovennevnte katalysatorsystemer.

En foretrukket fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse er en høytemperatur-oppløsningspolymeriserings-fremgangsmåte for polymerisering av olefiner, som omfatter at ett eller flere C₂₋₂₀- α -olefiner under polymeriseringsbetingelser bringes i kontakt med ett av ovennevnte katalysatorsystemer ved en temperatur fra 100°C til 250°C.

Foretrukne polyolefinprodukter har langkjedet forgrening og reversert molekyloppbygning.

Foreliggende katalysatorer og fremgangsmåter resulterer i meget effektiv produksjon av olefin-polymerer med høy molekylvekt over et vidt område av polymeriseringsbetingelser og spesielt ved forhøyede temperaturer. De er spesielt nyttige for oppløsnings- eller massepolymerisering av etylen/propylen (EP-polymerer), etylen/okten (EO-polymerer), etylen/styren (ES-polymerer), propylen

og etylen/propylen/dien (EPDM-polymerer) hvor dienet er etyilden-norbornen, 1,4-heksadien eller lignende ikke-konjugert dien. Anvendelse av forhøyede temperaturer øker dramatisk produktiviteten av slike prosesser på grunn av at øket polymeroppløselighet ved forhøyede temperaturer muliggjør anvendelse av økte omdannelser (høyere konsentrasjon av polymerprodukt) uten at man overstiger oppløsningsviskositets-begrensninger når det gjelder polymeriseringsutstyr samt reduserte energiomkostninger som er nødvendige for kondensering av reaksjonsproduktet.

Katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også understøttes på et bærer materiale og anvendes ved olefinpolymerisering-prosesser i en oppslemning eller i gassfase. Katalysatoren kan for-polymeriseres med én eller flere olefinmonomerer *in situ* i en polymeriseringsreaktor eller ved en separat prosess med mellomprodukt-gjenvinning av den for-polymeriserte katalysator før den primære polymeriseringsprosess.

Inntil nå har man antatt at heteroatom-substitusjon direkte på en cyklopentadienyl-(Cp)-gruppe som er en cyklisk ligandgruppe bundet med delokaliserte π -bindinger, i et metallocenkompleks, ikke vil ha noen gunstig effekt på kompleksets egnethet i et olefinpolymeriserings-katalysatorsystem. Det er imidlertid nå blitt funnet at de foretrukne metallocen-komplekser ifølge denne oppfinnelse med heteroatom-substitusjon direkte på en enkelt π -bundet Cp-gruppe har ualminnelige egenskaper som olefin-katalysatorer, idet det mulig-gjøres fremstilling av polymerer med høy molekylvekt og med ønskede egenskaper med høye katalysatoraktiviteter. Metallocen-komplekser med heteroatom-substitusjon i 3-stillingen er meget foretrukket.

Det vises nå til tegningene.

Fig. 1 viser krystallstrukturen av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N)-titan.

Fig. 2 viser krystallstrukturen hos diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N)-titan.

Fig. 3 viser krystallstrukturen av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N]-2,3,4,5- η 2,4-hekadien)-titan.

Alle henvisninger til det periodiske system i det foreliggende er til det periodiske system publisert og opphavsrettslig beskyttet av CRC Press, Inc., 1989.

Dessuten skal en hver henvisning til en gruppe eller grupper være til gruppen eller gruppene som gjenspeilet i dette periodiske system ved anvendelse av IUPAC-systemet for nummerering av grupper.

Olefiner som anvendes i det foreliggende, er C₂-20-alifatiske eller aromatiske forbindelser inneholdende vinyllisk umettethet, samt cykliske forbindelser så som cyklobuten, cyklopenten og norbornen, innbefattende norbornen substituert i 5- og 6-stillingene med C₁-20-hydrokarbylgrupper. Blandinger av slike olefiner samt blandinger av slike olefiner med C₄-40-diolefinforbindelser er også innbefattet. Eksempler på sistnevnte forbindelser innbefatter etylden-norbornen, 1,4-heksadien, norbornadien og lignende. Katalysatorene og fremgangsmåtene i det foreliggende er spesielt egnet for anvendelse ved fremstilling av etylen/1-buten-, etylen/1-heksen-, etylen/styren-, etylen/propylen-, etylen/1-penten-, etylen/4-metyl-1-penten- og etylen/1-okten-kopolymerer samt terpolymerer av etylen, propylen og et ikke-konjugert dien, så som for eksempel EPDM-terpolymerer.

Foretrukne X'-grupper er karbonmonoksid; fosfiner, spesielt trimetylfosfin, trietylfosfin, trifenyfosfin og bis(1,2-dimetylfosfin)etan; P(ORⁱ)₃, hvor Rⁱ er hydrokarbyl, silyl eller en kombinasjon derav; etere, spesielt tetrahydrofuran; aminer, spesielt pyridin, bipyridin, tetrametyletylenediamin (TMEDA) og trietylamin; olefiner; og konjugerte diener med 4-40 karbonatomer. Komplekser innbefattende sistnevnte X'-grupper innbefatter slike hvor metallet er i den formelle oksidasjonstilstand 2+.

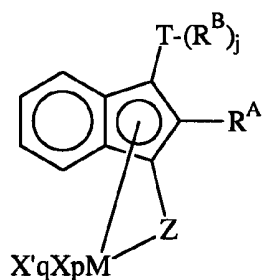
Foretrukne R^B-grupper er slike hvor R^B er hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl og T er O eller N, mer foretrukket slike hvor R^B er hydrokarbyl eller hydrokarbylsilyl og T er O eller N, og enda mer foretrukket hvor R^B er hydrokarbyl eller hydrokarbylsilyl og T er N.

Foretrukne heteroatomholdige substituenten i 3-stillingen på Cp er slike hvor (R^B)_j-T-gruppen er metoksy, etoksy, propoksy, metyletyloksy, 1,1-dimetyletyloksy, trimetylsil-oksy, 1,1-dimetyletyl(dimetylsilyl)oksy, dimetylamino, dietylamino, metyletylamino, metylfenylamino, dipropylamino, dibutylamino, pipe-

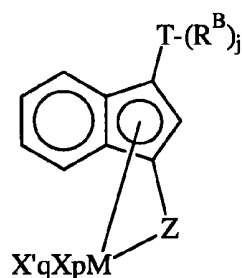
ridinyl, morfolinyl, pyrrolidinyl, heksahydro-1H-azepin-1-yl, heksahydro-1(2H)-azocinyl, oktahydro-1H-azonin-1-yl eller oktahydro-1(2H)-azecinyl. Mer foretrukket er slike hvor $(R^B)_j$ -T-gruppen er dimetylamino, metylfenylamino, piperidinyl eller pyrrolidinyl.

- 5 Ved et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse har enten liganden eller metall-komplekset én eller flere kondenserte ringer eller ringsystemer i tillegg til Cp eller indenyl hvor den éne eller flere kondenserte ringer eller ringsystemer inneholder ett eller flere ring-heteroatomer som er N, O, S eller P. Foretrukne ring-heteroatomer er N eller O, idet N er mest foretrukket.

- 10 Andre meget foretrukne komplekser svarer til formelen:



hvor symbolene er som definert tidligere, eller mer foretrukket til formelen:



hvor symbolene er som tidligere definert.

- 15 Meget foretrukket er metallkompleksene og de heteroatomholdige ligander derav hvor -Z- er -Z*-Y-, med Z* bundet til Cp og Y bundet til M, og

Y er -O-, -S-, -NR*-, -PR*-;

Z* er 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 eller

- 20 GeR*₂; og

R* uavhengig i hvert tilfelle er hydrogen eller et element valgt blant hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og kombinasjoner derav, idet R* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer, og eventuelt danner to R*-

grupper fra Z (når R^* ikke er hydrogen) eller en R^* -gruppe fra Z og en R^* -gruppe fra Y et ringsystem;

hvor p er 2, q er 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 4+ og X uavhengig i hvert tilfelle er metyl, benzyl, trimetylsilylmetyl, allyl eller pyrollyl, eller to X-grupper sammen er 1,4-butan-diyl, 2-buten-1,4-diyl, 2,3-dimetyl-2-buten-1,4-diyl, 2-metyl-2-buten-1,4-diyl eller xylyldiyl.

Meget foretrukket er også metallkompleksene og de heteroatomholdige ligander derav hvor -Z- er $-Z^*-Y-$, med Z^* bundet til Cp og Y bundet til M, og

Y er -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}-;

Z^* er SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ eller GeR^*_2 ; og

R^* uavhengig i hvert tilfelle er hydrogen eller et element valgt blant hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og kombinasjoner derav, idet R^* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer og eventuelt to R^* -grupper fra Z (når R^* ikke er hydrogen) eller en R^* -gruppe fra Z og en R^* -gruppe fra Y danner et ringsystem;

hvor p er 1, q er 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ og X er 2-(N,N-dimetyl)aminobenzyl, 2-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl, allyl, metallyl, trimetylsilylallyl.

Meget foretrukket er også metallkompleksene og de heteroatomholdige ligander derav hvor -Z- er $-Z^*-Y-$, med Z^* bundet til Cp og Y bundet til M, og

Y er -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}-;

Z^* er SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ eller GeR^*_2 ; og

R^* uavhengig i hvert tilfelle er hydrogen eller et element valgt blant hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og kombinasjoner derav, idet R^* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer, og eventuelt danner to R^* -grupper fra Z (når R^* ikke er hydrogen) eller en R^* -gruppe fra Z og en R^* -gruppe fra Y et ringsystem;

hvor p er 0, q er 1, M er i den formelle oksidasjonstilstand 2+ og X' er 1,4-difenyl-1,3-butadien, 1,3-pentadien eller 2,4-heksadien.

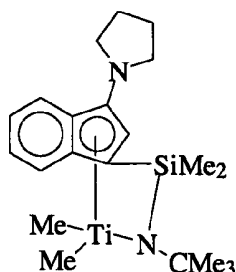
Det er foretrukket at M er Ti eller Zr. Ti er det mest foretrukne metall, spesielt for anvendelse i komplekser som bare inneholder én Cp-holdig ligand som er den heteroatomholdige ligand ifølge denne oppfinnelse, mens Zr er meget foretrukket for anvendelse i komplekser som inneholder to Cp-holdige ligander, hvorav
5 minst én er en heteroatomholdig ligand.

Ved én utførelsesform er det foretrukket at Ti er i den formelle oksidasjonstilstand 4+, mens det alternativt er foretrukket at Ti er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ og mer foretrukket at Ti er i den formelle oksidasjonstilstand 2+.

Ved en annen utførelsesform er det foretrukket at Zr er i den formelle oksidasjonstilstand 4+, eller alternativt i den formelle oksidasjonstilstand 2+.
10

Ved et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse er det foretrukket at Y er -NR*, idet de mest foretrukne -NR* er slike hvor R* er en gruppe som har et primært eller sekundært karbonatom bundet til N. Meget foretrukket er slike hvor R* er sykloheksyl eller isopropyl.

15 Et foretrukket koordinasjonskompleks er det som svarer til formelen



Eksempler på derivater av metaller som kan anvendes ved utøvelsen av foreliggende oppfinnelse, innbefatter:
20

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- 20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- 25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 5 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 10 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 15 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 20 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 25 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 30 (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-dimetyl-N-(metylfenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-cykłododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-butyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (1,1-dimetyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

20 (N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

25 (1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

(1,1-dimetyl-N-(metylfenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

30 (N-cykłododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

(N-1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

- (N-butyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan
- (1,1-dimetyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan
- 5 ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 10 ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 15 ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-(metylfenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 20 ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(N-butyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimethylamino)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1(2H)-azociny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(oktahydro-1(2H)-azeciny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dietylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dipropylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dibutylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyl(fenylmetyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)metylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(difenyfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenyfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dietylfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(bis(1-metyletyl)fosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-propoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-butoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(trimetylsiloksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-metyletoksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-fenoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(fenyltio)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyltio)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- 25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1(2H)-azociny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-h)-3-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-h)-3-(oktahydro-1(2H)-azeciny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dietylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dipropylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dibutylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyl(fenylmetyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)metylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(difenyfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenyfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dietylfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(bis(1-metyletyl)fosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- 5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-propoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-butoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- 10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(trimetylsiloksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-metyletoksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-fenoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- 20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(fenyltio)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyltio)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 25 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 30 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1(2H)-azociny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a-η)-3-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a-η)-3-(oktahydro-1(2H)-azecynyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 5 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dietylamino)-1H-inden-
1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dipropylamino)-1H-
10 inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dibutylamino)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenylamino)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-
(metyl(fenylmetyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-
20 dimetyletyl)metylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyl(1-
metyletyl)amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(difenyfosfino)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylfosfino)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenyfosfino)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dietylfosfino)-1H-
30 inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(bis(1-
metyletyl)fosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-propoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-butoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(trimetylsiloksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-metyletoksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-fenoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(fenyltio)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 20 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metyltio)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoksy)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dietyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoksy-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoksy-1-metyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoksy)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dietyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoksy-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoksy-1-metyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-h)-1,3-pentadien)titan

20 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

25 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoksy)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dietyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

30 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoksy-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoksy-1-metyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

- (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan
- 5 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- 10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- 15 (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan
- ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 20 diklor(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- 25 (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-cyklo-dodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 30 (N-cyklo-dodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

- ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 5 (N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- (N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- (N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- 10 (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diy))bis(benzen))(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan
- 15 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- 20 (N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- (N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- 25 (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diy))bis(benzen))(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan
- ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 30 diklor(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

- (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- 5 (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan
- 10 (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)1,2,3,4- η -2,4-heksadien)titan
- ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan
- diklor(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan
- 15 (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- 20 (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan
- 25 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

5 (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

10 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

30 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

5 (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diy)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

10 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-etoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

20 (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diy)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

25 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-etanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
dimetylmetanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-
yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 ((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-
pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N-
10)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-etanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-tetrametyletanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-
15 pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-
pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
20 pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-dimetylmetanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-
25 pentadien)titan

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-
pentadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-
30 yl)dimetylsilyl)metanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-
inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
etanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
tetrametyletanaminat(2-)-N)titan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
propanaminat(2-)-N)titan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
metanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
dimetylmethanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-
yl)-germanaminat(2-)-N)titan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-
yl)dimetylsilyl)metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-
yl)metyl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-
etanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-
tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-
tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-
propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-
metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-
dimetylmethanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-
yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

- 5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat-(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-etanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 10 (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-dimetylmetanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oksy)-1H-inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat-(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-etanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 25 (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-
dimetylmetylanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-
inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-
yl)dimetylsilyl)metylanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(etylmetylamino)-1H-
inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)-
10 etanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)-
tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)-
1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)-
propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)-
metylanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-inden-1-yl)-
20 dimetylmetylanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(etylmetylamino)-1H-
inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-
yl)dimetylsilyl)metylanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-
yl)metyl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
etanaminat-
(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-cykloheksyl-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-
tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-
tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-cykloheksyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-dimetyłmetanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetył-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-etyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)dimetylsilył)metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-etyl-1,1-dimetył-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)metył)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-etyl-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-etanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-etyl-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-etyl-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyłdisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (N-etyl-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-etyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-etyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-dimetyłmetanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-etyl-1,1-dimetył-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-2-metył-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)dimetylsilył)metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetył-1-(((1,2,3,3a,7a-h)-2-metył-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)metył)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metył-3-(1-pyrrolidinył)-1H-inden-1-yl)-etanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-metanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-dimetylmethanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-germanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

20 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

- ((2-(dimethylamino)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 5 (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-((tricyklo(3,3,1,1,3,7)dec-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- 10 (1,1-dimetyl-N-cyklododecyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- 15 (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan
- (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan
- 20 ((2-(dimethylamino)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 25 (1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan
- 30 (N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimethylamino)metyl)fenyl)(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

5 (N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimethylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

15 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-piperidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

25 ((2-(dimethylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

5 (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(1-((1,2,3,4,5-h)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

(1-((1,2,3,4,5-h)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

10 (1-((1,2,3,4,5-h)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1-((1,2,3,4,5-h)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

15 diklor(1-((1,2,3,4,5-h)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

(1-((1,2,3,4,5-h)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

25 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

- (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titan
- 5 (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diy)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan
- 10 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-metoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan
- (1,1'-(η⁴-1,3-butadien-1,4-diy)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan
- (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan
- 25 ((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
- 30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)oksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(heksahydro-1H-azepin-1-yl)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(heksahydro-1(2H)-azocinyl)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(oktahydro-1(2H)-azecinyl)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metyl(fenylmetyl)amino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-dimetyletyl)metylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(dimetylfosfino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(difenylofosfino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(metylfenylofosfino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-etoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-propoksy-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-metyletoksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(fenoksy)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(fenyltio)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metyltio)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

10 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-heksadien)titan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

25 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-heksadien)titan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan
diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5-η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoksy)-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoksy-1-metyl-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoksy-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)etanaminat(2-)-N)dimetyltitan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyletanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-propanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)metylaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylmetanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)-1,1-dimetylgermanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2,4,5-trimetyl-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15 (N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan

25 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoksy-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrrolidiny)-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentaleny)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

30 (1-((1,2,3,3a,6a- η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentaleny)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadien)titan

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1-((1,2,3,3a,6a- η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentaleny)- (N-1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetoksysilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(dietylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

5 (N-cykloheksyl-(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(dimetylamino)-2-metyl-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

10 (1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(dimetylamino)-4-metyl-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(dimetylamino)-4,5,6-trimetyl-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-4-etyl-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan

15

Kompleksene kan fremstilles ved anvendelse av velkjente synteseteknikker. Det kan eventuelt anvendes et reduksjonsmiddel for fremstilling av kompleksene i den lavere oksidasjonstilstand. En slik fremgangsmåte er beskrevet i US-patentsøknad 8/241 523, inngitt 13. mai 1994, publisert som WO 95/00526. Om-

20 settingene utføres i et egnet ikke-innvirkende løsningsmiddel ved en temperatur på fra -100 til 300°C, fortrinnsvis fra -78 til 100°C, mest foretrukket fra 0 til 50°C. Med betegnelsen "reduksjonsmiddel" i det foreliggende menes et metall eller en forbindelse som under reduserende betingelser gir reduksjon av metallet M, fra en høyere til en lavere oksidasjonstilstand. Eksempler på egnede metallreduksjons-

25 midler er alkalimetaller, jordalkalimetaller, aluminium og sink, legeringer av alkalimetaller eller jordalkalimetaller så som natrium/kvikksølv-amalgam og natrium/kalium-legering. Eksempler på egnede reduksjonsmiddel-forbindelser er natriumnaftalenid, kaliumgrafitt, litiumalkylforbindelser, litium- eller kalium-

30 alkadienyler; og Grignard-reagenser. Mest foretrukne reduksjonsmidler er alkalimetallene eller jordalkalimetallene, spesielt litium- og magnesium-metall.

Egnede reaksjonsmedier for dannelse av kompleksene innbefatter alifatiske og aromatiske hydrokarboner, etere og cykliske etere, spesielt hydrokarboner med forgrenet kjede så som isobutan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan og

blandinger derav; cykliske og alicykliske hydrokarboner så som cykloheksan, cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og blandinger derav; aromatiske og hydrokarbyl-substituerte aromatiske forbindelser så som benzen, toluen og xylene, C₁₋₄-dialkyletere, C₁₋₄-dialkyleter-derivater av (poly)alkylenglykoler, samt tetra-

5 hydrofuran. Blandinger av forannevnte forbindelser er også egnet.

Én syntese av heteroatom-substituerte cyklopentadienylsystemer, som er nyttige som forløpere for katalysatorsystemer med tvungen geometri (CGC), er vist i skjema 1 nedenfor, hvor:

a) overskudd amin, benzen, tilbakelep 24 t. (-H₂O);
 10 b) overskudd amin (8 ekv), TiCl₄ (1 ekv) i CH₂Cl₂, 0 °C, tilsett deretter keton og varm opp til 25 °C;

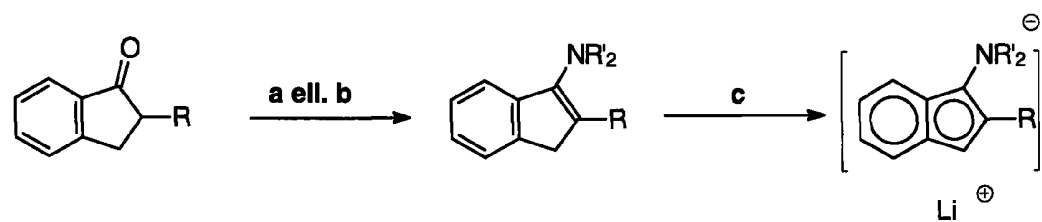
c) 1,05 ekv n-BuLi/heksan ved 25 °C;

d.) 1,0-1,5 ekv Cl-silan/THF ved 25 °C;

e) 2,05 ekv n-BuLi/heksan ved 25 °C; og

15 R, R', R'', R''', R'''' uavhengig valgt i hvert tilfelle er H (unntatt på nitrogenet bundet direkte til cyklopentadienylringen), alkyl, cykloalkyl, aryl, alkaryl, aralkyl, og er ikke begrenset til bare disse grupper.

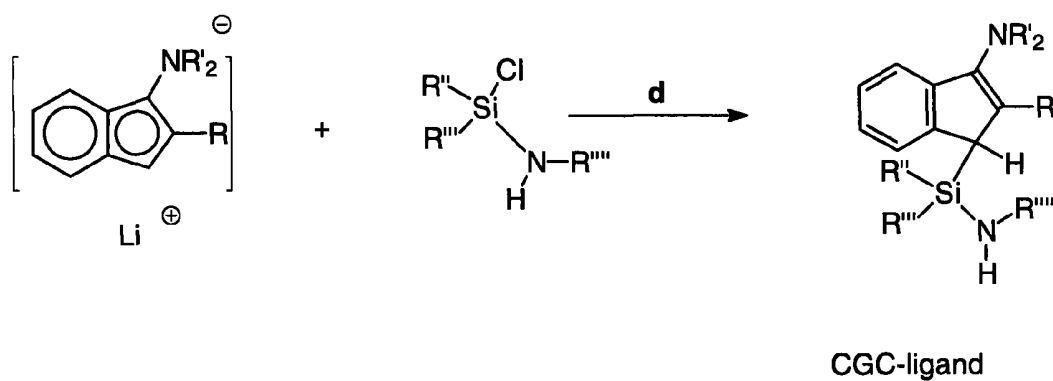
Skjema 1



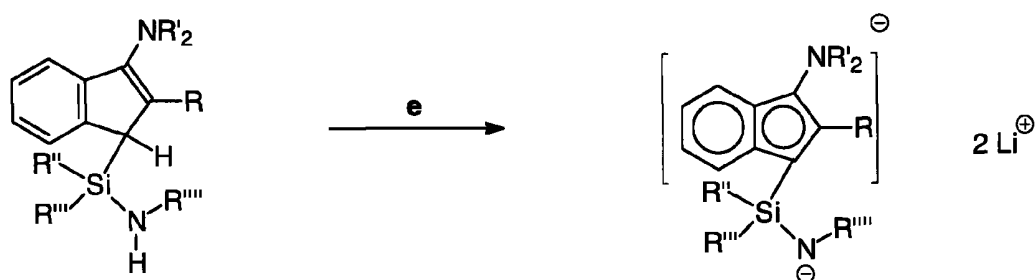
keton

enamin

5



CGC-ligand



CGC-ligand

CGC-dianion

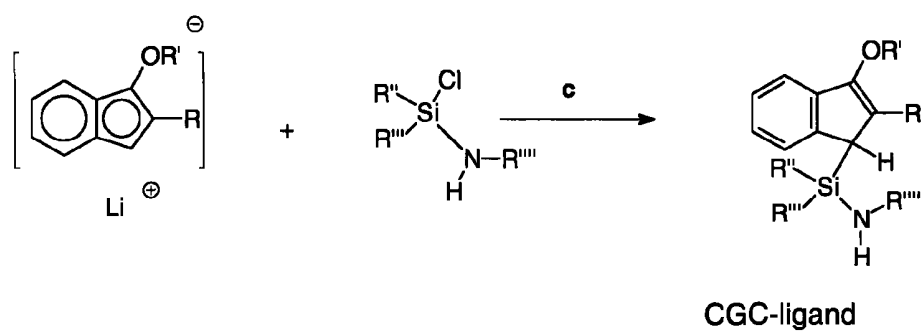
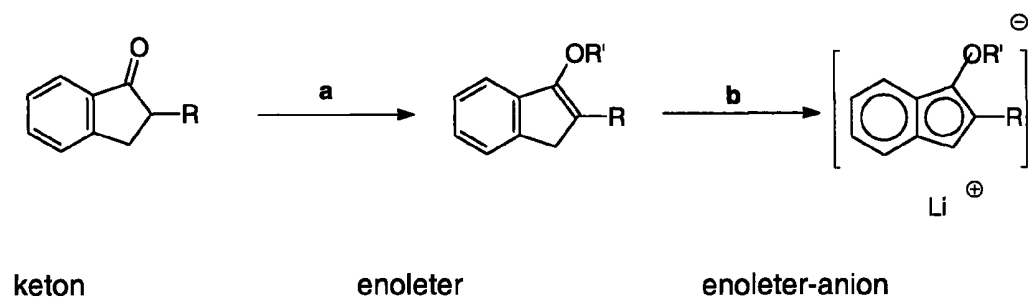
10

Den heteroatomholdige substituent har et nitrogen i 3-stillingen i indenyl-systemet. 1-Indanon er et hensiktsmessig utgangsmateriale for omdannelse til det tilsvarende enaminn, skjønt dannelsen av sistnevnte ikke er begrenset til anvendelse av denne forbindelse. Enaminer av indanon dannes typisk ved hjelp av metoder kjent på området, innbefattende kondensering av sekundære aminer med ketonet (W.E. Noland, V. Kameswaran *J. Org. Chem.* 1981, 46, 1940-1944). Det tilsvarende vann-biprodukt kan fjernes azeotropisk med anvendelse av et benzen- eller toluen-løsningsmiddel under tilbakeløpsbetingelser og eventuelt en sur katalysator så som p-toluensulfonsyre (O. Cervinka i *The Chemistry of Enamines*, del 1, kap. 9; Z. Rappoport, red.: Wiley Interscience, New York, 1994, 468-500). Med mer sterisk hindrede ketoner, så som 2-metyl-1-indanon, eller mer flyktige aminer så som dimetylamin, kan det være foretrukket å anvende sterkere dehydratiserings-reagenser så som titan-kloramider (dannet *in situ* ut fra titantetra-klorid og kondensasjonsaminet) (R. Carlson, A. Nilsson *Acta Chemica Scandinavica* B 38, 1984, 49-53). Disse to metoder er blitt anvendt til fremstilling av enaminer substituert i 2- og 3-stillingen på indenet (1-stillingen er typisk bundet til et silisiumatom eller annen sammenbindende gruppe i påfølgende forbindelser). En annen metode for fremstilling av enaminer innbefatter elektrofil aminering av karbanioner så som litiumindenid (E. Erdik; M. Ay *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1947-1980).

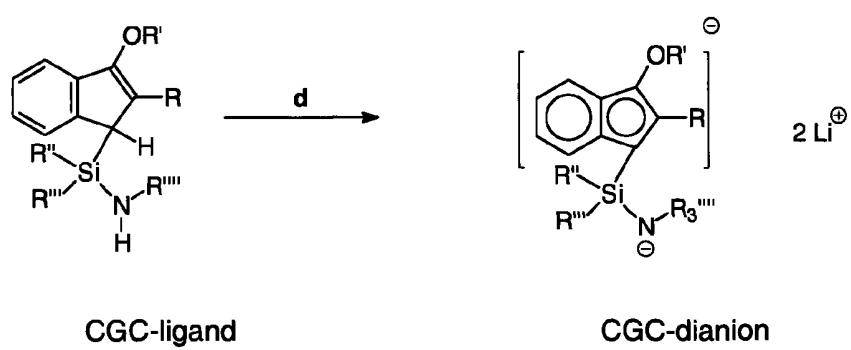
For etterfølgende dannelsen av meget rene CGC-ligander må enaminer fremstilt ved hjelp av disse fremgangsmåter være meget rene og fri for keton, aldol-biprodukter og høyerevekt-reaksjonstjærematerialer som typisk ledsager produkt-dannelsen. Ingen av forannevnte måter gir på ensartet måte et produkt som kan anvendes uten én eller annen type ytterligere rensing. Vi har funnet at kromatografisk rensing med anvendelse av hurtigkvalitets-(«flash grade»)-silikagel eller aluminiumoksid hurtig aktiverer hydrolyse av enaminnet til fritt amin og keton, noe som er en uheldig følge. Skjønt disse forbindelser er meget vann- og luftømfintlige, kan enaminer med denne beskaffenhet renses ved hjelp av forsiktig fraksjonsdestillering eller leilighetsvis omkrystallisering. Spesielt er det nødvendig med hurtig destillasjon av indanon-enaminer for forhindring av termisk polymerisering i destillasjonsapparatet ved forhøyet temperatur. Det er nødvendig med hurtig omdannelse av rent enaminn til dets tilsvarende anioniske salt for oppnåelse av en meget ren CGC-ligand, siden enaminer også kan være fotokjemisk ømfintlige.

- 1-Indanon er også et foretrukket utgangsmateriale for CGC-ligander substituert med oksygen i 3-stillingen. Spesielt kan enoletere i denne stilling fremstilles ved dehydratisering av det hensiktsmessige hemiketal som dannes *in situ* ut fra indanon og alkohol i nærvær av en sur katalysator (L.A. Paquette; A. Varadarajan; 5 E. Bey *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6702-6708). Enoletere av indanoner er, i likhet med enamin-analogene, også utsatt for hyd-rololyse og er meget oksygenfølsomme. Straks de er renset, bør de hurtig omdannes til sine tilsvarende anioniske salter, som vist i skjema 2 nedenfor, hvor:
- a) alkohol, benzen, tilbaketløp 24 t. (-H₂O);
 - 10 b.) 1,05 ekv. n-BuLi/heksan ved 25 °C;
 - c.) 1,0-1,5 ekv. Cl-silan/THF ved 25 °C;
 - d.) 2,05 ekv. n-BuLi/heksan ved 25 °C; og
- R, R', R'', R''', R'''' uavhengig valgt i hvert tilfelle er H (unntatt på oksygen), alkyl, cykloalkyl, aryl, alkaryl, aralkyl og er ikke begrenset bare til disse grupper.

Skjema 2



5



Straks enaminet er blitt meget grundig renset, kan omdannelse av det til dets tilsvarende anioniske salt utføres ved omsetting med en passende base med egnet styrke i et passende ikke-innvirkende løsningsmiddel. Under passende, anaerobe, vannfrie betingelser kan det ofte faste anioniske salt filtreres, vaskes og tørkes i nesten kvantitativt utbytte. Likeledes kan enoletere av 1-indanon deprotoneres til det tilsvarende anioniske salt.

Dannelsen av ligander med tvungen geometri (CGC-ligand) basert på heteroatom-substituerte indener er basert på anion-alkyleringsmetoden beskrevet av Nickias og medarbeidere (Peter N. Nickias; David D. Devore; David R. Wilson, PCT Int. patentsøknad., WO 93/08199 A1 930429. CAN 119:160577; Donald W. Carpenetti; Lioba Kloppenburg; Justin T. Kupec; Jeffrey L. Petersen *Organometallics* 1996, 15(6), 1572-81) hvor et cyklopentadienyl-anion omsettes med elektrophile forbindelser så som halogenerte sekundære alkylaminer eller halogenerte sekundære silylaminer, hvorved man får det tilsvarende cyklopentadienyl-alkylamin eller cyklopentadienyl-silylamin. Blant halogenerte sekundære alkylaminer eller halogenerte sekundære silylaminer inngår for eksempel (t-butyl)(klordimetylsilyl)amin, (t-butyl)(klordimetylsilylmetyl)amin, (t-butyl)(brommetyldimetylsilyl)amin, (t-butyl)(2-kloretyl)amin, (klordimetylsilyl)(fenyl)amin, (adamantyl)(klordifenylsilyl)amin, (klordimetylsilyl)(cykloheksyl)amin, (benzyl)(klordimetylsilyl)amin og (t-butyl)(klormetylfenylsilyl)amin. For eksempel gir dråpevis tilsetning av litiumderivatet av det anionisk salt i THF til et molart overskudd av (t-butyl)(klordimetylsilyl)amin i THF fulgt av standard-fjerning av litiumklorid og overskudd av elektrophil forbindelse ofte en meget ren ligand som senere kan anvendes uten ytterligere rensning. Denne såkalte CGC-ligand kan omdannes til sitt uoppløselige dianioniske salt ved omsetting av den frie base med to ekvivalenter av en base med egnet styrke i et passende ikke-innvirkende løsningsmiddel.

Ved hjelp av passende ikke-innvirkende løsningsmiddel i forbindelse med foreliggende oppfinnelse menes et løsningsmiddel som ikke innvirker på dannelsen av, eller reagerer uheldig med, det ønskede produkt. Slike løsningsmidler egnet for fremstilling av de anioniske salter og dianioniske salter ifølge foreliggende oppfinnelse innbefatter, men er ikke begrenset til, alifatiske og aromatiske hydrokarboner, spesielt rettkjedede og forgrenede hydrokarboner så som butan, pentan, heksan, heptan, oktan, dekan, innbefattende deres forgrenede isomerer og blandinger derav; cycliske og alicykliske hydrokarboner så som cykloheksan,

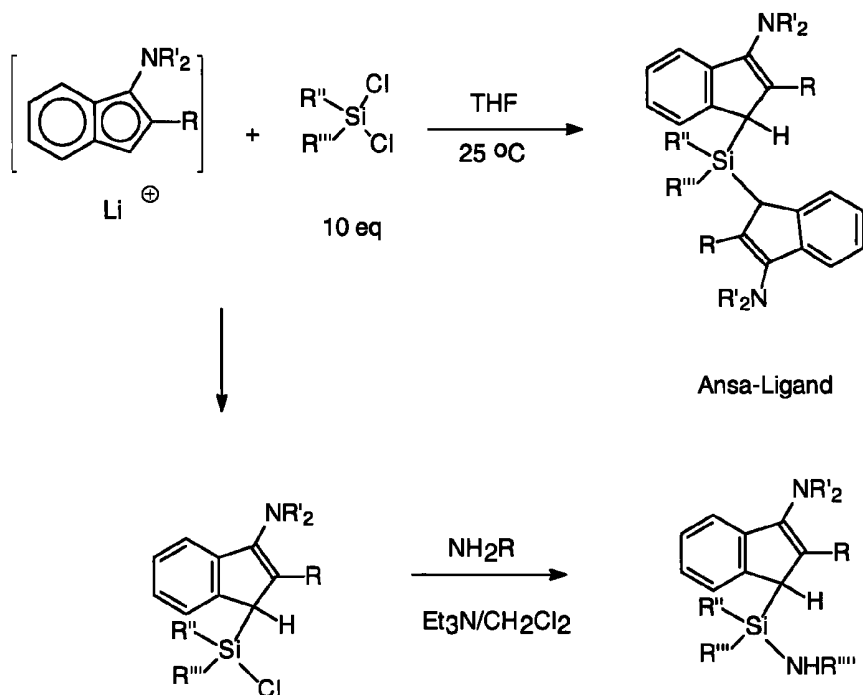
cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og blandinger derav; aromatiske og hydrokarbyl-substituerte aromatiske forbindelser så som benzen, toluen, xylene, etylbenzen, dietylbenzen og blandinger derav; etere og cykliske etere, spesielt C₁₋₆ dialkyletere, så som dietyleter, dibutyleter og metyl-t-butyleter, C₁₋₆ dialkyleter-derivater av (poly)alkylen-glykoler, så som dimetoksyetan, og dioksan og THF og blandinger derav. Blandinger av de forannevnte er også egnet.

Baser med egnet styrke for fremstilling av de dianioniske salter ifølge foreliggende oppfinnelse innbefatter hydrokarbylsalter av metaller i gruppe 1 og gruppe 2, spesielt alkyl- eller arylsalter av litium eller magnesium, så som metyllitium, etyllitium, n-butyllitium, s-butyllitium, t-butyllitium, fenyllitium, metylmagnesiumklorid, etylmagnesiumbromid, i-propylmagnesiumklorid, dibutylmagnesium, (butyl)(etyl)magnesium, diheksylmagnesium; metaller i gruppe 1 eller gruppe 2, så som litium, natrium, kalium og magnesium; hydrider av metaller i gruppe 1, gruppe 2 eller gruppe 13, så som litiumhydrid, natriumhydrid, kaliumhydrid eller litiumaluminiumhydrid; amidkomplekser av metaller i gruppe 1 eller gruppe 2, så som litiumdiisopropylamid, litiumdimetylamid, litiumheksametyldisilazid, natriumamid («sodamide») og magnesiumdiisopropylamid.

Baser med egnet styrke for fremstilling av de anioniske salter ifølge foreliggende oppfinnelse innbefatter de forannevnte så vel som alkoksid-komplekser av metaller i gruppe 1 eller gruppe 2, så som natriumetoksid, natrium t-butoksid, kaliumbutoksid og kalium-amylat.

En annen potensiell syntesefremgangsmåte for dannelsen av fribase-ligand innbefatter omsetting av indenylanion-saltet med overskudd av bis-elektrofil, for eksempel diklordimetylsilan i et polart aprotisk løsningsmiddel så som THF. Vi har uventet funnet at denne fremgangsmåte er dårligere enn forannevnte teknikk for mange 3-heteroatom-substituerte ligandsystemer ved at det ofte dannes en stor andel av ansa-ligand (bis-alkyleringsaddisjons-produkt), til tross for anvendelse av overskudd av elektrofil, som vist i skjema 3 nedenfor.

Skjema 3



Synteselettheten ved hver fremgangsmåte avhenger av steriske og elektrokemiske faktorer når det gjelder substituentgruppene (R-gruppene) og fordrer eksperimentell vurdering i hvert tilfelle.

Metallat-ionet av det dianioniske salt kan oppnås også ved hjelp av metoder angitt innenfor dette fagområde. Omsetting av det dianioniske salt i THF med TiCl_3 (THF)₃, fulgt av oksidasjon med metylenklorid eller blydiklorid, er en alminnelig anerkjent fremgangsmåte (J. Okuda, S. Verch, T. P. Spaniol, R. Sturmer

Chem. Ber., 1996, 129, 1429-1431, D. D. Devore EP 514 828) som gir titan(IV)-diklorid-komplekset. Dikloridet kan silyleres eller hydrokarbyleres ved hjelp av ligand-utskifting med et passende silylerings- eller hydrokarbyleringsmiddel, så som metyl-litium, metylmagnesiumklorid, benzylkalium, allyl-litium, trimetylsilylmetyl-litium, neopentylmagnesiumbromid og fenyl-litium. En mer fullstendig liste over hensiktsmessige silylerings- eller hydrokarbyleringsmidler er gitt nedenfor.

En generell metode for fremstilling av titan(II)-dien-komplekset ut fra det tilsvarende titan(IV)-diklorid er beskrevet av Devore og medarbeidere (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. Mussell, L. H. Crawford, D. R. Wilson, US-A-5 556 928). Således gir

behandling av dikloridet med n-butyllitium i nærvær av et passende dien det analoge titan(II)-dien-kompleks for heteroatom-substituerte systemer.

Dannelsen av CGC-metall(III)-kompleksene ifølge oppfinnelsen kan utføres ved hjelp av hvilken som helst av flere syntesemetoder, blant annet følgende:

- 5 Omsetting under anaerobe og vannfrie betingelser av de dianioniske salter med trivalente metallsalter, så som gruppe 4-metall(III)-halogenid- eller -alkoksid-kompleksene, kan utføres, eventuelt fulgt av silylering eller hydrokarbylering med egnede silylerings- eller hydrokarbyleringsmidler, under dannelse av de tilsvarende CGC-metall(III)-halogenid-, -alkoksid-, -silyl- eller -hydrokarbyl-komplekser
- 10 ifølge foreliggende oppfinnelse.

- En ytterligere syntesemethode innbefatter redusering av et passende CGC-metall(IV)-dihalogenid- eller -dialkoksidkompleks, eller, med monosilylering eller monohydrokarbylering på forhånd, det tilsvarende CGC(IV)-silyl- eller -hydrokarbyl-monohalogenid- eller monoalkoksid-kompleks med et egnet reduksjonsmiddel til det tilsvarende CGC-metall(III)-halogenid-, -alkoksid-, -silyl- eller -hydrokarbyl-kompleks.
- 15

- Metodene beskrevet av Wilson (D. R. Wilson US-A-5 504 224, 1996, er funnet å være spesielt egnet ved syntese av CGC-metall(III)-kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse. For eksempel kan cyklopentadienyl-ligander erstattes med de dianioniske salter og/eller med de (stabiliserende) hydrokarbyleringsmidler fra cyklopentadienyl-holdige gruppe 4 metall-komplekser i oksidasjonstilstanden 3+, hvorved man får CGC-metall(III)-kompleksene ifølge oppfinnelsen.
- 20

- Egnede reduksjonsmidler for redusering av oksidasjonstilstanden hos metallene i CGC-metall(IV)-kompleksene fra 4+ til 3+ er beskrevet ovenfor og innbefatter spesielt sink, aluminium og magnesium.
- 25

- Egnede silylerings- og hydrokarbyleringsmidler for CGC-metall(III)-kompleksene og CGC-metall(IV)-kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse innbefatter alkyl, så som metyl, etyl, propyl, butyl, neopentyl og heksyl; aryl, så som fenyl, naftyl og bifenyl; aralkyl, så som benzyl, tolylmetyl, difenylmetyl; alkaryl, så som tolyl og xylyl; allyl; silyl- eller alkyl-substituert allyl, så som metylallyl, trimetylsilylallyl, dimetylallyl og trimetylallyl; trialkylsilyl, så som trimetylsilyl og trietylsilyl; trialkylsilylalkyl, så som trimetylsilylmetyl; pentadienyl; alkyl- eller silyl-substituert pentadienyl, så som metylpentadienyl, dimetylpentadienyl, trimetylsilylpentadienyl, bis(trimetylsilyl)pentadienyl, cykloheksadienyl og dimetylcykloheksadienyl; dialky-
- 30

laminoalkaryl, så som o-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl; og dialkylaminoaralkyl, så som o-(N,N-dimetylamino)benzyl; salter av metaller i gruppe 1, 2 eller 13, fortrinnsvis saltene av litium, natrium, kalium, magnesium og aluminium. Foretrukne silylerings- og hydrokarbyleringsmidler innbefatter trimetylaluminium, metyllitium, metylmagnesiumklorid, neopentyllitium, trimetylsilylmetylmagnesiumklorid og fenyllitium. Hydrokarbyleringsmidler inneholdende stabiliserende grupper er også innbefattet, spesielt hydrokarbyleringsmidlene inneholdende stabiliserende gruppe(r) og salter av hydrokarbylgruppene inneholdende stabiliserende grupper, beskrevet i US-A-5 504 224, hvis salter for eksempel innbefatter benzykalium, 2-(N,N-dimetylamino)benzylitium, allyllitium og dimetypentadienylkalium. De stabiliserende grupper er videre beskrevet i U.S.-patentsøknad nr. 8003, inngitt 21. jan. 1993 (svarende til WO 93/19104).

Foretrukne halogenider eller alkoksider av metall(III)-halogenid- eller -alkoksid-kompleksene og CGC-metall(III)-halogenid- eller -alkoksid-kompleksene innbefatter fluorid, klorid, bromid, jodid, metoksid, etoksid, i-propoksid, n-propoksid, butoksid og fenoksid. Foretrukne metall(III)-halogenid- eller -alkoksid-komplekser innbefatter titan(III)-klorid, titan(III)-etoksid, titan(III)-bromid, titan(III)-isopropoksid, titan(III)-(diklor)(isopropoksid), samt Lewisbase-komplekser av de foregående, spesielt eterkomplekser derav, spesielt dietyleter-, tetrahydrofuran- og etylenglykoldimetyleter-komplekser derav. Foretrukne cyklopentadienylholdige gruppe 4-metall-komplekser i oksidasjonstilstanden 3+ innbefatter triscyklopentadienyltitan, biscyklopentadienyltitanklorid, biscyklopentadienyltitanbromid, biscyklopentadienyltitanisopropoksid, cyklopentadienyltitandiklorid, cyklopentadienyltitandifenoksid, cyklopentadienyltitandimetoksid og bis((trimetylsilyl)-(t-butyl)cyklopentadienyl)zirkoniumklorid.

Navngiving av disse metallkomplekser samt de nøytrale ligander og forskjellige mellomprodukter er naturligvis komplisert og utfordrende, og man holder på med å utvikle reglene innenfor forskjellige systemer for disse navn. Derfor anbefales henvisning til de strukturelle presentasjoner. Med tilknytting av broen i et kompleks med tvungen geometri, eller i et brobundet bis-Cp-kompleks i 1-stillingen, er heteroatomet da vanligvis i 3-stillingen. De strukturelle presentasjoner i det foreliggende bør ikke gis noen strengt bokstavelig tolkning med hensyn til bindings-rekkefølger, bindingslengder eller -styrker. For eksempel viser røntgen-dataene at N-Cp-bindingene i noen komplekser er kortere enn det som ville ven-

tes for en enkeltbinding, noe som tyder på i det minste en viss dobbeltbindingskarakter i N-Cp-bindingen.

Kompleksene gjøres katalytisk aktive ved kombinering med en aktiverende kokatalysator eller ved anvendelse av en aktiveringsteknikk. Egnede aktiverende kokatalysatorer for anvendelse i det foreliggende innbefatter polymere eller oligomere alumoksaner, spesielt metylalumoksan, triisobutylaluminium-modifisert metylalumoksan eller isobutylalumoksan; nøytrale Lewis-syrer, så som C₁₋₄₅-hydrokarbylsubstituerte gruppe 13-forbindelser, spesielt tri(hydrokarbyl)aluminium- eller tri(hydrokarbyl)bor-forbindelser og halogenerte (innbefattende perhalogener-
 10 te) derivater derav, med fra 1 til 15 karbonatomer i hver hydrokarbyl- eller halogenert hydrokarbyl-gruppe, mer spesielt perfluorerte tri(aryl)bor-forbindelser og mest spesielt tris(o-nonafluorbifeny)boran, tris(pentafluorfenyl)boran; ikke-polymere, forenlige, ikke-koordinerende, ionedannende forbindelser (innbefattende anvendelse av slike forbindelser under oksiderende betingelser), spesielt anvendelse av
 15 ammonium-, fosfonium-, oksonium-, karbonium-, silylium- eller sulfonium-salter av forenlige, ikke-koordinerende anioner, eller ferroceniumsalter av forenlige, ikke-koordinerende anioner; masse-elektrolyse (forklart mer detaljert i det følgende); og kombinasjoner av de forannevnte aktiverende kokatalysatorer og teknikker. De forannevnte aktiverende kokatalysatorer og aktiveringsteknikker er tidligere blitt
 20 beskrevet med hensyn til forskjellige metall-komplekser i følgende referanser: EP-A-277 003, US-A- 5 153 157, US-A- 5 064 802, EP-A-468 651 (ekvivalent med US-patentsøknad 07/547 718), EP-A-520 732 (ekvivalent med US-patentsøknad nr. 07/876 268) og EP-A-520 732 (ekvivalent med US-patentsøknad nr. 07/884 966 inngitt 1. mai 1992).

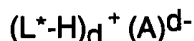
25 Kombinasjoner av nøytrale Lewis-syrer, spesielt kombinasjonen av en trialkyl-aluminiumforbindelse med fra 1 til 4 karbonatomer i hver alkylgruppe og en halogenert tri(hydrokarbyl)bor-forbindelse med fra 1 til 20 karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe, spesielt tris(pentafluorfenyl)boran, tris(o-nonafluorbifeny)boran, ytterligere kombinasjoner av slike nøytrale Lewissyre-blandinger med et polymert
 30 eller oligomert alumoksan og kombinasjoner av en enkelt nøytral Lewis-syre, spesielt tris(pentafluorfenyl)boran, med et polymert eller oligomert alumoksan, er spesielt ønskelige aktiverende kokatalysatorer. En fordel ifølge foreliggende oppfinnelse er den oppdagelse at den mest effektive katalysator-aktivering ved anven-

delse av en slik kombinasjon av tris(pentafluorfenyl)boran/alumoksan-blanding fås ved reduserte nivåer av alumoksan. Foretrukne molforhold mellom gruppe 4-metall-kompleks, tris(pentafluorfenyl)boran og alumoksan er fra 1:1:1 til 1:5:5, mer foretrukket fra 1:1:1,5 til 1:5:3. Den overraskende effektive anvendelse av lavere
 5 nivåer av alumoksan ved foreliggende oppfinnelse muliggjør fremstilling av olefin-polymerer med høye katalytiske effektiviteter ved anvendelse av mindre av den kostbare alumoksankokatalysator. Dessuten fås polymerer med lavere nivåer av aluminium-residuum og følgelig større klarhet.

Egnede ionedannende forbindelser som er nyttige som kokatalysatorer ved
 10 én utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, omfatter et kation som er en Brønstedtsyre som kan donere et proton, og et forenlig, ikke-koordinerende anion, A⁻. Anvendt i det foreliggende angir betegnelsen «ikke-koordinerende» et anion eller en substans som enten ikke koordineres til forløperkomplekset inneholdende metall i gruppe 4 og katalysatorderivatet som fås fra dette, eller som bare er svakt
 15 koordinert til slike komplekser, hvorved det blir tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av en nøytral Lewis-base. Et ikke-koordinerende anion angir spesifikt et anion som, når det funksjonerer som et ladningsbalanserende anion i et kationisk metallkompleks, ikke overfører en anionisk substituent eller et fragment derav til nevnte kation hvorved det dannes nøytrale komplekser. «Forenlige anioner» er
 20 anioner som ikke nedbrytes til nøytralitet når komplekset dannet i begynnelsen dekomponeres, og som ikke innvirker på ønsket etterfølgende polymerisering eller andre anvendelser av komplekset.

Foretrukne anioner er slike som inneholder et enkelt koordinasjonskompleks omfattende et ladningsbærende metall eller metalloidkjerne, hvilket anion er i
 25 stand til å balansere ladningen av den aktive katalysatorforbindelse (metall-kationet) som kan dannes når de to komponenter kombineres. Nevnte anion bør dessuten være tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av olefin-, diolefin- og acetylenisk umettede forbindelser eller andre nøytrale Lewis-baser så som etere eller nitriler. Egnede metaller innbefatter, men er ikke begrenset til, aluminium, gull og
 30 platina. Egnede metalloider innbefatter, men er ikke begrenset til, bor, fosfor og silisium. Forbindelser inneholdende anioner som omfatter koordineringskomplekser inneholdende et enkelt metall- eller metalloid-atom er selvfølgelig velkjent, og mange, spesielt slike forbindelser som inneholder et enkelt boratom i anion-delen, er kommersielt tilgjengelige.

Slike kokatalysatorer kan for eksempel være representert ved følgende generelle formel:



hvor:

5 L^* er en nøytral Lewis-base;

$(L^*-H)^+$ er en Brønsted-syre;

$(A)^{d-}$ er et ikke-koordinerende, forenlig anion med en ladning d^- og

d er et helt tall fra 1 til 3.

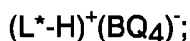
Mer foretrukket svarer $(A)^{d-}$ til formelen: $[M^*Q_4]^-$;

10 hvor:

M' er bor eller aluminium i den formelle oksidasjonstilstand 3^+ ; og

Q uavhengig i hvert tilfelle er valgt blant hydrid-, dialkylamid-, halogenid-, hydrokarbyl-, hydrokarbyloksid-, halogensubstituerte hydrokarbyl-, halogensubstituerte hydrokarbyloksy- og halogensubstituerte silylhydrokarbyl-radikaler (innbefattende perhalogenerte hydrokarbyl-, perhalogenerte hydrokarbyloksy- og perhalogenerte silylhydrokarbyl-radikaler), idet Q har opptil 20 karbonatomer, med det forbehold at Q er halogenid ved ikke mer enn én forekomst. Eksempler på egnede hydrokarbyloksid- Q -grupper er beskrevet i US-A-5 296 433.

Ved en mer foretrukket utførelsesform er d én, det vil si at motionet har en enkelt negativ ladning og er A^- . Aktiverende kokatalysatorer omfattende bor, som er spesielt nyttige ved fremstilling av katalysatorer ifølge foreliggende oppfinnelse, kan representeres ved følgende generelle formel:



hvor:

25 L^* er som tidligere definert;

B er bor i den formelle oksidasjonstilstand 3; og

Q er en hydrokarbyl-, hydrokarbyloksy-, fluorert hydrokarbyl-, fluorert hydrokarbyloksy- eller fluorert silylhydrokarbyl-gruppe med opptil 20 ikkehydrogenatomer, med det forbehold at Q er hydrokarbyl ved ikke mer enn én forekomst.

30 Mest foretrukket er Q ved hver forekomst en fluorert arylgruppe, spesielt en pentafluorfenylgruppe.

Illustrerende, men ikke begrensende, eksempler på ionedannende forbindelser omfattende proton-donerbare kationer som kan anvendes som aktiverende

kokatalysatorer ved fremstilling av katalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse, er tri-substituerte ammoniumsalter såsom:

- trimetylammoniumtetrafenylborat,
- metyldioktadekylammoniumtetrafenylborat,
- 5 trietylammoniumtetrafenylborat,
- tripropylammoniumtetrafenylborat,
- tri(n-butyl)ammoniumtetrafenylborat,
- metyltetradekyloktadekylammoniumtetrafenylborat,
- N,N-dimetylaniliniumtetrafenylborat,
- 10 N,N-dietylaniliniumtetrafenylborat,
- N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilinium)tetrafenylborat,
- trimetylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- trietylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- tripropylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- 15 tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- tri(sek.-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- N,N-dimetylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- N,N-dietylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilinium)tetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- 20 trimetylammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat,
- trietylammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat,
- tripropylammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat,
- tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat,
- dimetyl(t-butyl)ammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat,
- 25 N,N-dimetylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat,
- N,N-dietylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat og
- N,N-dimetyl-(2,4,6-trimetylanilinium) tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat.

Dialkylammoniumsalter så som:

- di-(i-propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og
- 30 dicykloheksylammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat.

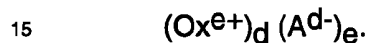
Tri-substituerte fosfoniumsalter så som:

- trifenylfosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,
- tri(o-tolyl)fosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og
- tri(2,6-dimetylphenyl)fosfoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat.

Tetrakis(pentafluorfenyl)boratsalter av langkjedede alkylmono- og disubstituerte ammoniumkomplekser er foretrukket, spesielt C_{14} - C_{20} -alkylammoniumkomplekser, spesielt metyldi(oktadekyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat og metyldi(tetra-dekyl)ammoniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat.

5 En spesielt foretrukket gruppe av aktiverende kokatalysatorer er tris(pentafluor-fenyl)boran, $N-R_3, N-R_4$ aniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat hvor R_3 og R_4 uavhengig i hvert tilfelle er substituerte eller usubstituerte mettede hydrokarbylgrupper med fra 1 til 8 karbonatomer, $(R_1 R_2 NHCH_3)^+$ $(C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ eller $(R_1 R_2 NHCH_3)^+ B(C_6F_5)_4^-$, hvor R_1 og R_2 uavhengig
10 i hvert tilfelle er substituerte eller usubstituerte mettede hydrokarbylgrupper med fra 12 til 30 karbonatomer.

En annen egnet ionedannende, aktiverende kokatalysator omfatter et salt av et kat-ionisk oksidasjonsmiddel og et ikke-koordinerende, forenlig anion representert ved formelen:



hvor:

Ox^{e+} er et kationisk oksidasjonsmiddel med en ladning $e+$;

e er et helt tall fra 1 til 3; og

A^{d-} og d er som tidligere definert.

20 Eksempler på kationiske oksidasjonsmidler innbefatter: ferrocenium, hydrokarbyl-substituert ferrocenium, Ag^+ og Pb^{2+} . Foretrukne utførelsesformer av A^{d-} er de anioner som tidligere er definert med hensyn til Brönsted-syren inneholdende aktiverende kokatalysatorer, spesielt tetrakis(pentafluorfenyl)borat.

En annen egnet iondannende, aktiverende kokatalysator omfatter en forbindelse som er et salt av et karbenium-ion og et ikke-koordinerende, forenlig anion representert ved formelen:

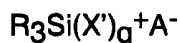


hvor:

$\textcircled{C}^+$ er et C_{1-20} -karbenium-ion; og

30 A^- er som tidligere definert. Et foretrukket karbenium-ion er trityl-kationet, dvs. trifenylmetylium.

En ytterligere egnet ionedannende, aktiverende kokatalysator omfatter en forbindelse som er et salt av et silylium-ion og et ikke-koordinerende, forenlig anion representert ved formelen:



5 hvor:

R er C₁₋₁₀-hydrokarbyl og X', q og A⁻ er som tidligere definert.

Foretrukne aktiverende silyliumsalt-kokatalysatorer er trimetylsilyliumtetra-
kis-pentafluorfenylborat, trietylsilyliumtetraakis-pentafluorfenylborat og etersubsti-
tuerte addisjonsprodukter derav. Silyliumsalter er tidligere blitt generisk beskrevet
10 i J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, samt i J. B. Lambert, et al., Orga-
nometallics, 1994, 13, 2430-2443. Anvendelse av ovennevnte silyliumsalter som
aktiverende kokatalysatorer for addisjonspolymeriserings-katalysatorer er patent-
søkt i US-patentsøknad med tittelen "Silylium Cationic Polymerization Activators
For Metallocene Complexes", inngitt i navnene David Neithamer, David Devore,
15 Robert LaPointe og Robert Mussell 12. september 1994.

Visse komplekser av alkoholer, merkaptaner, silanoler og oksimer med
tris(penta-fluorfenyl)boran er også effektive katalysatoraktivatorer og kan anven-
des ifølge foreliggende oppfinnelse. Slike kokatalysatorer er beskrevet i US-A-
5 296 433.

20 Masseelektrolyse-teknikken innbefatter elektrokjemisk oksidasjon av me-
tallkomplekset under elektrolysebetingelser i nærvær av en bærer-elektrolytt som
omfatter et ikke-koordinerende, inert anion. Innenfor teknikken anvendes løs-
ningsmidler, bærer-elektrolytter og elektrolyse-potensialer for elektrolysen slik at
elektrolyse-biprodukter som ville gjøre metallkomplekset katalytisk inaktivt, ikke
25 dannes i noen vesentlig grad i løpet av reaksjonen. Mer spesielt er egnede løs-
ningsmidler materialer som er væsker under elektrolysebetingelsene (vanligvis
temperaturer fra 0 til 100°C), som kan løse opp bærer-elektrolytten, og som er
inerte. «Inerte løsningsmidler» er slike som ikke reduseres eller oksideres under
reaksjonsbetingelsene som anvendes for elektrolysen. Det er vanligvis mulig på
30 bakgrunn av den ønskede elektrolysereaksjon å velge et løsningsmiddel og en
bærer-elektrolytt som er upåvirket av det elektriske potensial som anvendes for
den ønskede elektrolyse. Foretrukne løsningsmidler innbefatter difluorbenzen
(alle isomerer), dimetoksyetan (DME) og blandinger av disse.

Elektrolysen kan utføres i en standard-elektrolysecelle som inneholder en anode og en katode (også omtalt som henholdsvis arbeidselektroden og mot-elektroden). Egnede konstruksjonsmaterialer for cellen er glass, plast, keramikk og glassbelagt metall. Elektrodene fremstilles ut fra inerte ledende materialer, med
 5 hvilket menes ledende materialer som er upåvirket av reaksjonsblandingen eller reaksjonsbetingelsene. Platina og palladium er foretrukne inerte ledende materialer. Normalt deler en ionegjennomtrengelig membran så som en fin glassfritte cellen i atskilte kamre, arbeidselektrode-kammeret og motelektrodekammeret. Arbeidselektroden nedsenkes i et reaksjonsmedium omfattende metallkomplekset
 10 som skal aktiveres, løsningsmiddel, bærer-elektrolytt og eventuelle andre materialer som er ønsket for moderering av elektrolysen eller stabilisering av det resulterende kompleks. Motelektroden nedsenkes i en blanding av løsningsmidlet og bærer-elektrolytt. Den ønskede spenning kan bestemmes ved hjelp av teoretiske beregninger eller eksperimentelt ved sveiping av cellen under anvendelse av en referanse-elektrode så som en sølvelektrode nedsenket i celle-elektrolytten. Bak-
 15 grunnscellestrømmen, dvs. strømtrekket i fravær av den ønskede elektrolyse, bestemmes også. Elektrolysen er fullført når strømmen faller fra det ønskede nivå til bakgrunnsnivået. På denne måte kan fullstendig omdannelse av begynnelsesmetallkomplekset lett påvises.

20 Egnede bærer-elektrolytter er salter omfattende et kation og et forenlig, ikke-koordinerende anion, A^- . Foretrukne bærer-elektrolytter er salter som svarer til formelen G^+A^- , hvor:

G^+ er et kation som er ikke-reaktivt overfor utgangs- og sluttkomplekset, og A^- er som tidligere definert.

25 Eksempler på kationer, G^+ , innbefatter tetrahydrokarbyl-substituerte ammonium- eller fosfonium-kationer med opp til 40 ikkehydrogen-atomer. Foretrukne kationer er tetra(n-butylammonium)- og tetraetylammonium-kationene.

Under aktiveringen av kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse ved masse-elektrolyse går kationet i bærer-elektrolytten til motelektroden, og A^- vandrer
 30 til arbeidselektroden og blir anionet i det resulterende oksiderte produkt. Enten reduseres løsningsmidlet eller kationet i bærer-elektrolytten ved motelektroden i lik molar mengde som mengden av oksidert metallkompleks dannet ved arbeidselektroden. Foretrukne bærer-elektrolytter er tetrahydrokarbylammonium-salter av tetrakis(perfluoraryl)-borater med fra 1 til 10 karbonatomer i hver hydrokarbyl- eller

perfluorarylgruppe, spesielt tetra(n-butylammo-nium)tetrakis(pentafluorfenyl)-borat.

En ytterligere nylig oppdaget elektrokjemisk teknikk for dannelsen av aktive-
rende kokatalysatorer er elektrolyse av en disilanforbindelse i nærvær av en kilde
5 til et ikke-koordinerende forenlig anion. Denne teknikk er mer fullstendig beskrevet
og patentsøkt i tidligere nevnte US-patentsøknad med tittelen "Silylium-kationiske
polymeriseringsaktivatorer for metallocen-komplekser", inngitt 12. september
1994.

Den forannevnte elektrokjemiske aktiveringsteknikk og aktiverende kokata-
10 lysatorer kan også anvendes i kombinasjon. En spesielt foretrukket kombinasjon
er en blanding av en tri(hydrokarbyl)aluminium- eller tri(hydrokarbyl)boran-
forbindelse med fra 1 til 4 karbon-atomer i hver hydrokarbylgruppe, med en oligo-
mer eller polymer alumoksanforbindelse.

Det anvendte molforhold mellom katalysator og kokatalysator er fortrinnsvis
15 i området fra 1:10 000 til 100:1, mer foretrukket fra 1:5000 til 10:1, mest foretruk-
ket fra 1:1000 til 1:1. Alumoksan, anvendt i seg selv som en aktiverende kokataly-
sator, anvendes i stor mengde, vanligvis minst 100 ganger mengden av metall-
kompleks på molar basis. Tris(penta-fluorfenyl)boran, anvendt som en aktiverende
kokatalysator, anvendes i et molart forhold til metallkomplekset på fra 0,5:1 til
20 10:1, mer foretrukket fra 1:1 til 6:1, mest foretrukket fra 1:1 til 5:1. De gjenværen-
de aktiverende kokatalysatorer anvendes vanligvis i omtrent ekvimolar mengde
som metallkomplekset.

Fremgangsmåten kan anvendes til polymerisering av etylenisk umettede
monomerer med fra 2 til 20 karbonatomer, enten alene eller i kombinasjon. Fore-
25 trukne monomerer innbefatter monovinylden-aromatiske monomerer, spesielt sty-
ren, 4-vinylcykloheksen, vinylcykloheksan, norbornadien og C₂₋₁₀-alifatiske α -
olefiner, spesielt etylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 3-
metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-hepten og 1-okten, C₄₋₄₀-diener og blan-
dinger derav. Mest foretrukne monomerer er etylen, propylen, 1-buten, 1-heksen,
30 1-okten og blandinger av etylen, propylen og et ikke-konjugert dien, spesielt etyli-
den-norbornen.

Polymeriseringen kan vanligvis utføres ved betingelser som er velkjente in-
nenfor teknikkens stand for Ziegler-Natta- eller Kaminsky-Sinn-

polymeriseringsreaksjoner, det vil si temperaturer fra 0 til 250°C, fortrinnsvis fra 30 til 200°C, og trykk fra atmosfærisk til 10 000 atmosfærer. Suspensjons-, oppløsnings-, oppslemning-, gassfase-, masse- og faststoffpulver-polymeriserings- eller andre prosessbetingelser kan anvendes om ønskelig. En bærer, spesielt silisiumdioksid, aluminiumoksid eller en polymer (spesielt poly(tetrafluor-etylen) eller et polyolefin) kan anvendes, og det er ønskelig at den anvendes, når katalysatorene anvendes ved en gassfase- eller oppslemnings-polymeriseringsprosess. Bæreren anvendes fortrinnsvis i en mengde slik at det fås et vektforhold mellom katalysator (basert på metall) og bærer på fra 1:100 000 til 1:10, mer foretrukket fra 1:50 000 til 1:20 og mest foretrukket fra 1:10 000 til 1:30. Én slik polymeriseringsprosess omfatter at man, eventuelt i et løsningsmiddel, bringer ett eller flere α -olefiner i kontakt med en katalysator ifølge foreliggende oppfinnelse, i én eller flere kontinuerlig omrørt-tank- eller rør-reaktorer, knyttet sammen i serie eller parallelt, eller i fravær av løsningsmiddel, eventuelt i en virvelsjikt-gassfasereaktor, og gjenvinner den resulterende polymer. Kondensert monomer eller løsningsmiddel kan tilsettes i gassfase-reaktoren, noe som er velkjent på området.

Ved de fleste polymeriseringsreaksjoner er det anvendte molforhold mellom katalysator og polymeriserbare forbindelser fra 10^{-12} :1 til 10^{-1} :1, mer foretrukket fra 10^{-9} :1 til 10^{-5} :1.

Egnede løsningsmidler for polymerisering er inerte væsker. Eksempler innbefatter rette og forgrenede hydrokarboner så som isobutan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan og blandinger derav; cykliske og alicykliske hydrokarboner så som cykloheksan, cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og blandinger derav; perfluorete hydrokarboner så som perfluorete C_{4-10} alkaner og aromatiske og alkyl-substituerte aromatiske forbindelser så som benzen, toluen, xylen og etylbenzen. Egnede løsningsmidler innbefatter dessuten flytende olefiner som kan virke som monomerer eller komonomerer innbefattende etylen, propylen, butadien, 1-buten, cyklopenten, 1-heksen, 1-hepten, 4-vinylcykloheksen, vinylcykloheksan, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1,4-heksadien, 1-okten, 1-deken, styren, divinylbenzen, allylbenzen og vinyltoluen (innbefattende alle isomerer alene eller i blanding). Blandinger av forannevnte forbindelser er også egnet.

Katalysatorsystemene kan anvendes i kombinasjon med minst én ytterligere homogen eller heterogen polymeriseringskatalysator i separate reaktorer knyt-

tet sammen i serie eller parallelt for fremstilling av polymerblandinger med ønskede egenskaper. Et eksempel på en slik fremgangsmåte er beskrevet i WO 94/00500, ekvivalent med U.S.-patentsøknad 07/904 770, samt U.S.-patentsøknad 08/10958, inngitt 29. januar 1993.

5 Ved anvendelse av katalysatorsystemene ifølge foreliggende oppfinnelse kan det lett fremstilles kopolymerer med høy komonomer-innarbeidelse og tilsvarende lav densitet, og som likevel har lav smelteindeks. Det vil si at polymerer med høy molekylvekt lett fås ved anvendelse av foreliggende katalysatorer selv ved forhøyede reaktortemperaturer. Dette resultat er meget ønskelig på grunn av
10 at molekylvekten for α -olefin-kopolymerer lett kan reduseres ved anvendelse av hydrogen eller liknende kjedeoverføringsmiddel; imidlertid fås øking av molekylvekten hos α -olefin-kopolymerer vanligvis bare ved reduisering av polymeriserings-temperaturen i reaktoren. Uheldigvis øker drift av en polymeriseringsreaktor ved reduserte temperaturer i betydelig grad driftsomkostningene, siden varme må fjernes fra reaktoren for opprettholdelse av den reduserte reaksjonstemperatur, mens
15 det på samme tid må tilføres varme til reaktorutløpsstrømmen for fordamping av løsningsmidlet. Dessuten økes produktiviteten på grunn av forbedret polymerløselighet, redusert oppløsningsviskositet og høyere polymerkonsentrasjon. Ved anvendelse av foreliggende katalysatorer fås lett α -olefin-homopolymerer og -
20 kopolymerer med densiteter på fra 0,85 til 0,96 g/cm³ og smeltestrømningshastigheter på fra 0,001 til 10,0 grader pr. minutt, ved en høytemperaturprosess.

Katalysatorsystemene ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt fordelaktige for fremstilling av etylen-homopolymerer og etylen/ α -olefin-kopolymerer med høye nivåer av langkjedet forgrening. Anvendelse av katalysatorsystemene ifølge
25 foreliggende oppfinnelse ved kontinuerlige polymeriseringsprosesser, spesielt kontinuerlige oppløsningspolymeriseringsprosesser, muliggjør forhøyede reaktortemperaturer som begünstiger dannelsen av vinylterminerte polymerkjeder som kan innarbeides i en voksende polymer, hvorved det fås en langkjedet forgrening. Anvendelse av foreliggende katalysatorsystemer muliggjør fordelaktig økonomisk
30 fremstilling av etylen/ α -olefin-kopolymerer med bearbeidbarhet i likhet med høytrykks-friradikal-fremstilt lavdensitets-polyetylen.

Ved et annet aspekt ved fremgangsmåtene ifølge foreliggende oppfinnelse er en foretrukket fremgangsmåte en høytemperatur-oppløsningspolymeriserings-

fremgangsmåte for polymerisering av olefiner, som omfatter at ett eller flere C₂-20- α -olefiner under polymeriseringsbetingelser bringes i kontakt med et katalysatorsystem ifølge foreliggende oppfinnelse ved en temperatur fra 100°C til 250°C. Mer foretrukket som temperaturområde for denne prosess er en temperatur fra
5 120°C til 200°C, og enda mer foretrukket en temperatur fra 150°C til 200°C.

Foreliggende katalysatorsystemer kan med fordel anvendes til fremstilling av olefinpolymerer med forbedrede bearbeidsegenskaper ved polymerisering av etylen alene eller etylen/ α -olefin-blandinger med lave nivåer av et "H"-forgrenings-bevirkende dien, så som norbornadien, 1,7-oktadien eller 1,9-
10 dekadien. Den unike kombinasjon av forhøyede reaktortemperaturer, høy molekylvekt (eller lave smelteindekser) ved høye reaktortemperaturer og høy komonomer-reaktivitet muliggjør fordelaktig økonomisk fremstilling av polymerer som har utmerkede fysiske egenskaper og bearbeidbarhet. Slike polymerer omfatter fortrinnsvis et C₃-20- α -olefin, innbefattende etylen, og en "H"-forgrenings-komono-
15 mer. Slike polymerer fremstilles fortrinnsvis ved en oppløsningsprosess, mest foretrukket en kontinuerlig oppløsningsprosess. Alternativt kan slike polymerer fremstilles ved en gassfaseprosess eller en oppslemningsprosess.

Som tidligere nevnt, er det foreliggende katalysatorsystem spesielt nyttig ved fremstilling av EP- og EPDM-kopolymerer med høyt utbytte og produktivitet.
20 Den anvendte prosess kan enten være en oppløsnings- eller oppslemningsprosess som begge tidligere er kjent på området. Kaminsky rapporterte i *J. Poly. Sci.*, vol. 23, s. 2151-64 (1985) anvendelse av et oppløselig bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl-alumoksan-katalysatorsystem for oppløsningspolymerisering av EP- og EPDM-elastomerer. US-A-5 229 478 beskrev en
25 oppslemningspolymeriseringsprosess med anvendelse av liknende bis(cyklopentadienyl)-zirkonium-baserte katalysatorsystemer.

Generelt angitt er det ønskelig å fremstille slike EP- og EPDM-elastomerer under betingelser med øket reaktivitet av dien-monomerkomponenten. Grunnen til dette ble forklart i US-A-5 229 478 på følgende måte, som fremdeles gjelder til
30 tross for fremskrittene oppnådd i slik referanse. En hovedfaktor som påvirker produksjonsomkostningene og følgelig anvendbarheten av en EPDM, er dienmonomer-omkostningene. Dienet er et mer kostbart monomermateriale enn etylen eller propylen. Videre er reaktiviteten av dien-monomerer med tidligere kjente metallo-

cen-katalysatorer lavere enn for etylen og propylen. For oppnåelse av den nødvendige grad av dien-innarbeidelse for fremstilling av en EPDM med en akseptabelt hurtig herdehastighet, har det følgelig vært nødvendig å anvende en dienmonomer-konsentrasjon som, uttrykt som prosentandel av den totale konsentrasjon av tilstedeværende monomerer, er i vesentlig overskudd sammenliknet med prosentandelen av dien som man ønsker å innarbeide i det endelige EPDM-produkt. Siden vesentlige mengder av ikke-omsatt dien-monomer må gjenvinnes fra polymeriseringreaktor-utløpsstrømmen for resirkulering, økes produksjonsomkostningene unødvendig mye.

En ytterligere tilføyelse til omkostningene ved fremstilling av en EPDM er at vanligvis vil utsettelse av en olefinpolymeriseringskatalysator for et dien, spesielt de høye konsentrasjoner av dien-monomer som er nødvendig for fremstilling av det nødvendige nivå av dien-innarbeidelse i det endelige EPDM-produkt, ofte redusere aktivitetshastigheten ved hvilken katalysatoren vil forårsake at polymeriseringen av etylen- og propylen-monomer foregår. Tilsvarende er det blitt fordret mindre passerte mengder og lengre reaksjonstider, sammenliknet med fremstillingen av en etylen-propylen-kopolymer-elastomer eller annen α -olefin-kopolymer-elastomer.

Foreliggende katalysatorsystem muliggjør fordelaktig øket dien-reaktivitet, hvorved det fremstilles EPDM-polymerer med høyt utbytte og produktivitet. Dessuten oppnår katalysatorsystemet ifølge foreliggende oppfinnelse økonomisk fremstilling av EPDM-polymerer med dien-innhold på opp til 20 vekt% eller høyere, hvilke polymerer har meget ønskelige hurtige herdehastigheter.

Den ikke-konjugerte dien-monomer kan være et rettkjedet, forgrenet eller cyklisk hydrokarbon-dien med fra 6 til 15 karbonatomer. Eksempler på egnede ikke-konjugerte diener er rettkjedede acykliske diener så som 1,4-heksadien og 1,6-oktadien; forgrenede acykliske diener så som 5-metyl-1,4-heksadien; 3,7-dimetyl-1,6-oktadien; 3,7-dimetyl-1,7-oktadien og blandede isomerer av dihydro-myricen og dihydroocinen; alicykliske enkeltring-diener så som 1,3-cyklopentadien; 1,4-cykloheksadien; 1,5-cyklooktadien og 1,5-cykloodekadien; og alicykliske kondenserte flerring- og brodannet-ring-diener så som tetrahydroinden, metyltetrahydroinden, dicyklopentadien; bicyklo-(2,2,1)-hepta-2,5-dien; alkenyl-, alkyliden-, cykloalkenyl- og cykloalkyliden-norbornener så som 5-metylen-2-

norbornen (MNB); 5-propenyl-2-norbornen, 5-isopropyliden-2-norbornen, 5-(4-cyklopentenyl)-2-norbornen, 5-cykloheksyliden-2-norbornen, 5-vinyl-2-norbornen og nobornadien.

Blant dienene som typisk anvendes til fremstilling av EPDM'er, er de spesielt foretrukne diener 1,4-heksadien (HD), 5-etyliden-2-norbornen (ENB), 5-vinyliden-2-norbornen (VNB), 5-metylen-2-norbornen (MNB) og dicyklopentadien (DCPD). De spesielt foretrukne diener er 5-etyliden-2-norbornen (ENB) og 1,4-heksadien (HD).

De foretrukne EPDM-elastomerer kan inneholde fra 20 opp til 90 vekt% etylen, mer foretrukket 30-85 vekt% etylen, mest foretrukket fra 35 til 80 vekt% etylen.

Alfa-olefinene som er egnet for anvendelse ved fremstilling av elastomerer med etylen og diener, er fortrinnsvis C₃₋₁₆ alfa-olefiner. Illustrerende ikke-begrensende eksempler på slike alfa-olefiner er propylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten, 1-deken og 1-dodeken. Alfa-olefinet innarbeides vanligvis i EPDM-polymeren med fra 10 til 80 vekt%, mer foretrukket fra 20 til 65 vekt%. De ikke-konjugerte diener innarbeides vanligvis i EPDM med fra 0,5 til 20 vekt%, mer foretrukket fra ca. 1 til ca. 15 vekt% og mest foretrukket fra 3 til 12 vekt%. Om ønsket kan mer enn ett dien innarbeides samtidig, for eksempel HD og ENB, med total dien-innarbeidelse innenfor grensene spesifisert ovenfor.

Katalysatorsystemet kan fremstilles som en homogen katalysator ved tilsetning av de nødvendige komponenter til et løsningsmiddel hvor polymerisering vil bli utført ved hjelp av oppløsningspolymeriseringsmetoder. Katalysatorsystemet kan også fremstilles og anvendes som en heterogen katalysator ved adsorbering av de nødvendige komponenter på et katalysatorbærmateriale så som silikagel, aluminiumoksid eller annet egnet uorganisk bærmateriale. Ved fremstilling i heterogen eller understøttet form er det foretrukket å anvende silisiumoksid som bærmateriale. Uorganiske bærmaterialer så som for eksempel silisiumdioksid kan behandles med aluminiumalkylforbindelser eller andre kjemiske passiveringsmidler for reduisering av overflatehydroksyl-innholdet på bæreren. Den heterogene form av katalysatorsystemet kan anvendes ved gassfase- eller oppslemningspolymerisering. Som en praktisk begrensning finner oppslemningspolymerisering

sted i flytende fortynningsmidler under betingelser hvor polymerproduktet i det vesentlige er uløselig. Fortynningsmidlet for oppslemningspolymerisering er fortrinnsvis ett eller flere hydrokarboner med under 5 karbonatomer. Hvis ønskelig kan det, som hele, eller en del av, fortynningsmidlet anvendes mettede hydrokarboner så som etan, propan eller butan. Likeledes kan α -olefin-monomeren eller en blanding av forskjellige α -olefin-monomerer anvendes som hele eller en del av fortynningsmidlet. Mest foretrukket omfatter fortynningsmidlet i det minste som hovedandel α -olefinmonomeren eller -monomere som skal polymeriseres.

Katalysatorsystemet ifølge denne oppfinnelse kan omfatte en aluminiumorganometallisk komponent som omfatter et alumoksan, en aluminiumalkylforbindelse eller en kombinasjon av disse. Denne komponent kan være tilstede i en ikke-aktiverende mengde og fungerer hovedsakelig som utrensingsmiddel, eller den kan vekselvirke med kokatalysator-komponenten under forøkning av aktiviteten av katalysatorkomponenten, eller den kan gjøre begge.

Det er underforstått at egnet funksjonalitet på katalysatoren eller kokatalysatoren i katalysatorsystemet kan være kovalent eller ionisk knyttet til bærer materialet i bærerkomponenten, som omfatter et bærmateriale som er en polymer, et uorganisk oksid, et metallhalogenid eller en blanding av disse.

Foretrukne bærere for anvendelse ved foreliggende oppfinnelse innbefatter sterkt porøse silisiumdioksidmaterialer, aluminiumoksidmaterialer, aluminiumsilikater og blandinger av disse. Det mest foretrukne bærmateriale er silisiumdioksid. Bærmaterialet kan være i granulær, agglomerert eller pelletisert form, eller i hvilken som helst annen fysisk form. Egnede materialer innbefatter, men er ikke begrenset til, silisiumdioksidmaterialer som leveres fra Grace Davison (avdeling av W.R. Grace & Co.) under betegnelsene SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 og Davison 952, og fra Crossfield under betegnelsen ES70 og fra Degussa AG under betegnelsen Aerosil 812; og aluminiumoksidmaterialer som leveres fra Akzo Chemicals Inc. under betegnelsen Ketzen kvalitet B.

Bærere som er egnet for foreliggende oppfinnelse, har fortrinnsvis et overflateareal ifølge bestemmelse ved hjelp av nitrogenporosimetri ved anvendelse av B.E.T.-metoden på fra 10 til 1000 m²/g, og fortrinnsvis 100-600 m²/g. Bærerens porevolum, ifølge bestemmelse ved hjelp av nitrogenadsorpsjon, er fordelaktig mellom 0,1 og 3 cm³/g, fortrinnsvis 0,2-2 cm³/g. Den gjennomsnittlige partik-

kelstørrelse avhenger av den anvendte fremgangsmåte, men er typisk fra 0,5 til 500 μm , fortrinnsvis fra 1 til 100 μm .

Både silisiumdioksid og aluminiumoksid er kjent for i seg selv å ha små mengder hydroksylfunksjonalitet. Ved anvendelse som bærer i det foreliggende
5 blir disse materialer fortrinnsvis underkastet en varmebehandling og/eller kjemisk behandling under redusering av hydroksylinnholdet. Typiske varmebehandlinger utføres ved en temperatur fra 30°C til 1000°C (fortrinnsvis fra 250°C til 800°C i 5 timer eller mer) med en varighet på fra 10 minutter til 50 timer i en inert atmosfære eller under redusert trykk. Typiske kjemiske behandlinger innbefatter sammen-
10 bringing med Lewissyre-alkyleringsmidler så som trihydrokarbylaluminiumforbindelser, trihydrokarbylklorsilan-forbindelser, trihydrokarbylalkoksysilanforbindelser eller liknende midler. Gjenværende hydroksylgrupper blir deretter fjernet ved hjelp av kjemisk behandling.

Bæreren kan funksjonaliseres med et silan- eller klorsilan-
15 funksjonaliseringsmiddel under tilhefting av fremspringende silan-(Si-R)= eller klorsilan-(Si-Cl)=funksjonalitet, hvor R er en C₁₋₁₀-hydrokarbylgruppe. Egnede funksjonaliseringsmidler er forbindelser som reagerer med overflatehydroksylgrupper på bæreren eller med silisiumet eller aluminiumet i matriksen. Eksempler på egnede funksjonaliseringsmidler innbefatter fenylsilan, heksametyldisilazan,
20 difenylsilan, metylfenylsilan, dimetylsilan, dietylsilan, diklorsilan og diklordimetylsilan. Teknikker for dannelse av slike funksjonaliserte silisiumdioksid- eller aluminiumoksidforbindelser er beskrevet tidligere i US-A-3 687 920 og US-A-3 879 368.

Bæreren kan også behandles med en aluminiumkomponent valgt blant en alumoksan- eller aluminiumforbindelse med formelen $\text{AlR}^1_x\text{R}^2_y$, hvor R¹ uavhengig i hvert tilfelle er hydrid, eller R, R² er hydrid, R eller OR, x' er 2 eller 3, y' er 0 eller 1 og summen av x' og y' er 3. Eksempler på egnede R¹- og R²-grupper innbefatter metyl, metoksy, etyl, etoksy, propyl (alle isomerer), propoksy (alle isomerer), butyl (alle isomerer), butoksy (alle isomerer), fenyl, fenoksy, benzyl og benzyloksy. Aluminiumkomponenten er fortrinnsvis valgt fra gruppen som består av
30 aluminoksaner og tri(C₁₋₄-hydrokarbyl)aluminiumforbindelser. Mest foretrukne aluminiumkomponenter er aluminoksaner, trimetylaluminium, trietylaluminium, triisobutylaluminium og blandinger derav.

Alumoksaner (også omtalt som aluminoksaner) er oligomere eller polymere aluminiumoksyforbindelser inneholdende kjeder av vekslende aluminium- og oksygenatomer, hvorved aluminiumet bærer en substituent, fortrinnsvis en alkylgruppe. Strukturen av alum-oksan antas å være representert ved følgende generelle formler: $(-Al(R)-O)_m$, for et cyklisk alumoksan, og $R_2Al-O(-Al(R)-O)_m-AlR_2$ for en lineær forbindelse, hvor R er som tidligere definert og m' er et helt tall i området fra 1 til 50, fortrinnsvis minst 4. Alumoksaner er typisk produkter fra reaksjonen mellom vann og en aluminiumalkyl-forbindelse, som i tillegg til en alkylgruppe kan inneholde halogenid- eller alkoksidgrupper. Omsetting av flere forskjellige aluminiumalkylforbindelser, så som for eksempel trimetyl-aluminium og tri-isobutylaluminium, med vann gir såkalte modifiserte eller blandede alumoksaner. Foretrukne alumoksaner er metylalumoksan og metylalumoksan modifisert med mindre mengder av C₂₋₄-alkylgrupper, spesielt isobutyl. Alumoksaner inneholder generelt fra mindre til vesentlige mengder utgangsaluminiumalkylforbindelse.

Spesielle teknikker for fremstilling av alumoksan-forbindelsestyper ved at en aluminiumalkylforbindelse bringes i kontakt med et uorganisk salt inneholdende krystallvann er beskrevet i US-patent 4 542 119. Ved en spesielt foretrukket utførelsesform bringes en aluminiumalkylforbindelse i kontakt med en regenererbar vannholdig substans så som hydratisert aluminiumoksid, silisiumdioksid eller annen substans. Dette er beskrevet i EP-A-338 044. Alumoksanet kan således innarbeides i bærereren ved hjelp av omsetting av et hydratisert aluminiumoksid- eller silisiumdioksidmateriale, som eventuelt er blitt funksjonalisert med silan-, siloksan-, hydrokarbyloksysilan- eller klorsilangrupper, med en tri-(C₁₋₁₀-alkyl)-aluminiumforbindelse i henhold til kjente teknikker.

Behandling av bærer materialet for også å innbefatte eventuelle alumoksan- eller trialkylaluminiummengder innbefatter at dette, før, etter eller samtidig med tilsetning av komplekset eller den aktiverte katalysator i det følgende, bringes i kontakt med alumoksan- eller trialkylaluminiumforbindelsen, spesielt trietylaluminium- eller triisobutylaluminium. Eventuelt kan blandingen også oppvarmes under en inert atmosfære i et tidsrom og ved en temperatur som er tilstrekkelig til å feste alumoksanet, trialkylaluminiumforbindelsen, komplekset eller katalysatorsystemet til bærereren. Eventuelt kan den behandlede bærerkomponent inneholdende alu-

moksan eller trialkylaluminium-forbindelsen underkastes ett eller flere vasketrinn for fjerning av alumoksan eller trialkylaluminium som ikke er festet til bæreren.

I tillegg til at bæreren bringes i kontakt med alumoksan, kan alumoksanet dannes *in situ* ved at et ikke-hydrolysert silisiumdioksid- eller aluminiumoksid-
5 materiale eller et fuktet silisiumdioksid- eller aluminiumoksid-materiale bringes i kontakt med en trialkylaluminiumforbindelse, eventuelt i nærvær av et inert fortynningsmiddel. En slik prosess er velkjent på området og er beskrevet i EP-A-250 600; US-A-4 912 075; og US-A-5 008 228. Egnede alifatiske hydrokarbonfortynningsmidler innbefatter pentan, isopentan, heksan, heptan, oktan, isooktan,
10 nonan, isononan, dekan, cykloheksan, metylcykloheksan og kombinasjoner av to eller flere slike fortynningsmidler. Egnede aromatiske hydrokarbonfortynningsmidler er benzen, toluen, xylen og andre alkyl- eller halogen-substituerte aromatiske forbindelser. Mest foretrukket er fortynningsmidlet et aromatisk hydrokarbon, spesielt toluen. Etter fremstilling på forannevnte måte er det ønskelig at resthydroksyl-innholdet reduseres til et nivå på under 1,0 mekv. OH pr. gram bærer ved
15 hjelp av hvilken som helst av de tidligere beskrevne teknikker.

Kokatalysatorene ifølge oppfinnelsen kan også anvendes i kombinasjon med en tri(hydrokarbyl)aluminium-forbindelse med fra 1 til 10 karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe, en oligomer eller polymer alumoksanforbindelse, en
20 di(hydrokarbyl)(hydrokarbyl-oksy)aluminium-forbindelse med fra 1 til 10 karbonatomer i hver hydrokarbyl- eller hydrokarbyloksygruppe, eller en blanding av forannevnte forbindelser, om ønsket. Disse aluminiumforbindelser er egnet til anvendelse på grunn av sin fordelaktige evne til fjerning av forurensninger så som oksygen, vann og aldehyder fra polymeriseringsblandingen. Foretrukne aluminiumforbindelser innbefatter C₂₋₆-trialkylaluminiumforbindelser, spesielt slike hvor
25 alkylgruppene er etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, neopentyl eller isopentyl, og metylalumoksan, modifisert metylalumoksan og diisobutylalumoksan. Molforholdet mellom aluminiumforbindelse og metallkompleks er fortrinnsvis fra 1:10 000 til 1000:1, mer foretrukket fra 1:5000 til 100:1, mest foretrukket fra 1:100
30 til 100:1.

I motsetning til dette finner oppløsningspolymerisering sted under betingelser hvor fortynningsmidlet virker som et løsningsmiddel for de respektive komponenter ved reaksjonen, spesielt EP- eller EPDM-polymeren. Foretrukne løsnings-

midler innbefatter mineraloljer og de forskjellige hydrokarboner som er flytende ved reaksjonstemperaturene. Illustrerende eksempler på nyttige oppløsningsmidler innbefatter alkaner så som pentan, isopentan, heksan, heptan, oktan og nonan, så vel som blandinger av alkaner innbefattende kerosen og Isopar E™, som leveres fra Exxon Chemicals Inc.; cykloalkaner så som cyklopentan og cykloheksan; og aromatiske forbindelser så som benzen, toluen, xylener, etylbenzen og dietylbenzen.

De individuelle bestanddeler samt de gjenvunne katalysatorkomponenter må til en hver tid beskyttes mot oksygen og fuktighet. Katalysatorkomponentene og katalysatorene må derfor fremstilles og gjenvinnes i en oksygen- og fuktighetsfri atmosfære. Omsettingene utføres derfor fortrinnsvis i nærvær av en tørr, inert gass så som for eksempel nitrogen.

Etylen tilsettes i reaksjonsbeholderen i en mengde slik at det opprettholdes et differensialtrykk som er høyere enn det kombinerte damptrykk av α -olefin- og dien-monomerene. Etyleninnholdet i polymeren bestemmes ved forholdet mellom etylendifferensialtrykket og det totale reaktortrykk. Polymeriseringsprosessen utføres vanligvis med et differensialtrykk av etylen på fra 70 til 7000 kPa, mest foretrukket fra 300 til 3000 kPa. Polymeriseringen utføres vanligvis ved en temperatur på fra 25 til 200°C, fortrinnsvis fra 75 til 170°C og mest foretrukket fra høyere enn 95 til 140°C.

Polymeriseringen kan utføres som en satsvis eller kontinuerlig polymeriseringsprosess. En kontinuerlig prosess er foretrukket, i hvilket tilfelle katalysator, etylen, α -olefin og eventuelt oppløsningsmiddel og dien kontinuerlig tilføres til reaksjonssonen og polymerprodukt fjernes kontinuerlig derfra. Innenfor rammen for betegnelsen «kontinuerlig» anvendt i denne forbindelse er slike prosesser hvor det er intermitterende tilsetninger av reaktanter og fjerning av produkter med små jevne mellomrom, slik at den totale prosess over tid er kontinuerlig.

Uten at oppfinnelsens ramme på noen måte skal begrenses, er én måte til utføring av en slik polymeriseringsprosess som følger: I en omrørt-tankreaktor innføres propylen-monomer kontinuerlig sammen med løsningsmiddel, dien-monomer og etylen-monomer. Reaktoren inneholder en væskefase som hovedsakelig består av etylen-, propylen- og dien-monomerer sammen med eventuelt løsningsmiddel eller ytterligere fortynningsmiddel. Hvis ønskelig kan det også tilsettes

en liten mengde av et «H»-gren-innførende dien så som norbornadien, 1,7-oktadien eller 1,9-dekadien. Katalysator og kokatalysator innføres kontinuerlig i reaktorens væskefase. Reaktortemperaturen og -trykket kan reguleres ved justering av forholdet mellom løsningsmiddel og monomer, katalysatortilsetningshastig-
5 heten samt ved avkjøling eller oppvarming av spiralrør, kapper eller begge. Polymeriseringshastigheten reguleres ved hjelp av hastigheten av katalysatortilsetningen. Etyleninnholdet i polymerproduktet bestemmes ved forholdet mellom etylen og propylen i reaktoren, som reguleres ved manipulering av de respektive tilførsels-
hastigheter for disse komponenter til reaktoren. Molekylvekten for polymerproduk-
10 tet reguleres eventuelt ved regulering av andre polymeriseringsvariabler så som temperatur eller monomerkonsentrasjon eller ved hjelp av en strøm av hydrogen som innføres i reaktoren, som velkjent på området. Reaktorutløpsstrømmen
bringes i kontakt med et katalysatorødeleggelsesmiddel så som vann. Polymer-
løsningen blir eventuelt oppvarmet, og polymerproduktet gjenvinnes ved vekk-
15 skylling av gassformig etylen og propylen samt rest-løsningsmiddel eller –
fortynningsmiddel ved redusert trykk og hvis nødvendig utførelse av ytterligere
kondensering i utstyr så som en kondenserende ekstruderingsinnretning. Ved en
kontinuerlig prosess er middel-oppholdstiden for katalysatoren og polymeren i re-
aktoren vanligvis fra 5 minutter til 8 timer, og fortrinnsvis fra 10 minutter til 6 timer.
20 Ved en foretrukket driftsmåte utføres polymeriseringen i et kontinuerlig opp-
løsningspolymeriseringssystem som omfatter to reaktorer sammenknyttet i serie
eller parallelt. I én reaktor dannes et produkt med relativt høy molekylvekt (M_w fra
300 000 til 600 000, mer foretrukket fra 400 000 til 500 000) mens det i den andre
reaktor dannes et produkt med relativt lav molekylvekt (M_w fra 50 000 til 300 000).
25 Sluttproduktet er en blanding av de to reaktor-utløpsstrømmer som blandes før
kondensering, noe som gir en jevn blanding av de to polymerprodukter. En slik
dobbelreaktorprosess muliggjør fremstilling av produkter med forbedrede egen-
skaper. Ved en foretrukket utførelsesform er reaktorene sammenknyttet i serie,
det vil si at utløpsstrøm fra den første reaktor føres til den andre reaktor, og frisk
30 monomer, løsningsmiddel og hydrogen tilsettes i den andre reaktor. Reaktorbetin-
gelsene justeres slik at vektforholdet mellom fremstilt polymer i den første reaktor
og den som fremstilles i den andre reaktor, er fra 20:80 til 80:20. Dessuten regule-
res temperaturen i den andre reaktor slik at produktet med lavere molekylvekt
fremstilles. Dette system muliggjør fordelaktig fremstilling av EPDM-produkter med

et stort område Mooney-viskositeter, samt utmerket styrke og bearbeidbarhet. Mooney-viskositeten (ASTM D1646-94, ML1+4 @125°C) for det resulterende produkt reguleres fortrinnsvis slik at det ligger i området fra 1 til 200, fortrinnsvis fra 5 til 150 og mest foretrukket fra 10 til 110.

5 Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan med fordel anvendes ved gassfase-kopolymerisering av olefiner. Gassfaseprosesser for polymerisering av olefiner, spesielt homopolymerisering og kopolymerisering av etylen og propylen, og kopolymerisering av etylen med høyere α -olefiner så som for eksempel 1-buten, 1-heksen og 4-metyl-1-penten er velkjent på området. Slike prosesser an-
10 vendes kommersielt i stor målestokk for fremstilling av høydensitets-polyetylen (HDPE), middeldensitets-polyetylen (MDPE), lineært lavdensitets-polyetylen (LLDPE) og polypropylen.

Den anvendte gassfaseprosess kan for eksempel være av den type hvor det anvendes et mekanisk omrørt sjikt eller et gass-virvelsjikt som polymerise-
15 ringsreaksjonssone. Prosessen hvor polymeriseringsreaksjonen utføres i en vertikal sylindrisk polymeriseringsreaktor inneholdende et virvelsjikt av polymerpartikler båret eller suspendert over en perforert plate, fluidiseringsgitteret, ved hjelp av en strømnings- eller fluidiseringsgass, er foretrukket.

Gassen som anvendes til fluidisering av sjiktet, omfatter monomeren eller
20 monomerene som skal polymeriseres, og tjener også som varmevekslingsmedium for fjerning av reaksjonsvarmen fra sjiktet. De varme gasser kommer ut av toppen av reaktoren, normalt via en avspenningssone, også kjent som en hastighetsreduksjonssone, med videre diameter enn det fluidiserte sjikt, og hvor fine partikler som er oppfanget i gass-strømmen, har mulighet til å falle tilbake til sjiktet ved
25 hjelp av tyngdekraften. Det kan også være fordelaktig å anvende en syklon til fjerning av ultrafine partikler fra den varme gass-strøm. Gassen blir så normalt resirkulert til sjiktet ved hjelp av en blåseinnetning eller kompressor og én eller flere varmevekslere under avdriving av polymeriseringsvarme-gassen.

En foretrukket metode for avkjøling av sjiktet, i tillegg til avkjølingen som fås
30 ved den avkjølte resirkuleringsgass, er å lede en flyktig væske til sjiktet under tilveiebringelse av en fordampende kjøleeffekt, ofte omtalt som drift på kondenseringsmåten. Den flyktige væske som anvendes i dette tilfelle, kan for eksempel være en flyktig inert væske, for eksempel et mettet hydrokarbon med fra 3 til 8,

fortrinnsvis fra 4 til 6, karbonatomer. I de tilfeller hvor monomeren eller komonomeren selv er en flyktig væske, eller kan kondenseres under tilveiebringelse av en slik væske, kan denne passende tilføres til sjiktet under tilveiebringelse av en fordampende kjøleeffekt. Eksempler på olefinmonomerer som kan anvendes på

5 denne måte, er olefiner som inneholder fra 3 til 8, fortrinnsvis fra 3 til 6, karbonatomer. Den flyktige væske fordampes i det varme fluidiserte sjikt under dannelse av gass, som blandes med den fluidiserende gass. Hvis den flyktige væske er en monomer eller komonomer, vil den undergå en viss polymerisering i sjiktet. Den fordampede væske kommer så ut fra reaktoren som en del av den varme resirkuleringsgass og går inn i kompresjons/varmeveksler-delen av resirkuleringsløyfen.

10 Resirkuleringsgassen avkjøles i varmeveksleren, og hvis temperaturen som gassen avkjøles til, er under duggpunktet, vil væske utkondenseres fra gassen. Det er ønskelig at denne væske resirkuleres kontinuerlig til det fluidiserte sjikt. Det er mulig å resirkulere den kondenserte væske til sjiktet som væskedråper som bæres i

15 resirkuleringsgass-strømmen. Denne prosessstype er for eksempel beskrevet i EP-A- 89691, US-A-4 543 399, WO 94/25495 og US-A- 5 352 749. En spesielt foretrukket metode for resirkulering av væsken til sjiktet er å separere væsken fra resirkuleringsgass-strømmen og gjeninnsprøyte denne væske direkte i sjiktet, fortrinnsvis under anvendelse av en metode som danner fine dråper av væsken i sjiktet.

20 Denne prosessstype er beskrevet i WO 94/28032.

Polymeriseringsreaksjonen som finner sted i gass-virvelsjiktet, katalyseres ved kontinuerlig eller halvkontinuerlig tilsetting av katalysator. En slik katalysator kan understøttes på et uorganisk eller organisk bærer materiale som beskrevet ovenfor. Katalysatoren kan også underkastes et for-polymeriseringstrinn, for eksempel ved polymerisering av en liten mengde olefin-monomer i et inert væskeformig fortynningsmiddel, under tilveiebringelse av en katalysatorkompositt omfattende katalysatorpartikler innesluttet i olefinpolymerpartikler.

25

Polymeren fremstilles direkte i det fluidiserte sjikt ved hjelp av katalysert kopolymerisering av monomeren og én eller flere komonomerer på de fluidiserte partikler av katalysator, understøttet katalysator eller prepolymer i sjiktet. Oppstart

30

ting av polymeriseringsreaksjonen fås ved anvendelse av et sjikt av fordannede polymerpartikler, som fortrinnsvis er likt mål-polyolefinet, og kondisjonering av sjiktet ved tørking med inert gass eller nitrogen før innføring av katalysatoren, monomerene og eventuelle andre gasser som det er ønskelig å ha i resirkuleringsgass-

strømmen, så som en fortynningsgass, hydrogenkjedeoverføringsmiddel eller en inert kondenserbar gass ved drift på gassfasekondenseringsmåte. Den fremstilte polymer uttømmes kontinuerlig eller diskontinuerlig fra det fluidiserte sjikt etter ønske.

5 Gassfaseprosessene som er egnet for utøvelse av denne oppfinnelse, er fortrinnsvis kontinuerlige prosesser som gir kontinuerlig tilførsel av reaktanter til reaktorens reaksjonssone og fjerning av produkter fra reaktorens reaksjonssone, hvorved det tilveiebringes et likevektsmiljø i makromålestokk i reaktorens reaksjonssone.

10 Det fluidiserte sjikt ved gassfaseprosessen drives typisk ved temperaturer på over 50°C, fortrinnsvis fra 60°C til 110°C, mer foretrukket fra 70°C til 110°C.

Molforholdet mellom komonomer og monomer som anvendes ved polymeriseringen, avhenger typisk av den ønskede densitet for preparatet som fremstilles, og er 0,5 eller lavere. Ved fremstilling av materialer med et densitetsområde
15 på fra 0,91 til 0,93, er forholdet mellom komonomer og monomer mindre enn 0,2, fortrinnsvis mindre enn 0,05, enda mer foretrukket mindre enn 0,02, og det kan til og med være mindre enn 0,01. Forholdet mellom hydrogen og monomer er typisk mindre enn 0,5, fortrinnsvis mindre enn 0,2, mer foretrukket mindre enn 0,05, enda mer foretrukket mindre enn 0,02, og det og kan til og med være mindre enn
20 0,01.

De ovenfor beskrevne områder for prosessvariabler er passende for gassfaseprosessen ifølge denne oppfinnelse og kan være egnet for andre prosesser som kan tilpasses til utførelsen av denne oppfinnelse.

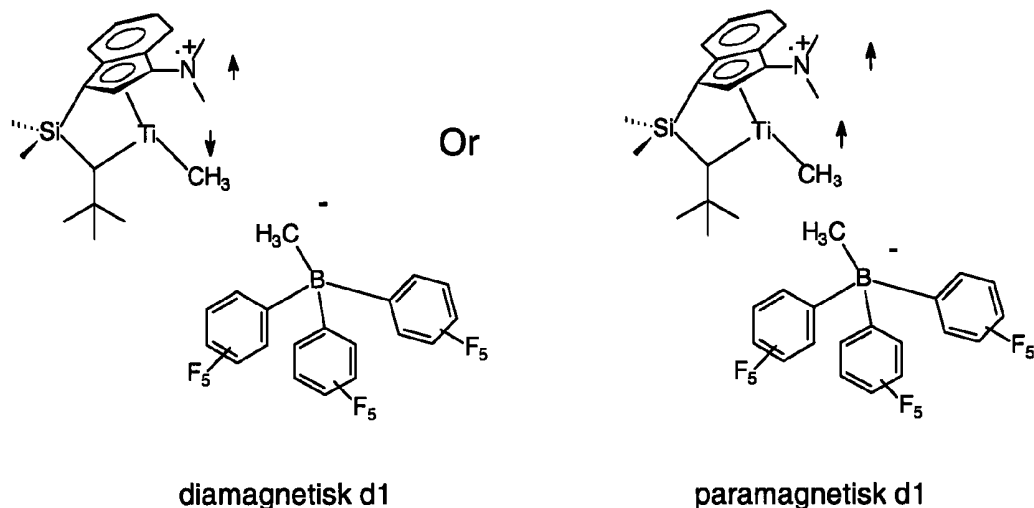
Flere patenter og patentsøknader beskriver gassfaseprosesser som kan til-
25 passes for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse, spesielt US-A- 4 588 790, US-A- 4 543 399, US-A- 5 352 749, US-A- 5 436 304, US-A- 5 405 922, US-A- 5 462 999, US-A- 5 461 123, US-A- 5 453 471, US-A- 5 032 562, US-A- 5 028 670, US-A- 5 473 028, US-A- 5 106 804; og EP-A- 659 773 og EP-A-692 500; samt PCT-patentsøknader WO 94/29032, WO
30 94/25497, WO 94/25495, WO 94/28032, WO 95/13305, WO 94/26793 og WO 95/07942.

Katalysatorene kan, enten de er understøttet på bærer eller ikke, ved hvilken som helst av forannevnte metoder, anvendes til polymerisering av etylenisk

og/eller acetylenisk umettede monomerer med fra 2 til 100 000 karbonatomer, enten alene eller i kombinasjon. Foretrukne monomerer innbefatter C₂-20- α -olefinene, spesielt etylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-okten, 1-deken, langkjedede makromolekylære α -olefiner, samt blandinger derav. Andre foretrukne monomerer innbefatter styren, C₁-4-alkyl-substituert styren, tetrafluoretylen, vinylbenzocyklobutan, etylden-norbornen, 1,4-heksadien, 1,7-oktadien, vinylcykloheksan, 4-vinylcykloheksen, divinylbenzen, samt blandinger derav med etylen. Langkjedede makromolekylære α -olefiner er vinylterminerte polymere rester dannet *in situ* under kontinuerlige oppløsningspolymeriseringsreaksjoner. Under egnede bearbeidingsbetingelser polymeriseres slike langkjedede makromolekylære enheter lett til polymerproduktet sammen med etylen og andre kortkjede-olefinmonomerer, hvorved det fås små mengder av langkjedet forgrening i den resulterende polymer.

Katalysatorene kan også anvendes i kombinasjon med minst én ytterligere homogen eller heterogen polymeriseringskatalysator i den samme eller i separate reaktorer knyttet sammen i serie eller parallelt under fremstilling av polymerblandinger med ønskelige egenskaper. Et eksempel på en slik fremgangsmåte er beskrevet i WO 94/00500, ekvivalent med U.S.-patentsøknad nr. 07/904 770, samt U.S.-patentsøknad nr. 08/10958, inngitt 29. januar 1993.

De meget foretrukne komplekser ifølge denne oppfinnelse har en nitrogen-hetero-atom-binding til 3-stillingen på cyklopentadienylgruppen. Anvendt i et olefinpolymerise-ringskatalysatorsystem med tris(pentafluorfenyl)bor som den aktive-rende kokatalysator observeres en uvanlig blå farge. Dette kan skyldes dannelse av et radikal-kation hvor titanet er i den formelle oksidasjonstilstand (III), som kan finnes i diamagnetisk eller paramagnetisk form, som vist nedenfor.



Skjønt vi reserverer vår rett til ikke å være bundet av noen spesiell teori for mekanismen ved hvilken et olefinpolymeriserings-katalysatorsystem omfattende dette kompleks vil operere, kan polymerisering finne sted hvor det forannevnte Ti(III)-radikal-kation er en aktiv deltager.

Når det gjelder de foretrukne polymerpreparater ifølge denne oppfinnelse, som kan være fremstilt ved hjelp av polymeriseringsprosessene ifølge denne oppfinnelse ved anvendelse av katalysatorsystemene ifølge denne oppfinnelse, er den langkjedede forgrening lengre enn den kortkjedede forgrening som fås ved innarbeidelse av én eller flere α -olefin-komonomerer i polymerskjelettet. Den empiriske effekt av tilstedeværelsen av langkjedet forgrening i kopolymerene ifølge denne oppfinnelse viser seg som forbedrede reologiske egenskaper som angis ved høyere strømningsaktiveringsenergier og høyere I_{21}/I_2 enn ventet ut fra de andre strukturegenskaper hos produktene.

Meget foretrukne polyolefin-kopolymerer-produkter ifølge denne oppfinnelse har videre reversert molekyloppbygning, det vil si at det er et molekylvektmaksimum som finnes i den 50 vektprosent-andel av produktet som har det høyeste komonomerinnehold på vektprosent-basis. Enda mer foretrukket er polyolefin-kopolymerprodukter som også har langkjedede forgreninger langs polymerskjelettet, spesielt ved fremstilling med et katalysatorsystem ifølge denne oppfinnelse som har et enkelt metallocen-kompleks ifølge denne oppfinnelse i en enkeltreaktor, ved en fremgangsmåte for polymerisering av en α -olefin-monomer med én eller flere olefin-komonomerer, mer spesielt når prosessen er en kontinuerlig prosess.

Måling av komonomerinnhold sammenstilt med log molekylvekt ved hjelp av GPC/FTIR

Komonomer-innholdet som funksjon av molekylvekt ble målt ved kopling av
 5 et Fourier-omformings-infrarød-spektrometer (FTIR) til en Waters 150°C Gelgjen-
 nomtrengnings-kromatograf (GPC). Oppsettingen, kalibreringen og driften av dette
 system sammen med metoden for databehandling er beskrevet tidligere (L.J.
 Rose et al, "Characterisation of Polyethylene Copolymers by Coupled GPC/FTIR"
 i "Characterisation of Copolymers", Rapra Technology, Shawbury UK, 1995, ISBN
 10 1-85957-048-86). For å karakterisere graden ved hvilken komonomeren er kon-
 sentrert i høy-molekylvektdelen av polymeren, ble GPC/FTIR anvendt til beregning
 av en parameter kalt komonomer-fordelingsfaktor, C_{pf} . M_n og M_w ble også be-
 stemt ved anvendelse av standardteknikker ut fra GPC-dataene.

Komonomer-fordelingsfaktor (GPC-FTIR)

15 Komonomer-fordelingsfaktoren C_{pf} beregnes ut fra GPC/FTIR-data. Den
 karakteri-serer forholdet mellom det gjennomsnittlige komonomer-innhold i frak-
 sjonene med den høyere molekylvekt og det gjennomsnittlige komonomer-innhold
 i fraksjonene med lavere molekylvekt. Høyere og lavere molekylvekt er definert
 som å være henholdsvis over eller under middel-molekylvekten, det vil si at mole-
 20 kylvektfordelingen er delt i to deler med lik vekt. C_{pf} beregnes ut fra følgende lik-
 ning:

$$C_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j \cdot c_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}, \text{ hvor: } c_i \text{ er molfraksjonens komonomer-innhold og } w_i \text{ er den}$$

normaliserte vektfraksjon bestemt ved GPC/FTIR for de n FTIR datapunkter over
 middel-molekylvekten, c_j er molfraksjonens komonomer-innhold og w_j er den nor-
 25 maliserte vektfraksjon bestemt ved GPC/FTIR for de m FTIR datapunkter under
 middel-molekyl-vekten. Bare de vektfraksjoner, w_i eller w_j , som har tilknyttede
 molfraksjons-komonomer-innholdsverdier, anvendes til beregning av C_{pf} . For en
 gyldig beregning er det nødvendig at n og m er større enn eller lik 3. FTIR-data

svarende til molekylvektfraksjoner under 5 000 er ikke innbefattet i beregningen på grunn av usikkerhetene som er tilstede ved slike data.

Når det gjelder polyolefin-kopolymer-produktene ifølge denne oppfinnelse, er det ønskelig at C_{pf} er lik eller større enn 1,10, mer ønskelig lik eller større enn 1,15, enda mer ønskelig lik eller større enn 1,20, fortrinnsvis lik eller større enn 1,30, mer foretrukket lik eller større enn 1,40, enda mer foretrukket lik eller større enn 1,50 og ytterligere foretrukket lik eller større enn 1,60.

ATREF-DV

ATREF-DV er beskrevet i US-A- 4 798 081 og i "Determination of Short-Chain Branching Distributions of Ethylene copolymers by Automated Analytical Temperature Rising Elution Fractionation" (Auto-ATREF), J. of Appl Pol Sci: Applied Polymer Symposium 45, 25-37 (1990). ATREF-DV er et dobbeltdetektor-analysesystem som kan fraksjonere halvkrystallinske polymerer så som lineært lavdensitets-polyetylen (LLDPE) som funksjon av krystalliseringstemperatur, mens molekylvektene for fraksjonene samtidig beregnes. Når det gjelder fraksjoneringen, er ATREF-DV analogt til temperaturøkings-elueringsfraksjonerings-(TREF)-analyse, som er blitt publisert i den åpne litteratur i løpet av de siste 15 år. Hovedforskjellen er at denne analytiske - TREF (ATREF)-teknikk utføres i liten målestokk og at fraksjonene ikke virkelig isoleres. I stedet anvendes en typisk væske-kromatografi-(LC)-massedetektor, så som en enkeltfrekvens-infrarød-detektor, til kvantifisering av krystallinitetsfordelingen som funksjon av elueringstemperatur. Denne fordeling kan så omformes til hvilket som helst antall alternative områder så som kortkjede-frekvens, komonomer-fordeling eller eventuelt densitet. Denne omformede fordeling kan således deretter tolkes i henhold til en eller annen struktur-variabel så som komonomer-innhold, skjønt rutineanvendelse av ATREF for sammenlikninger av forskjellige LLDPE'er ofte utføres direkte i elueringstemperatur-området.

For oppnåelse av ATREF-DV-data koples et kommersielt tilgjengelig viskosimeter som er spesielt tilpasset for LC-analyse, så som Viskotek™, med IR-massedetektoren. Sammen kan disse to LC-detektorer anvendes til beregning av den indre («intrinsic») viskositet hos ATREF-DV-elueringsmidlet. Den viskositetsmidlere molekylvekt for en gitt fraksjon kan så beregnes ved anvendelse av

passende Mark Houwink-konstanter, den tilsvarende indre viskositet og egnede koeffisienter for beregning av fraksjonskonsentrasjonen (dl/g) etter hvert som den passerer gjennom detektorene. En typisk ATREF-DV-rapport vil således gi vektfraksjonens polymer og viskositetsmidlere molekylvekt som funksjon av elueringstemperatur. M_{pf} blir så beregnet under anvendelse av den gitte likning.

Molekylvektfordelingsfaktor

Molekylvektfordelingsfaktoren M_{pf} beregnes ut fra TREF/DV-data. Den karakteriserer forholdet mellom den gjennomsnittlige molekylvekt for fraksjonene med høyt komonomer-innhold og den gjennomsnittlige molekylvekt for fraksjonene med lavt komonomer-innhold. Høyere og lavere komonomer-innhold er definert som henholdsvis under eller over middel-elueringstemperaturen for TREF-konsentrasjonsdiagrammet, det vil si at TREF-dataene er delt i to deler med lik vekt. M_{pf} beregnes ut fra følgende likning:

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}, \text{ hvor: } M_i \text{ er den viskositetsmidlere molekylvekt og } w_i \text{ er den}$$

normaliserte vektfraksjon bestemt ved hjelp av ATREF-DV for de n datapunkter i fraksjonene under middel-elueringstemperaturen. M_j er den viskositetsmidlere molekylvekt og w_j er den normaliserte vektfraksjon ifølge bestemmelse ved hjelp av ATREF-DV for de m datapunkter i fraksjonene over middel-elueringstemperaturen. Bare de vektfraksjoner, w_i eller w_j , som har tilknyttede viskositetsmidlere molekylvekter større enn null, anvendes til beregning av M_{pf} . For gyldig beregning kreves det at n og m er større enn eller lik 3.

Når det gjelder polyolefin-kopolymer-produktene ifølge denne oppfinnelse, er det ønskelig at M_{pf} er lik eller større enn 1,15, mer ønskelig lik eller større enn 1,30, enda mer ønskelig lik eller større enn 1,40, fortrinnsvis lik eller større enn 1,50, mer foretrukket lik eller større enn 1,60, enda mer foretrukket lik eller større enn 1,70.

Eksempler

En fagperson på området vil forstå at oppfinnelsen beskrevet i det foreliggende kan utføres i fravær av en hver komponent som ikke er spesifikt beskrevet. Følgende eksempler er tilveiebrakt som ytterligere illustrasjon av oppfinnelsen. Dersom ikke annet er angitt, er alle deler og prosentandeler uttrykt på vektbasis.

- 5 ^1H - og ^{13}C -NMR-spektra ble registrert på et spektrometer av typen Varian XL (300 MHz). Kjemiske skift ble bestemt i forhold til TMS eller via det gjenværende CHCl_3 i CDCl_3 eller det gjenværende C_6HD_5 i C_6D_6 , i forhold til TMS. Tetrahydrofuran (THF), dietyleter, toluen og heksan ble anvendt etter passering gjennom dobbeltkolonner ifyllt aktivert aluminiumoksid og aluminiumoksid-understøttet
- 10 blandet-metalloksid-katalysator (Q-5[®]-katalysator, levert fra Engelhard Corp.). Forbindelsene $n\text{-BuLi}$, Grignard-reagenser ble alle anvendt som anskaffet fra Aldrich Chemical Company. Alle synteser ble utført under tørr nitrogen-atmosfære ved anvendelse av en kombinasjon av hanskeboks og høyvakuum-teknikker.

15 Eksempel A

Fremstilling av litium-1-N-pyrrolidin-indenid

- Til 150 ml heksan ble det tilsatt 3,5 g 1-N-pyrrolidin-inden (kan fremstilles ved hjelp av fremgangsmåten ifølge Noland et al., JOC, 1981, 46, 1940) (18,8 mmol). Til denne løsning ble det dråpevis tilsatt 9,5 ml $n\text{BuLi}$ (2,0 M) i løpet av et
- 20 tidsrom på 20 minutter. Løsningen ble omrørt i 24 timer med avsetning av et lysegult faststoff. Faststoffet ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og tørret *i vakuum*, hvilket ga 3,61 g (100% utbytte) produkt.

Fremstilling av (N-t-butylamino)(dimetyl)1-N-pyrrolidin-indenyl)silan

- 25 I tørrboksen i en rund kolbe ble 100 ml THF omrørt med 2,16 g $\text{ClSiMe}_2\text{NHCMe}_3$ (17,3 mmol). Til denne løsning ble det dråpevis tilsatt 50 ml THF-løsning inneholdende 3,30 g (34,9 mmol) litium-1-N-pyrrolidin-indenid. Løsningen ble deretter omrørt over natten. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan, filtrert og oppløsningsmidlet
- 30 igjen fjernet under redusert trykk, hvilket ga 5,13 g produkt (95% utbytte).

Fremstilling av dilitium (N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenid)silan

I tørrboksen ble 5,13 g (16,3 mmol) (N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenyl)silan blandet med 100 ml heksan. Til denne løsning ble det dråpevis tilsatt
 5 16,3 ml (32,6 mmol) nBuLi (2,0 M). Etter fullstendig tilsetning av n-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering og vasket med heksan, hvilket ga 5,32 g (100% utbytte) av et gult faststoff.

10 Fremstilling av [(N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenyl)silan]titan-diklorid

I tørrboksen ble 6,05 g (16,3 mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ oppløst i 75 ml THF. Til denne løsning ble 5,32 g (1,63 mmol) dilitium-(N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenyl)-silan) tilsatt som faststoff under omrøring. Løsningen ble deretter
 15 omrørt i 45 minutter. Etter dette tidsrom ble 2,27 g PbCl_2 (8,2 mmol) tilsatt og løsningen omrørt i 45 minutter. THF ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter ekstrahert med toluen, løsningen ble filtrert og toluenet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter utgidd med heksan og løsningen avkjølt til -20°C i 3 timer. Den blå utfelning ble oppsamlet ved hjelp av filtrering og
 20 vasket med kaldt heksan. Faststoffproduktet ble tørret under vakuum, hvilket ga 5,08 g (72% utbytte) produkt.

Fremstilling av [(N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenyl)silan)]titan-dimetyl

25 I tørrboksen ble 0,65 g (N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenyl)silan)] titandiklorid (1,5 mmol) suspendert i 50 ml Et_2O . Til denne suspensjon ble 1,05 ml MeMgBr (3,0 M) tilsatt dråpevis under omrøring i løpet av et tidsrom på 20 minutter. Etter at tilsetningen av MeMgI var fullført, ble løsningen omrørt i 40 minutter. Deretter ble Et_2O fjernet under redusert trykk og residuet ekstrahert
 30 med heksan, løsningen ble filtrert og filtratet inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,47 g (80% utbytte) produkt.

Polymeriseringer

- En 2-liters Parr-reaktor ble ifyllt 740 g blandet-alkan-oppløsningsmiddel av typen Isopar-E™ (leveres fra Exxon Chemicals Inc.) og 118 g 1-okten-
- 5 komonomer. Hydrogen ble tilsatt som molekylvekt-reguleringsmiddel ved differensialtrykk-utvidelse fra en 75 ml tilsetningstank ved 170 kPa. Reaktoren ble oppvarmet til polymeriseringstemperaturen på 140°C og mettet med etylen ved 3,4 MPa. Den passende mengde katalysator og kokatalysator som 0,005 M løsninger i toluen ble forblandet i tørrboksen. Etter den ønskede forblendingstid ble løsning-
- 10 en overført til en katalysatortilsetningstank og innsprøytet i reaktoren. Polymeriseringsbetingelsene ble opprettholdt i 15 minutter med etylen etter behov. Den resulterende løsning ble fjernet fra reaktoren, og en hindret-fenol-antioksidant (Irganox™ 1010 fra Ciba Geigy Corporation) ble tilsatt til den resulterende løsning. Dannede polymerer ble tørret i en vakuumovn innstilt på 120°C i omtrent 20 timer.
- 15 Resultatene er oppført i Tabell 1.

Tabell 1

<u>Katalysato-</u> <u>r^a</u>	<u>Kokatalysator^b</u>	<u>Effektivitet^c</u>	<u>MI^d</u>
1	B(C ₆ F ₅) ₃	2,3	0,04
2	B(C ₆ F ₅) ₃	1,2	1,2

- a Katalysator 1 - [(N-t-Butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrrolidin-indenyl)silan)]- titandimetyl;
- 20 Katalysator 2 - [(N-Butylamino)(dimetyl)(tetrametylcyklopentadienyl)silan)]-titandimetyl

b Ekvimolare mengder av katalysator og kokatalysator ble forblandet sammen

c gram polymer pr. gram Ti

- 25 d smelteindeks (grader/min)

Generelt eksperimentelt for eksempler 1-79. Alle forsøk som innbefattet organometalliske forbindelser, ble utført ved anvendelse av tørrboks-teknikker. Opp-løsningsmidlene (THF, heksan, toluen, eter) ble rensset ved leding gjennom alumi-

niumoksid- og Q5-kolonner. C₆D₆ ble tørret under Na/K-legering og vakuumdestillert før anvendelse. NMR-spektra ble målt på en Varian XL-300 (FT 300 MHz, ¹H; 75 MHz, ¹³C). ¹H-NMR- og ¹³C{¹H}-NMR-spektra henviser til residual-oppløsningsmiddel-toppene og er angitt i ppm (deler pr. million) i forhold til tetrametylsilan. Alle J-verdier er gitt i Hz. Massespektra (EI) ble målt på AutoSpecQFDP. Indan, NaBH₄, MeMgI, n-BuLi, Me₂SiCl₂, NH₂-t-Bu og 2-bromisobutyrylbromid ble anskaffet fra Aldrich Chemical Co. Alle forbindelser ble anvendt som mottatt. 3-metoksy-1H-inden (J.Am.Chem.Soc, 1984, 106, 6702), N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimetylamin (Acta Chem Scand. 1973, 27, 4027), 1-(1H-2-indenyl)pyrrolidin (Acta Chem Scand. 1973, 27, 4027) og tert.-butyl(1H-2-indenyl)pyrrolidin (Organometal-lics, 1996, 15, 2450), ble fremstilt ved litteraturmetoder.

Eksempel 1

15 Fremstilling av 1,1',4,4'-tetrametyl-2,3-dihydronaftalen.

Benzen (500 ml) og 2,3-dimetyl-2,3-butanediol (50,00 g, 341,9 mmol) ble avkjølt i et isbad mens AlCl₃ (100,30 g, 752,24 mmol) ble langsomt tilsatt som faststoff i løpet av et tidsrom på 30 minutter under nitrogenstrømning slik at blandingen aldri oversteg romtemperatur. Blandingens ble holdt ved romtemperatur i 30 minutter og ble deretter oppvarmet til 50°C i 1 time. Det er avgjørende at denne reaksjon nøye overvåkes ved hjelp av GC og avsluttes idet reaksjonen er fullført. Mindre forandringer i reaksjonsbetingelsene resulterer i varierende reaksjonstider. Etter reaksjonstidsrommet dekanteres blandingen forsiktig over knust is slik at det blir tilbake en mindre og tettere oljefase. Den øvre fase av reaksjonsblandingens

20 ble deretter overført til en ekstraksjonstrakt og vasket med 1 M HCl (1 x 200 ml), mettet NaHCO₃ (2 x 200 ml) og H₂O (1 x 200 ml). Den organiske fraksjon ble deretter tørret over MgSO₄. Blandingens ble deretter filtrert og de flyktige materialer fjernet, noe som resulterte i isolering av det ønskede produkt som en klar fargeløs olje (53,10 g, 82,5% utbytte).

30 ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1,31 (s, 12 H), 1,71 (s, 4 H), 7,1-7,4 (m, 4 H).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ 31,67, 34,19, 35,09, 125,50, 126,45, 144,76.

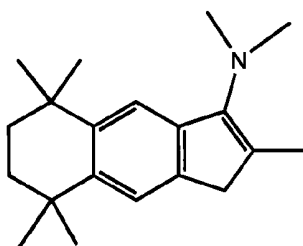
GC-MS Beregnet for C₁₄H₂₀ 188,16, funnet 188,10.

Fremstilling av 2,3,5,7-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-Benz(f)inden-1-on. 1,1',4,4'-Tetrametyl-2,3-dihydronaftalen (30,00 g, 159,3 mmol) og 2-bromisobutyryl-bromid (36,62 g, 159,3 mmol) ble omrørt i CH_2Cl_2 (500 ml) ved 0°C mens AlCl_3 (48,86 g, 366,4 mmol) ble langsomt tilsatt som faststoff under nitrogenstrømning i løpet av et tidsrom på 30 minutter. Denne blanding fikk deretter omrøres ved romtemperatur over natten. Etter reaksjons-tidsrommet ble blandingen hellet på knust is. Den organiske fase ble deretter fraseparert og vasket med 1M HCl (1 x 200 ml), mettet NaHCO_3 (1 x 200 ml) og H_2O (1 x 200 ml). Den organiske fraksjon ble deretter tørret over MgSO_4 og filtrert, og deretter ble de flyktige materialer fjernet, noe som resulterte i isolering av et mørkt krystallinsk residuum. Omkrystallisering fra dietyler (0°C) resulterte i isolering av det ønskede produkt som et hvitt krystallinsk faststoff (30,70 g, 75,2% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1,2-1,4 (m, 15 H), 1,71 (s, 4 H), 2,6-2,7 (m, 2 H), 3,34 (dd, $^1J_{\text{HH}}=17,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=8,7$ Hz, 1 H), 7,41 (s, 1 H), 7,76 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 16,50, 31,98, 32,09, 32,14, 34,58, 34,84, 35,25, 42,30, 121,92, 124,18, 133,85, 144,77, 149,94, 152,94, 209,05.

GC-MS beregnet for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ 256,18, funnet 256,15.



(1)

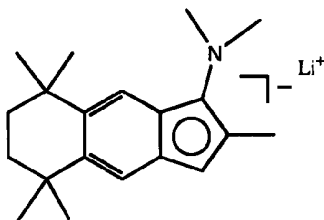
Fremstilling av 3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden, (1). TiCl_4 (6,6g, 35,0 mmol) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av vannfritt dimetylamin (12,8 g, 290 mmol) i 200 ml heksan med omrøring under nitrogen ved fra -30 til -40 °C. Store klumper av fast amid begynte å dannes under denne prosess, og 2,3,5,7-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-on, (4,98 g, 19,6 mmol) ble tilsatt. Reaksjonen fikk ekvilibreres til 25 °C og ble deretter ble oppvarmet til 55 °C under omrøring i 10 minutter. Opparbeidelse av en porsjon viste intet

utgangsmateriale ved ^1H -NMR-analyse. Løsningen ble avkjølt til $10\text{ }^\circ\text{C}$, og aceton (omtrent 500 mg tørret over 4A- sikter) ble tilsatt dråpevis for ødeleggelse av oppløselig titanamid-kompleks. Etter tilsetning av den endelige mengde aceton forsvant all farge og TiO_2 ble dannet. Oksidet ble filtrert gjennom tørr Celite og oppløsningsmidlet redusert *i vakuum*, hvorved man fikk produktet (3,3 g, 11,6 mmol) i 60% utbytte som en klar olje, som ble krystallisert etter henstand over natten: Sm.p. = $74\text{--}75,5\text{ }^\circ\text{C}$ fra heksan som lysegule prismer.

^1H -NMR (C_6D_6) δ 7,52 (2, 1H), 7,31 (s, 1H), 3,03 (s, 2H), 2,83 (s, 6H), 1,97 (s, 3H), 1,67 (s, 4H), 1,35 (s, 6H), 1,33 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ 142,0, 142,7, 142,3, 140,3, 139,7, 126,4, 121,7, 117,2, 43,3, 41,4, 36,0, 34,7, 34,6, 32,7, 32,6, 14,6.

CGMS (EI, m/e, % I) 283 (M^+ , 35), 268 ($\text{M}-\text{CH}_3$, 100), 238 (10)

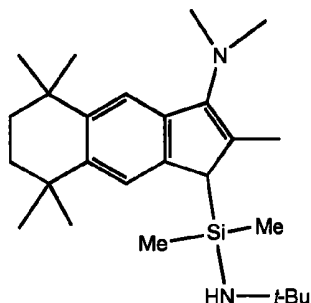


(2)

Fremstilling av (3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)litium, (2). 3-(Dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden (2,11 g, 7,46 mmol) ble omrørt i heksan (75 ml) mens *n*-BuLi (4,10 ml 2,0 M løsning i heksan, 8,20 mmol) ble langsomt tilsatt.

Denne blanding fikk omrøres over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en gul utfelning. Etter reaksjonstidsrommet ble det ønskede produkt oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med heksan og tørret under vakuum, noe som resulterte i isolering av et blekgult faststoff, som ble anvendt uten ytterligere rensing eller analyse (2,00 g, 93% utbytte).

89

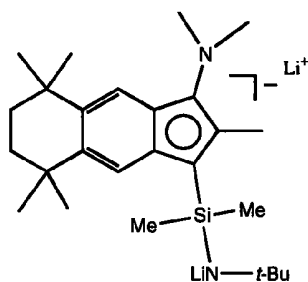


(3)

Fremstilling av 1-(3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentametyl-
 5 1H-benz(f)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethylsilanamin, (3). (3-(
 (Dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)-litium
 (1,99 g, 6,87 mmol) i THF (30 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av N-(*tert*-
 butyl)-N-(1-klor-1,1-dimethylsilyl)amin (1,71 g, 10,3 mmol) i THF (50 ml). Denne
 blanding fikk omrøres over natten. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige mate-
 10 rialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjer-
 ning av heksanet resulterte i isolering av det ønskede produkt som en oransje olje
 (2,793 g, 98%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ 0,024 (s, 3 H), 0,16 (s, 3 H), 1,06 (s, 9 H), 1,34 (s, 3
 H), 1,39 (s, 4 H), 1,46 (s, 3 H), 1,71 (s, 3 H), 2,12 (s, 1 H), 2,20 (s, 3 H),
 15 2,92 (s, 6 H), 3,08 (s, 1 H), 7,51 (s, 1 H), 7,63 (s, 1 H).

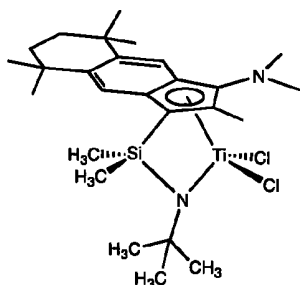
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ 0,28, 1,47, 15,48, 32,57, 32,68, 32,75, 33,82,
 34,50, 34,56, 35,89, 43,63, 47,57, 49,41, 116,99, 121,76, 132,70, 139,02,
 140,98, 141,36, 146,14.



(4)

Fremstilling av (3-(dimethylamino)-1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)-
 5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)litium, litiumsalt, (4). 1-

(3-(Dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetylsilanamin (2,79g, 6,77 mmol) ble omrørt i heksan (75 ml) mens *n*-BuLi (16,24 mmol, 6,50 ml 2,5 M løsning i heksan) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk omrøres over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det
 5 ikke dannet noen utfelning. Løsningen ble deretter anbrakt i fryseren (-10 °C) i 4 dager, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet lysegule krystaller. Løsningen ble dekantert fra krystallene, som deretter ble tørret under vakuum og anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (1,30 g, 45% utbytte).



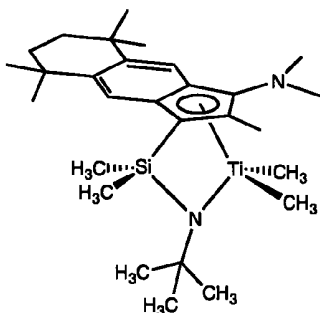
(5)

Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(dimethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (5). (3-(Dimethylamino)-1-(((1,1-dimethyletyl)amino)dimetylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)litium, litiumsalt (1,30 g, 2,08
 15 mmol), i THF (30 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1,14 g, 3,08 mmol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk omrøres i 1 time. PbCl_2 (0,43 g, 1,54 mmol) ble deretter tilsatt som faststoff, og blandingen fikk omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Heksanløsningen ble konsent-
 20 rert og anbrakt i fryseren (-10 °C) over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet dypt blå-røde krystaller. Løsningen ble deretter dekantert av, og krystallene ble tørret under vakuum (1,23 g, 76% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ 0,59 (s, 3 H), 0,78 (s, 3 H), 1,26 (s, 3 H), 1,29 (s, 3 H), 1,32 (s, 3 H), 1,38 (s, 9 H), 1,44 (s, 3 H), 1,5-1,7 (m, 4 H), 2,35 (s, 3 H),
 25 2,94 (s, 6 H), 7,79 (s, 1 H), 7,81 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ 5,62, 6,34, 18,34, 32,18, 32,33, 32,59, 32,84, 33,42, 34,94, 35,09, 43,46, 60,83, 92,03, 122,50, 125,80, 131,70, 134,08, 146,10, 147,80, 150,14.

Eksempel 2



(6)

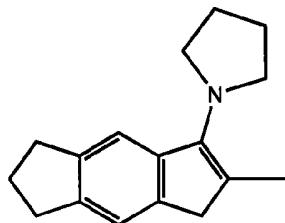
5 Fremstilling av ((3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (6). Diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (0,65 g, 1,23 mmol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (2,70 mmol, 0,90 ml 3,0 M
10 løsnings i dietyleter) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk deretter omrøres i 2 timer. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolering av det ønskede produkt som et oransje mikrokrySTALLINSK faststoff (0,44 g, 74% utbytte).

15 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ -0,12 (s, 3 H), 0,54 (s, 3 H), 0,75 (s, 3 H), 0,96 (s, 3 H), 1,21 (s, 3 H), 1,33 (s, 3 H), 1,35 (s, 3 H), 1,36 (s, 3 H), 1,52 (s, 9 H), 1,6-1,7 (m, 4 H), 2,11 (s, 3 H), 2,92 (s, 6 H), 7,65 (s, 1 H), 7,93 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ 5,92, 6,85, 15,48, 32,58, 32,76, 33,79, 34,51, 34,77, 35,26, 35,45, 44,47, 53,09, 53,97, 57,86, 83,82, 121,46, 124,92,
20 126,42, 131,45, 133,30, 142,64, 143,25, 144,51.

Eksempel 3

92

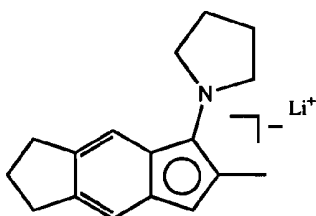


(7)

Fremstilling av 1-(3,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)pyrrolidin, (7).
 1,2,3,5,6,7-Heksahydro-s-indacen-1-on (7,0 g) ble behandlet med 25 g pyrrolidin
 5 som i eksempel 1 i 100 ml tørt benzen, bortsett fra at p-toluensulfonsyre-
 katalysator (15 mg) ble tilsatt. GC-analyse tydet på at bare 25 område% omdan-
 nelse til enamin fant sted etter 17 timer; mens 80 område% omdannelse fant sted
 etter 64 timer. Destillering av laverekokende keton ga to fraksjoner enamin: ke-
 ton-forhold (område% GC) på 75:25 (3,1 g, $k_p=183-192^\circ\text{C}$ @ 1 mm) og 85:15
 10 (2,3 g, $k_p=192-195^\circ\text{C}$ @ 1 mm). Det viskøse, mørke beholder-residuum ble ut-
 gnidd med heksan, hvilket ga 650 mg mørk olje ved fjerning av løsningsmiddel,
 som ved analyse viste 91 område% enamin ifølge bestemmelse ved hjelp av GC-
 analyse. Dette materiale ble tilveiebrakt for litiumsalt-dannelse:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7,26 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 3,45 (m, 4H), 3,21 (s, 2H),
 15 2,91 (m, 4H), 2,15 (s, 3H, 2-Me), 2,05-2,17 (m, 2H), 1,95 (m, 4H).

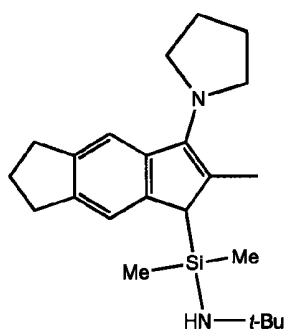
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) δ 141,3, 140,4, 139,3, 123,2, 121,9, 121,4, 118,4,
 118,1, 115,2, 50,9, 41,5, 33,2, 32,6, 26,0, 25,3; CGMS (EI, m/e, % I) 239 (M^+ ,
 30), 224 (M-CH_3 , 100), 169 (27), 155 (55).



(8)

Fremstilling av 1,2,3,7-tetrahydro-6-metyl-5-(1-pyrrolidinyl-s-indacenyl)litium, (8). 1-(3,5,6,7-Tetrahydro-2-metyl-s-indacen-1-yl)pyrrolidin (0,64
 g, 2,93 mmol) ble omrørt i heksan (25 ml) mens *n*-BuLi (3,00 mmol, 1,50 ml 2,0 M

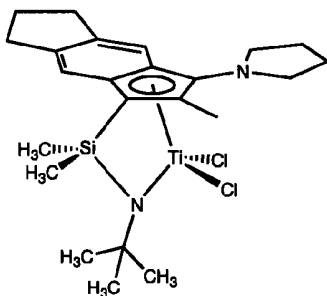
løsning i cykloheksan) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk omrøres over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en utfelning. Etter reaksjonstidsrommet ble det ønskede produkt isolert som et gulbrunt faststoff etter filtrering og tørking under vakuum, og anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (0,55 g, 84% utbytte).



(9)

Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanamin, (9). 1,2,3,7-Tetrahydro-6-metyl-5-(1-pyrrolidiny)-s-indacenyl)litium (0,55 g, 2,46 mmol) i THF (25 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppløsning av N-(*tert*-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimetylsilyl)amin (1,02 g, 6,13 mmol) i THF (75 ml). Denne blanding fikk omrøres over natten. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolering av det ønskede produkt som en grønn olje (0,84 g, 99%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ -0,040 (s, 3 H), 0,060 (s, 3 H), 1,18 (s, 9 H), 1,9-2,2 (m, 6 H), 2,17 (s, 3 H), 2,8-3,0 (m, 4 H), 3,16 (s, 1 H), 3,2-3,3 (m, 2 H), 3,3-3,5 (m, 2 H), 7,23 (s, 1 H), 7,25 (s, 1 H).

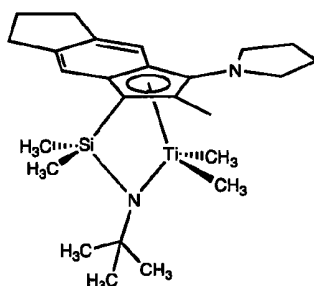


(10)

- Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (10). N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanamin (0,84 g, 2,43 mmol) ble omrørt i heksan (50 ml) mens *n*-BuLi (4,86 mmol, 2,43 ml 2,0 M løsning i sykloheksan) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk omrøres over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet litt utfelning. De flyktige materialer ble fjernet, hvorved man fikk isolasjon av et mørkt residuum. Dette residuum ble deretter oppløst i THF (30 ml) og dråpevis tilsatt til en oppslemning av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (0,90 g, 2,43 mmol) i THF (50 ml).
- Denne blanding fikk omrøres i 1 time. PbCl_2 (0,37 g, 1,32 mmol) ble deretter tilsatt som et faststoff, og blandingen fikk omrøres i ytterligere 30 minutter. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolering av et svart residuum. Dette residuum ble deretter oppslemmet i heksan og avkjølt til 0°C over natten. Blandingen ble deretter filtrert, noe som ga isolasjon av et svart mikrokrySTALLINSK faststoff. Denne fremgangsmåte med oppslemming i heksan og deretter avkjøling før filtrering ble gjentatt, og deretter ble den svarte forbindelse tørret under vakuum (0,37 g, 33% utbytte).

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ -0,78 (s, 3 H), 0,84 (s, 3 H), 1,32 (s, 9 H), 1,5-2,2 (m, 8 H), 2,59 (s, 3 H), 2,8-3,1 (m, 6 H), 3,8-4,0 (m, 2 H), 4,1-4,3 (m, 2 H), 7,42 (s, 1 H), 7,74 (s, 1 H).

Eksempel 4

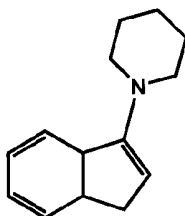


(11)

Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (11). Diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (0,37 g, 0,76 mmol) ble omrørt i dietyl-eter (50 ml) mens MeMgBr (1,53 mmol, 1,02 ml 3,0 M løsning i dietyleter) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk deretter omrøres i 1 time. Etter reaksjons-tidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolering av det ønskede produkt som et rødt faststoff (0,11 g, 33% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0,038 (s, 3 H), 0,59 (s, 3 H), 0,74 (s, 3 H), 0,94 (s, 3 H), 1,54 (s, 9 H), 1,5-1,8 (m, 8 H), 2,21 (s, 3 H), 2,6-2,9 (m, 6 H), 3,2-3,2 (m, 2 H), 3,7-3,8 (m, 2 H), 7,53 (s, 1 H), 7,68 (s, 1 H).

Eksempel 5



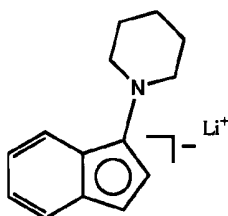
(12)

Fremstilling av 1-(1H-inden-3-yl)piperidin, (12). I henhold til den generelle metode for titan-katalysert enamin-dannelse ifølge eksempel 7 ble tørt piperidin (51,4 g, 600 mmol) behandlet med TiCl_4 (14,35 g, 75,7 mmol) i 400 ml CH_2Cl_2 ved 0 °C. 1-Indanon (10,0 g, 75,6 mmol) ble tilsatt ved denne temperatur, og reaksjonsblandingen ble brakt til 25 °C. $^1\text{H-NMR}$ -analyse av en opparbeidet porsjon viste fullstendig omdannelse til produktet. Oppløsningsmiddel ble fjernet ved hjelp av roterende fordampning, og den resulterende mørke olje og TiO_2 -residuum ble utgitt med 300 ml heksan. Løsningen ble filtrert gjennom tørr Celite og inndampet, hvorved man fikk et råprodukt (20 g mørk olje). Produktet ble destillert gjennom en 15 cm Vigreux-kolonne, hvorved man fikk rent produkt (11,01 g, 55,1

mmol) i 73% utbytte som en lysegul olje (98 område% enamin ifølge GC-analyse):
 $k_p = 143\text{ }^\circ\text{C}$ @ 1mm.

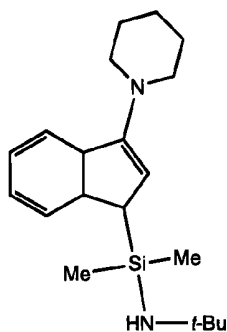
^1H (CDCl_3) δ 7,41 (d, 2H, $J = 7,7\text{ Hz}$), 7,27 (t, 1H, $J = 7,5\text{ Hz}$), 7,18 (d, 1H, $J = 7,5\text{ Hz}$), 5,52 (d, 1H, $J = 2\text{ Hz}$), 3,30 (d, 2H, $J = 2\text{ Hz}$), 3,04 (t, 4H, $J = 5,2\text{ Hz}$),
 5 1,74 (m, 4H), 1,60 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -(CDCl_3) δ 154,0, 144,4, 141,7, 125,6, 124,6, 124,1, 119,8, 108,8, 52,3, 35,8, 26,2, 24,9.



(13)

10 Fremstilling av (3-(1-piperidinyl)-1H-indenyl)litium, (13). 1-(1H-inden-3-yl)-piperidin (3,00g, 15,1 mmol) ble oppløst i 75 ml heksan, og 7,1 ml 2,5 M *n*-BuLi (1,09 ekv) ble tilsatt dråpevis ved hjelp av sprøyte i løpet av et tidsrom på 5 minutter. Løsningen utviklet en gul utfelning ved tilsetning av de første 0,5 ml *n*-BuLi. Den resulterende oppslemming fikk omrøres i 24 timer. Etter dette tidsrom ble
 15 faststoffet filtrert fra, vasket med 50 ml heksan og fikk tørre *i vakuum* over natten, hvorved man fikk det ønskede anion som et gult faststoff (2,96 g, 14,3 mmol) med 95% utbytte.



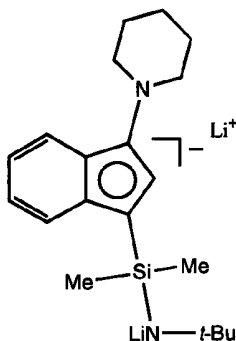
(14)

20 Fremstilling av N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamin, (14). (3-(1-Piperidinyl)-1H-indenyl)litium (2,96 g, 14,4 mmol) ble

oppløst i 40 ml THF og dråpevis tilsatt til en oppløsning av N-(*tert*-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimetylsilyl)-amin (3,20 g, 19,3 mmol) i 30 ml THF i løpet av et tidsrom på 45 minutter, med fortsatt omrøring i 25 timer. Løsningen ble inndampet i *vakuum*, hvorved man fikk en mørkerød olje, som ble oppløst i heksan (100 ml). LiCl ble
 5 filtrert fra denne løsning, og oppløsningsmidlet ble fjernet under vakuum over natten, hvilket ga N-(*tert*-butyl)-N-(1,1-dimetyl-1-(3-piperidino-1H-1-indenyl)silyl)amin (4,5 g, 13,7 mmol) som en mørk burgunder olje med et utbytte på 95%.

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 7,58 (t, 2H, $J = 5,7$ Hz), 7,27 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz), 7,19 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz), 5,73 (d, 1H, $J = 2$ Hz), 3,36 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3,01 (m, 4H), 1,63 (p, 4H, $J = 5,5$ Hz), 1,44, (p, 2H, $J = 5,5$ Hz), 1,09 (s, 9H), 0,50 (bred s, 1H), 0,36 (s, 3H), -0,05 (s, 3H).

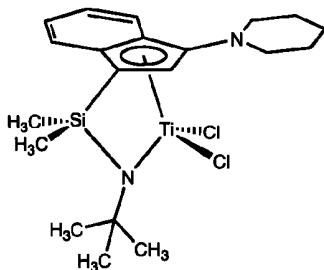
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 153,10, 146,1, 141,5, 124,7, 124,1, 123,8, 120,2, 112,2, 49,6, 44,2, 34,1, 26,7, 25,3, 0,4, -0,5.



(15)

Fremstilling av (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-piperidiny)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (15). I tørrboksen ble 4,73 g (14,4 mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin oppløst i 65 ml heksan. Til denne løsning ble 17,00 ml (34 mmol) *n*-BuLi (2 M) tilsatt dråpevis.
 20 Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med heksan (2 x 30 ml) og tørret under redusert trykk, hvilket ga 4,70 g gult faststoff. Utbytte 96%.

98



(16)

Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyetyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-

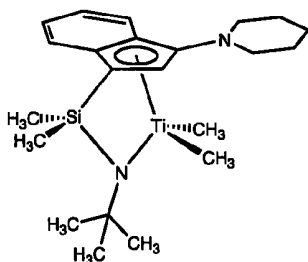
- 5 Dimetyetyl)amino)-dimetylsilyl)-3-(1-piperidiny)-1H-indenyl)litium, litiumsalt (4,70 g, 13,8 mmol), oppløst i 35 ml THF, ble tilsatt i løpet av 2 minutter til en suspensjon av $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5,11 g, 13,8 mmol) i 70 ml THF. Etter 1 times blanding ble PbCl_2 (2,50 g, 9,0 mmol) tilsatt som faststoff. Reaksjonsblandingen ble omrørt i ytterligere 1 time. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med 70 ml toluen og filtrert gjennom en glassfritte med mid-
- 10 dels størrelse. Toluen ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble utgitt med 30 ml heksan. Det svarte krystallinske faststoff ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan (2 x 30 ml) og deretter tørret under redusert trykk, hvilket ga 4,26 g produkt som et brunrødt faststoff. Utbytte 69%.

- 15 ^1H (C_6D_6) δ 0,48 (s, 3H), 0,64 (s, 3H), 1,31 (m, 6H), 1,38 (s, 9H), 3,18 (m, 2H), 3,58 (m, 2H), 5,92 (s, 1H), 6,98 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,54$ Hz), 7,09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 7,52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz), 7,63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz).

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

- 20 HRMS (EI, M^+): beregnet 444,1038, funnet 444,1033.

Eksempel 6



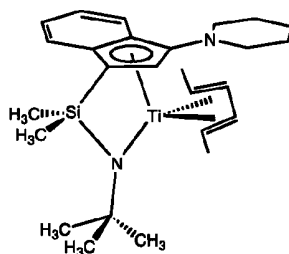
(17)

Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (17). I tørrboksen ble 0,60 g diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (1,35 mmol) oppløst i 40 ml Et₂O. Til denne løs-
 5 ning ble det dråpevis tilsatt 0,95 ml (2,83 mmol) MeMgI (3,0 M) med omrøring i løpet av et tidsrom på 5 minutter. Etter at tilsetningen av MeMgI var fullført, ble løsningen omrørt i 60 minutter. Deretter ble Et₂O fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan (2 x 30 ml), løsningen ble filtrert og filtratet ble
 10 inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,40 g (73% utbytte) rød-oransje faststoff.

¹H (C₆D₆) δ -0,04 (s, 3H), 0,45 (s, 3H), 0,65 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 1,35 (m, 2H), 1,50 (m, 9H), 1,53 (br s, 4H), 3,14 (m, 2H), 3,3,24 (m, 2H), 5,69 (s, 1H), 6,88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz), 7,06 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz), 7,5 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,5 Hz),
 15 7,64 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,6 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 2,40, 4,84, 24,94, 26,58, 34,68, 51,97, 52,41, 55,07, 58,31, 85,16, 108,91, 124,60, 125,02, 126,33, 128,18, 133,24, 146,27.

Eksempel 7



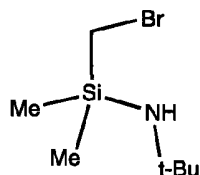
(18)

Fremstilling av (N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-heksadien)titan, (18).
 5 Diklor(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (0,50 g, 1,12 mmol) ble oppløst i 35 ml heksan. Til denne løsningen ble det på én gang tilsatt 1,28 ml (11,23 mmol) 2,4-heksadien, fulgt av dråpevis tilsetning av *n*-BuMgCl (1,35 ml, 2,69 mmol). Blandingen ble kokt un-
 10 der tilbakeløp i 1½ time, og deretter ble oppløsningsmidlet fjernet i vakuum. Det svarte faststoff-residuum ble oppløst i 15 ml heksan, filtrert og satt i fryseren (-27 °C) i tre dager. Oppløsningsmidlet ble deretter dekantert av, og de store, svarte krystaller ble vasket med 4 ml kaldt heksan og tørret under vakuum, hvilket ga 126 mg (utbytte 25 %).

15 ^1H (C_6D_6) δ 0,73 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 1,09 (s, 9H), 1,22 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,4$ Hz), 1,24 (m, 2H), 1,37 (m, 4H), 1,63 (m, 1H), 1,79 (m, 1H), 2,11 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,4$ Hz), 2,51 (m, 2H), 2,87 (m, 2H), 3,23 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13,5$, Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9,6$), 4,00 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13,2$, Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9,9$), 5,69 (s, 1H), 6,69 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,6$ Hz), 6,83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz), 6,94 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,9$ Hz), 7,88 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,6$ Hz).
 20

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 4,11, 6,42, 15,53, 19,75, 24,64, 26,15, 34,98, 52,38, 56,43, 79,37, 80,48, 92,62, 101,21, 110,64, 112,81, 120,76, 121,54, 122,61, 123,40, 128,99, 129,50, 142,65.

Eksempel 8



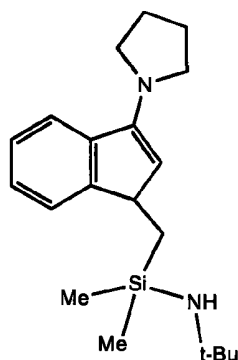
(19)

Fremstilling av 1-(brommetyl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamin, (19).

- 5 Til en omrørt løsning av 10,00 g (53,32 mmol) (brommetyl)klordimetylsilan i 200 ml dietyleter ble det tilsatt en oppløsning av 7,80 g (106,64 mmol) t-butylamin i 10 ml eter. Et hvitt faststoff ble avsatt med én gang. Reaksjonsblandingen ble omrørt over natten, filtrert gjennom en middels fritte, og oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk, hvilket ga 11,06 g fargeløs væske. Utbytte 93%.

10 ^1H (C_6D_6) δ 0,13 (s, 6H), 0,57 (br s, 1H), 0,99 (s, 9H), 2,25 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -0,47, 19,75, 33,87, 49,51.



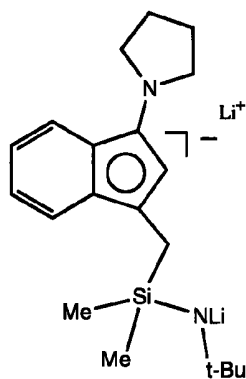
(20)

- Fremstilling av N-(*tert*-butyl)-N-(1,1-dimetyl-1-((3-tetrahydro-1H-1-pyrrolyl)-1H-1-indenyl)metyl)silylamin, (20). Til en omrørt løsning av 3,500 g (15,61 mmol) 1-(brom-metyl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamin i 30 ml THF ble en oppløsning av 2,84 g (14,87 mmol) 1-(1H-3-indenyl)pyrrolidin, litiumsalt, i 30 ml THF tilsatt i løpet av 5 minutter. Reaksjonsblandingen mørknet nesten med det samme. Reaksjonsblandingen ble omrørt over natten, og oppløsningsmiddel ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med 50 ml heksan og filtrert. Heksanet ble fjernet, hvorved det ble tilbake 4,88 g rød olje. Utbytte 100%.
- 20

^1H (C_6D_6) δ 0,18 (s, 3H), 0,18 (s, 3H), 0,48 (s, 1H), 0,84 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14,6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10,2$ Hz), 1,10 (s, 9H), 1,36 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14,6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4,4$

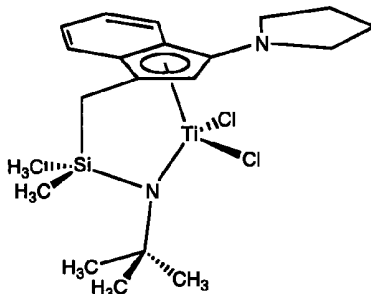
Hz), 1,58 (m, 4H), 3,26 (m, 4H), 3,67 (m, 1H), 5,25 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,4$ Hz), 7,20 (m, 2H), 7,38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz), 7,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2,97, 3,02, 22,72, 25,62, 34,14, 43,34, 49,59, 50,36, 108,05, 120,94, 123,44, 124,99, 126,04, 141,55, 148,68, 152,43.



(21)

Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanamin, dilithiumsalt, (21). I tørrboksen ble 4,88 g (14,86 mmol) N-(1,1-dimetyl-etyl)-1,1-dimetyl-1-((3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanamin blandet med 70 ml heksan. Til denne løsning ble det tilsatt 23,2 ml (37,2 mmol) *n*-BuLi (1,6 M) i løpet av 2 minutter. Det fremkom en gul utfelning innen kort tid. Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Den resulterende gule utfelning ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 80 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 5,05 g (100% utbytte) av et gult faststoff.



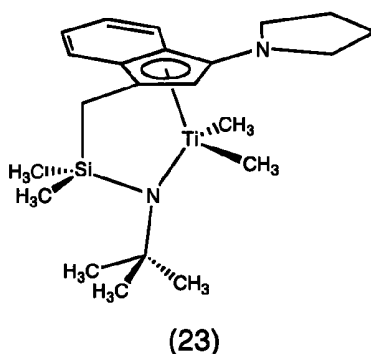
(22)

Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N-)titan, (22). I tørrboksen ble 5,50 g (14,85 mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ suspendert i 80 ml THF. Til denne løsning ble det i løpet av 5 minutter tilsatt 5,05 g (14,85 mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-

1-((3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanamin, dilitiums salt, oppløst i 50 ml THF. Løsningen ble deretter omrørt i 1 time. Etter dette tidsrom ble 2,68 g PbCl₂ (9,65 mmol) tilsatt, og løsningen ble omrørt i 60 minutter. THF ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter ekstrahert med 60 ml toluen, løsningen ble filtrert og toluenet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter ut-
 5 gnidd med 50 ml heksan, og det utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering på fritten, vasket med 25 ml kaldt heksan og tørret under vakuum, hvilket ga 3,65 g svart faststoff. Utbytte 55%.

¹H (C₆D₆) δ 0,37 (s, 3H), 0,51 (s, 3H), 1,46 (s, 9H), 1,53 (m, 4H), 2,25 (d,
 10 ²J_{H-H} = 14,5 Hz), 2,49 (d, ²J_{H-H} = 14,5 Hz), 3,35 (m, 2H), 3,62 (m, 2H), 5,63 (s, 1H), 7,07 (m, 2H), 7,35 (m, 1H), 7,56 (m, 1H).
¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 6,19, 7,08, 18,93, 25,88, 33,46, 50,42, 61,30, 100,59, 119,33, 120,91, 125,09, 126,07, 126,86, 127,42, 146,10.

15 Eksempel 9

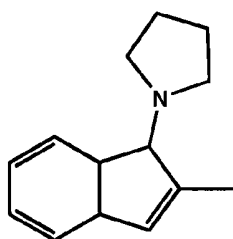


Fremstilling av (N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrro-
 20 lidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat-(2-)-N)-dimetyl-titan, (23). I tørrbok-
 sen ble 0,60 g diklor(N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-
 pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat-(2-)-N)-titan (1,35 mmol) oppløst i 40
 ml Et₂O. Til denne løsning ble 0,945 ml (2,83 mmol) MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpe-
 vis under omrøring i løpet av et tidsrom på 5 minutter. Løsningen forandret farge
 fra svart til mørkerød. Etter at tilsetningen av MeMgI var fullstendig, ble løsningen
 25 omrørt i 1 time. Deretter ble Et₂O fjernet under redusert trykk, og residuet ble
 ekstrahert med heksan (2 x 20 ml), løsningen ble filtrert og filtratet ble inndampet
 til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,35 g (65% utbytte) av et svart faststoff.

^1H (C_6D_6) δ 0,23 (s, 3H), 0,38 (s, 3H), 0,40 (s, 3H), 0,82 (s, 3H), 1,54 (m, 6H) 1,60 (s, 9H), 1,99 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 14,5$ Hz), 2,22 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 14,5$ Hz), 3,33 (m, 4H), 5,32 (s, 1H), 6,91 (m, 2H), 7,22 (m, 1H), 7,64 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 6,55, 7,23, 17,21, 25,92, 35,21, 50,27, 51,89, 57,02,
5 58,18, 99,09, 108,85, 116,05, 122,14, 122,92, 123,66, 124,48, 125,53, 138,31.

Eksempel 10



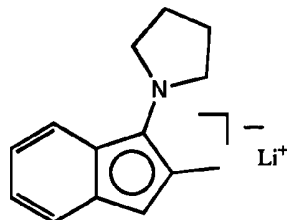
(24)

10 Fremstilling av 1-(2-metyl-1H-3-indenyl)pyrrolidin, (24). 2-Metyl-1-indenon (25 g, 171 mmol) ble oppløst i 250 ml vannfritt benzen. Til denne løsning ble det tilsatt 50 ml pyrrolidien. Reaksjonsblandingen ble kokt under tilbakeløp ved anvendelse av en Dean-Stark-felle fylt med 4A molekylsikter i 10 d. GC-analyse viste at omdannelsen var i størrelsesordenen 70%. Oppløsningsmidlet ble destillert av,
15 og residuet ble destillert under redusert trykk (0,2 kPa). Den første fraksjon ble oppnådd ved 84 °C, mens den ønskede forbindelse ble oppsamlet ved 126-132 °C. Utbyttet av gul væske var 16,28 g, 48%.

^1H (C_6D_6) δ 1,66 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 3,02 (s, 2H), 3,29 (m, 4H), 7,11 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz), 7,23 (m, 2H), 7,45 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz).

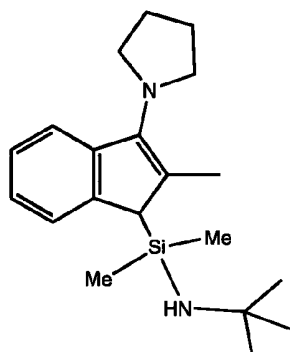
20 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 14,68, 25,61, 41,89, 50,92, 119,94, 123,68, 123,86, 124,10, 126,029, 142,61, 143,50, 145,00.

105



(25)

Fremstilling av (2-metyl-1-(1-pyrrolidinyllitium, (25). 1-(2-Metyl-1H-3-indenyl)pyrrolidin (16,276 g, 81,67 mmol) ble omrørt i heksan (250 ml) mens *n*-BuLi (98,0 mmol, 49,0 ml 2,0 M løsning i sykloheksan) ble tilsatt dråpevis. Denne blanding fikk omrøres over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en utfelning. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert. Det ønskede produkt ble isolert som et blekgult faststoff etter vasking med heksan og tørring under vakuum, og ble anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (14,51 g, 87% utbytte).

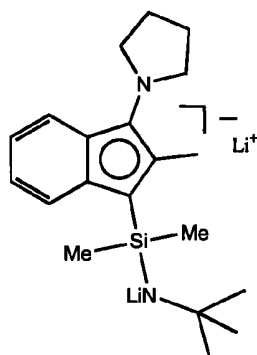


(26)

Fremstilling av N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-metyl-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamin, (26). Til en løsning av N-(1,1-dimethyletyl)-1-klor-1,1-dimetyl-silanamin (4,27 g, 25,75 mmol) i 100 ml THF ble (2-metyl-1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium (3,52 g, 17,17 mmol) oppløst i 50 ml THF tilsatt i løpet av 3 minutter. Fargen på løsningen ble gul-oransje. Reaksjonsblanding ble omrørt over natten, og deretter ble oppløsningsmidlet fjernet under redusert trykk. Produktet ble ekstrahert med 80 ml heksan og filtrert. Heksanet ble fjernet under redusert trykk, og kolben ble tilknyttet til et høy-vakuum-ledningsrør (0,015 Pa) over natten for fjerning av overskudd av utgangsmateriale. Utbyttet av produktet var 5,54 g, 98%.

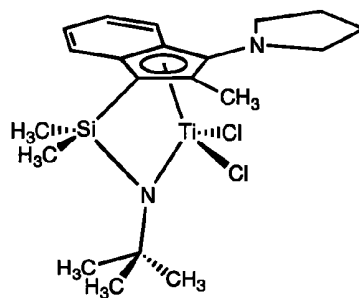
^1H (C_6D_6) δ -0,00 (s, 3H), 0,09 (s, 3H), 0,40 (s, 1H), 1,04 (s, 9H), 1,77 (m, 4H), 2,21 (s, 3H), 3,14 (s, 1H), 3,25 (m, 2H), 3,39 (m, 2H), 7,15 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz), 7,23 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz), 7,48 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz), 7,50 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0,17, 1,07, 15,63, 26,00, 33,81, 48,59, 50,00, 51,23, 119,52, 122,63, 123,86, 124,55, 133,96, 142,73, 143,12, 144,16.



(27)

Fremstilling av (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)metyl)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (27). I tørrboksen ble 5,54 g (16,36 mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin oppløst i 100 ml heksan. Til denne løsning ble 16,0 ml (39,8 mmol) *n*-BuLi (1,6 M) tilsatt dråpevis. Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 100 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 4,51 g av et gult faststoff. Utbytte 83%.



(28)

Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (28). I tørrboksen ble 4,91 g (13,24 mmol) TiCl_3 (THF) $_3$ suspendert i 80 ml THF. Til denne løsning ble

det i løpet av 5 minutter tilsatt 4,51 g (13,24 mmol) (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)metyl)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)litium, litiums salt oppløst i 30 ml THF. Løsningen ble deretter omrørt i 55 minutter. Etter dette tidsrom ble 2,39 g PbCl_2 (8,60 mmol) tilsatt, og løsningen ble omrørt i 55

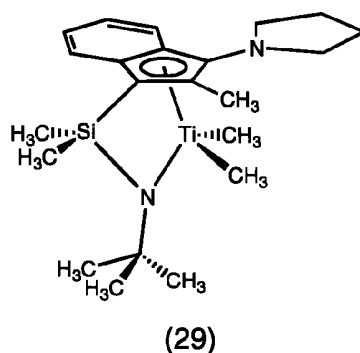
5 minutter. THF ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter ekstrahert med 70 ml toluen, løsningen ble filtrert og toluenet fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter utnidd med 40 ml heksan, og utfelningen ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 40 ml heksan og tørret under vakuum, hvilket ga 3,38 g av et gråsvart faststoff. Utbytte 56%.

10 ^1H (C_6D_6) δ 0,62 (s, 3H), 0,66 (s, 3H), 1,38 (s, 9H), 1,41 (m, 4H), 2,50 (s, 3H), 3,46 (m, 2H), 3,83 (m, 2H), 6,98 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz), 7,10 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 7,65 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz), 7,70 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 6,39, 6,49, 18,95, 25,99, 32,90, 52,36, 60,75, 94,47, 123,90, 126,95, 136,00, 147,75.

15

Eksempel 11



Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (29). I tørrboksen ble

20 0,65 g (1,42 mmol) diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan oppløst i 40 ml Et_2O . Til denne løsning ble 1,00 ml (2,98 mmol) MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpevis under omrøring i løpet av et tidsrom på 5 minutter. Løsningen forandret farge fra svart til

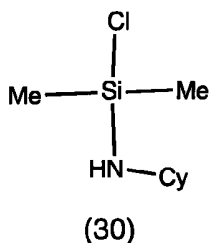
25 meget mørk rød. Etter at tilsetningen av MeMgI var fullført, ble løsningen omrørt i 1 time. Et_2O ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan

(2 x 20 ml), løsningen ble filtrert og filtratet ble inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,45 g (78% utbytte) av et brunrødt klebrig residuum.

^1H (C_6D_6) δ -0,03 (s, 3H), 0,54 (s, 3H), 0,64 (s, 3H), 0,86 (s, 3H), 1,50 (s, 9H), 1,62 (m, 4H), 2,15 (s, 3H), 3,22 (m, 2H), 3,58 (m, 2H), 6,86 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz), 7,06 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 7,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz), 7,70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 6,35, 6,99, 16,41, 26,14, 34,47, 52,12, 52,58, 54,81, 57,92, 85,58, 124,36, 124,43, 125,04, 126,83, 127,86, 129,68, 132,79, 141,06.

10 Eksempel 12

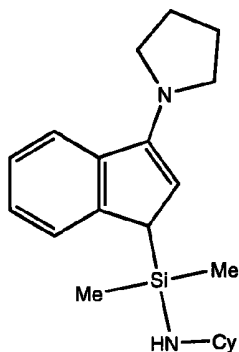


Fremstilling av 1-klor-N-cykloheksyl-1,1-dimetylsilanamin, (30). I tørrboksen i en 250 ml kolbe ble 60,0 ml (490,89 mmol) diklordimetylsilan omrørt i ca. 80 ml THF. Til denne løsning ble det under omrøring langsomt tilsatt 6,00 g (57,08 mmol) litiumcykloheksylamid som faststoff, og det ble omrørt over natten. THF ble fjernet under vakuum, hvorved det ble tilbake en uklar løsning. Heksan ble tilsatt til denne blanding, og faststoffene ble filtrert fra og vasket med heksan. Heksanet ble deretter fjernet fra filtratet under vakuum, hvorved det ble tilbake et klart lysegult produkt som veide 9,18 g. Utbytte 84%.

^1H (C_6D_6) δ 0,28 (s, 6H), 0,82-1,20 (m, 6H), 1,37-1,50 (m, 1H), 1,50-1,60 (m, 2H), 1,81 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 10,0$), 2,64 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2,27, 25,65, 25,89, 38,04, 50,67.

109

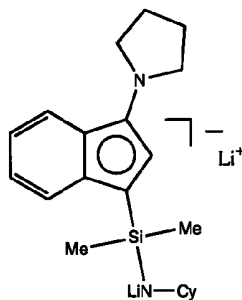


(31)

Fremstilling av N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin, (31). Til en løsning av 1-klor-N-cykloheksyl-1,1-dimetylsilanamin
 5 (3,61 g, 18,83 mmol) i 150 ml THF ble det i løpet av 3 minutter tilsatt 1-(1H-3-indenyl)pyrrolidin, litiumsalt (3,00 g, 15,69 mmol) oppløst i 50 ml THF. Fargen på løsningen ble straks dyp kirsebærrød. Reaksjonsblandingen ble omrørt over natten, og deretter ble oppløsningsmidlet fjernet under redusert trykk. Produktet ble ekstrahert med 60 ml heksan og filtrert. Heksan ble fjernet under redusert trykk,
 10 og kolben ble tilknyttet en høyvakuum-ledning (0,015 Pa) i 4 timer for fjerning av overskudd av utgangsmateriale. Oppnådd 5,23 g produkt. Utbytte 98%.

^1H (C_6D_6) δ -0,01 (s, 3H), 0,078 (s, 3H), 0,36 (s, 1H), 0,80-1,30 (m, 7H), 1,41-1,92 (m, 8H), 2,52 (m, 1H), 3,27 (m, 4H), 3,396 (s, 1H), 5,384 (s, 1H), 7,252 (m, 2H), 7,586 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz), 7,717 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz).

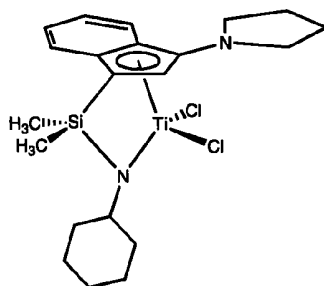
15 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -2,539, -1,771, 25,286, 26,021, 26,115, 39,071, 43,603, 50,682, 51,067, 104,480, 120,944, 123,736, 123,797, 124,557, 141,484, 146,923, 149,284.



(32)

20 Fremstilling av 1-((cykloheksylamino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (32). I tørrboksen ble 5,23 g (15,36 mmol) N-cykloheksyl-

1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin oppløst i 100 ml heksan. Til denne løsning ble det dråpevis tilsatt 24 ml (39,39 mmol) *n*-BuLi (1,6 M). Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 100 ml heksan
 5 og tørret under redusert trykk, hvilket ga 5,11 g gult faststoff. Utbytte 94%.



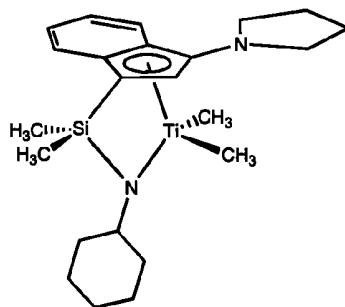
(33)

Fremstilling av diklor(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (33). I tørrboksen ble 4,21 g (11,35 mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ suspendert i 80 ml THF. Til denne løsning ble det i
 10 løpet av 5 minutter tilsatt 4,00 g (11,35 mmol) (1-((cykloheksylamino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, oppløst i 25 ml THF. Løsningen ble deretter omrørt i 45 minutter. Etter dette tidsrom ble 2,05 g PbCl_2 (7,38 mmol) tilsatt, og løsningen ble omrørt i 40 minutter. THF ble deretter fjernet under redu-
 15 sert trykk. Residuet ble deretter ekstrahert med 70 ml toluen, løsningen ble filtrert og toluenet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter utgitt med 30 ml heksan, og det utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 30 ml heksan og tørret under vakuum, hvilket ga 3,79 g av et dypt purpur-svart faststoff. Utbytte 73%.

20 ^1H (C_6D_6) δ 0,53 (s, 3H), 0,62 (s, 3H), 0,93 (m, 3H), 1,18 (m, 2H), 1,39-1,69 (m, 7H), 2,01 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 2,19 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 3,21 (m, 2H), 3,54 (m, 2H), 4,601 (m, 1H), 5,64 (s, 1H), 7,02 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz), 7,08 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz), 7,60 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz), 7,65 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1,11, 3,10, 25,67, 26,04, 26,38, 35,90, 50,49, 63,91,
 25 89,43, 106,75, 125,48, 126,40, 126,92, 127,13, 128,67, 136,14, 147,71.

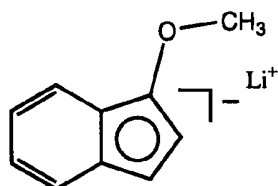
Eksempel 13



(34)

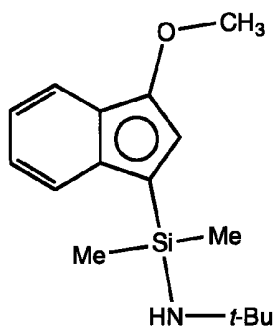
- Fremstilling av (N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (34). I tørrboksen ble 0,70 g diklor(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat-
- (2-)-N)titan (1,53 mmol) oppløst i 40 ml Et₂O. Til denne løsning ble 1,07 ml (3,21 mmol) MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpevis under omrøring i løpet av et tidsrom på 5 minutter. Løsningen forandret farge fra svart til mørkerød. Etter at tilsetningen av MeMgI var fullført, ble løsningen omrørt i 1 time. Deretter ble Et₂O fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan (2 x 20 ml), løsningen ble filtrert og filtratet ble inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,50 g (79% utbytte) av et rødt krystallinsk faststoff.
- ¹H (C₆D₆) δ 0,04 (s, 3H), 0,47 (s, 3H), 0,63 (s, 3H), 0,72 (s, 3H), 1,10 (m, 1H), 1,32 (m, 5H), 1,54 (m, 5H), 1,73 (m, 2H), 2,04 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz), 2,14 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz), 3,26 (m, 2H), 3,40 (m, 2H), 4,37 (m, 1H), 5,45 (s, 1H), 6,88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz), 7,02 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz), 7,50 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,6 Hz), 7,78 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,7 Hz).
- ¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 1,68, 3,70, 25,84, 26,27, 26,82, 38,54, 38,69, 47,97, 50,64, 53,41, 61,15, 81,51, 104,79, 123,69, 124,98, 125, 127,87, 134,16, 142,79.

Eksempel 14



(35)

Fremstilling av (3-metoksy-1H-indenyl)litium, (35). 3-Metoksy-1H-inden
 5 (9,65 g, 66,04 mmol) ble oppløst i 150 ml heksan. Til denne løsning ble 50 ml av
 en 1,6 M løsning av *n*-BuLi tilsatt (80 mmol) i løpet av 10 minutter. Etter 20 timers
 omrøring ble det varmhvite faststoff oppsamlet på en fritte med middels størrelse,
 vasket med heksan (3 x 30 ml) og tørret under redusert trykk, hvilket ga 9,72 g
 produkt. Utbytte 97 %.

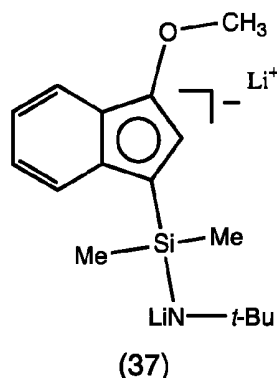


(36)

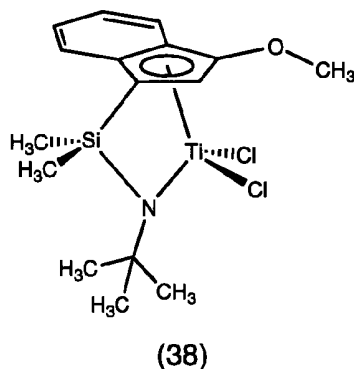
Fremstilling av N-(1,1-dimethyletyl)-1-(3-metoksy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimethyl-
 silanamin, (36). En oppløsning av (3-metoksy-1H-indenyl)litium (3,00 g, 19,72
 mmol) i 40 ml THF ble tilsatt i løpet av 30 minutter til en 100 ml THF-løsning av N-
 15 (*tert*-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimethylsilyl)amin (3,27 g, 19,72 mmol). Etter at tilsetningen
 var fullstendig, ble reaksjonsblandingen omrørt over natten. Oppløsningsmidlet ble
 deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med heksan, og løs-
 ningen ble filtrert. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk,
 hvorved det ble tilbake 5,20 g produkt. Utbytte 96%.

20 ^1H (C_6D_6) δ -0,08 (s, 3H), 0,15 (s, 3H), 1,07 (s, 9H), 3,28 (s, 1H), 5,35 (s,
 1H), 7,22 (m, 2H), 7,52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz), 7,75 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -0,56, 0,45, 34,08, 42,26, 49,64, 56,41, 100,90, 118,68,
 123,62, 124,94, 125,13, 139,24, 144,80, 158,03.



Fremstilling av (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-metoksy-1H-indenyl)-litium, litiumsalt, (37). I tørrboksen ble 5,20 g (18,87 mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1-(3-metoksy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanamin blandet med 80 ml
 5 heksan. Til denne løsning ble 23,6 ml (37,75 mmol) *n*-BuLi (1,6 M) tilsatt dråpevis. Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 50 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 5,00 g produkt. Utbytte 92%.



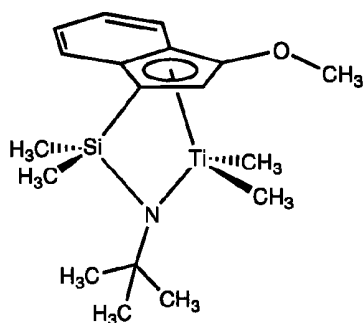
10

Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan, (38). (1-(((1,1-Dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-metoksy-1H-indenyl)litium, litiumsalt (5,00 g,
 15 17,40 mmol) ble oppløst i 30 ml THF. Til denne løsning ble TiCl₃ (THF)₃ (6,44 g, 17,40 mmol) tilsatt som faststoff. Etter 1 time ble PbCl₂ (2,42 g, 8,70 mmol) tilsatt som faststoff. Reaksjonsblandingen ble deretter omrørt i ytterligere 1 time. Opp-løsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med 70 ml toluen og filtrert. Toluen ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble utgidd
 20 med heksan. Faststoffet ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og deretter tørret under redusert trykk. 3,92 g produkt ble oppnådd. Utbytte 57%.

^1H (C_6D_6) δ 0,41 (s, 3H), 0,58 (s, 3H), 1,33 (s, 9H), 3,71 (s, 3H), 5,70 (s, 1H), 7,00 (m, 2H), 7,45 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz), 7,60 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz).

5

Eksempel 15



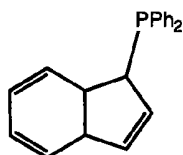
(39)

Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (39). 0,60 g diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan (1,52 mmol) ble suspendert i 40 ml Et_2O . Til denne suspensjon ble 1,07 ml MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpevis med omrøring i løpet av et tidsrom på 20 minutter. Etter fullføring av tilsetningen av MeMgI, ble løsningen omrørt i 40 minutter. Etter dette tidsrom ble Et_2O fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan, løsningen ble filtrert og filtratet ble inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,46 g produkt. Utbytte 86%.

20

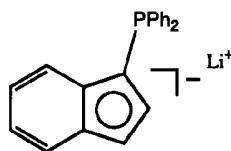
^1H (C_6D_6) δ -0,24 (s, 3H), 0,41 (s, 3H), 0,58 (s, 3H), 0,83 (s, 3H), 1,47 (s, 9H), 3,54 (s, 3H), 3,23 (m, 4H), 5,46 (s, 1H), 6,95 (m, 1H), 7,06 (t, 1H), 7,48 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz), 7,78 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz).

Eksempel 16



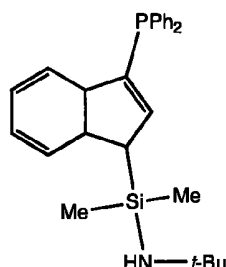
(40)

- 5 Fremstilling av (1H-inden-1-yl)difenylfosfin, (40). I tørrboksen ble litiumindenid (8,00 g, 65,52 mmol) oppløst i 50 ml THF tilsatt i løpet av 15 minutter til 180 ml av en eterløsning av difenylklorfosfin (14,46 g, 65,52 mmol) (difenylklorfosfin ble destillert før anvendelse (97 °C @ 55 Pa)). Etter omrøring over natten, ble LiCl separert ved filtrering, hvorved man fikk en gul løsning. Oppløsningsmiddel ble
- 10 fjernet under vakuum, hvorved det ble tilbake et varmhvitt faststoff. Dette faststoff ble utgnidd med 40 ml heksan. Heksanet ble fjernet ved dekantering, og faststoffet ble tørret under redusert trykk, hvilket ga 16,43 g av et varmhvitt faststoff. Utbytte 84%.



(41)

- 15 Fremstilling av (1-(diphenylfosfino)-1H-indenyl)litium, (41). (1H-Inden-1-yl)difenylfosfin (5,00g, 16,65 mmol) ble oppløst i en blanding av 60 ml eter og 60 ml heksan. *n*-BuLi (7,35 ml, 18,31 mmol) ble tilsatt blandingen i løpet av 10 minutter. Etter omrøring over natten fremkom det ingen utfelning. Oppløsningsmidlet ble
- 20 fjernet under redusert trykk, hvorved det ble tilbake et voksaktig gult residuum. Dette residuum ble utgnidd med 120 ml heksan i 15 minutter. Heksanløsningen ble dekantert av, og residuet ble tørret under redusert trykk, hvilket ga 4,45 g av et varmhvitt faststoff. Utbytte 87%.

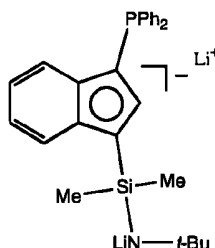


(42)

Fremstilling av N-(1,1-dimetyletyl)-1-(3-(difenylfosfino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanamin, (42). (1-(Difenylfosfino)-1H-indenyl)litium (4,45 g, 14,53 mmol) oppløst i 40 ml THF ble tilsatt i løpet av 15 minutter til 100 ml av en THF-løsning av N-(*tert*-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimetylsilyl)amin (3,37 g, 20,34 mmol). Etter omrøring over natten fikk man en rød løsning. Oppløsningsmidlet ble fjernet under vakuum, hvorved man fikk en rød olje. Residuet ble ekstrahert med 35 ml heksan og filtrert. Heksanet ble fjernet, hvorved det ble tilbake 6,12 g av en rød olje. Utbytte 98%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ -0,10 (s, 3H), -0,07 (s, 3H), 0,42 (s, 1H), 1,01 (s, 9H), 3,59 (m, 1H), 6,56 (m, 1H), 7,0-7,2 (m, 8), 7,54-7,66 (m, 6H).

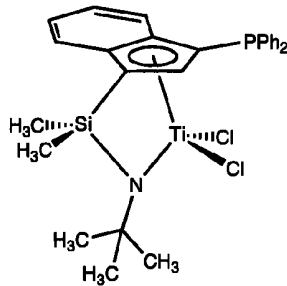
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -24,08.



(43)

Fremstilling av (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(difenylfosfino)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (43). N-(1,1-Dimetyletyl)-1-(3-(difenylfosfino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanamin (6,73 g, 15,67 mmol) ble omrørt i heksan (100 ml) mens *n*-BuLi ble tilsatt dråpevis. Denne blanding fikk omrøres over natten, og i løpet av dette tidsrom ble det dannet en varmhvit utfelning. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert. Det ønskede produkt ble isolert som et varmhvitt faststoff, som

ble vasket med heksan og tørret under vakuum og anvendt uten ytterligere rensning eller analyse (6,04 g, 87% utbytte).



(44)

- 5 Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(difenyfosfino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan, (44). (1-(((1,1-Dimetyletyl)amino)dimetyl-silyl)-3-(difenyfosfino)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (3,00 g, 6,80 mmol) i THF (25 ml) ble tilsatt dråpevis til en oppslemning av TiCl_3 (THF)₃ (2,52 g, 6,80 mmol) i THF (50 ml). Denne blanding fikk deretter omrøres i 1 time.
- 10 PbCl_2 (0,94 g, 3,40 mmol) ble deretter tillatt som faststoff, og blandingen fikk omrøres i ytterligere 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige materialer fjernet og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av toluen. Fjerning av toluenet resulterte i isolering av et mørkerødt oljeaktig residuum. Dette residuum ble oppløst i en heksan/toluen-(3/1 volum/volum)-blanding og filtrert på nytt. Denne
- 15 fremgangsmåte ble gjentatt, hvorved man fikk en homogen løsning, som ble avkjølt (-15°C) over natten, hvorved man fikk utfelling av et oljeaktig residuum, som ble isolert ved at løsningen ble dekantert av, og tørring under vakuum (3,13 g, 84% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ 0,18 (s, 3 H), 0,54 (s, 3 H), 1,28 (s, 9 H), 6,48 (s, 1 H), 6,8-7,8 (m, 14 H).

20

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ -17,49.

(45)

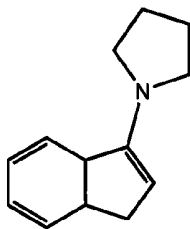
5 Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenyfosfino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (45). Diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenyfosfino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan (0,36 g, 0,660 mmol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (1,46 mmol, 0,49 ml 3,0 M løsning i dietyleter) ble tilsatt dråpevis.

10 Denne blanding fikk deretter omrøres i 1 time. Etter reaksjonstidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av en heksan/toluen-(1/1 volum/volum)-blanding. De flyktige materialer ble deretter fjernet under vakuum, og residuet ble oppløst på nytt og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet ga isolering av det ønskede produkt som en mørke-

15 rød olje (0,18 g, 53% utbytte).

¹H-NMR (C₆D₆) δ -0,00 (s, 3 H), 0,23 (s, 3 H), 0,57 (s, 3 H), 1,18 (s, 3 H), 1,39 (s, 3 H), 6,17 (s, 1 H), 6,8-7,8 (m, 14 H).

Eksempel 18



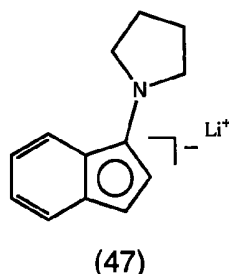
(46)

Fremstilling av 1-(1H-inden-3-yl)pyrrolidin, (46). I henhold til en modifisering
 5 av fremgangsmåten ifølge Noland et al (W. E. Noland; V. Kaneswaran, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 1940-1944.), ble 1-indanon (25,0 g, 0,189 mol) og 50 ml pyrrolidin som var blitt tørret over 3A-sikter, tilsatt til en 500 ml, 3-halset kolbe utstyrt med en rører drevet ovenfra, Dean-Stark-apparat og kondensator som ble holdt under tørr N₂-atmosfære. Benzen (200 ml tørret over 4A-sikter) ble tilsatt, og løs-
 10 ningen ble brakt til tilbakeløp i 30 timer. Ved slutten av dette tidsrom viste ¹H-NMR-analyse av en reaksjonsprosjon et molprosentforhold mellom det ønskede produkt og utgangsmateriale på 93:7. Hovedmengden av oppløsningsmidlet ble fjernet i *vakuum*, og det ubearbeidede mørke produkt ble destillert (15 cm Vigreux-kolonne), hvilket ga rent enamin som en lysegul olje (24,3 g, 0,132 mol)
 15 med 70% utbytte. Denne forbindelse var både luft- og vannfølsom og ble overført til tørrboksen ved destillering. Kapillar-GC-analyse viste at en heksanløsning av destillatet hadde en renhet på 99 område-prosent: *kp*=125-127 °C @ 2,0 mm, *kp. lit* =118-120 °C @ 1mm;

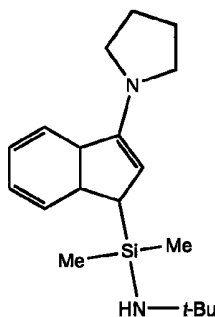
¹H (C₆D₆) δ 7,61 (d, 1H, J=7,4 Hz), 7,39 (d, 1H, J=7,4 Hz), 7,24 (t, 1H, J=7,4 Hz), 7,17 (t, 1H, J=7,4 Hz), 5,07 (s, 1H), 3,41 (m, 4H), 3,31 (s, 2H), 1,94, (m, 4).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 149,9, 145,1, 141,6, 125,5, 124,2, 123,8, 120,3, 100,6, 50,2, 35,5, 25,2.

120



Fremstilling av (1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium, (47). I tørrboksen ble 3,5 g (18,9 mmol) 1-(1H-inden-3-yl)pyrrolidin blandet med 100 ml heksan. Til denne
 5 løsnings ble 9,5 ml (18,9 mmol) n-BuLi (2,0 M) tilsatt dråpevis. Etter fullstendig tilsetning av n-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 3,61 g produkt. Utbytte 99%.

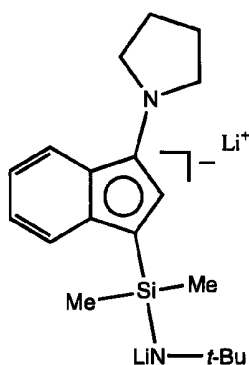


10

Fremstilling av N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamin, (48). En oppløsning av (1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium (3,30 g, 17,25 mmol) i 40 ml THF ble tilsatt i løpet av 30 minutter til en 100 ml THF-løsning
 15 av N-(tert-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimetylsilyl)amin (2,86 g, 17,25 mmol). Etter at tilsetningen var fullført, ble reaksjonsblandingen omrørt over natten. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med heksan og løsningen ble filtrert. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk, hvorved det ble tilbake 5,13 g produkt. Utbytte 95%.

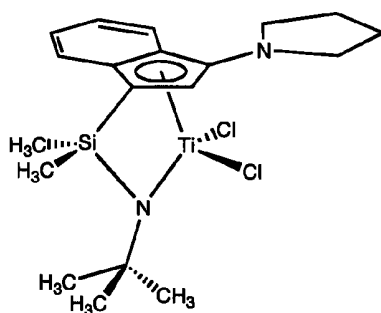
20 ^1H (C_6D_6) δ 0,07 (s, 3H), 0,05 (s, 3H), 1,27 (s, 9H), 2,03 (m, 4H), 3,43 (m, 4H), 5,41 (s, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,53 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz), 7,70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2,71, 4,28, 26,19, 34,93, 49,06, 50,68, 54,30, 58,00, 84,15, 104,16, 123,91, 124,50, 125,05, 133,58, 143,95.



(49)

- 5 Fremstilling av (1-(((1,1-dimethyletyl)amino)dimethylsilyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (49). I tørrboksen ble 5,13 g (16,3 mmol) N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamin blandet med 80 ml heksan. Til denne løsning ble 16,3 ml (32,6 mmol) *n*-BuLi (2,0 M) tilsatt dråpevis. Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det
- 10 resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 50 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 5,33 g produkt. Utbytte 100%.



(50)

- Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (50). TiCl_3 (THF) $_3$ (6,05 g, 16,32 mmol) ble suspendert i 30 ml THF. Til denne løsning ble (1-(((1,1-dimethyletyl)amino)-dimethylsilyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (5,33 g, 16,32 mmol) tilsatt som faststoff. Etter 1 time ble PbCl_2 (2,27 g, 8,16 mmol) tilsatt som faststoff. Reaksjonsblandingen ble deretter omrørt i ytterligere 1
- 20 time. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert

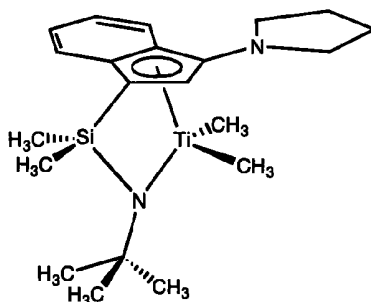
med 70 ml toluen og filtrert. Toluen ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble utgridd med heksan. Faststoffet ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og deretter tørret under redusert trykk. 5,08 g produkt ble oppnådd. Utbytte 72%.

^1H (C_6D_6) δ 0,67 (s, 3H), 0,84 (s, 3H), 1,316 (s, 9H), 2,05 (br s, 4H), 3,71 (br s, 2H), 4,01 (br s, 2H), 7,25 (m, 2H), 7,63 (d, 1H), 7,91 (d, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1,58, 25,75, 32,97, 50,49, 61,05, 93,11, 106,51, 126,32, 126,89, 127,14, 129,00, 135,82, 149,54.

HRMS (EI, M^+): beregnet 430,0881, funnet 430,0881.

Eksempel 19



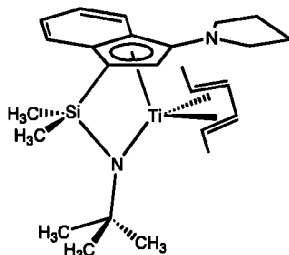
(51)

Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (51). 0,50 g diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (1,15 mmol) ble suspendert i 40 ml Et_2O . Til denne suspensjon ble 0,77 ml MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpevis med omrøring i løpet av et tidsrom på 20 minutter. Etter fullføring av tilsetningen av MeMgI , ble løsningen omrørt i 40 minutter. Etter dette tidsrom ble Et_2O fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan, løsningen filtrert og filtratet inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,39 g produkt. Utbytte 86%.

^1H (C_6D_6) δ 0,10 (s, 3H), 0,50 (s, 3H), 0,65 (s, 3H), 0,75 (s, 3H), 1,53 (s, 9H), 3,23 (m, 4H), 3,23 (m, 4H), 5,43 (s, 1H), 6,95 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz), 7,06 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz), 7,54 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz), 7,63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2,62, 2,71, 4,82, 4,90, 26,19, 34,90, 49,06, 50,58, 54,31, 58,00, 84,15, 104,15, 123,91, 124,49, 125,05, 125,63, 133,58, 143,95.

Eksempel 20



(52)

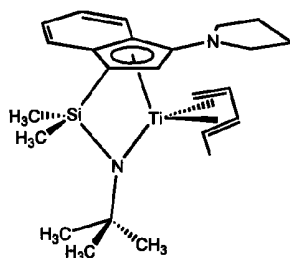
Fremstilling av (N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-heksadien)titan, (52). I

tørrboksen ble 0,40 g diklor(N-(1,1-dimethyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan blandet med 0,76 g 2,4-

heksadien, og dette ble suspendert i 50 ml heksan. Til denne løsning ble det tilsatt 1,15 ml *n*-BuLi (1,6M), og løsningen ble kokt under tilbakeløp i 2 timer. Løsningen ble deretter avkjølt til romtemperatur og filtrert, og oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble deretter tatt opp i den minimale mengde heksan og avkjølt til -20°C over natten, hvilket ga 0,16 g produkt. Utbytte 38%.

^1H (C_6D_6) δ 0,77 (s, 3H), 0,96 (s, 3H), 1,14 (s, 9H), 1,32 (m, 7H), 1,61 (m, 1H), 1,81 (m, 1H), 2,12 (d, 3H), 2,91 (m, 4H), 3,45 (m, 1H), 3,65 (m, 1H), 5,30 (s, 1H), 6,69 (m, 1H), 6,96 (m, 1H), 7,05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz), 7,83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz).

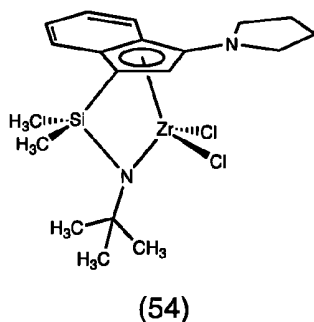
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 4,22, 6,41, 15,88, 20,84, 25,58, 35,18, 49,66, 55,95, 78,03, 96,87, 109,79, 116,86, 112,86, 119,46, 122,15, 122,63, 122,90, 126,53, 126,92, 127,10, 128,88, 130,11, 130,76, 140,41.



(53)

¹H (C₆D₆) δ 8,10 (d, 1H, ³J_{HH} = 8,4 Hz), 7,82 (d, 1H, ³J_{HH} = 8,6 Hz), 7,13 (m, 2H), 6,81 (m, 4H), 5,60 (s, 1H), 5,16 (s, 1H), 4,07 (dd, 1H, ³J_{HH} = 11, 11 Hz), 3,77 (m, 4H), 3,46 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8, 8 Hz), 2,85 (m, 8H), 2,12 (d, 3H, ³J_{HH} = 5,4 Hz), 1,8-1,4 (m, 4H), 1,38 (d, 3H, ³J_{HH} = 5,4 Hz), 1,29 (m, 8H), 1,17 (s, 9H), 1,15 (s, 9H), 1,02 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 0,83 (s, 3H), 0,79 (s, 3H) ppm.

Eksempel 22



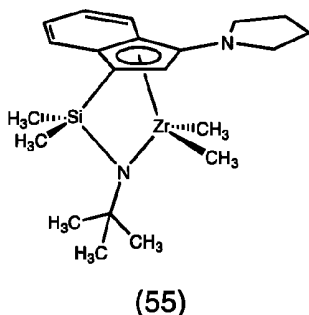
Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)zirkonium, (54). N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin, dilitiumsalt, (2,41 g, 7,72 mmol) ble langsomt tilsatt som faststoff til en oppslemning av ZrCl_4 (1,80 g, 7,72 mmol) i toluen (100 ml). Denne blanding fikk deretter omrøres over natten. Etter reaksjonstidsrommet ble blandingen filtrert, og de flyktige materialer ble fjernet, hvilket resulterte i isolering av det ønskede produkt som et gyllent mikrokrySTALLINSK faststoff (1,7386 g, 48,9% utbytte).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ 0,51 (s, 3 H), 0,69 (s, 3 H), 1,33 (s, 9 H), 1,7-1,7 (m, 4 H), 3,1-3,2 (m, 2H), 3,4-3,5 (m, 2 H), 5,59 (s, 1 H), 6,9-7,0 (m, 2 H), 7,6-7,7 (m, 1 H), 7,63 (d, 1H $^3J_{\text{HH}}=8,5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ 2,28, 4,62, 25,68, 33,28, 50,68, 56,72, 82,15, 103,56, 122,56, 125,49, 125,62, 126,13, 129,28, 133,58, 142,98.

HRMS (EI, M^+): beregnet 474,0432, funnet 474,0419

Eksempel 23



Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)dimetylzirkonium, (55). Diklor(N-

(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)zirkonium (0,99 g, 2,09 mmol) ble omrørt i dietyleter (50 ml) mens MeMgBr (4,60 mmol, 1,53 ml av en 3,0 M løsning i dietyleter) ble langsomt tilsatt. Denne blanding fikk deretter omrøres over natten. Etter reaksjons-

5 tidsrommet ble de flyktige materialer fjernet, og residuet ble ekstrahert og filtrert ved anvendelse av heksan. Fjerning av heksanet resulterte i isolering av det ønskede produkt som et rødt residuum (0,72 g, 79% utbytte).

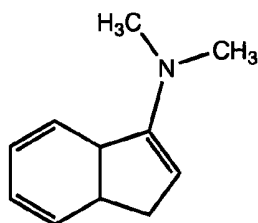
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ -0,58 (s, 3 H), 0,22 (s, 1 H), 0,51 (s, 3 H), 0,69 (s, 3 H), 1,37 (s, 9 H), 1,0-1,2 (m, 4 H), 3,1-3,2 (m, 2 H), 3,3-3,4 (m, 2 H), 5,60 (s, 1 H), 6,88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7,35$ Hz), 6,96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6,57$ Hz), 7,54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8,49$ Hz), 7,68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8,58$ Hz).

10

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ 3,06, 5,11, 25,72, 34,54, 35,54, 40,32, 50,81, 55,17, 77,82, 103,10, 121,41, 122,96, 125,12, 125,25, 125,78, 132,33, 139,91.

15

Eksempel 24



(56)

Fremstilling av N,N-dimetyl-1H-inden-3-amin, (56). Denne forbindelse ble

20 laget ved en modifisering av den generelle metode ifølge Carlson og Nilsson (R.Carlson, A. Nilsson, *Acta Chemica Scand B* 1984, 38, 49-53.). Til en 3-halset 500 ml kolbe utstyrt med rører som ble drevet ovenfra, samt skillevegg («septum»), og som ble holdt under nitrogen, ble det tilsatt 150 ml tørt heksan. Oppløsningsmidlet ble avkjølt til fra -20 til -30 °C mens vannfritt dimetylamin (12,6 g, 280

25 mmol) ble hellet i oppløsningsmidlet slik ingen gass unnslipp gjennom bobleinnretningen. Til den avkjølte, godt omrørte løsning ble det dråpevis tilsatt TiCl_4 (6,63 g, 35,0 mmol) slik at beholder-temperaturen ble holdt på mellom -30 og -15 °C (Advarsel: Hersberg-rører er tilrådelig på grunn av titanamid-dannelse). Den resulterende mørkebrune oppslemning ble omrørt i 15 minutter og fikk komme til 0

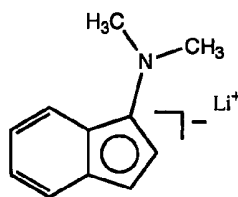
°C før 1-indanon (4,32 g, 32,7 mmol) ble tilsatt, alt på én gang, som faststoff. Løsningen fikk komme til romtemperatur og ble deretter oppvarmet til 60 °C i 5 minutter, hvorefter mer TiO₂ ble utfelt fra oppslemningen og løsningen ble klar. Oppslemningen ble filtrert gjennom en 4 cm pute av ovnstørret Celite under en nitrogenstrøm, og oppløsningsmidlet ble fjernet *i vakuum*, hvorved man fikk tittel-

5 enaminet (3,8 g, 23,8 mmol) med 73% utbytte som en mørk olje som ikke inneholdt noe påvisbart keton ifølge NMR-analyse. Analyse av produktet viste 98 område% renhet ifølge GC-analyse.

¹H-NMR (CDCl₃) δ 7,49 (d, 1H, *J*=7,4 Hz), 7,42 (d, 1H, *J*=7,4 Hz), 7,30 (d, 1H, *J*=7,4 Hz), 7,21 (d, 1H, *J*=7,4 Hz), 5,46 (s, 1H), 3,31 (s, 2H), 2,83 (s, 6H).

10

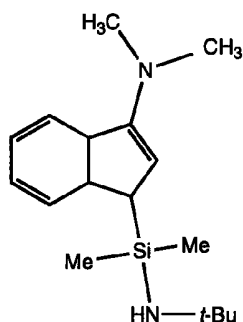
¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 153,8, 144,6, 141,3, 125,6, 124,3, 123,8, 119,9, 107,8, 42,9, 35,6.



(57)

15 Fremstilling av (1-(dimethylamino)-1H-indenyl)litium, (57). I tørrboksen ble 3,8 g (23,9 mmol) N,N-dimetyl-1H-inden-3-amin blandet med 100 ml heksan. Til denne løsning ble 15 ml (23,9 mmol) *n*-BuLi (1,6 M) tilsatt dråpevis. Etter fullført tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med heksan og tørret under

20 redusert trykk, hvilket ga 3,58 g produkt. Utbytte 91%.

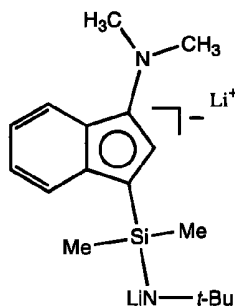


(58)

Fremstilling av 1-(3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamin, (58). En oppløsning av (1-(dimetylamino)-1H-indenyl)litium (3,58 g, 21,67 mmol) i 40 ml THF ble i løpet av 30 minutter tilsatt til 80 ml av en THF-løsning av N-(*tert*-butyl)-N-(1-klor-1,1-dimetylsilyl)amin (3,59 g, 21,67 mmol). Etter
 5 at tilsetningen var fullført, ble reaksjonsblandingen omrørt over natten. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med heksan og løsningen filtrert. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk, hvorved det ble tilbake 5,92 g produkt. Utbytte 95%.

^1H (C_6D_6) δ -0,05 (s, 3H), 0,03 (s, 3H), 1,06 (s, 9H), 2,68 (s, 6H), 3,40 (s,
 10 1H), 5,63 (s, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz).

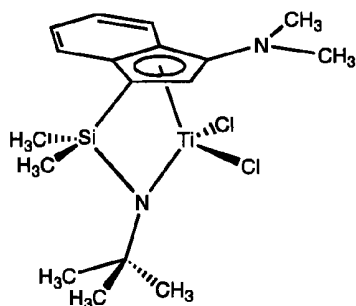
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -0,46, 0,43, 34,08, 43,33, 44,00, 49,60, 111,20, 120,50, 123,84, 122,63, 123,84, 124,04, 124,75, 141,38, 146,44, 152,92.



(59)

15 Fremstilling av (3-(dimetylamino)-1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (59). I tørrboksen ble 5,92 g (20,51 mmol) 1-(3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamin blandet med 80 ml heksan. Til denne løsning ble det dråpevis tilsatt 25,6 ml (41,04 mmol)
 20 *n*-BuLi (1,6 M). Etter fullført tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 50 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 5,45 g materiale. Utbytte 88%.

129



(60)

Fremstilling av diklor(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan, (60). (3-(Dimetylamino)-1-
 5 (((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (5,45 g, 18,14 mmol) ble oppløst i 30 ml THF. Til denne løsning ble $\text{TiCl}_3 (\text{THF})_3$ (6,72 g, 18,14 mmol) tilsatt som faststoff. Etter 1 time ble PbCl_2 (2,52 g, 9,07 mmol) tilsatt som faststoff. Reaksjonsblandingen ble deretter omrørt i ytterligere 1 time. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med 70 ml
 10 toluen og filtrert. Toluen ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble utgitt med heksan. Faststoffet ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og deretter tørret under redusert trykk. 4,00 g produkt ble oppnådd. Utbytte 56%.

^1H (C_6D_6) δ 0,48 (s, 3H), 0,61 (s, 3H), 1,06 (s, 9H), 2,82 (s, 3H), 5,74 (s, 1H), 7,00 (m, 2H), 7,14 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5 \text{ Hz}$).

15 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2,43, 4,85, 34,73, 42,79, 50,17, 54,73, 107,25, 124,41, 124,98, 125,09, 137,0, 145,01.

Fremstilling av (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-
5 di-metyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (61). 0,60 g diklor(1-
((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimethylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-
dimetylsilanaminat(2-)-N)titan (1,53 mmol) ble suspendert i 40 ml Et₂O. Til denne
suspensjon ble 1,07 ml MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpevis med omrøring i løpet av et
tidsrom på 20 minutter. Etter fullføring av tilsettingen av MeMgI ble løsningen om-
10 rørt i 40 minutter. Etter dette tidsrom ble Et₂O fjernet under redusert trykk, og re-
siduet ble ekstrahert med heksan, løsningen ble filtrert og filtratet inndampet til
tørrehet under redusert trykk, hvilket ga 0,43 g produkt. Utbytte 80%.

¹H (C₆D₆) δ 0,03 (s, 3H), 0,44 (s, 3H), 0,63 (s, 3H), 0,85 (s, 3H), 1,49 (s, 9H), 2,78 (s, 6H), 5,56 (s, 1H), 6,85 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz), 7,06 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz), 7,44 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,5 Hz), 7,63 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,7 Hz).

Eksempel 26

20 Fremstilling av (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((2,3,4,5-η)-2,4-heksadien)titan, (62). Til 0,5490 g diklor(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan (1,35 mmol) oppslemmet/oppløst i

10

15

20

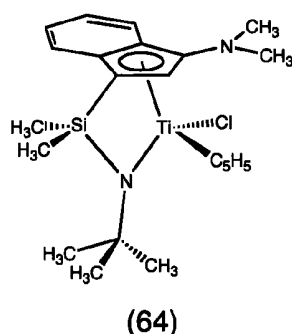
Fremstilling av (1,1'-(η^4 -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen))(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2)-N)titan, (63). I tørrboksen ble 0,40 g diklor(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2)-N)titan blandet med 0,21 g *trans*-1,4-difenylbutadien og suspendert i 30 ml heksan. Til denne løsning ble 1,27 ml *n*-BuLi (1,6 M) tilsatt, og løsningen ble kokt under tilbakeløp i 2 timer.

Løsningen ble deretter avkjølt til romtemperatur og filtrert, og oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk, hvilket ga 0,23 g produkt. Utbytte 43%.

^1H (C_6D_6) δ 0,68 (s, 3H), 0,82 (s, 3H), 1,25 (s, 9H), 1,47 (s, 9H), 3,45 (m, 1H), 3,60 (m, 1H), 4,15 (m, 1H) 4,65 (m, 1H), 5,20 (s, 1H), 6,30- 7,55 (m, 14H).

5

Eksempel 28

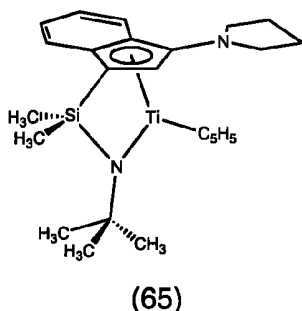


Fremstilling av klor(cyklopentadienyl)(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-
 10 1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan, (64). Til
 0,312 g diklor(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-
 dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan (0,77 mmol) oppløst i 35-40 ml
 Et_2O ble det langsomt tilsatt 0,769 ml NaC_5H_5 (1,0 M i Et_2O) (1,00 mmol). Den
 blårode reaksjonsblanding fikk omrøres i 1½ dag. Oppløsningsmidlene ble fjernet
 15 under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan, løsningen ble filtrert
 og filtratet ble inndampet til tørrhet under redusert trykk. Etter tilsetning av heksan
 for oppløsning av det meget mørke produkt, ble den meget intenst fargede magen-
 tarøde løsning oppbevart over natten i en fryser. Etter fjerning av supernatanten
 og tørring under redusert trykk, ble produktet oppnådd som 0,1119 g krystaller.
 20 Supernatanten ble konsentrert og deretter avkjølt i fryseren, hvilket ga ytterligere
 produkt som mikrokrystaller.

^1H (C_6D_6) δ 0,50 (s, 3H), 0,60 (s, 3H), 1,31 (s, 9H), 2,73 (s, 6H), 5,69 (s,
 5H), 5,78 (s, 1H), 6,79 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz), 7,15 (m, 2H), 7,33 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} =$
 8,2 Hz).

25 ^{13}C (C_6D_6) δ 170,8, 158,6, 126,6, 124,3, 121,3, 121,1, 115,4, 95,2, 88,4,
 61,2, 42,5, 32,9, 3,9, 2,7. Høyoppløsnings-MS: Beregnet for $\text{C}_{22}\text{H}_{31}$ ClN_2SiTi :
 434,14245. Funnet: 434,1426

Eksempel 29



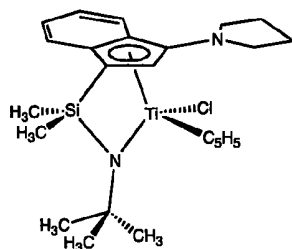
5 Fremstilling av cyklopentadienyl(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
 ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (65). Til en
 godt omrørt løsning av 0,56 g tris(cyklopentadienyl)titan (2,31 mmol) i omtrent 50
 ml THF ble 0,75 g av dilitiumsaltet av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-
 pyrrolidino-1H-inden-1-yl)silanamin (2,31 mmol) langsomt tilsatt som pulver. Den
 10 gulgrønne (røddaktig overfor transmittert lys) reaksjonsblanding fikk omrøres over
 natten. Oppløsningsmidlene ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert
 med ca. 80 ml toluen, løsningen ble filtrert for å fjerne et meget blekt lavendelfarget
 faststoff fra det mørke olivengrønn-brune filtrat. Begge produktfraksjoner
 ble tørret under redusert trykk. Det mørke toluen-oppløselige produkt ble ekstra-
 15 hert med heksan og filtrert, og oppløsningsmidlet ble fjernet fra den dypbrune løsning,
 hvilket ga 0,9113 g produkt som et pulver med svart utseende (93%). Proton-NMR viste bare brede
 pukler i området 0,8 - 2,4 ppm. ESR viste et signal ved $g = 1,98$ i overensstemmelse med et
 Ti(III)-kompleks. Det bleke faststoff som ble oppsamlet på filteret, ble ekstrahert med THF og
 filtrert, og oppløsningsmidlet ble fjernet fra den dypbrune løsning, hvilket ga 0,29 g av et
 20 blekt lavendel-rosa faststoff (87%, basert på LiC_5H_5). Til en oppløsning av 0,20 g « LiC_5H_5 »
 (2,78 mmol) i ca. 20 ml THF ble det tilsatt 0,179 g FeCl_2 (1,40 mmol). Løsningen ble omrørt i 4-5
 timer. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med toluen
 og filtrert, og oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk, hvilket
 25 ga 0,22 g av et oransje pulver, som ble identifisert som ferrocen. Utbytte 85%.

^1H (C_6D_6) δ 4,00 (s).

^{13}C (C_6D_6) δ 68,3. Høyoppløsnings-MS: Beregnet for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$:

186,0132. Funnet: 186,0124

Eksempel 30



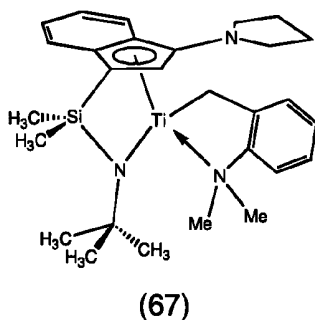
(66)

- 5 Fremstilling av klor(cyklopentadienyl)(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimetyl-1-
 ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (66). Til en
 oppløsning av 0,0240 g cyklopentadienyl(N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimetyl-1-
 ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (0,056
 mmol) fra det ovenstående i ca. 0,5 - 1 ml C₆D₆ i et NMR-rør ble det tilsatt 0,048
 10 g PbCl₂ (0,17 mmol). Den svarte løsning fikk straks magentarød farge. Etter 20 -
 30 minutter ble NMR-spektraene målt for den ubearbeidede reaksjonsblanding.

¹H (C₆D₆) δ 0,52 (s, 3H), 0,64 (s, 3H), 1,17 (br, 4H), 1,34 (s, 9H), 3,16 (br,
 2H), 3,52 (br, 2H), 5,73, (s, 5H), 5,83, (s, 1H), 6,83 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz), 7,2 (m,
 2H), 7,37 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,0 Hz).

- 15 ¹³C (C₆D₆) δ 167,7, 158,6, 127,3, 127,0, 126,6, 124,1, 121,1, 115,2, 93,6,
 88,5, 61,0, 50,7, 32,9, 25,2, 4,0, 2,8. Høyoppløsnings-MS: Beregnet for
 C₂₄H₃₃ClN₂SiTi: 460,1581 Funnet: 460,1580

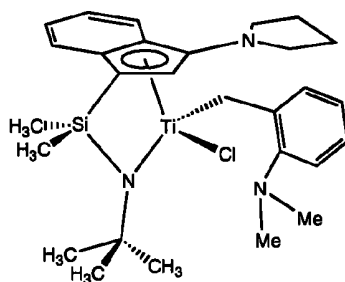
Eksempel 31



Fremstilling av (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((2-(dimetylamino-N)fenyl)metyl-C)titan, (67). Til en oppløsning av 0,3390 g cyklopentadienyl(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (0,797 mmol) i ca. 20 ml Et₂O ble det langsomt tilsatt 0,1125 g (2-(N,N-dimetylamino)benzyl)litium (0,797mmol) som pulver. Reaksjonsblandingen fikk omrøres over natten. Oppløsningsmidlene ble fjernet under redusert trykk fra den dypt brunrøde løsning, residuet ble ekstrahert med heksan og den meget oppløselige brunrøde løsning ble filtrert fra et meget mørkt faststoff som er mye mindre oppløselig i heksan. Begge produktfraksjoner ble tørret under redusert trykk. Proton-NMR-spektra av begge produktene (i C₆D₆) viste brede topper uten karakteristiske trekk som er blitt observert for andre Ti(III)-forbindelser. Etter oksidering av NMR-prøvene med PbCl₂, ble det fastslått ved hjelp av ¹H-NMR at den opprinnelige reaksjon var ufullstendig. Faststoffet på fritten ble ekstrahert med C₆D₆, filtrert og blandet med den andre produktfraksjon. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble tatt opp i ca. 15 ml Et₂O, til hvilket det deretter ble tilsatt ytterligere 0,0170 g (2-(N,N-dimetylamino)benzyl)litium (total 0,918 mmol) som et pulver. Etter omrøring over natten og fjerning av oppløsningsmidlet under redusert trykk, ble residuet ekstrahert med heksan og filtrert fra en del faststoffmateriale, og det meget mørke filtrat ble konsentrert. Faststoffet som ble oppsamlet på fritten, ble anbrakt i et medisinglass med omtrent 0,075 g FeCl₂ og omtrent 3 ml THF og fikk stå over natten. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med C₆D₆ og filtrert i et NMR-rør. NMR-spektra viste tilstedeværelse av Cp₂Fe og noe som viser seg å være et THF-kompleks av et

uorganisk materiale. ^1H (C_6D_6) δ 2,00 (br s), 4,01 (s), 5,06 (br s). ^{13}C (C_6D_6) δ 72,0, 68,2, 35,1. Etter hvert som filtratet ble konsentrert, begynte et meget mørkt faststoff å utkrystalliseres, hvorved det ble tilbake en dypt veneblod-rød løsning. Faststoffet ble filtrert fra, vasket med heksan og tørret under redusert trykk. Utbytte av dypt rødbrunt produkt: 0,1718 g. Proton-NMR for 0,0399 g av substansen i C_6D_6 viste brede topper med ubestemt struktur. ESR viste et signal ved $g = 1,98$ i overensstemmelse med et Ti(III) -kompleks. Magnetisk følsomhet (Evans' metode): $1,57 \text{ m}_\text{B}$

Eksempel 32



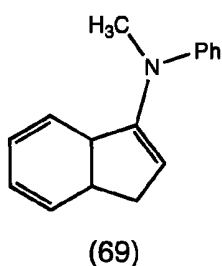
(68)

Fremstilling av klor(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((2-(dimetylamino)feny)metyl)titan, (68). Omtrent 0,070 g PbCl_2 ble tilsatt til en oppløsning av 0,0224 g (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((2-(dimetylamino-N)feny)metyl-C)titan (fra ovenstående) i ca. $\frac{1}{2}$ -1 ml C_6D_6 i et NMR-rør. Reaksjonsblandingen ble rystet og fikk deretter stå over natten. NMR-spektra viste tilstedeværelse av to isomerer (i et forhold på omtrent 1:2) sammen med en meget liten mengde av (klor)(cyklopentadienyl)-komplekset. ^1H (C_6D_6) Unike topper av én isomer δ 0,67 (s, 1H), 0,81 (s, 1H), 1,63 (s, 9H), 2,07, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,6 \text{ Hz}$), 2,54 (s, 6H), 2,64, (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 12,6 \text{ Hz}$), 3,17 (m, 2H), 3,57 (m, 2H), 5,53 (s, 1H), 6,35 (s, 1H). Unike peaks of the andre isomer d 0,71, (s, 1H), 0,88 (s, 1H), 1,61 (s, 9H), 2,19, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13,5 \text{ Hz}$), 2,21 (m, 2H), 2,53 (s, 6H), 2,76 (m, 2H), 3,32 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13,5 \text{ Hz}$), 5,06 (s, 1H), 7,90 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$). Felles/ikke-differensierbare topper av begge isomerer δ 1,38 (br, 4H), 6,66 (m), 6,76 (m), 6,87 (m), 7,08 (m), 7,40 (m).

^{13}C (C_6D_6) (begge isomerer) δ 154,2, 153,5, 153,3, 152,9, 147,3, 142,8, 136,0, 133,4, 131,0, 130,0, 128,9, 125,8, 125,7, 125,6, 124,3, 123,4, 123,0, 122,7, 122,3, 122,1, 117,9, 114,3, 105,5, 130,8, 95,2, 95,0, 71,7, 69,6, 62,0, 61,3, 50,0, 49,9, 47,7, 47,4, 34,1, 34,1, 33,0, 31,9, 25,6, 14,4, 4,1, 2,8, 2,2, 1,3.

5

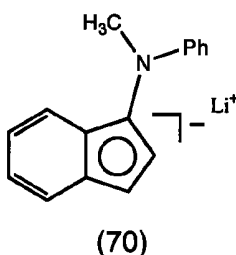
Eksempel 33



Fremstilling av N-metyl-N-fenyl-1H-inden-3-amin, (69). I en tørr kolbe utstyrt med en Dean-Stark-felle og tilbakeløpskjøler ble det anbrakt 1-indanon (10,0 g, 75,7 mmol), N-metylanilin (15,1 g, 141 mmol) og toluen (200 ml. En katalytisk mengde av p-toluensulfonsyre (0,1 g) ble tilsatt, og blandingen ble kokt under tilbakeløp under N_2 i 96 timer. Reaksjonsblandingen ble avkjølt, og toluenet ble fjernet under redusert trykk før det gjenværende materiale ble destillert under vakuum. Den høyestkokende fraksjon (6,8 g; kp 150-2° C/0,7 mm Hg(95 Pa)) ble oppsamlet som en gul olje som stivnet til et gult-oransje faststoff ved henstand. Dette materiale ble oppbevart i en hanskeboks. Analyse ved hjelp av NMR viste ca. 10% N-metylanilin i produktet. Imidlertid var ytterligere destillasjon av en annen prøve av destillert enamin ikke vellykket når det gjaldt å nedsette mengden av uønsket amin i produktet.

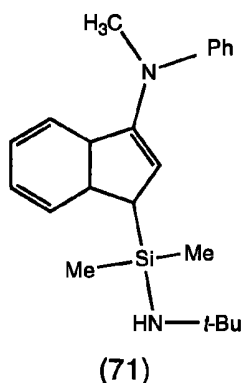
$^{13}\text{H-NMR}$ ($d_8\text{-PhMe}$) δ 6,78- 7,25 (m, 9H); 5,62 (t, 1H); 3,24 (d, 2H); 3,05 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($d_8\text{-PhMe}$) δ 149,84, 149,02, 144,30, 141,85, 129,05, 125,82, 124,98, 124,06, 121,79, 121,69, 121,19, 113,66, 42,01, 35,89.



25

Fremstilling av (3-(metylfenylamino)-1H-indenyl)litium, (70). N-Metyl-N-fenyl-1H-inden-3-amin (6,8 g, 30,7 mmol) ble oppløst i 100 ml heksan, og 12,3 ml 2,5 M *n*-BuLi (0,936 ekv) ble tilsatt dråpevis ved hjelp av sprøyte i løpet av et tidsrom på 15 minutter. Løsningen utviklet en gul utfelning ved tilsetning av *n*-BuLi, og
 5 oppslemningen fikk omrøres over natten. Etter dette tidsrom ble faststoffet filtrert, vasket med 50 ml heksan og fikk tørres *i vakuum* over natten, hvorved man fikk det ønskede anion som et gul-oransje faststoff (5,83 g, 25,6 mmol) med 89% utbytte, basert på litiumforbindelse-reagenset.

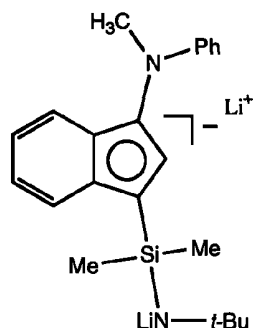


Fremstilling av N-(1,1-dimethylethyl)-1-(3-(metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanamin, (71). (3-(Metylfenylamino)-1H-indenyl)litium (3,10g, 13,64 mmol) ble oppløst i 50 ml THF og tilsatt dråpevis til en oppløsning av *t*-butylaminodimetylsilylchlorid (2,17g, 16,35 mmol) i 35 ml THF i løpet av et tidsrom på 30 minutter, idet omrøringen fortsatte i 25 timer. Oppløsningsmidlet ble av-
 15 dampet, og den resulterende olje ble underkastet vakuum i 4 timer. Denne olje ble oppløst i 100 ml heksan og filtrert fra LiCl. Fjerning av oppløsningsmiddel *i vakuum* og vakuum-kondensering over natten ga produktet (4,66 g, 13,3 mmol) som en mørkerød olje med 98% utbytte.

¹H-NMR (C₆D₆) δ 7,56 (d, 1H, *J* = 7,4 Hz), 7,15 (m, 4H), 7,07 (d, 1H, *J* = 7,4 Hz), 7,00 (d, 2H, *J* = 8,0), 6,83 (m, 1H), 6,125 (d, 2H, *J* = 2 Hz), 3,464 (d, 4H, *J* = 2,0 Hz), 3,14 (s, 3H), 1,08 (s, 9H), 1,0 (bred s, 1H N-H), 0,04 (s, 3H), 0,00 (s, 3H).

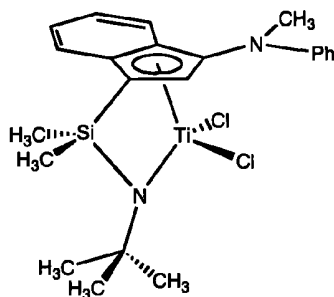
¹³C{¹H} NMR (C₆D₆) δ 149,3, 147,6, 145,7, 141,2, 129,3, 124,8, 124,3,
 25 123,6, 121,4, 120,7, 120,3, 118,8, 68,1, 49,7, 44,9, 41,6, 34,1, 33,9, 33,6, 25,3, 0,54, -0,1.

139



(72)

Fremstilling av (1-(((1,1-diemthyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(metylfenylamino)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (72). I tørrboksen ble 4,47 g (12,3 mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanamin blandet med 80 ml heksan. Til denne løsning ble det dråpevis tilsatt 15,9 ml (25,5 mmol) *n*-BuLi (1,6 M). Etter fullstendig tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 50 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 4,25 g produkt. Utbytte 92%.



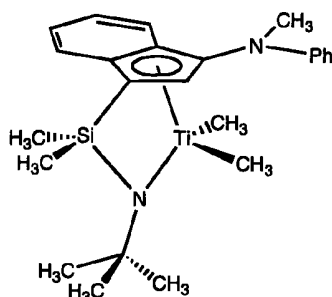
(73)

Fremstilling av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (73). (1-(((1,1-diemthyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(metylfenylamino)-1H-indenyl)litium, litiumsalt (4,25 g, 11,72 mmol) ble oppløst i 30 ml THF. Til denne løsning ble $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (4,34 g, 11,72 mmol) tilsatt som faststoff. Etter 1 ble PbCl_2 (1,63 g, 5,86 mmol) tilsatt som faststoff. Reaksjonsblandingen ble deretter omrørt i ytterligere 1 time. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med 70 ml toluen og filtrert. Toluen ble fjernet under redusert trykk og residuet ble utgnydd med heksan. Faststoffet ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og deretter tørret under redusert trykk. 1,57 g produkt ble oppnådd. Utbytte 29%.

^1H (C_6D_6) δ 0,47 (s, 3H), 0,62 (s, 3H), 1,30 (s, 9H), 3,25 (s, 2H), 5,97 (s, 2H), 6,70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 6,80 (m, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz) 7,06 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 7,33 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz), 7,58 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1,44, 3,89, 33,01, 43,21, 61,72, 93,96, 108,97, 125,93,
5 126,21, 126,33, 127,51, 128,15, 128,51, 135,53, 146,83, 148,49.

Eksempel 34



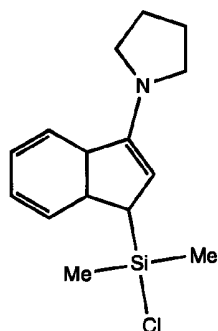
(74)

10 Fremstilling av (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metylfenyl-amino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (74). 0,40 g
Diklor(N-(1,1-dimetyl-etyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metylfenylamino)-
1H-inden-1-yl)silanami-nat(2-)-N)titan (0,80 mmol) ble suspendert i 40 ml Et_2O . Til
denne suspensjon ble 0,57 ml MeMgl (3,0 M) tilsatt dråpevis med omrøring i løpet
15 av et tidsrom på 20 minutter. Etter fullføring av tilsetningen av MeMgl, ble løsning-
en omrørt i 40 minutter. Etter dette tidsrom ble Et_2O fjernet under redusert trykk,
og residuet ble ekstrahert med heksan, løsningen ble filtrert og filtratet ble inn-
dampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,35 g produkt. Utbytte 96%.

^1H (C_6D_6) δ 0,62 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,69 (s, 3H), 1,04 (s, 3H), 1,54 (s,
20 9H), 3,29 (s, 3H), 6,04 (s, 1H), 6,88 (m, 2H), 6,96 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz), 7,16 (t,
4H), 7,28 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz) 7,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1,58, 4,00, 34,07, 41,48, 52,29, 54,13, 58,24, 83,55,
112,67, 121,05, 121,98, 124,76, 126,24, 129,03, 132,45, 140,91, 148,68.

Eksempel 35

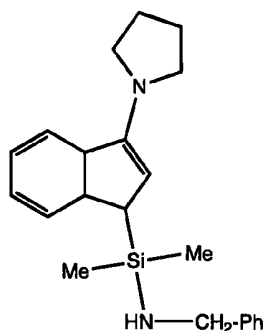


(75)

Fremstilling av 1-(1-(klordimetylsilyl)-1H-inden-3-yl)pyrrolidin, (75). En opp-
 5 løsnings av (1-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium (2,00 g, 10,46 mmol) i 25 ml THF
 ble tilsatt i løpet av 30 minutter til 50 ml av en THF-løsning inneholdende
 SiMe₂Cl₂ (8,1 g, 62,76 mmol). Etter at tilsetningen var fullført, ble reaksjonsblan-
 dingen omrørt over natten. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert
 trykk. Residuet ble ekstrahert med heksan og løsningen ble filtrert. Oppløsnings-
 10 midlet ble deretter fjernet under redusert trykk, hvorved det ble tilbake 2,40 g pro-
 dukt. Utbytte 82%.

¹H (C₆D₆) 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).

¹³C{¹H}(C₆D₆)δ -0,75, 0,48, 25,51, 42,72, 50,52, 100,02, 103,77, 121,18,
 15 121,29, 124,30, 124,70, 125,58, 141,29, 144,61, 150,50.

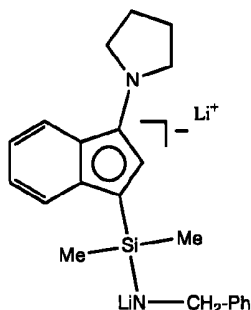


(76)

Fremstilling av 1,1-diemthyl-N-(fenylmetyl)-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin, (76). En oppløsning av litiumbenzylamid (0,97 g, 8,64 mmol) i 75 ml THF ble tilsatt i løpet av 30 minutter til 150 ml av en THF-løsning av 1-(1-(klordimetylsilyl)-1H-inden-3-yl)pyrrolidin (2,40 g, 8,64 mmol). Etter at tilsetningen var fullført, ble reaksjonsblandingen omrørt over natten. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med heksan og løsningen ble filtrert. Oppløsningsmidlet ble deretter fjernet under redusert trykk, hvorved det ble tilbake 2,99 g produkt. Utbytte 99%.

^1H (C_6D_6) δ -0,04 (s, 3H), 0,06 (s, 3H), 1,58 (m, 4H), 3,22 (m, 4H), 3,76 (d, 4H), 5,32 (s, 1H), 7,24 (m, 7H), 7,47 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz), 7,63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz).

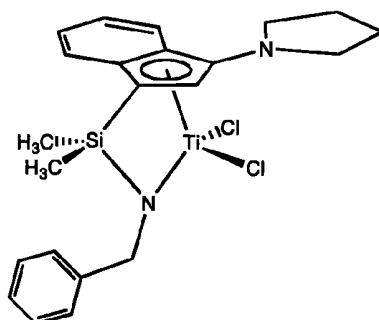
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -2,42, -3,16, 25,47, 43,84, 48,61, 50,91, 104,08, 121,65, 124,64, 126,65, 127,24, 128,46, 141,43, 144,42, 146,68, 148,87.



(77)

Fremstilling av 1-(((fenylmetyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (77). I tørrboksen ble 2,99 g (8,50 mmol) 1,1-diemthyl-N-(fenylmetyl)-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamin blandet med 80 ml heksan. Til denne løsning ble 11,25 ml (18,0 mmol) *n*-BuLi (1,6 M) tilsatt dråpevis. Etter fullført tilsetning av *n*-BuLi, ble løsningen omrørt over natten. Det resulterende utfelte materiale ble oppsamlet ved hjelp av filtrering, vasket med 50 ml heksan og tørret under redusert trykk, hvilket ga 2,87 g produkt. Utbytte 93%.

143

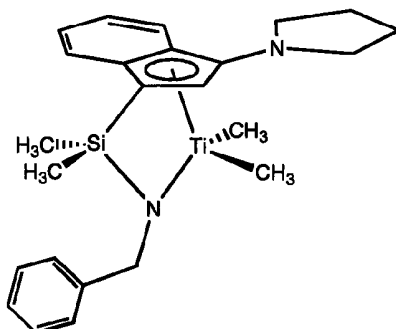


(78)

Fremstilling av diklor(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)- 1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan, (78). (1-(((Fenylmetyl)amino)-dimetyl-silyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indenyl)litium, litiumsalt, (2,87 g, 7,96 mmol) ble
 5 oppløst i 30 ml THF. Til denne løsning ble $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (2,95 g, 7,96 mmol) tilsatt som faststoff. Etter 1 time ble PbCl_2 (1,10 g, 3,98 mmol) tilsatt som faststoff. Reaksjonsblandingen ble deretter omrørt i ytterligere 1 time. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Residuet ble ekstrahert med 70 ml toluen og filtrert.
 10 Toluen ble fjernet under redusert trykk, og residuet ble utgitt med heksan. Faststoffet ble oppsamlet ved filtrering, vasket med heksan og deretter tørret under redusert trykk. 2,30 g produkt ble oppnådd. Utbytte 62%.

^1H (C_6D_6) δ 0,17 (s, 3H), 0,27 (s, 3H), 1,48 (m, 4H), 3,19 (m, 2H), 3,50 (m, 2H), 5,25 (AB q, 2H, $^2J=18,7$ Hz) 7,03 (m, 5H), 7,21 (m, 2H), 7,57 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} =$
 15 7,9 Hz), 7,61 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz).

Eksempel 36



(79)

20 Fremstilling av (1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)- 1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan, (79). 0,30 g diklor(1,1-

dimetyl-N-(fenylmetyl)- 1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan (0,64 mmol) ble suspendert i 40 ml Et₂O. Til denne suspensjon ble 0,45 ml MeMgI (3,0 M) tilsatt dråpevis med omrøring i løpet av et tidsrom på 20 minutter. Etter fullføring av tilsetningen av MeMgI ble løsningen omrørt i 5 40 minutter. Etter dette tidsrom ble Et₂O fjernet under redusert trykk, og residuet ble ekstrahert med heksan, løsningen ble filtrert og filtratet ble inndampet til tørrhet under redusert trykk, hvilket ga 0,23 g produkt. Utbytte 84%.

¹H (C₆D₆) δ 0,12 (s, 3H), 0,18 (s, 3H), 0,36 (s, 3H), 0,78 (s, 3H), 1,52 (m, 4H), 3,24 (m, 4H), 5,20 (AB q, 2H, ²J_{H-H} = 18,0 Hz), 5,48 (s, 1H), 6,88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz), 7,00 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz), 7,15 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz), 7,19 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz), 7,30 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz), 7,51 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz) 7,78 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ -0,63, 1,44, 25,82, 49,57, 50,68, 54,28, 55,29, 105,19, 125,19, 125,21, 126,02, 127,08, 128,64, 128,73, 134,75, 142,57, 143,72, 146,24.

15 Polymeriseringsdata for katalysatorsystemer omfattende metallkomplekser ifølge foreliggende oppfinnelse er vist i tabell 2.

Tabell 2

Polymeriseringsdata

<u>Forbindelsesnavn^a</u>	<u>Densitet^b</u>	<u>MIC</u>	<u>Effektivitet^d</u>
[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5-η)-2,3,4,5-tetrametyl-2-4-cyklopentadien-1-yl]silanaminat(2-)-N]dimetyl-titan	0,895	5	946 000
(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl]silanaminat-(2-)-N)-dimetyl/titan	0,907	<0,04 e	2 228 000
(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N) ((2-(dimetylamino-N)fenyl)metyl-C)titan	0,910	0,22	2 960 000
(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,3a,7a-η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl]silanaminat-(2-)-N)-dimetyl/titan	0,886	0,38	885 000
(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)dimetyl/titan	0,905	<0,04	1 808 000
(1,1'-η ⁴ -1,3-butadien-1,4-diyl)bis(benzen)X(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan	0,909	0,07	1 349 000
(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)((2,3,4,5-η)-2,4-heksadien)titan	0,908	0,04	5 031 000

a) kokatalysator er B(C₆F₅)₃

b) g/cm³

c) smelteindeks (g / 10 min)

d) g polymer / g Ti

e) GPC-analyse viste M_w = 246 000, M_n = 116 500, M_w/M_n = 2,11

Røntgen-strukturbestemmelse av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)-titan.

Data-oppsamling:

5 En mørk blård blokkformet krystall med dimensjoner 0,22 x 0,21 x 0,19 mm ble nedsenket i olje, Paraton N, Exxon, og montert på en tynn glassfiber. Krystallen ble overført til et diffraktometer av typen Siemens SMART PLATFORM utstyrt med en monokromatisk grafittkrystall, en MoK α -strålingskilde ($\lambda = 0,71073$ Å), en CCD (ladningskoplet innretning - «charge coupled device») arealdetektor
10 som ble holdt 5,078 cm fra krystallen. Krystallen ble badet i en kald nitrogenstrøm i løpet av dataoppsamlingen (-100°C). Det ble oppsamlet tre sett med 20 rammer i hvert, som dekket tre perpendikulære sektorer av rommet under anvendelse av ω -scanningmetoden og med en eksponeringstid på 10 sekunder. Integrering av rammene, fulgt av refleksjons-indeksberegning og minste kvadraters raffinering,
15 ga en krystallorienteringsmatriks og et monoklint gitter.

Dataoppsamling ble arrangert under oppsamling av totalt 1381 rammer i fire forskjellige kjøringer som dekket mer enn én full hemisfære av data. Ramme-scanning-parameterne er oppsummert i følgende tabell:

Kjøring	2 θ	ω	Φ	χ	Scan- ning- akse	Scan- ning- bredde ($^{\circ}$)	Ram- mer (antall)	Ekspo- nerings- tid (sek.)
1	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	626	10
2	-29	-21,00	90,00	54,68	2	-0,3	455	10
3	-29	-23,00	180,00	54,68	2	-0,3	250	10
4	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	10

20

Den siste kjøring (nr. 4) er ny måling av de første 50 rammer fra kjøring nummer 1. Dette utføres for kontrollering av krystall- og diffraktometer-stabiliteten og for korrigering for eventuell krystall-desintegrasjon.

25 Diffraktometer-arrangementet innbefatter en 0,8 mm kollimator som gir en røntgenstråle med diameter 0,8 mm. Generator-energien ble innstilt på 50 KV og

30 mA. Programmet SMART¹ ble anvendt for diffraktometerkontroll, ramme-scanning, registrering («indexing»), orienteringsmatriks-beregninger, minste kvadraters raffinering av celleparametere, krystallflatemålinger og den virkelige dataoppsamling. ASTRO-, SMART-, SAINT- og XPREP-programmene er en del av
 5 Siemens krystallografisk programvarepakke for enkeltkrystall-dataoppsamling, reduksjon og preparering, og ble anvendt til arrangering av dataoppsamlingsstrategi.

Data-preparering.

Alle de 1381 krystallografiske rådata-rammer ble lest ved hjelp av programmet SAINT og integrert ved anvendelse av 3D profilerings-algoritmer. De resulterende data ble redusert under frembringelse av hkl-refleksjoner og deres intensiteter og beregnede standardavvik. Dataene ble korrigert med hensyn til Lorentz- og polariseringseffekter. Det ble oppsamlet totalt 16988 refleksjoner, som representerte et område på fra 2,7 til 3,99 overskuddsnivåer og hadde et R_{sym} -verdiområde på 3,3% i det laveste 2 θ -refleksjonsskall, til 4,4% ved det høyeste 2 θ -refleksjonsskall (55°). Krystalldesintegrasjonskorrigering ble anvendt, og denne var under 1%. Enhetscelle-parametere ble raffinert ved hjelp av minste kvadrater av innstillingsvinklene for 7091 refleksjoner. Enhetscelleparametere er:

$$\begin{aligned} a &= 12,2988 (3) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 16,8313(4) \text{ \AA} & \beta &= 106,871 (1)^\circ \\ c &= 12,6265(3) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 2501,25(10) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Absorpsjonskorrigeringer ble anvendt ved anvendelse av programmet
 25 SADABS G.M. Sheldrick (1996). SADABS er et program for anvendelse av absorpsjonskorrigeringer basert på psi-scanninger ifølge Blessing, R.H. Blessing (1995). Acta Cryst. A51, 33-38. Absorpsjonskoeffisienten var 0,617 mm⁻¹ og minimum og maksimum transmisjoner var henholdsvis 0,761 og 0,915.

Datapreparering ble utført ved anvendelse av program XPREP. Mellomromsgruppen ble bestemt til P2₁/n (nr. 14) basert på systematiske fravær. XPREP ga følgende krystallografiske parametere: 5659 unike refleksjoner ($R_{\text{int}} = 3,65\%$) med indekser $-13 \leq h \leq 15$,

$-22 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 15$.

Strukturoppklaring og raffinering:

Strukturen ble oppklart ved hjelp av direkte metoder i SHELXTL5, G.M. Sheldrick (1995) SHELXTL5. Krystallografisk dataprogrampakke, Siemens Analytical, Inc., Madison, Wisconsin USA, fra hvilket posisjonene for alle ikke-H-atomene ble oppnådd. Strukturen ble raffinert, også i SHELXTL5, under anvendelse av minste kvadraters fullmatriks-raffinering. Ikke-H-atomene ble raffinert med anisotrope termiske parametere, og alle H-atomene ble lokalisert ved hjelp av et Difference Fourier-kart og raffinert uten noen hemninger. Et toluenmolekyl befant seg i et inversjonssenter som opptok ringsentrum. Det har således uorden med hensyn til metylgruppe-posisjonene som opptar para-posisjoner med 50% stedokkupasjonsfaktor for hver. I slutt-raffineringssyklusen ble det anvendt 4206 observerte refleksjoner med $I > 2\sigma(I)$, og de resulterende R_1 , wR_2 og S («goodness of fit») var henholdsvis 3,59%, 8,38% og 1,023. Det ble anvendt en korrigering for sekundær ekstinksjon med $x = 0,0029(4)$. De maksimale og minimale residuelektrontetthets-topper i det endelige Difference Fourier-kart var henholdsvis 0,419 og -0,272. Raffineringen ble utført ved anvendelse av F^2 -snarere enn F -verdier. R_1 beregnes for tilveiebringelse av en referanse til den konvensjonelle R -verdi, men dens funksjon er ikke minimalisert. Dessuten er wR_2 funksjonene som er minimalisert og ikke R_1 .

Fig. 1 viser krystallstrukturen hos diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)-titan.

Røntgen-strukturbestemmelse av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)-titan.

Data-oppsamling:

En mørk blårød blokkformet krystall med dimensjoner 0,30 x 0,21 x 0,09 mm ble nedsenket i olje, Paratone N, Exxon, og montert på en tynn glassfiber. Krystallen ble overført til et diffraktometer av typen Siemens SMART PLATFORM utstyrt med en monokromatisk grafittkrystall, en $\text{MoK}\alpha$ -strålingskilde ($\lambda = 0,71073$ Å), en CCD (ladningskoplet innretning - «charge coupled device») arealdetektor som ble holdt 5,078 cm fra krystallen. Krystallen ble badet i en kald nitrogenstrøm

i løpet av dataoppsamlingen (-100°C). Det ble oppsamlet tre sett med 20 rammer i hvert, som dekket tre perpendikulære sektorer av rommet under anvendelse av ω -scanningmetoden og med en eksponeringstid på 10 sekunder. Integrering av rammene, fulgt av refleksjons-indeksberegning og minste kvadraters raffinering, ga en krystallorienteringsmatriks og et monoklint gitter.

Dataoppsamling ble arrangert under oppsamling av totalt 1381 rammer i fire forskjellige kjøringer som dekket mer enn én full hemisfære av data. Ramme-scanning-parameterne er oppsummert i følgende tabell:

Kjøring	2θ	ω	Φ	χ	Scan- ning- akse	Scan- ning- bredd ($^{\circ}$)	Ram- mer (antall)	Ekspo- nerings- tid (sek.)
1	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	626	10
2	-29	-21,00	90,00	54,68	2	-0,3	455	10
3	-29	-23,00	180,00	54,68	2	-0,3	250	10
4	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	10

Den siste kjøring (nr. 4) er ny måling av de første 50 rammer fra kjøring nummer 1. Dette utføres for kontrollering av krystall- og diffraktometer-stabiliteten og for korrigering for eventuell krystall-desintegrasjon.

Diffraktometer-arrangement innbefatter en 0,8 mm kollimator som gir en røntgenstråle med diameter 0,8 mm. Generator-energien ble innstilt på 50 KV og 30 mA. Programmet SMART ble anvendt for diffraktometerkontroll, ramme-scanninger, registrering («indexing»), orienteringsmatriks-beregninger, minste kvadraters raffinering av celleparametere, krystallflatemålinger og den virkelige dataoppsamling. Programmet ASTRO ble anvendt til arrangering av dataoppsamlings-strategi.

Data-preparering.

Alle de 1381 krystallografiske rådata-rammer ble lest ved hjelp av programmet SAINT og integrert ved anvendelse av 3D profilerings-algoritmer. De resulterende data ble redusert under frembringelse av hkl-refleksjoner og deres in-

tensiteter og beregnede standardavvik. Dataene ble korrigerert med hensyn til Lorentz- og polariseringseffekter. Det ble oppsamlet totalt 24545 refleksjoner, som representerte et område på fra 2,59 til 3,76 overskuddsnivåer og hadde et R_{sym} -verdiområde på fra 4,5% i det laveste 2 θ -refleksjonsskall, til 6,0% ved det høyeste

5 2 θ -refleksjonsskall (55°). Krystalldesintegrasjonskorrigering ble anvendt, og denne var under 1%. Enhetscelle-parameterne ble raffinert ved hjelp av minste kvadrater av innstillingsvinklene for 6109 refleksjoner. Enhetscelleparameterne er:

$$\begin{aligned} a &= 23,7620(1) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 11,4403(2) \text{ \AA} & \beta &= 108,929(1)^\circ \\ 10 \quad c &= 14,3161(2) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 3681,29(8) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Absorpsjonskorrigeringer ble anvendt ved anvendelse av programmet SADABS ifølge Blessing. Absorpsjonskoeffisienten var 0,821 mm⁻¹, og minimum

15 og maksimum transmisjoner var henholdsvis 0,755 og 0,942.

Datapreparering ble utført ved anvendelse av program XPREP. Mellomromsgruppen ble bestemt til C2/c (nr. 15) basert på systematiske fravær. XPREP ga følgende krystallografiske parametere: 4203 unike refleksjoner ($R_{\text{int}} = 3,06\%$) med indekser $-31 \leq h \leq 30$,

20 $-15 \leq k \leq 8$, $-18 \leq l \leq 19$.

Strukturoppklaring og raffinering:

Strukturen ble oppklart ved hjelp av direkte metoder i SHELXTL5, fra hvilket posisjonene for alle ikke-H-atomer ble oppnådd. Strukturen ble raffinert, også i

25 SHELXTL5, under anvendelse av minste kvadraters fullmatriks-raffinering. Ikke-H-atomene ble raffinert med anisotrope termiske parametere, og alle H-atomene ble lokalisert ved hjelp av et Difference Fourier-kart og raffinert uten noen hemninger. I slutt-raffineringssyklusen ble det anvendt 3333 observerte refleksjoner med $I > 2\sigma(I)$ til raffinering av 292 parametere, og de resulterende R_1 , wR_2 og S («goodness of fit») var henholdsvis 3,00%, 6,93% og 1,026. Det ble anvendt en korrigering for sekundær ekstinksjon med $x = 0,00037(9)$. De maksimale og minimale residualelektrontetthets-topper i det endelige Difference Fourier-kart var hen-

30

holdsvis 0,342 og -0,295. Raffineringen ble utført ved anvendelse av F^2 - snarere enn F -verdier. R_1 beregnes for tilveiebringelse av en referanse til den konvensjonelle R -verdi, men dens funksjon er ikke minimalisert. Dessuten er wR_2 funksjonene som er minimalisert og ikke R_1 .

5 Fig. 2 viser krystallstrukturen av diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoksy-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)-titan.

Røntgen-strukturbestemmelse av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N-)]((2,3,4,5- η)-2,4-heksadien)]-titan.

10

Data-oppsamling:

En mørk blårød nålformet krystall med dimensjoner 0,28 x 0,24 x 0,21 mm ble nedsenket i olje, Paratone N, Exxon, og montert på en tynn glassfiber. Krystallen ble overført til et diffraktometer av typen Siemens SMART PLATFORM utstyrt med en monokromatisk grafittkrystall, en $\text{MoK}\alpha$ -strålingskilde ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), en CCD (ladningskoplet innretning - «charge coupled device») arealdetektor som ble holdt 4,931 cm fra krystallen. Krystallen ble badet i en kald nitrogenstrøm i løpet av dataoppsamlingen (-100°C). Det ble oppsamlet tre sett med 20 rammer i hvert, som dekket tre perpendikulære sektorer av rommet under anvendelse av ω -scanningmetoden og med en eksponeringstid på 10 sekunder. Integrering av rammene, fulgt av refleksjonsregistrering og minste kvadraters raffinering, ga en krystallorienteringsmatriks og et monoklint gitter.

20 Dataoppsamling ble arrangert under oppsamling av totalt 1381 rammer i fire forskjellige kjøringer som dekket mer enn én full hemisfære av data. Ramme-scanning-parameterne er oppsummert i følgende tabell:

25

Kjøring	2 θ	ω	Φ	χ	Scan-ning-akse	Scan-ning-bredd ϵ ($^\circ$)	Ram-mer (antall)	Ekspo-nerings-tid (sek.)
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
4	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	30

Den siste kjøring (nr. 4) er ny måling av de første 50 rammer fra kjøring nummer 1. Dette utføres for kontrollering av krystall- og diffraktometer-stabiliteten og for korrigering for eventuell krystall-desintegrasjon.

Diffraktometer-arrangement innbefatter en 0,8 mm kollimator som gir en røntgenstråle med diameter 0,8 mm. Generator-energien ble innstilt på 50 KV og 35 mA. Programmet SMART¹ ble anvendt for diffraktometerkontroll, ramme-scanninger, registrering, orienteringsmatriks-beregninger, minste kvadraters raffinering av celleparametere, krystallflatemålinger og den virkelige dataoppsamling. Programmet ASTRO ble anvendt til oppsetting av dataoppsamlings-strategi.

Data-preparering.

Alle de 1381 krystallografiske rådata-rammer ble lest ved hjelp av programmet SAINT og integrert ved anvendelse av 3D profilerings-algoritmer. De resulterende data ble redusert under frembringelse av hkl-refleksjoner og deres intensiteter og beregnede standardavvik. Dataene ble korrigert med hensyn til Lorentz- og polariseringseffekter. Det ble oppsamlet totalt 8673 refleksjoner, som representerte et område på fra 1,48 til 2,18 overskuddsnivå og hadde et R_{sym}-verdiområde på fra 2,5% i det laveste 2 θ -refleksjonsskall, til 2,6% ved det høyeste 2 θ -refleksjonsskall (55°). Krystalldesintegrasjonskorrigering ble anvendt, og denne var under 1%. Enhetscelle-parameterne ble raffinert ved hjelp av minste kvadrater av innstillingsvinklene for 6908 refleksjoner. Enhetscelleparameterne er:

$$\begin{aligned}
 a &= 9,7153(1) \text{ \AA} & \alpha &= 86,327(1)^\circ \\
 b &= 9,7215(1) \text{ \AA} & \beta &= 89,217(1)^\circ \\
 c &= 13,3635(1) \text{ \AA} & \gamma &= 82,840(1)^\circ \\
 V &= 1249,72(2) \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

Absorpsjonskorrigeringer ble anvendt ved anvendelse av programmet SADABS ifølge Blessing. Absorpsjonskoeffisienten var 0,405 mm⁻¹, og minimum og maksimum transmisjoner var henholdsvis 0,805 og 0,928.

Datapreparering ble utført ved anvendelse av program XPREP. Mellomromsgruppen ble bestemt til P1- nr. 2 basert på systematiske fravær. XPREP ga følgende krystallografiske parametere: 5563 unike refleksjoner ($R_{\text{int}} = 1,59\%$) med indekser $-12 \leq h \leq 10$,

5 $-12 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 18$.

Strukturoppklaring og raffinering:

Strukturen ble oppklart ved hjelp av direkte metoder i SHELXTL5, fra hvilket posisjonene for alle ikke-H-atomene ble oppnådd. Strukturen ble raffinert, også i SHELXTL5, under anvendelse av minste kvadraters fullmatriks-raffinering. Ikke-H-atomene ble raffinert med anisotrope termiske parametere, og alle H-atomene ble lokalisert ved hjelp av et Difference Fourier-kart og raffinert uten noen hemninger. I slutt-raffineringssyklusen ble det anvendt 4838 observerte refleksjoner med $I > 2\sigma(I)$ til raffinering av 432 parametere, og de resulterende R_1 , wR_2 og S («goodness of fit») var henholdsvis 3,13%, 7,17% og 1,023. Det ble anvendt en korrigering for sekundær ekstinksjon med $x = 0,0018(7)$. De maksimale og minimale residuelektrontetthets-topper i det endelige Difference Fourier-kart var henholdsvis 0,324 og -0,368. Raffineringen ble utført ved anvendelse av F^2 - snarere enn F -verdier. R_1 beregnes for tilveiebringelse av en referanse til den konvensjonelle R -verdi, men dens funksjon er ikke minimalisert. Dessuten er wR_2 funksjonene som er minimalisert og ikke R_1 .

Den lineære absorpsjonskoeffisient, atomspredningsfaktorer og anomal-dispersjonskorrigeringer ble beregnet fra verdier fra International Tables for X-ray Crystallography (1974). vol. IV, s. 55. Birmingham: Kynoch Press. (Nåværende distributør: D. Reidel, Dordrecht.).

25 Fig. 3 viser krystallstrukturen av [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat-(2-)-N][(2,3,4,5- η)-2,4-heksadien]]-titan.

Aktuelle funksjoner anvendt for de forannevnte strukturbestemmelser er gitt nedenfor.

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

30 $wR_2 = [\hat{A}[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \hat{A}[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

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

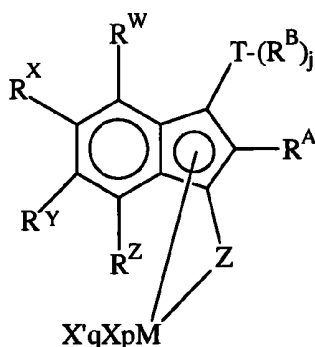
$S = [\hat{A}[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ hvor n er antallet refleksjoner og p er det totale antall raffinerte parametre

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

P A T E N T K R A V

1. Metallkompleks,

karakterisert ved at det svarer til formelen:



hvor M er Ti, Zr eller Hf som er i den formelle oksidasjonstilstand 2+, 3+ eller 4+ og er π -bundet til cyklopentadienylgruppen (Cp);

j er 1 eller 2;

når j er 1, er T O eller S og når j er 2, er T N eller P;

R^B uavhengig ved hver forekomst er en gruppe som har fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer som er hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl, hver R^B eventuelt er substituert med én eller flere grupper som uavhengig ved hver forekomst er hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbyl-silyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfino eller hydrokarbylsulfido med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer;

R^A er hydrogen eller en gruppe med fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer som er hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl hvor R^A eventuelt er substituert med én eller flere hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer;

Z er en divalent gruppe bundet til både Cp og M via σ -bindinger, hvor Z omfatter bor eller et element i Gruppe 14 i det periodiske system, og også omfatter nitrogen, fosfor, svovel eller oksygen;

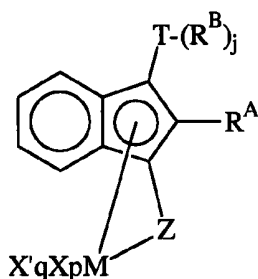
X er en anionisk eller dianionisk ligandgruppe som har opptil 60 atomer fraregnet klassen av ligander som er cykliske ligandgrupper bundet med delokaliserte π -bindinger;

X' uavhengig ved hver forekomst er en nøytral Lewis-base-ligeringsforbindelse med opptil 20 atomer;

p er 0, 1 eller 2 og er to mindre enn den formelle oksidasjonstilstand for M, når X er en anionisk ligand; når X er en dianionisk ligandgruppe, er p 1; og q er 0, 1 eller 2;

R^W , R^X , R^Y og R^Z er hver uavhengig hydrogen eller er en gruppe med fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer som er hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, idet hver av R^W , R^X , R^Y og R^Z eventuelt er substituert med én eller flere grupper som uavhengig ved hver forekomst er hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer eller,

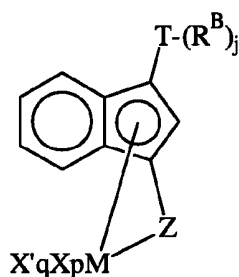
eventuelt to eller flere av R^W , R^X , R^Y , R^Z , R^A og R^B er kovalent sammenbundet med hverandre under dannelse av én eller flere kondenserte ringer eller ringsystemer med fra 1 til 80 ikkehydrogen-atomer for hver R-gruppe, idet den éne eller flere kondenserte ringer eller ringsystemer er usubstituert eller substituert med én eller flere grupper som er hydrokarbyloksy, hydrokarbylsiloksy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)-amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)-amino, di(hydrokarbyl)fosfino, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogen-substituert hydrokarbyl, hydrokarbyloksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl eller hydrokarbylsilylhydrokarbyl med fra 1 til 20 ikkehydrogen-atomer.



hvor T, M, Z, X, X', R^A, R^B, j, p og q er som definert i nevnte krav.

9. Metallkompleks ifølge krav 8,

5 karakterisert ved at det svarer til formelen:



hvor T, M, Z, X, X', R^B, j, p og q er som definert i nevnte krav.

10. Metallkompleks ifølge et hvilket som helst av kravene 1-9,

10 karakterisert ved at -Z- er -Z*-Y-, med Z* bundet til Cp og Y bundet til M og

Y er -O-, -S-, -NR*, -PR*;

Z* er 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 eller

15 GeR*₂; og

R* uavhengig ved hver forekomst er hydrogen eller et element valgt blant hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og kombinasjoner derav, idet R* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer og eventuelt to R*-grupper fra Z (når R* ikke er hydrogen) eller en R*-gruppe fra Z og en R*-gruppe fra Y danner et ringsystem;

20 hvor p er 2, q er 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 4+ og X uavhengig ved hver forekomst er metyl, benzyl, trimetylsilylmetyl, allyl eller pyrollyl, eller to X-

2. Metallkompleks ifølge krav 1,
karakterisert ved at M er Ti.

3. Metallkompleks ifølge krav 1 eller 2,
5 karakterisert ved at R^B er hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbyl-
oksy-substituert hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituert hydrokarbyl og T er O
eller N.

4. Metallkompleks ifølge krav 3,
10 karakterisert ved at R^B er hydrokarbyl eller hydrokarbylsilyl og T er O
eller N.

5. Metallkompleks ifølge krav 4,
karakterisert ved at R^B er hydrokarbyl eller hydrokarbylsilyl og T er N.

15 6. Metallkompleks ifølge krav 3,
karakterisert ved at $(R^B)_j$ -T-gruppen er metoksy, etoksy, propoksy,
metyletyloksy, 1,1-dimetyletyloksy, trimetylsiloksy, 1,1-dimetyletyl(dimetyl-
silyl)oksy, dimetyl-amino, dietylamino, metyletylamino, metylfenylamino,
20 dipropylamino, dibutylamino, piperidinyl, morfolinyl, pyrrolidinyl, heksahydro-1H-
azepin-1-yl, heksahydro-1(2H)-azocinyl, oktahydro-1H-azonin-1-yl eller oktahydro-
1(2H)-azecinyl.

7. Metallkompleks ifølge krav 4,
25 karakterisert ved at $(R^B)_j$ -T-gruppen er dimetylamino, metylfenylamino,
piperidinyl eller pyrrolidinyl.

8. Metallkompleks ifølge krav 1,
karakterisert ved at det svarer til formelen:

grupper sammen er 1,4-butan-diyl, 2-buten-1,4-diyl, 2,3-dimetyl-2-buten-1,4-diyl, 2-metyl-2-buten-1,4-diyl eller xylyldiyl.

11. Metallkompleks ifølge et hvilket som helst av kravene 1-9,
 5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t -Z- er -Z*-Y-, med Z* bundet til Cp og Y bundet til M,
 og
 Y er -O-, -S-, -NR*, -PR*;
 Z* er 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 eller
 10 GeR*₂; og
 R* uavhengig ved hver forekomst er hydrogen eller et element valgt blant
 hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og
 kombinasjoner derav, idet R* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer og eventuelt to
 R*-grupper fra Z (når R* ikke er hydrogen) eller en R*-gruppe fra Z og en R*-
 15 gruppe fra Y danner et ringsystem;
 hvor p er 1, q er 0, M er i den formelle oksidasjonstilstand 3+ og X er 2-(N,N-
 dimetyl)aminobenzyl, 2-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl, allyl, methallyl,
 trimetylsilylallyl.

20 12. Metallkompleks ifølge et hvilket som helst av kravene 1-9,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t -Z- er -Z*-Y-, med Z* bundet til Cp og Y bundet til M,
 og
 Y er -O-, -S-, -NR*, -PR*;
 Z* er SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂,
 25 CR*₂SiR*₂CR*₂, SiR*₂CR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂CR*₂ eller
 GeR*₂; og
 R* uavhengig ved hver forekomst er hydrogen eller et element valgt blant
 hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og
 kombinasjoner derav, idet R* har opptil 20 ikkehydrogen-atomer og eventuelt to
 30 R*-grupper fra Z (når R* ikke er hydrogen) eller en R*-gruppe fra Z og en R*-
 gruppe fra Y danner et ringsystem;

når p er 0, er q 1, M er i den formelle oksidasjonstilstand 2+ og X' er 1,4-difeny-
1,3-butadien, 1,3-pentadien eller 2,4-heksadien.

13. Metallkompleks ifølge et hvilket som helst av kravene 9-12,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t R* er en gruppe som har et primært eller sekundært
karbonatom bundet til N.

14. Metallkompleks ifølge krav 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t R* er cykloheksyl eller isopropyl.

10

15. Metallkompleks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det er
(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;
diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a-η)-3-(dimetylamino)-
15 5,6,7,8-tetrahydro, 2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)-
titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a-η)-3-(dimetylamino)-5,6,7,8-
tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)inden-1-yl)-silanaminat(2-)-
N)dimetyltitan;

20 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-tetrahydro-
2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-
metyl-3-(1-pyrrolidiny)-s-indacen-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

25 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidiny)-1H-
inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan(II)2,4-heksadien;

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-
1H-inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N)titan;

30 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-
inden-1-yl)metyl)silanaminat(2-)-N)-N)dimetyltitan;

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

5 diklor(N-cykloheksyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-cykloheksyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

10 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metoksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metoksy)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(difenylfosfino)-1H-inden-1-yl)-1,1-dimetylsilanaminat(2-)-N)titan;

15 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(difenylfosfino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

20 (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan(II)2,4-heksadien;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan(II)-1,3-pentadien;

25 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)zirkonium;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetylzirkonium;

30 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan(II)-2,4-heksadien;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)- silanaminat(2-)-N)titan(II)1,4-difenyl-1,3-butadien;

5 klor(η⁵-cyklopentadienyl) (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-inden-1-yl)- silanaminat(2-)-N)titan;

(η⁵-cyklopentadienyl) (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl- (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan(III);

10 klor(η⁵-cyklopentadienyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)-silanaminat(2-)-N)titan(III)2-(N,N-dimetylaminobenzyl);

klor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl -1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1- pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)(2-(N,N-dimetylaminobenyl)titan;

15 diklor(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan;

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(metylfenylamino)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan

20 diklor(N-benzyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)titan; eller

(N-(benzyl)-1,1-dimetyl- 1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanaminat(2-)-N)dimetyltitan.

16. Katalysatorsystem for olefinpolymerisering,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at det er fremstilt ut fra katalysatorsystem-komponenter omfattende:

(A) en katalysatorkomponent omfattende et metallkompleks ifølge et hvilket som helst av kravene 1-15; og

(B) en kokatalysator-komponent omfattende en aktiverende kokatalysator hvor 30 molforholdet mellom (A) og (B) er fra 1:10 000 til 100:1.

17. Katalysatorsystem ifølge krav 16,

karakterisert ved at det videre omfatter (C) en aluminium-organometallisk komponent.

18. Katalysatorsystem ifølge krav 17,

5 karakterisert ved at den aluminium-organometalliske komponent omfatter et alumoksan, et aluminiumalkyl eller en kombinasjon derav.

19. Katalysatorsystem ifølge et hvilket som helst av kravene 16-18,

10 karakterisert ved at kokatalysator-komponenten omfatter en organoborforbindelse som er ikke-ionisk eller ionisk.

20. Katalysatorsystem ifølge krav 19,

karakterisert ved at kokatalysator-komponenten omfatter tris(pentafluor-fenyl)boran.

15

21. Katalysatorsystem ifølge krav 20,

karakterisert ved at kokatalysator-komponenten omfatter et alumoksan og tris(pentafluorfenyl)boran i et molforhold på fra 1:1 til 5:1.

20 22. Katalysatorsystem ifølge krav 20,

karakterisert ved at kokatalysator-komponenten omfatter et alumoksan og tris(pentafluorfenyl)boran og molforholdet metallkompleks: tris(pentafluorfenyl)-boran:alumoksan er fra 1:1:1 til 1:5:5.

25 23. Katalysatorsystem ifølge et hvilket som helst av kravene 16-22,

karakterisert ved at det videre omfatter (D) en bærerkomponent omfattende et bærermateriale.

24. Katalysatorsystem ifølge krav 23,

30 karakterisert ved at det videre omfatter (D) en bærerkomponent omfattende et bærermateriale som er en polymer, et uorganisk oksid, et metallhalogenid eller en blanding derav.

25. Fremgangsmåte for polymerisering av olefiner,
karakterisert ved at den omfatter at ett eller flere C_{2-20} - α -olefiner under
polymeriseringsbetingelser bringes i kontakt med et katalysatorsystem ifølge et
hvilket som helst av kravene 16-24.

5

26. Fremgangsmåte ifølge krav 25,
karakterisert ved at etylen, propylen og eventuelt et ikke-konjugert dien
kopolymeriseres.

10

27. Fremgangsmåte ifølge krav 25,
karakterisert ved at etylen og ett eller flere C_{4-20} - α -olefiner
kopolymeriseres.

15

28. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 25-27,
karakterisert ved at fremgangsmåten utføres i løsning, gassfase eller
slurry.

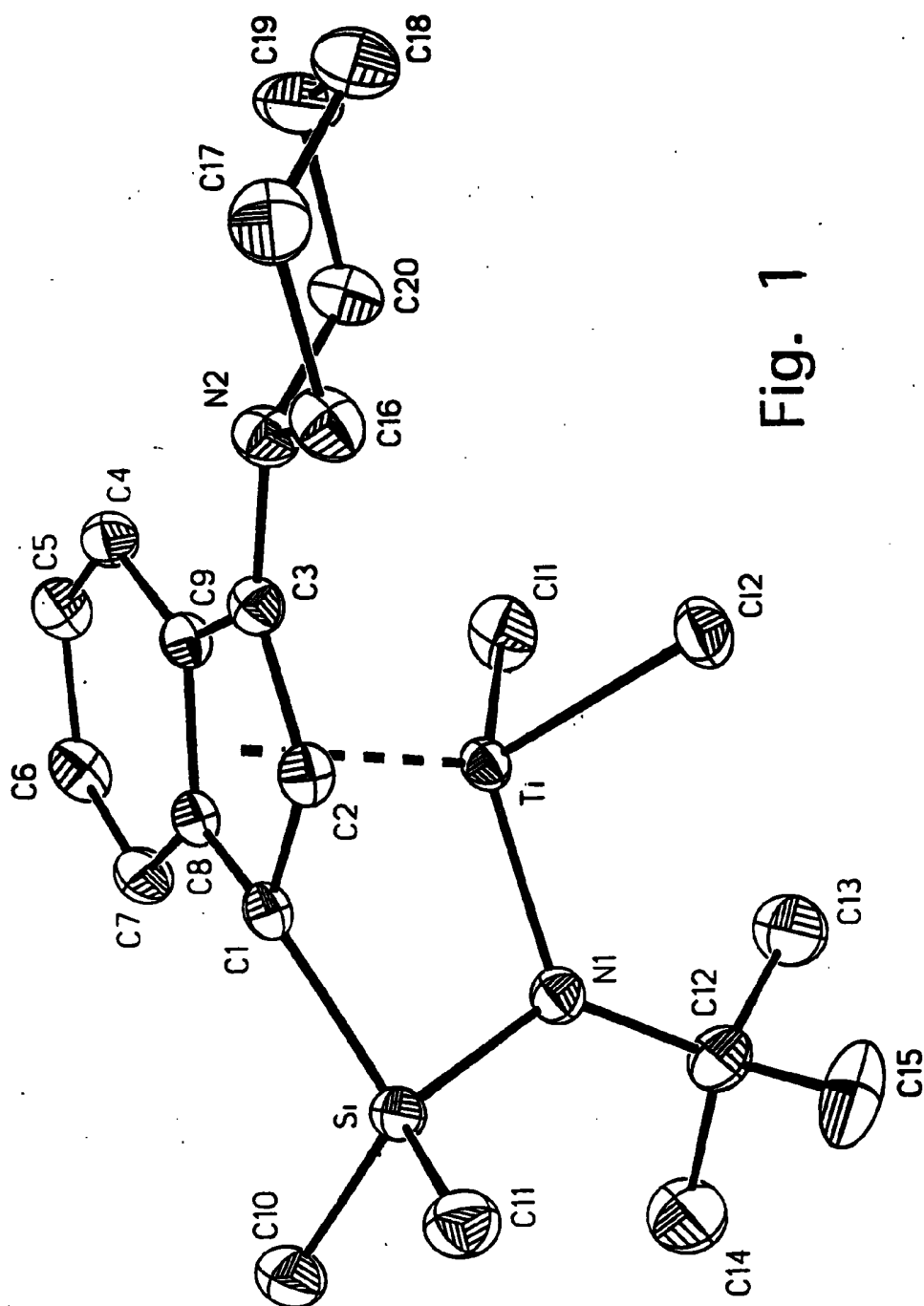


Fig. 1

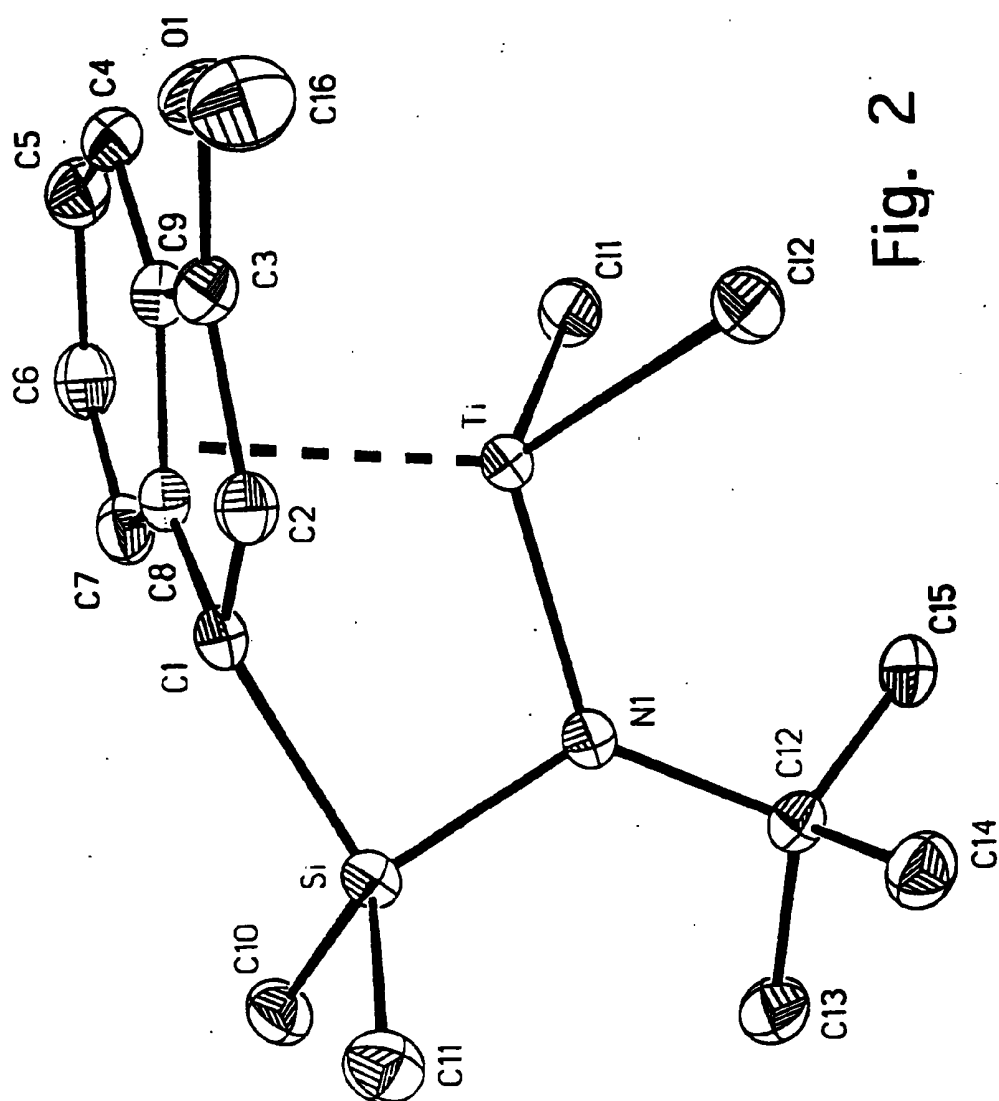


Fig. 2

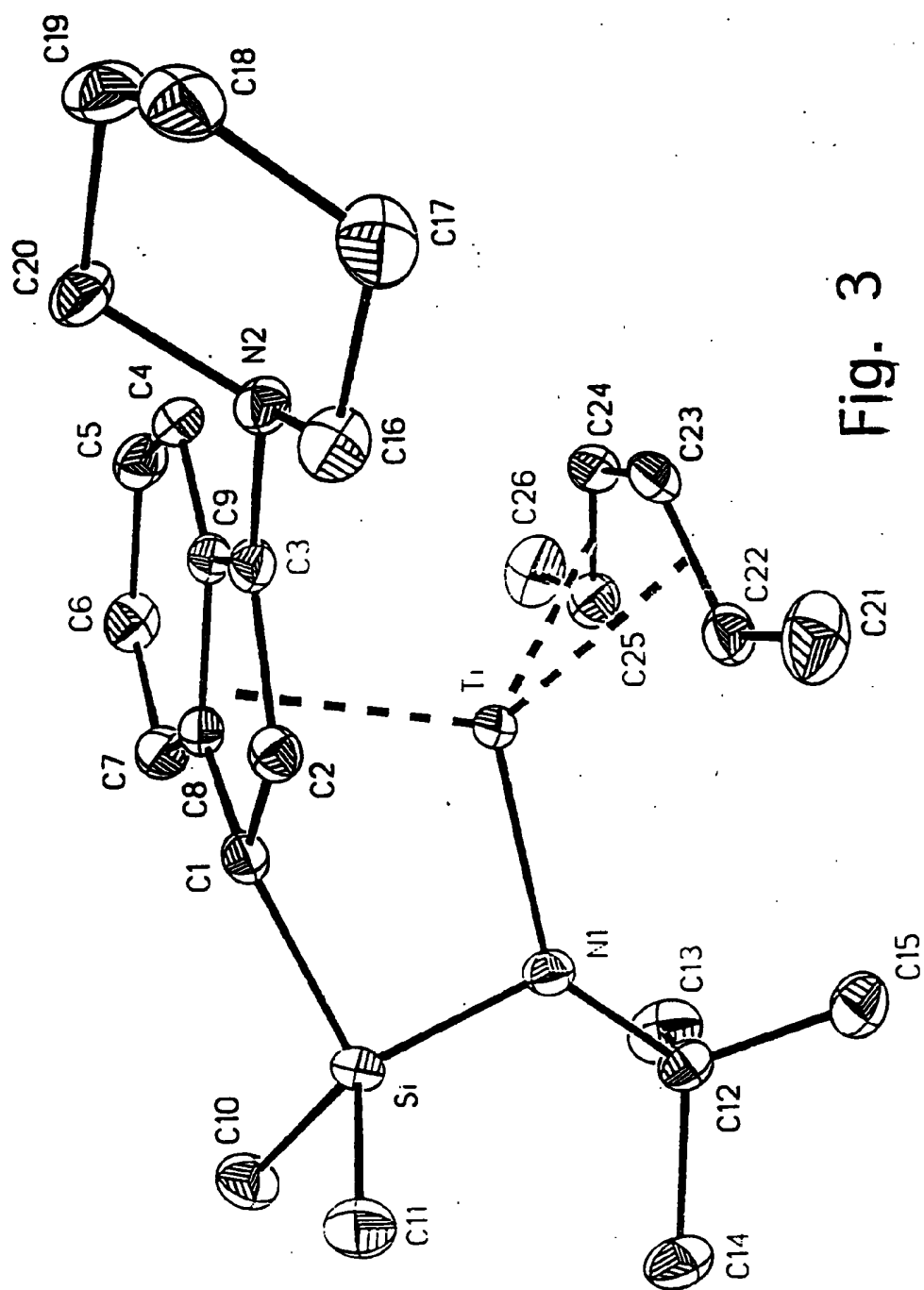


Fig. 3