

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4619599号
(P4619599)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 17/00 (2006. 01)
 C O 7 F 9/28 (2006. 01)
 C O 7 F 19/00 (2006. 01)
 C O 8 F 4/642 (2006. 01)
 C O 8 F 10/00 (2006. 01)

C O 7 F 17/00 C S P
 C O 7 F 9/28
 C O 7 F 19/00
 C O 8 F 4/642
 C O 8 F 10/00

請求項の数 8 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-523129 (P2001-523129)
 (86) (22) 出願日 平成12年8月24日 (2000. 8. 24)
 (65) 公表番号 特表2003-509388 (P2003-509388A)
 (43) 公表日 平成15年3月11日 (2003. 3. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2000/000978
 (87) 国際公開番号 W02001/019512
 (87) 国際公開日 平成13年3月22日 (2001. 3. 22)
 審査請求日 平成19年4月11日 (2007. 4. 11)
 (31) 優先権主張番号 2, 282, 070
 (32) 優先日 平成11年9月10日 (1999. 9. 10)
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(73) 特許権者 501066727
 ノバ ケミカルズ (インターナショナル)
 ソシエテ アノニム
 スイス国 フリブール、シュマン デ マ
 ゾト 2
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100088926
 弁理士 長沼 暉夫
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

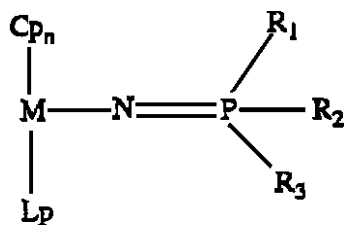
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第4属のヒドロカルビルホスフィンイミン/シクロペンタジエニル錯体及びオレフィン重合におけるそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式：



10

ここで、Mはチタンであり；

各Cpは、置換されていないシクロペンタジエニル、及び置換されていないインデニルから成るグループから選ばれ；

R₁、R₂及びR₃の各々は、炭素-燐単結合によって燐に結合されたヒドロカルビル基であり；

nは2又は3であり、そしてn + p = 3であり；そして

p = 1の場合、Lはモノアニオン性配位子である；

で定義される有機金属錯体。

【請求項 2】

20

nが3である、請求項1記載の有機金属錯体。

【請求項3】

Rがアルキル基である、請求項1記載の有機金属錯体。

【請求項4】

Rが第三級ブチルである、請求項3記載の有機金属錯体。

【請求項5】

2個ないし10個の炭素原子を有する、少なくとも1つの α -オレフィンが重合されるオレフィン重合プロセスであって：

a) 請求項1に定義された有機金属錯体；及び

b) 活性化剤

を含む触媒系の存在下で重合されるプロセス。

【請求項6】

1) 該有機金属錯体と該活性化剤が担持され又は特別の担持体であり；そして、2) 該重合プロセスがエチレンと、ブテン、ペンテン及びヘキセンから選ばれた少なくとも1つの α -オレフィンの気相共重合であり、ここで該気相共重合が1ないし20気圧の圧力下、及び、60ないし130℃の温度で行われる、請求項5記載のプロセス。

【請求項7】

該オレフィン共重合が炭化水素希釈剤又は炭化水素溶媒の存在下で行われる、請求項5記載のプロセス。

【請求項8】

該金属Mがチタンであり、そして該活性化剤が、アルモキサン、イオン性活性化剤及びアルモキサン及びイオン性活性化剤の混合物から成るグループから選ばれる、請求項7記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の属する技術分野)

本発明は、新規有機金属錯体に関するものである。更にいえば、該錯体はオレフィン類の重合に驚くほど活性な触媒であることが見出されている。

【0002】

(発明の背景技術)

ホスフィンイミン配位子及びシクロペンタジエニル配位子を有する触媒を用いるオレフィンの重合は公知であり、例えば、同時係属出願しそして共通譲渡された米国特許出願第08/959,589号(Stephanら)(現在、米国特許第5,965,677号)に開示されている。これら従来の触媒は、シクロペンタジエニル配位子ではない「活性化され得る」配位子を有する。活性化され得る配位子の例としては、ハライド、アルキル、アミド及びホスフィドが含まれる。

【0003】

さて、本発明者らは、驚くべきことに、1個のホスフィンイミン配位子及び1個より多いシクロペンタジエニル配位子を有する一群の第4属の新規有機金属錯体を発見し再現性よく合成した。これらの新規有機金属錯体は、X線技法によって観察され得るユニークな結晶構造を形成する。

【0004】

本発明の有機金属錯体は、2個又はそれより多いシクロペンタジエニル配位子を有するためメタロセン類と見てよい。第4属金属のメタロセン類が、エチレンの重合に対して活性な触媒であることは公知である。しかしながら、本発明者らは、本発明のある種の有機金属錯体が、それらの単純なメタロセン類似体よりもエチレンの重合に対して実質的により活性であることを発見した。

【0005】

(発明の概要)

1つの態様において、本発明は次式：

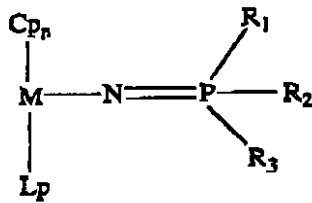
10

20

30

40

50



ここで、Mは酸化状態が4の第4属金属であり；

各Cpは、置換されていないシクロペンタジエニル、置換されたシクロペンタジエニル、置換されていないインデニル、置換されたインデニル、置換されていないフルオレニル及び置換されたフルオレニルから成るグループから選ばれ；

R₁、R₂及びR₃の各々は、炭素－磷単結合によって磷に結合されたヒドロカルビル基であり；

nは2又は3であり、そしてn + p = 3であり；そして

p = 1の場合、Lはモノアニオン性配位子である；

で定義される有機金属錯体を提供する。

【0006】

好ましい金属はチタン、ジルコニウム及びハフニウム、特にチタンである。

【0007】

上記のように、本発明の新規錯体は2個又は3個のシクロペンタジエニル配位子を有しなければならない。従って、それらはメタロセン類と見なされ得る。本明細書で用いられる「シクロペンタジエニル」配位子の用語は、広義でかつ従来の意味を伝え、そして、置換された及び置換されていないシクロペンタジエニル、インデニル及びフルオレニル配位子を含むことを意図する。好適な置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン化置換基（つまり臭素、塩素、沃素又は弗素原子を含む置換基）又は複素置換基（つまり窒素、硫黄、酸素又は磷原子を含む置換基）が挙げられる。低コスト及び有機金属合成のし易さから、置換されていないシクロペンタジエニル及び置換されていないインデニル配位子の使用が好ましい。

【0008】

ヒドロカルビル基は、好ましくは、1個ないし10個の炭素原子を有するアルキル基である。第三級ブチル基が特に好ましい。ヒドロカルビル基には置換基、特にハロゲン化置換基（つまり臭素、塩素、沃素又は弗素原子を含む）又は複素置換基（つまり窒素、硫黄、酸素又は磷原子を含む置換基）が含まれてもよい。

本明細書中では、以下の略号が使用される：

Cp = シクロペンタジエニル

t-Bu = 第三級ブチル

Me = メチル

【0009】

（発明を実施するための最良の形態）

本発明者らは、1個のホスフィンイミン配位子及び2個の又はそれより多くのシクロペンタジエニル配位子を有する一連の第4属の新規有機金属錯体を発見した。これらの化合物を、X線結晶学を含む種々の解析技法によって調べ、特性づけた。

【0010】

本明細書に記載された化合物種の合成経路は、実施例の項に詳細に記載されている。本発明者らは、以前に、CpTi(NP(t-Bu)₃)Cl₂の簡便な合成について記載した。同様に、Me₃SiNP(t-Bu)₃(2)と(インデニル)TiCl₃(3)との反応によって(インデニル)Ti(NP(t-Bu)₃)Cl₂(4)が約95%の単離収率で得られる。この化合物種はメチルグリニャールとの反応を介して、86%の収率で容易に(インデニル)Ti(NP(t-Bu)₃)Me₂(5)に変換される。この淡黄色の結晶性生成物は、¹H NMRスペクトルにおいて0.16 ppmでメチル共鳴を示す。ま

た、化合物 5 も X 線結晶学によって特性づけた (図 1)。これらのデータから、T i -メチル炭素の距離が平均 2. 1 2 8 (4) オングストローム、C-T i -C 角度が 9 9. 5 0 (1 3) 度であることが分かる。ホスフィンイミド配位子の幾何形状は、C p T i -ホスフィンイミド錯体において見られる典型的なものである。5 における T i -N 及び P-N の距離は、それぞれ 1. 7 8 2 (2) オングストローム及び 1. 5 8 5 (2) オングストロームであり、P-N-T i 角度は直線に近い (1 7 8. 3 8 (1 1) 度)。

【0 0 1 1】

1 とシクロペンタジエンナトリウムのジメチルエーテル錯体 [(dme) Na Cp] 1 当量との反応により、暗赤色の生成物 C p₂T i (NP (t-Bu)₃) Cl (7) が 9 3 % の単離収率で得られる。7 の ¹H NMR スペクトルは、シクロペンタジエニルプロトンに 10 帰属できる 6. 2 1 p p m での単一の共鳴を示す。このスペクトルの特徴は温度に影響されないことであり、従って、両方のシクロペンタジエニル環が金属に η⁵ 結合モードで結合していることを示唆している。同様の合成手順で、6 及び L i (インデニル) の反応により、8 6 % の単離収率で (インデニル)₂T i (NP (t-Bu)₃) Cl 錯体 (8) が得られる。¹H NMR データは、1 4 個のプロトンに対応する重なり合った共鳴が 6 個のシグナルを形成しているため、η⁵ 及び η¹ の両者の結合のインデニル配位子が存在することを示唆している。8 のこれらの NMR の特徴は、8 の溶液を 8 0 °C まで加熱しても変化しないことである。8 の結晶学的検討 (図 2) により、この NMR データの解釈及び η⁵ と η¹ の両者の結合のインデニル配位子の存在が確認される。8 における T i -N 及び T i -C 1 の距離は、それぞれ 1. 7 7 5 (2) オングストローム及び 2. 2 9 4 7 (1 0 20) オングストロームである。η¹-インデニル配位子に対する T i -C の距離は 2. 2 2 9 (3) オングストロームである。この距離は、5 において見られる σ-T i -C よりも少し長く、インデニル配位子のより大きな立体的要請と呼応する。

【0 0 1 2】

また本発明者らは、シクロペンタジエニル-インデニル混合化学種、C p (インデニル) T i (NP (t-Bu)₃) Cl (9) も、2 つの代替経路を介して調製できることを見出した。4 と 1 当量の (dme) Na Cp との反応、又は、1 と L i (インデニル) との反応によって黒赤色の結晶 9 が得られる。合成ルートとは無関係に、¹H 及び ¹³C {¹H} NMR データは、生成物 9 が η⁵-シクロペンタジエニル基と η¹-インデニルフラグメントを含むことを示している。これはまた X 線結晶学の研究の結果によっても確認された (図 3)。9 中の長さパラメーターのほとんどが 8 において見られるものと類似しているが、9 におけるより少ない立体的過密度が、より短い 2. 1 9 8 (5) オングストロームの T i -C 結合をもたらしことは注目に値する。1 からの 9 の合成は簡便な親核性置換を含む。対照的に、9 から 4 への経路には興味ある η⁵-η¹-インデニル環滑りが同様に必要となる。

【0 0 1 3】

錯体 1 と 2 当量の (dme) Na Cp とを反応させると、C p₃T i (NP (t-Bu)₃) の式で表される暗赤色結晶生成物 1 0 が 8 9 % の収率で得られる。¹H 及び ¹³C {¹H} NMR スペクトルは、シクロペンタジエニル配位子に帰属できる各々 6. 0 3 及び 1 1 4. 5 7 p p m での単一の共鳴を示している。- 8 0 °C に冷却してもこれらの共鳴に何 40 の変化もなく、それは迅速なサイト交換プロセスを示唆している。この仮定は立体的及び電子的理由からありそうにないが、3 つのシクロペンタジエニル配位子が η⁵ 結合し得ることに注目すべきである。更に、1 0 の X 線結晶学解析の結果、この分子が固体状態において 2 個の η⁵-及び 1 個の η¹-シクロペンタジエニル基を含有することが分かる (図 4)。理論にこだわるつもりはないが、この幾何形状は、1 0 において、5、8 及び 9 と比べて比較的電子リッチな金属中心を同様にもたらし。T i -N が 1. 8 4 4 (2) オングストローム、そして T i -C σ 結合が 2. 3 6 6 (4) オングストロームまで著しく距離が長くなることが、この見方を支持する。

【0 0 1 4】

4 と過剰の L i (インデニル) との反応により類似体化学種 (インデニル)₃T i (NP

10

20

30

40

50

($t\text{-Bu}$)₃) (11) が得られる。この反応により暗赤色結晶生成物 11 が 95% の収率で得られる。¹H NMR データは、25℃にて4つの共鳴を示し、それらは加熱スルートを鋭くなるため、やはり $\eta^5\text{-}\eta^1$ -サイト交換プロセスを示唆している。−80℃まで冷却すると18個の共鳴が観察され、それは非等価な $\eta^5\text{-}$ 及び $\eta^1\text{-}$ インデニル環の存在を示唆している。この交換プロセスが7つのプロトンの各々に対して3つの位置を含むように見えるため、交換バリアの正確な評価は複雑な問題である。従って、11の¹H NMR スペクトルにおける共鳴のコアレッセンスが約−25℃で生じるように思われるが、共鳴のコアレッセンスは明確には観察できない。これは $\eta^5\text{-}$ 及び $\eta^1\text{-}$ インデニルサイト交換へのバリアが約 8~9 Kcal/mol であることを示唆している。

【0015】

11のX線結晶学解析の結果、この化学種が固体状態において1個の $\eta^5\text{-}$ 及び2個の $\eta^1\text{-}$ インデニル配位子を含むことが確認された(図5)。11における Ti-N_{avg} (1.780 (6) Å) は5、8及び9において見られるものと類似しているが、一方、 Ti-C は、より電子リッチな化学種 10 において見られるほどには長くないが、(Ti-C_{avg} 2.215 (7) Å) と僅かに長い。理論にこだわるつもりはないが、そのような配位子の2個が $\eta^5\text{-}$ 結合するのを阻むのは、おそらく、インデニル配位子のより大きな立体的要請であろう。しかしながら、ホスフィンイミン配位子が、この化合物中でインデニルより良好な6-電子供与配位子である可能性を否定することはできない。

【0016】

シクロペンタジエニル-インデニル混合化学種、 $\text{Cp}(\text{インデニル})_2\text{Ti}(\text{NP}(t\text{-Bu})_3)$ (12) は、1と過剰の $\text{Li}(\text{インデニル})$ との反応によっても得られる。その¹H NMR データは4つの共鳴を示し、1個の $\eta^5\text{-}$ シクロペンタジエニル配位子及び2個の $\eta^1\text{-}$ インデニル配位子の存在を示唆している。この解釈はX線結晶学的に確認された(図6)。長さパラメーターは、5、8、9及び11に対して観察されたものとそっくりであり例外的ではなかった。11とは対照的に、化合物 12 は、 $\eta^5\text{-}$ シクロペンタジエニル配位子と2個の $\eta^1\text{-}$ インデニル配位子との間の交換が起こらない、剛体分子のようである。

【0017】

理論にこだわるつもりはないが、立体的過密度が、本明細書に記載された一連の化合物における、シクロペンタジエニル及び/又はインデニル配位子の結合モードを決定づける1つの要因であるルート仮定される。より大きなインデニル配位子とその引き伸ばされたπシステムの立体的要請によっても同様に環滑りが生じ、その結果 $\eta^1\text{-}$ 結合になり易い。ホスフィンイミド配位子の幾何形状は、P-N結合距離及び Ti-N-P 結合角度におけるごく小さな変化だけで、比較的一定であるが、金属中心の電子的環境が、 Ti-N 結合距離に対して明らかな影響を及ぼす。形式的な18電子化学種 10 において、 Ti-N 結合は約 1.844 (2) Å と観察された。対照的に、5、8、9、11及び12においては、形式的電子数は16個であり、そして、 Ti-N は強化されて約 1.77 Å と短くなることが観察される。

【0018】

2個のシクロペンタジエニル環又は2個のインデニル環しか持たない分類の第4属金属錯体は、金属中心に $\eta^5\text{-}$ 結合した両環を有する。本発明者らは、良く特性づけられた、環システムが金属に $\eta^1\text{-}$ 結合したような化学種の例を知らない。この観察に最も近い例外は、2個より多くのシクロペンタジエンを有する Cp_3MX 及び Cp_4M においてである。これらの系ではシクロペンタジエンの2個が $\eta^5\text{-}$ 結合しており、一方、残りのシクロペンタジエンが $\eta^1\text{-}$ 結合している。これらの系は、σ結合及びπ結合のシクロペンタジエンが、通常迅速に相互交換するため「whiz」化合物と名付けられている。

【0019】

本明細書に記載されたホスフィンイミン化合物は、置換されたシクロペンタジエニル配位子であってよい少なくとも2個のシクロペンタジエニル配位子と、1個のホスフィンイミ

10

20

30

40

50

ン配位子を有する。記載されたこの化合物はユニークな構造を有する。X線結晶学データ及びNMR分光法データは、シクロペンタジエニル配位子又はインデニル配位子が、存在するシクロペンタジエニル配位子又はインデニル配位子の数とタイプにより、金属に η^1 又は η^5 結合し得ることを示している。またNMR分光法データは、幾つかの新規化合物に対して、溶液中で環の回転が起こることを示している。この η^1 – η^5 サイト交換は温度が下がると遅くなり得る。もちろん、錯体がX線解析に対して結晶状態に凍結した場合、この η^1 – η^5 サイト交換は観察されない。

【0020】

パートA：実験方法

全ての調製を、Schlenkライン技法と不活性雰囲気グローブボックスを使用して、乾燥した、酸素を含まない窒素雰囲気下で行った。溶媒はGrubbsタイプのカラムシステムを用いて精製した。全ての有機試薬を従来法によって精製した。2つの分光器(Bruker Avance-300及び500、それぞれ300及び500MHzで運転)の中の1つで ^1H 及び $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを記録した。参照として痕跡量のプロトン化溶媒を使用し、化学シフトを SiMe_4 を対照にして記録した。85%磷酸を基準にしてBruker Avance-300で ^{31}P NMRスペクトルを記録した。前駆体錯体 $\text{CpTi}(\text{NP}(\text{t-Bu})_3)\text{Cl}_2$ (1)、 $\text{Me}_3\text{SiNP}(\text{t-Bu})_3$ (2) 及び(インデニル) TiCl_3 (3)を従来法(前に報告)により調製した。

【0021】

(インデニル) $\text{Ti}(\text{NP}(\text{t-Bu})_3)\text{Cl}_2$ (4)の合成

化合物2 (0.250g; 0.864mmol)を3 (0.230g; 0.854mmol)のトルエン溶液(50mL)に添加した。この溶液を110°Cで12時間加熱した。揮発性生成物を真空中で除去し、明黄色固体を得た。この固体をヘキサン(3×25mL)で洗浄、濾過し、そして真空中で乾燥した(0.365g; 0.810mmol; 95%)。 ^1H NMR δ 7.80 (m, 2H, インデニル)、7.19 (m, 2H, インデニル)、6.85 (t, 1H, インデニル)、6.60 (d, 2H, インデニル)、1.15 (d, $J^3_{\text{PH}}=13.7\text{Hz}$; 27H; t-Bu)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 129.07、125.64、125.29、115.98、105.21、42.00 (d, $J^1_{\text{PC}}=44.5\text{Hz}$, PCMe_3)、29.41。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 46.12。

【0022】

(インデニル) $\text{Ti}(\text{NP-t-Bu}_3)\text{Me}_2$ (5)の合成

錯体4 (0.250g; 0.555mmol)のジエチルエーテル溶液(25mL)に過剰の MeMgBr (0.42mL; 3.0M; 1.25mmol)を室温にて添加した。この溶液を12時間攪拌した。溶媒を真空中で除去し、固体をヘキサン(3×25mL)で抽出した。溶媒の容積を10mLまで減じ、その溶液を一晩放置して結晶化させた。濾過と真空中での乾燥によって淡黄色結晶5を単離した(0.195g; 0.476mmol; 86%)。 ^1H NMR δ 7.67 (m, 2H, インデニル)、7.20 (m, 2H, インデニル)、6.85 (d, 2H, インデニル)、6.01 (t, 1H, インデニル)、1.20 (d, $J^3_{\text{PH}}=13.0\text{Hz}$; 27H; $\text{P}(\text{t-Bu}_3)$)、0.16 (s, 6H, TiMe_2)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 126.54、125.02、123.48、112.71、100.62、42.86 (TiMe_2)、41.30 (d, $J^1_{\text{PC}}=46.1\text{Hz}$, PCMe_3)、29.57。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 31.93。この淡黄色の結晶性生成物は、 ^1H NMRスペクトルにおいて0.16ppmでメチル共鳴を示した。化合物5もX線結晶学によって特性づけられた(図1)。これらのデータからTi–メチル炭素距離が平均2.128(4)オングストロームで、C–Ti–C角度が99.50(13)度であることが分かる。ホスフィンイミド配位子の幾何形状は単純な CpTi –ホスフィンイミド錯体において見られるものと類似している。5におけるTi–N及びP–N距離は、それぞれ1.782(2)オングストロームと1.585(2)オングストロームで、P–N–Ti角度は直線に近づいている(178.38(11)度)。

【0023】

($t\text{-Bu}_3\text{PN}$) TiCl_3 (6) の合成
 TiCl_4 (0.327 g; 1.73 mmol) のキシレン溶液 (3.5 mL) に 2 (0.500 g; 1.73 mmol) のキシレン溶液 (3.5 mL) を添加した。次にこの反応物を油浴中で 135 °C に加熱した。17 時間後、溶液を冷却、濾過し、黄色粉末として 6 を得た (0.575 g; 1.55 mmol; 90%)。 $^1\text{H NMR}$ δ 1.08 (d, $J^3_{\text{PH}} = 14.2 \text{ Hz}$; 27 H; $t\text{-Bu}$)。

【0024】

$\text{CPTi}(\text{NP-}t\text{-Bu}_3)\text{Cl}$ (7) の合成

錯体 1 (0.250 g; 0.625 mmol) の THF 溶液 (10 mL) に、当量の NaCpDME (0.100 g; 0.625 mmol) を 20 °C にて添加した。この黄色溶液は数分で暗赤色に変わった。この溶液を 12 時間、攪拌して溶媒を真空中で除去し、暗赤色固体を得た。この固体を熱ベンゼン (3 × 25 mL) で抽出した。濾液の容積を 10 mL まで減じ、その溶液を 12 時間放置して結晶化させた。濾過と真空中での乾燥により暗赤色結晶 7 を単離した (0.251 g; 0.584 mmol; 93%)。 $^1\text{H NMR}$ δ 6.21 (s, 10 H, Cp)、1.17 (d, $J^3_{\text{PH}} = 13.1 \text{ Hz}$; 27 H; $\text{P}(t\text{-Bu})_3$)、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 115.06、41.80 (d, $J^3_{\text{PC}} = 45.9 \text{ Hz}$; PCMe_3)、29.99。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 39.45。7 の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは、6.21 ppm にシクロペンタジエニルプロトンに帰属できる単一共鳴を示す。このスペクトルの特徴は温度の影響を受けないことである。理論にこだわるつもりはないが、これは両方のシクロペンタジエニル環が η^5 結合モードで金属に結合していることを示唆して

【0025】

(インデニル) $_2\text{Ti}(\text{NP-}t\text{-Bu}_3)\text{Cl}$ (8) の合成

錯体 8 の合成は 7 の合成と類似している。錯体 4 (0.300 g; 0.666 mmol) と Li (インデニル) (0.081 g; 0.663 mmol) とから暗赤色結晶 8 (0.302 g; 0.570 mmol; 86%) が得られる。代替法として、6 と 2 当量の Li (インデニル) とから錯体 8 が合成できる。 $^1\text{H NMR}$ δ 7.53 (m, 2 H, インデニル)、7.32 (m, 2 H, インデニル)、7.24 (m, 4 H, インデニル)、6.45 (broad m, 2 H, インデニル)、6.45 (m, 2 H, インデニル)、6.14 (broad, 2 H, インデニル)、1.18 (d, $J^3_{\text{PH}} = 11.9 \text{ Hz}$; 27 H; $t\text{-Bu}$)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 124.68、124.58、123.53、123.38、115.55、96.37、41.50 (d, $J^1_{\text{PC}} = 44.1 \text{ Hz}$; PCMe_3)、29.53。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 44.08。 $^1\text{H NMR}$ データは、14 個のプロトンに帰属できる重なり合った共鳴が 6 個のシグナルを形成する事から、 η^5 及び η^1 の両方で結合したインデニル配位子の存在を示唆している。8 のこれらスペクトルの特徴は、8 の溶液を 80 °C まで加熱しても変化しないことである。8 の結晶学的研究の結果 (図 2)、NMR データの解釈と、 η^5 と η^1 で結合したインデニル配位子の存在が確認できた。8 における Ti-N 及び Ti-Cl の距離は、それぞれ 1.775 (2) オングストローム及び 2.2947 (10) オングストロームである。 η^1 -インデニル配位子に対する Ti-C の距離は 2.229 (3) オングストロームである。この距離は 5 において見られる $\sigma\text{-Ti-C}$ 距離よりも僅かに長く、インデニル配位子のより大きな立体的要請と符合する。

【0026】

$\text{CP}(\text{インデニル})\text{Ti}(\text{NP}(t\text{-Bu})_3)\text{Cl}$ (9) の合成

錯体 9 の合成は 7 の合成と類似している。錯体 4 (0.500 g; 1.11 mmol) 及び NaCpDME (0.160 g; 1.09 mmol) から暗赤色結晶 9 (0.465 g; 0.973 mmol; 88%) が得られる。代替法として、1 及び 1 当量の Li (インデニル) から錯体 9 が合成できる。 $^1\text{H NMR}$ δ 8.04 (d, 1 H, インデニル)、7.72 (d, 1 H, インデニル)、7.32 (m, 2 H, インデニル)、6.85 (m, 2 H, インデニル)、6.24 (d, 1 H, インデニル)、5.68 (s, 5 H, Cp)

、1. 16 (d、 $J^3_{\text{PH}}=13.4\text{ Hz}$ ；27H； $\text{P}(\text{t-Bu})_3$)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 147.73、142.44、133.19、124.65、122.28、122.13、120.97、115.35、113.69、93.77、41.55 (d、 $J^1_{\text{PC}}=44.1\text{ Hz}$ 、 PCMe_3)、29.52。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 44.44。合成経路に拘わらず、 ^1H 及び $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRデータから、生成物9が η^5 -シクロペンタジエニル基及び η^1 -インデニルフラグメントを含むことが確認できる。この見方は、X線結晶学研究の結果(図3)によっても確認できた。9中のほとんどの長さパラメーターが8において見られるものと類似しているものの、8におけるより少ない立体的過密さが2.198(5)オングストロームというより短いTi-C結合をもたらすことは注目に値する。1から9の合成には、簡便な親核置換が含まれる。対照的に、4から8への経路では、 η^5 - η^1 インデニル環の滑りが要求される。

10

【0027】

$\text{CP}_3\text{Ti}(\text{NP-t-Bu}_3)$ (10)の合成

錯体10の合成は7の合成と類似している。錯体1(0.500g；1.25mmol)と過剰のNaCpDME(0.401g；2.75mmol)とから暗赤色結晶10(0.510g；1.11mmol；89%)が得られる。 ^1H NMR δ 6.03 (s、15H、Cp)、1.13 (d、 $J^3_{\text{PH}}=13.1\text{ Hz}$ ；27H； $\text{P}(\text{t-Bu})_3$)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 114.57、42.00 (d、 $J^1_{\text{PC}}=46.6\text{ Hz}$ 、 PCMe_3)、30.50。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 37.48。 ^1H 及び $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルは、それぞれ6.03及び114.57ppmで単一の共鳴を示し、これらはシクロペンタジエニル配位子に帰属できる。−80℃まで冷却してもこれらの共鳴は変化せず、迅速なサイト交換プロセスであることを示唆している。3つの η^5 -シクロペンタジエニル配位子の存在が特に否定できないことに注目すべきである。ただし、この仮定は立体的及び電子的理由の双方からありそうにない。10のX線結晶学解析(図4)によって、この分子が固体状態で2つの η^5 -及び1つの η^1 -シクロペンタジエニル基を含むことが分かる。

20

【0028】

(インデニル) $_3\text{Ti}(\text{NP-t-Bu}_3)$ (11)の合成

錯体11の合成は7の合成と類似している。錯体4(0.500g；1.11mmol)及び過剰のLi(インデニル)(0.300g；2.46mmol)から暗赤色結晶11(0.640g；1.05mmol；95%)が得られる。代替法として、6及び3当量のLi(インデニル)から錯体11が合成できる。 ^1H NMR δ 7.45 (broad m、6H、インデニル)、7.18 (m、6H、インデニル)、6.29 (t、3H、インデニル)、5.53 (broad、6H、インデニル)、0.95 (d、 $J^3_{\text{PH}}=13.5\text{ Hz}$ ；27H； $\text{P}(\text{t-Bu})_3$)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 123.24、41.35 (d、 $J^1_{\text{PC}}=44.0\text{ Hz}$ 、 PCMe_3)、15.53。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 44.08。 ^1H NMRデータは、25℃にて4つの共鳴を示し、それらは加熱すると鋭くなるため、やはり先に論じた η^5 - η^1 -サイト交換プロセスタイプを示唆している。−80℃まで冷却すると18個の共鳴が観察され、これは非等価な η^5 -及び η^1 -インデニル環の存在を示唆している。この交換プロセスが7つのプロトンの各々に対して3つのサイトを含むため、交換バリアの正確な評価は複雑な問題である。従って、11の ^1H NMRスペクトルにおける共鳴のコアレッセンスが約−25℃で生じるように見えるが、共鳴のコアレッセンスは明確には観察できない。これは η^5 -及び η^1 -インデニルのサイト交換へのおおよそのバリアが8~9Kcal/molであることを示唆している。11のX線結晶学研究から、この化合物が固体状態で1個の η^5 -及び2個の η^1 -インデニル配位子を含むことが確認された。11における平均Ti-N距離(1.780(6)オングストローム)は5、8及び9において見られるものと類似しているが、平均Ti-C距離は、10において見られるほどには長くはないが、僅かに長い(Ti-C_{avg} 2.215(7)オングストローム)。理論にこだわるつもりはないが、そのような配位子の2個が η^5 -モードで結合するのを阻むものは、おそらくインデニル配位子のより大きな立体的要請であろう。

30

40

50

【0029】

Cp (インデニル)₂Ti (NP-t-Bu₃) (12) の合成
錯体1 (0.500 g、1.25 mmol) とLi (インデニル) (0.366 g、3.00 mmol) を固体として混合し、トルエン (25 mL) を添加した。この反応物を72時間、攪拌した後、濾過し真空中で濃縮した。次いでヘキサンをゆっくり添加し、生成物を暗赤色固体として結晶化させた (0.407 g、0.728 mmol; 58%)。¹H NMR δ 7.78 (m、4H、インデニル)、7.22 (m、4H、インデニル)、6.67 (m、2H; インデニル)、6.24 (m、4H; インデニル)、5.53 (s、5H、Cp)、0.92 (d、J³_{PH} = 13.3 Hz; 27H; P(t-Bu₃))。¹H NMR データは、4つの共鳴を示し、1個のη⁵-シクロペンタジエニル及び2個のη¹-インデニル配位子の存在を示唆している。この解釈は固体状態に対して結晶学的に確認された。長さパラメーターは5、8、9及び11に対して観察されたものとそっくりであり例外的ではない。11とは対照的に、化合物12は、η⁵-シクロペンタジエニル配位子と2個のη¹-インデニル配位子の相互交換が起きない剛体分子であるように見える。

10

【0030】

X線データ収集と帰納

5及び8~12のX線品質の結晶を上記の調製方法で直接得た。これらの結晶を操作し、グローブボックス内において細管中に装填し、各々の結晶を乾燥した無酸素の窒素環境下に保持した。回折計 (Siemens社のSMARTシステムCCD) で、暴露時間10秒での1329フレーム中の半球データを収集して回折実験を行った。結晶データを表1にまとめてある。観察された吸光度は各々の例において空間群と符号した。データの組を収集した (4.5度 < 2θ < 45-50.0度)。各データの組の最初の50フレームを再収集することにより減衰測定を行った。これらのフレーム内の反射強度から、データ採取の間中に統計的に重要な変化が本質的にないことが分かった。従来のデータ処理パッケージ、特に、SAINT及びXPREPとして知られるソフトウェアを用いてデータを処理した。各データの組に対して、余剰データに基づく実験的吸収補正を適用した。従来技法 (例えば、主コンピュータ (SGI Challengeコンピュータ) 上で遠隔X-端末を用い、又は、パーソナルコンピュータでX-エミュレーション (X-emulation) を採用して操作するTEXSANソフトウェア解析パッケージ) を用いて、追加の解析と改良を行った。この改良にはF₀² > 3σ F₀²の反射を用いた。

20

30

【0031】

構造解析と改良

非水素原子の散乱因子は、文献の表中から採用した。直接法 (SHELX-TLとして知られるソフトウェア) を用いて、重い原子の位置を求めた。残りの非水素原子の位置は、逐次差異フーリエマップ計算により決定した。全マトリックス最小二乗法をFに用い、ω (|F₀| - |F_c|)²関数 (ここで重みωは4F₀²/2σ (F₀²) と定義され、F₀及びF_cは構造因子振幅の測定値と計算値である) を最小化して精密化をおこなった。各精密化の最終サイクルにおいて、全ての非水素原子を異方性温度因子に帰属させた。炭素に結合した水素原子の位置を計算して、C-H結合距離が0.95オングストロームであると仮定して、結合している炭素の上に乗せた。水素原子の温度因子を、結合している炭素の等方性温度因子の1.10倍に固定した。水素原子の寄与を計算したが精密化はなされなかった。各々の場合の残留電子密度と同様、最終の差異フーリエマップ計算における最大ピークの位置は化学的な重要性を持たなかった。

40

【0032】

上記の錯体を更に特性づけるX線結晶学データを添付の表に提示する。

【0033】

パートB: 気相重合

触媒調製及び気相反応器を用いたセミバッチ重合試験

パートAからの有機金属錯体を用いる担持触媒系の調製に、標準Schlenk法と乾燥ボックス法を使用した。溶媒は無水溶媒を購入し、酸素及び極性不純物を除去するために

50

、活性アルミナ、分子篩及びシリカ／アルミナ上の酸化銅の組み合わせに接触させて更に処理した。必要な場合は、担持触媒の元素組成を、「中性子活性化解析」によって±1%（重量規準）の報告精度で測定した。

【0034】

最初に、市販品として入手できるMAOをシリカ担体上に担持させ（シリカ担体上の重量規準で12重量%のアルミニウム）、次いで有機金属錯体を沈析させることにより、担持触媒を調製した。Al／Tiの目標とするモル比の値は120／1であった。

【0035】

以下に記載する全ての重合実験を、総内容積が2.2Lのセミバッチ、気相重合反応器を用いて行った。反応器への反応ガス混合物（エチレン／ブテン混合物）を、検量した熱質量計を用いて連続ベースで秤量し、次いで上記の精製媒体を通した。反応圧力を200℃に設定した。事前に定めた質量（表B1）の触媒試料を、触媒活性化剤のようないずれの試薬とも触媒を事前に接触させることなく、導入ガス流の下で反応器に添加した。偶発性の不純物を除去するために、反応器に事前に添加しておいた金属アルキル錯体を用いて、重合温度下、単量体の存在下で触媒を（重合反応器中で）その場活性化させた。精製した完全無水塩化ナトリウム（160g）を触媒分散剤として使用した。

【0036】

反応器内部の温度を90℃に設定し、重合媒体中にあるサーモカップルで監視して±1.0℃に制御した。重合実験を1時間続けた。重合実験の終了後、重合体を塩化ナトリウムから分離し、収率を求めた。

【0037】

担持触媒のAl／遷移金属比と重合体収率に関するデータを表B1に示す。重合体の性質を表すデータを表B2に提示する。

【0038】

実験1～3は本発明の実施例である。実験4は塩化チタノセン（ Cp_2TiCl_2 ）を用いた比較例である。塩化チタノセンは、発明の錯体より実質的に活性がより低かった。これは尋常ではなく驚くべき結果である。理論にこだわるつもりはないが、MAO（ルイス酸である）が、発明の錯体のホスフィンイミド配位子を優先的に／完全に引抜くものではないことをこの実験結果は示唆している。そうではなく、MAOが、本発明の錯体からCpタイプの配位子を優先的に引抜くことをこの結果は強く示唆している。表B1に示されるように、本発明に従って得られる触媒は、比較のチタノセンよりも実質的により活性が高い。

【0039】

【表1】

表B1、重合結果

	錯体	錯体量 mmol	担体 ¹	触媒量 mg	収率	gPE/ g 金属	gPE/ g 触媒	Al/Ti 比
1	$Ind_2Ti(Cl)(N=Pt-Bu_3)$	0.037	1g	20	35	1296242	4375	120
2	$Ind_3Ti(N=Pt-Bu_3)$	0.037	1g	23	40	1185136	4000	120
3	$(Cp)(Ind_2)Ti(N=Pt-Bu_3)$	0.037	1g	21	30	987613	3333	120
4	Cp_2TiCl_2	0.037	1g	63	1.3	11648	21	120

¹ 担体はMAO（Al：12重量%）を含浸したシリカ

² エチレン－ブテン共重合（Co）、1－ブテン 4モル%

³ PE＝ポリエチレン

【0040】

【表 2】

表 B 2、重合体の性質

実施例	触媒	Mw($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn
1	$\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{N}=\text{Pt}-\text{Bu}_3)$	101	3.7
2	$\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{N}=\text{Pt}-\text{Bu}_3)$	176	2.3
3	$(\text{Cp})(\text{Ind}^2)\text{Ti}(\text{N}=\text{Pt}-\text{Bu}_3)$	306	2.2

10

【0041】

パート C：連続溶液重合

以下に記載する全ての重合実験を、連続溶液重合反応器を用いて行った。全ての供給流（溶媒、単量体及び触媒）及び生成物の取出しは、連続のプロセスある。水、酸素及び極性材料など当業者に公知の触媒毒となる不純物を除去するために、反応器の前で種々の吸着媒体に接触させることにより、全ての供給流を精製した。全ての成分は、精製した窒素雰囲気下で貯蔵し、取扱った。

【0042】

以下の実施例は、全て、内容積が 71.5 cc の反応器中で行った。各実験において、反応器への供給容積は一定に保持され、その結果、反応器滞留時間も一定であった。

20

【0043】

触媒溶液を反応器にポンプで独立に圧入し、そして、いくつかの例では、（実施例に示される如く）重合反応器に入れる前に混合した。触媒、活性化剤及び MAO のシクロヘキサン中への溶解度が低いため、精製したキシレン中で溶液を調製した。重合温度下、単量体の存在下で触媒を（重合反応器中で）その場活性化させた。シクロヘキサン中、1500 psi の圧力下で重合を実施した。検量した熱質量流量計を用いてエチレンを反応器中に供給し、重合反応器の前で反応溶媒中に溶解した。共単量体（例えば、1-オクテン）を使用する場合には、重合反応器に導入する前にそれもエチレンと予備混合した。このような条件下で、エチレンの転換率は、触媒濃度、反応温度及び触媒活性などによって制御される従属変数である。

30

【0044】

反応器内部の温度は、重合媒体中にあるサーモカップルで監視し、要求設定値を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で制御できる。反応器の下流で圧力を反応圧力（1500 psi）から大気圧へ減じた。固体重合体を凝縮溶媒中のスラリーとして回収し、解析する前に蒸発させて乾燥した。

【0045】

専用のオンラインガスクロマトグラフィーにより、内部標準として使用されるプロパンを参照してエチレン転換率を求めた。反応器滞留時間、反応器中の触媒濃度及びエチレン転換率に基づいて、平均重合速度定数を計算し、 $1 / (\text{mmol} \cdot \text{min})$ で表わした。

【0046】

平均重合速度 (k_p) = $(Q / (100 - Q)) \times (1 / [TM]) \times (1 / HUT)$

40

ここで、Q はエチレン転換率 % であり；

[TM] は、mM で表わされた反応器中の触媒濃度であり；

HUT は、min で表わされた反応器滞留時間である。

【0047】

重合体解析

メルトインデックス (MI) の測定を、ASTM D-1238-82 法に従って実施した。

【0048】

重合体密度を圧縮小平板 (ASTM D-1928-90 法) で密度計を用いて求めた。

50

【0049】

以下の実施例に対する重合及び重合体のデータを表C1に示す。

【0050】

実施例1

CpTiNP (t-Bu)₃Ind₂を 2.3×10^{-6} mol/Lで、B/Ti = 1.00 (mol/mol) のPh₃CB (C₆F₅)₄ (旭ガラス株式会社製)と一緒に反応器に添加した。この2成分を重合反応器中で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は98.7%と観察された。

【0051】

実施例2

CpTiNP (t-Bu)₃Ind₂を 9.3×10^{-6} mol/Lで、B/Ti = 2.00 (mol/mol) のB (C₆F₅)₃ (Boulder Scientific社製)と一緒に反応器に添加した。この2成分を重合反応器の前で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は43.0%と観察された。

【0052】

実施例3

CpTiNP (t-Bu)₃Ind₂を 9.3×10^{-6} mol/Lで、B/Ti = 1.00 (mol/mol) のB (C₆F₅)₃ (Boulder Scientific社製)と一緒に反応器に添加した。この2成分を重合反応器の前で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は45.6%と観察された。

【0053】

実施例4

CpTiNP (t-Bu)₃Ind₂を 2.3×10^{-6} mol/Lで、B/Ti = 1.00 (mol/mol) のPh₃CB (C₆F₅)₄ (旭ガラス株式会社製)及びAl/Ti = 100のMMAO-7 (Akzo-Nobel社製)と一緒に重合反応器に添加した。この3成分を重合反応器中で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は89.4%と観察された。

【0054】

実施例5

CpTiNP (t-Bu)₃Ind₂を 9.3×10^{-6} mol/Lで、B/Ti = 2.00 (mol/mol) のB (C₆F₅)₃ (Boulder Scientific社製)と一緒に反応器に添加した。この2成分を重合反応器中で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は83.3%と観察された。

【0055】

実施例6

CpTiNP (t-Bu)₃Ind₂を 2.3×10^{-6} mol/Lで、Al/Ti = 80.0 (mol/mol) のMMAO-7 (Akzo-Nobel社製)と一緒に反応器に添加した。この2成分を重合反応器中で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は87.1%と観察された。

【0056】

実施例7

CpTiNP (t-Bu)₃IndClを 2.3×10^{-6} mol/Lで、Al/Ti = 80.0 (mol/mol) のMMAO-7 (Akzo-Nobel社製)と一緒に反応器に添加した。この2成分を重合反応器中で混合した。反応温度は160℃であり、エチレンを2.1 g/minで反応器に連続添加した。エチレン転換率は85.7%と観察された。

【0057】

10

20

30

40

50

実施例 8

CpTiNP (t-Bu)₃IndCl を $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ で、B/T = 2.0 (mol/mol) の B(C₆F₅)₃ (Boulder Scientific 社製) と一緒に反応器に添加した。この 2 成分を重合反応器中で混合した。反応温度は 160℃ であり、エチレンを 2.1 g/min で反応器に連続添加した。エチレン転換が全く観察されなかった。

【0058】

実施例 9

CpTiNP (t-Bu)₃IndCl を $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ で、B/Ti = 2.00 (mol/mol) の B(C₆F₅)₃ (Boulder Scientific 社製) 及び、Al/Ti = 20.0 (mol/mol) の MMAO-7 (Akzo-Nobel 社製) と一緒に反応器に添加した。この 3 成分を重合反応器中で混合した。反応温度は 160℃ であり、エチレンを 2.1 g/min で反応器に連続添加した。エチレン転換率は 85.2% と観察された。

10

【0059】

比較実施例 10C

(C₅Me₅)₂ZrCl₂ (Strem) を $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ で、MMAO-3 (Akzo-Nobel 社製、Al/Ti = 400 mol/mol) と一緒に反応器に添加した。反応温度は 140℃ であり、エチレンを 1.0 g/min で反応器に連続添加した。エチレン転換率は 55.5% と観察された。

20

【0060】

比較実施例 11C

Cp₂TiCl₂ を MAO 活性化剤と共に用いた。このチタノセンジクロリドは、少量の低分子量重合体が回収できたものの、本発明の実施例において記載されたのと同様の溶液重合条件下では、高い活性を示さなかった。

【0061】

【表 3】

表 C 1

実施例	反応器への総流量 (ml/min)	触媒濃度 (molx106)	エチレン転化率 (%)	重合速度定数計算値 (Kp) (1/mmolemin)	重合体密度 (g/cc)	重合体モデル トインデックス	Mn x 10 ⁻³	Me x 10 ⁻³
1	27.0	2.3	98.7	12784	-	-	-	-
2	27.0	9.3	43.0	31	-	-	-	-
3	27.0	9.3	45.6	34	-	-	-	-
4	27.0	2.3	89.4	1377	-	-	-	-
5	27.0	9.3	83.3	203	-	-	-	-
6	27.0	2.3	87.1	1103	-	-	-	-
7	27.0	2.3	85.7	979	-	-	-	-
8	27.0	2.3	0.0	0.	-	-	-	-
9	27.0	2.3	85.2	936	-	-	-	-
10C	27.0	37.0	55.5	13	-	880	2.7	10.0
11C	27.0	37.0	35.6	6	-	-	1.8	7.5

【0062】

【表4】

10

20

30

40

有機金属化合物の特性

(インデニル)Ti(NP-*t*-Bu₃)Me₂ (5) の結晶学的データ

表 1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C ₂₃ H ₄₀ NPTi
化学式量	409.43
温度	293(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	斜方晶系
空間群	P2(1)2(1)2(1)
単位格子の寸法	
a 8.3256(11) Å	α 90°
b 9.9880(10) Å	β 90°
c 29.100(5) Å	γ 90°
容積, Z	2419.8(6) Å ³ , 4
密度 (計算値)	1.124 Mg/m ³
吸収係数	0.426 mm ⁻¹
結晶サイズ	0.22 x 0.21 x 0.18 mm
データ収集したθの範囲	1.40 to 25.00°
限界インデックス	-11 < h < 7, -13 < k < 13, -38 < l < 38
収集した反射	12714
独立反射	4242 (R _{int} = 0.0241)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	4238 / 0 / 235
F ² への適合度	0.752
最終Rインデックス [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0870
Rインデックス(すべてのデータ)	R ₁ = 0.0324, wR ₂ = 0.0921
絶対構造パラメーター	-0.02(2)
最大 diff. ピーク及びホール	0.154 及び -0.181 eÅ ⁻³

10

20

表2. 原子配位 [$\text{\AA} \times 10^4$] 及び
等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	6153(1)	3957(1)	1059(1)	41(1)
P(1)	7535(1)	1171(1)	1576(1)	35(1)
N(1)	6905(2)	2481(2)	1327(1)	44(1)
C(1)	4797(4)	3074(2)	408(1)	65(1)
C(2)	6397(4)	3247(3)	289(1)	76(1)
C(3)	6746(3)	4614(3)	276(1)	71(1)
C(4)	5300(3)	5317(3)	361(1)	54(1)
C(5)	4087(3)	4364(2)	439(1)	53(1)
C(6)	4886(4)	6709(3)	385(1)	69(1)
C(7)	3331(4)	7055(3)	469(1)	80(1)
C(8)	2160(4)	6103(3)	536(1)	78(1)
C(9)	2483(4)	4772(3)	525(1)	68(1)
C(9)	7964(4)	5386(3)	1227(1)	76(1)
C(10)	4306(4)	4610(3)	1509(1)	79(1)
C(11)	5740(3)	107(2)	1729(1)	55(1)
C(12)	6156(4)	-1358(2)	1863(1)	81(1)
C(13)	4584(3)	123(3)	1316(1)	79(1)
C(14)	4813(3)	760(3)	2126(1)	69(1)
C(15)	8941(3)	236(2)	1177(1)	46(1)
C(16)	10039(3)	1265(3)	935(1)	63(1)
C(17)	7956(3)	-441(3)	794(1)	66(1)
C(18)	9974(3)	-837(2)	1415(1)	63(1)
C(19)	8644(3)	1704(2)	2115(1)	48(1)
C(20)	7712(3)	2857(3)	2338(1)	64(1)
C(21)	8886(4)	569(3)	2464(1)	73(1)
C(22)	10278(3)	2287(3)	1985(1)	67(1)

10

20

表3. 選択したボンドの長さ [Å] 及び角度 [°]

Ti(1)-N(1)	1.782(2)	C(1)-C(2)-Ti(1)	73.56(14)
Ti(1)-C(10)	2.123(3)	C(4)-C(5)	1.406(3)
Ti(1)-C(9)	2.133(3)	C(4)-C(6)	1.433(4)
Ti(1)-C(2)	2.360(2)	C(5)-C(9)	1.419(4)
Ti(1)-C(1)	2.375(2)	C(6)-C(7)	1.363(5)
Ti(1)-C(3)	2.422(2)	C(7)-C(8)	1.376(4)
Ti(1)-C(5)	2.526(2)	C(8)-C(9)	1.357(4)
Ti(1)-C(4)	2.544(2)	C(11)-C(14)	1.534(4)
P(1)-N(1)	1.585(2)	C(11)-C(13)	1.539(4)
P(1)-C(11)	1.887(2)	C(11)-C(12)	1.554(3)
P(1)-C(15)	1.895(2)	C(15)-C(18)	1.539(3)
P(1)-C(19)	1.895(2)	C(15)-C(17)	1.540(3)
C(1)-C(2)	1.387(4)	C(15)-C(16)	1.546(3)
C(1)-C(5)	1.419(3)	C(19)-C(22)	1.527(3)
C(2)-C(3)	1.397(4)	C(19)-C(20)	1.533(3)
C(3)-C(4)	1.416(4)	C(19)-C(21)	1.536(3)
N(1)-Ti(1)-C(10)	103.78(10)	C(3)-C(2)-Ti(1)	75.50(2)
N(1)-Ti(1)-C(9)	101.83(9)	C(2)-C(3)-C(4)	107.60(3)
C(10)-Ti(1)-C(9)	99.50(13)	C(2)-C(3)-Ti(1)	70.60(2)
N(1)-Ti(1)-C(2)	97.87(9)	C(4)-C(3)-Ti(1)	78.24(13)
C(10)-Ti(1)-C(2)	137.78(11)	C(5)-C(4)-C(3)	107.6(2)
C(9)-Ti(1)-C(2)	111.02(13)	C(5)-C(4)-C(6)	118.5(3)
N(1)-Ti(1)-C(1)	102.05(8)	C(3)-C(4)-C(6)	133.9(3)
C(10)-Ti(1)-C(1)	105.16(12)	C(5)-C(4)-Ti(1)	73.20(12)
C(9)-Ti(1)-C(1)	140.15(11)	C(3)-C(4)-Ti(1)	68.74(13)
C(2)-Ti(1)-C(1)	34.08(11)	C(6)-C(4)-Ti(1)	123.1(2)
N(1)-Ti(1)-C(3)	124.38(10)	C(4)-C(5)-C(1)	107.8(2)
C(10)-Ti(1)-C(3)	130.16(11)	C(4)-C(5)-C(9)	120.6(2)

10

20

C(9)-Ti(1)-C(3)	83.73(12)	C(1)-C(5)-C(9)	131.6(2)
C(2)-Ti(1)-C(3)	33.94(11)	C(4)-C(5)-Ti(1)	74.60(13)
C(1)-Ti(1)-C(3)	56.45(10)	C(1)-C(5)-Ti(1)	67.40(13)
N(1)-Ti(1)-C(5)	133.22(8)	C(9)-C(5)-Ti(1)	124.1(2)
C(10)-Ti(1)-C(5)	84.15(10)	C(7)-C(6)-C(4)	118.9(3)
C(9)-Ti(1)-C(5)	122.55(9)	C(6)-C(7)-C(8)	121.6(3)
C(2)-Ti(1)-C(5)	55.12(10)	C(9)-C(8)-C(7)	122.2(3)
C(1)-Ti(1)-C(5)	33.49(10)	C(8)-C(9)-C(5)	118.2(3)
C(3)-Ti(1)-C(5)	54.77(8)	C(14)-C(11)-C(13)	105.6(2)
N(1)-Ti(1)-C(4)	152.80(9)	C(14)-C(11)-C(12)	108.8(2)
C(10)-Ti(1)-C(4)	97.24(8)	C(13)-C(11)-C(12)	110.2(2)
C(9)-Ti(1)-C(4)	91.35(10)	C(14)-C(11)-P(1)	109.7(2)
C(2)-Ti(1)-C(4)	55.00(10)	C(13)-C(11)-P(1)	107.8(2)
C(1)-Ti(1)-C(4)	55.18(9)	C(12)-C(11)-P(1)	114.4(2)
C(3)-Ti(1)-C(4)	33.02(9)	C(18)-C(15)-C(17)	108.5(2)
C(5)-Ti(1)-C(4)	32.20(8)	C(18)-C(15)-C(16)	109.7(2)
N(1)-P(1)-C(11)	108.07(10)	C(17)-C(15)-C(16)	106.1(2)
N(1)-P(1)-C(15)	109.30(9)	C(18)-C(15)-P(1)	114.4(2)
C(11)-P(1)-C(15)	110.85(10)	C(17)-C(15)-P(1)	109.3(2)
N(1)-P(1)-C(19)	107.96(9)	C(16)-C(15)-P(1)	108.48(14)
C(11)-P(1)-C(19)	110.44(11)	C(22)-C(19)-C(20)	105.7(2)
C(15)-P(1)-C(19)	110.13(10)	C(22)-C(19)-C(21)	109.2(2)
P(1)-N(1)-Ti(1)	178.38(11)	C(20)-C(19)-C(21)	109.9(2)
C(2)-C(1)-C(5)	107.60(2)	C(22)-C(19)-P(1)	109.7(2)
C(2)-C(1)-Ti(1)	72.40(2)	C(20)-C(19)-P(1)	108.3(2)
C(5)-C(1)-Ti(1)	79.11(13)	C(21)-C(19)-P(1)	113.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	109.20(3)		

10

20

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	47(1)	42(1)	36(1)	0(1)	-1(1)	6(1)
P(1)	32(1)	36(1)	36(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	47(1)	45(1)	39(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C(1)	97(2)	54(1)	44(1)	-6(1)	-23(1)	9(1)
C(2)	103(2)	91(2)	35(1)	-6(1)	-1(1)	39(2)
C(3)	68(2)	104(2)	40(1)	15(1)	11(1)	7(2)
C(4)	61(1)	62(1)	37(1)	11(1)	-6(1)	0(1)
C(5)	64(2)	57(1)	37(1)	2(1)	-13(1)	0(1)
C(6)	88(2)	57(1)	62(2)	11(1)	-19(2)	-11(1)
C(7)	111(3)	59(2)	69(2)	1(1)	-19(2)	25(2)
C(8)	70(2)	90(2)	74(2)	3(2)	-9(1)	21(2)
C(9)	59(1)	81(2)	64(2)	8(1)	-16(1)	-3(2)
C(9)	87(2)	51(1)	91(2)	12(1)	-16(2)	-12(1)
C(10)	80(2)	108(2)	49(1)	-6(1)	4(1)	40(2)
C(11)	42(1)	51(1)	71(2)	6(1)	13(1)	-9(1)
C(12)	74(2)	54(1)	115(2)	19(1)	28(2)	-13(1)
C(13)	40(1)	96(2)	102(2)	-9(2)	-5(1)	-21(1)
C(14)	51(1)	77(2)	81(2)	12(1)	28(1)	0(1)
C(15)	45(1)	45(1)	46(1)	-8(1)	12(1)	1(1)
C(16)	56(1)	67(2)	64(1)	3(1)	24(1)	-4(1)
C(17)	72(2)	72(2)	54(1)	-19(1)	4(1)	-6(1)
C(18)	56(1)	54(1)	79(2)	-4(1)	12(1)	11(1)
C(19)	49(1)	54(1)	41(1)	-7(1)	-6(1)	7(1)
C(20)	68(2)	71(2)	52(1)	-21(1)	-5(1)	10(1)
C(21)	81(2)	86(2)	51(1)	9(1)	-9(1)	20(2)
C(22)	45(1)	74(2)	81(2)	-22(1)	-13(1)	-3(1)

10

20

表5. 水素配位 ($\times 10^4$) 及び等方性変位 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4210(1)	3957(1)	1059(1)	41(1)
H(2A)	7113(1)	1171(1)	1576(1)	35(1)
H(3A)	7755(2)	2481(2)	1327(1)	44(1)
H(6A)	5667(4)	3074(2)	408(1)	65(1)
H(7A)	3055(4)	3247(3)	289(1)	76(1)
H(8A)	1111(3)	4614(3)	276(1)	71(1)
H(9A)	1675(3)	5317(3)	361(1)	54(1)
H(9B)	8907(3)	4364(2)	439(1)	53(1)
H(9C)	8226(4)	6709(3)	385(1)	69(1)
H(9D)	7575(4)	7055(3)	469(1)	80(1)
H(10A)	3380(4)	6103(3)	536(1)	78(1)
H(10B)	4026(4)	4772(3)	525(1)	68(1)
H(10C)	4677(4)	5386(3)	1227(1)	76(1)
H(12A)	6737(4)	4610(3)	1509(1)	79(1)
H(12B)	5183(3)	107(2)	1729(1)	55(1)
H(12C)	6807(4)	-1358(2)	1863(1)	81(1)
H(13A)	5102(3)	123(3)	1316(1)	79(1)
H(13B)	4295(3)	760(3)	2126(1)	69(1)
H(13C)	3625(#)	236(2)	1177(1)	46(1)
H(14A)	54799(3)	1265(3)	935(1)	63(1)
H(14B)	3860(3)	-441(3)	794(1)	66(1)
H(14C)	4521(3)	-837(2)	1415(1)	63(1)
H(16A)	9390(3)	1704(2)	2115(1)	48(1)
H(16B)	10683(3)	2857(3)	2338(1)	64(1)
H(16C)	10725(4)	569(3)	2464(1)	73(1)
H(17A)	7305(3)	2287(3)	1985(1)	67(1)
H(17B)	7277(3)	2857(3)	2338(1)	64(1)
H(17C)	8671(4)	569(3)	2464(1)	73(1)
H(18A)	10596(3)	2287(3)	1985(1)	67(1)
H(18B)	10682(3)	2857(3)	2338(1)	64(1)
H(18C)	9289(4)	569(3)	2464(1)	73(1)
H(20A)	6666(3)	2548(3)	1985(1)	67(1)
H(20B)	7603(3)	3578(3)	2338(1)	64(1)
H(20C)	8282(4)	3167(3)	2464(1)	73(1)
H(21A)	7862(3)	200(3)	1985(1)	67(1)
H(21B)	9406(3)	916(3)	2338(1)	64(1)
H(21C)	9542(4)	-118(3)	2464(1)	73(1)
H(22A)	10921(3)	1605(3)	1985(1)	67(1)
H(22B)	10810(3)	2606(3)	2338(1)	64(1)
H(22C)	10131(4)	3016(3)	2464(1)	73(1)

10

20

30

40

Cp₃Ti(NP-t-Bu₃) (9) の結晶学的データ

表 1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C ₅₄ H ₈₄ N ₂ P ₂ Ti ₂
化学式量	918.97
温度	293(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	三斜晶系
空間群	P-1
単位格子の寸法	
a 11.190(3) Å	α 85.32(2)°
b 14.763(2) Å	β 73.01(2)°
c 16.157(3) Å	γ 82.94(2)°
容積, Z	2530.3(9) Å ³ , 2
密度 (計算値)	1.206 Mg/m ³
吸収係数	0.415 mm ⁻¹
結晶サイズ	0.34 x 0.28 x 0.25 mm
データ収集した θ の範囲	1.39 to 25.00°
限界インデックス	-14 < h < 13, -19 < k < 19, -21 < l < 14
収集した反射	13084
独立反射	8539 (R _{int} = 0.0214)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	8536 / 0 / 541
F 2 への適合度	0.987
最終 R インデックス [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1223
R インデックス (すべてのデータ)	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1339
最大 diff. ピーク及びホール	0.358 及び -0.395 eÅ ⁻³

10

20

表2. 原子配位 [$\times 10^4$] 及び等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	6153(1)	3957(1)	1059(1)	41(1)
P(1)	7535(1)	1171(1)	1576(1)	35(1)
N(1)	6905(2)	2481(2)	1327(1)	44(1)
C(1)	4797(4)	3074(3)	408(1)	65(1)
C(2)	6397(4)	3247(3)	289(1)	76(1)
C(3)	6746(3)	4614(3)	276(1)	71(1)
C(4)	5300(3)	5317(3)	361(1)	54(1)
C(5)	4087(3)	4364(2)	439(1)	53(1)
C(6)	4886(4)	6709(3)	385(1)	69(1)
C(7)	3331(4)	7055(3)	469(1)	80(1)
C(8)	2160(4)	6103(3)	536(1)	78(1)
C(9)	2483(4)	4772(3)	525(1)	68(1)
C(9)	7964(4)	5386(3)	1227(1)	76(1)
C(10)	4306(4)	4610(3)	1509(1)	79(1)
C(11)	5740(3)	107(2)	1729(1)	55(1)
C(12)	6156(4)	-1358(2)	1863(1)	81(1)
C(13)	4584(3)	123(3)	1316(1)	79(1)
C(14)	4813(3)	760(3)	2126(1)	69(1)
C(15)	8941(3)	236(2)	1177(1)	46(1)
C(16)	10039(3)	1265(3)	935(1)	63(1)
C(17)	7956(3)	-441(3)	794(1)	66(1)
C(18)	9974(3)	-837(2)	1415(1)	63(1)
C(19)	8644(3)	1704(2)	2115(1)	48(1)
C(20)	7712(3)	2857(3)	2338(1)	64(1)
C(21)	8886(4)	569(3)	2464(1)	73(1)
C(22)	10278(3)	2287(3)	1985(1)	67(1)

表3. 選択したボンドの長さ [$\text{\AA}$] 及び角度 [$^\circ$]

Ti(1)-N(1)	1.782(2)	C(1)-C(2)-Ti(1)	73.56(14)
Ti(1)-C(9)	2.133(3)	Ti(1)-C(10)	2.123(3)
Ti(1)-C(1)	2.375(2)	Ti(1)-C(2)	2.360(2)
Ti(1)-C(5)	2.526(2)	Ti(1)-C(3)	2.422(2)
P(1)-N(1)	1.585(2)	Ti(1)-C(4)	2.544(2)
P(1)-C(15)	1.895(2)	P(1)-C(11)	1.887(2)
C(1)-C(2)	1.387(4)	P(1)-C(19)	1.895(2)
C(2)-C(3)	1.397(4)	C(1)-C(5)	1.419(3)
C(4)-C(5)	1.406(3)	C(3)-C(4)	1.416(4)
C(5)-C(9)	1.419(4)	C(4)-C(6)	1.433(4)
C(7)-C(8)	1.376(4)	C(6)-C(7)	1.363(5)
C(11)-C(14)	1.534(4)	C(8)-C(9)	1.357(4)
C(11)-C(12)	1.554(3)	C(11)-C(13)	1.539(4)
C(15)-C(17)	1.540(3)	C(15)-C(18)	1.539(3)
C(19)-C(22)	1.527(3)	C(15)-C(16)	1.546(3)
C(19)-C(21)	1.536(3)	C(19)-C(20)	1.533(3)
N(1)-Ti(1)-C(10)	103.78(10)	C(4)-C(5)-C(1)	107.8(2)
N(1)-Ti(1)-C(9)	101.83(9)	C(4)-C(5)-C(9)	120.6(2)
C(10)-Ti(1)-C(9)	99.50(13)	C(1)-C(5)-C(9)	131.6(2)

N(1)-Ti(1)-C(2)	97.87(9)	C(4)-C(5)-Ti(1)	74.60(13)
C(10)-Ti(1)-C(2)	137.78(11)	C(1)-C(5)-Ti(1)	67.40(13)
C(9)-Ti(1)-C(2)	111.02(13)	C(9)-C(5)-Ti(1)	124.1(2)
N(1)-Ti(1)-C(1)	102.05(8)	C(7)-C(6)-C(4)	118.9(3)
C(10)-Ti(1)-C(1)	105.16(12)	C(6)-C(7)-C(8)	121.6(3)
C(9)-Ti(1)-C(1)	140.15(11)	C(9)-C(8)-C(7)	122.2(3)
C(2)-Ti(1)-C(1)	34.08(11)	C(8)-C(9)-C(5)	118.2(3)
N(1)-Ti(1)-C(3)	124.38(10)	C(14)-C(11)-C(13)	105.6(2)
C(10)-Ti(1)-C(3)	130.16(11)	C(14)-C(11)-C(12)	108.8(2)
C(9)-Ti(1)-C(3)	83.73(12)	C(13)-C(11)-C(12)	110.2(2)
C(2)-Ti(1)-C(3)	33.94(11)	C(14)-C(11)-P(1)	109.7(2)
C(1)-Ti(1)-C(3)	56.45(10)	C(3)-C(2)-Ti(1)	75.5(2)
N(1)-Ti(1)-C(5)	133.22(8)	C(2)-C(3)-C(4)	107.6(3)
C(10)-Ti(1)-C(5)	84.15(10)	C(2)-C(3)-Ti(1)	70.6(2)
C(9)-Ti(1)-C(5)	122.55(9)	C(4)-C(3)-Ti(1)	78.24(13)
C(2)-Ti(1)-C(5)	55.12(10)	C(5)-C(4)-C(3)	107.6(2)
C(1)-Ti(1)-C(5)	33.49(8)	C(5)-C(4)-C(6)	118.5(3)
C(3)-Ti(1)-C(5)	54.77(9)	C(3)-C(4)-C(6)	133.9(3)
N(1)-Ti(1)-C(4)	152.80(8)	C(5)-C(4)-Ti(1)	73.20(12)
C(10)-Ti(1)-C(4)	97.24(10)	C(3)-C(4)-Ti(1)	68.74(13)
C(9)-Ti(1)-C(4)	91.35(10)	C(6)-C(4)-Ti(1)	123.1(2)
C(2)-Ti(1)-C(4)	55.00(9)	C(13)-C(11)-P(1)	107.8(2)
C(1)-Ti(1)-C(4)	55.18(9)	C(12)-C(11)-P(1)	114.4(2)
C(3)-Ti(1)-C(4)	33.02(9)	C(18)-C(15)-C(17)	108.5(2)
C(5)-Ti(1)-C(4)	32.20(8)	C(18)-C(15)-C(16)	109.7(2)
N(1)-P(1)-C(11)	108.07(10)	C(17)-C(15)-C(16)	106.1(2)
N(1)-P(1)-C(15)	109.30(9)	C(18)-C(15)-P(1)	114.4(2)
C(11)-P(1)-C(15)	110.85(10)	C(17)-C(15)-P(1)	109.3(2)
N(1)-P(1)-C(19)	107.96(9)	C(16)-C(15)-P(1)	108.48(14)
C(11)-P(1)-C(19)	110.44(11)	C(22)-C(19)-C(20)	105.7(2)
C(15)-P(1)-C(19)	110.13(10)	C(22)-C(19)-C(21)	109.2(2)
P(1)-N(1)-Ti(1)	178.38(11)	C(20)-C(19)-C(21)	109.9(2)
C(2)-C(1)-C(5)	107.6(2)	C(22)-C(19)-P(1)	109.7(2)
C(2)-C(1)-Ti(1)	72.4(2)	C(20)-C(19)-P(1)	108.3(2)
C(5)-C(1)-Ti(1)	79.11(13)	C(21)-C(19)-P(1)	113.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	109.2(3)		

10

20

30

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	47(1)	42(1)	36(1)	0(1)	-1(1)	6(1)
P(1)	32(1)	36(1)	36(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	47(1)	45(1)	39(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C(1)	97(2)	54(1)	44(1)	-6(1)	-23(1)	9(1)
C(2)	103(2)	91(2)	35(1)	-6(1)	-1(1)	39(2)
C(3)	68(2)	104(2)	40(1)	15(1)	11(1)	7(2)
C(4)	61(1)	62(1)	37(1)	11(1)	-6(1)	0(1)
C(5)	64(2)	57(1)	37(1)	2(1)	-13(1)	0(1)
C(6)	88(2)	57(1)	62(2)	11(1)	-19(2)	-11(1)
C(7)	111(3)	59(2)	69(2)	1(1)	-19(2)	25(2)
C(8)	70(2)	90(2)	74(2)	3(2)	-9(1)	21(2)
C(9)	59(1)	81(2)	64(2)	8(1)	-16(1)	-3(2)
C(9)	87(2)	51(1)	91(2)	12(1)	-16(2)	-12(1)
C(10)	80(2)	108(2)	49(1)	-6(1)	4(1)	40(2)
C(11)	42(1)	51(1)	71(2)	6(1)	13(1)	-9(1)
C(12)	74(2)	54(1)	115(2)	19(1)	28(2)	-13(1)
C(13)	40(1)	96(2)	102(2)	-9(2)	-5(1)	-21(1)
C(14)	51(1)	77(2)	81(2)	12(1)	28(1)	0(1)
C(15)	45(1)	45(1)	46(1)	-8(1)	12(1)	1(1)
C(16)	56(1)	67(2)	64(1)	3(1)	24(1)	-4(1)
C(17)	72(2)	72(2)	54(1)	-19(1)	4(1)	-6(1)
C(18)	56(1)	54(1)	79(2)	-4(1)	12(1)	11(1)
C(19)	49(1)	54(1)	41(1)	-7(1)	-6(1)	7(1)
C(20)	68(2)	71(2)	52(1)	-21(1)	-5(1)	10(1)
C(21)	81(2)	86(2)	51(1)	9(1)	-9(1)	20(2)
C(22)	45(1)	74(2)	81(2)	-22(1)	-13(1)	-3(1)

10

20

表5. 水素配位 ($\text{\AA} \times 10^4$) 及び等方性変位パラメーター ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4210(4)	2224(3)	399(1)	78
H(2A)	7113(4)	2535(3)	181(1)	92
H(3A)	7755(3)	5012(3)	169(1)	85
H(6A)	5667(4)	7364(3)	343(1)	83
H(7A)	3055(4)	7957(3)	482(1)	96
H(8A)	1111(4)	6382(3)	592(1)	94
H(9A)	1675(4)	4144(3)	572(1)	81
H(9B)	8907(4)	5216(3)	1046(1)	114
H(9C)	8226(4)	5314(3)	1547(1)	114
H(9D)	7575(4)	6272(3)	1163(1)	114
H(10A)	3380(4)	4048(3)	1472(1)	119
H(10B)	4026(4)	5519(3)	1437(1)	119
H(10C)	4677(4)	4558(3)	1821(1)	119
H(12A)	6737(4)	-1775(2)	1617(1)	121
H(12B)	5183(4)	-1846(2)	1920(1)	121
H(12C)	6807(4)	-1358(2)	2136(1)	121
H(13A)	5102(3)	-275(3)	1055(1)	119
H(13B)	4295(3)	1030(3)	1246(1)	119
H(13C)	3635(3)	-378(3)	1391(1)	119
H(14A)	5479(3)	780(3)	2395(1)	104
H(14B)	3860(3)	250(3)	2189(1)	104
H(14C)	4521(3)	1657(3)	2043(1)	104
H(16A)	9390(3)	1933(3)	788(1)	94
H(16B)	10683(3)	816(3)	709(1)	94
H(16C)	10725(3)	1683(3)	1158(1)	94
H(17A)	7305(3)	217(3)	642(1)	99
H(17B)	7277(3)	-1117(3)	926(1)	99
H(17C)	8671(3)	-846(3)	576(1)	99
H(18A)	10596(3)	-430(2)	1655(1)	94
H(18B)	10682(3)	-1239(2)	1194(1)	94
H(18C)	9289(3)	-1513(2)	1544(1)	94
H(20A)	6666(3)	2548(3)	2428(1)	96
H(20B)	7603(3)	3578(3)	2122(1)	96
H(20C)	8282(3)	3167(3)	2604(1)	96
H(21A)	7862(4)	200(3)	2547(1)	109
H(21B)	9406(4)	916(3)	2733(1)	109
H(21C)	9542(4)	-118(3)	2330(1)	109
H(22A)	10921(3)	1605(3)	1842(1)	100
H(22B)	10810(3)	2606(3)	2256(1)	100
H(22C)	10131(3)	3016(3)	1774(1)	100

10

20

30

40

(インデニル)₂Ti(NP-*t*-Bu₃)Cl (7) の結晶学的データ

表 1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C ₃₃ H ₂₂ ClNP ₂ Ti
化学式量	546.84
温度	293(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	三斜晶系
空間群	P-1
単位格子の寸法	
a 10.299(2) Å	α 68.10(2) ^o
b 12.155(3) Å	β 77.06(2) ^o
c 15.071(3) Å	γ 65.95(2) ^o
容積, Z	1592.9(6) Å ³ , 2
密度 (計算値)	1.140 Mg/m ³
吸収係数	0.422 mm ⁻¹
結晶サイズ	0.27 x 0.25 x 0.22 mm
データ収集した θ の範囲	1.46 to 24.99 ^o
限界インデックス	-13 < h < 10, -16 < k < 16, -20 < l < 18
収集した反射	8253
独立反射	5394 (R _{int} = 0.0205)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	5379 / 0 / 327
F 2 への適合度	1.181
最終 R インデックス [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1550
R インデックス (すべてのデータ)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1741
最大 diff. ピーク及びホール	0.856 及び -0.335 eÅ ⁻³

10

20

表2. 原子配位 [$\times 10^4$] 及び等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	4720(1)	8736(1)	2698(1)	38(1)
Cl(1)	4096(1)	8233(1)	4320(1)	54(1)
P(1)	7665(1)	6165(1)	2652(1)	38(1)
N(1)	6221(3)	7393(2)	2559(2)	42(1)
C(1)	9105(4)	6492(4)	2975(3)	64(1)
C(2)	8487(5)	7216(5)	3717(4)	85(1)
C(3)	10405(5)	5287(4)	3368(4)	86(1)
C(4)	9631(5)	7409(5)	2073(4)	98(2)
C(5)	7303(4)	4777(3)	3629(3)	63(1)
C(6)	7261(5)	4910(5)	4620(3)	94(2)
C(7)	5801(4)	4854(4)	3536(4)	95(2)
C(8)	8400(4)	3467(4)	3614(3)	77(1)
C(9)	8181(4)	5835(4)	1476(2)	62(1)
C(10)	7933(5)	7118(5)	650(3)	92(2)
C(11)	9723(4)	4916(5)	1370(3)	84(1)
C(12)	7142(6)	5260(5)	1364(4)	100(2)
C(13)	5882(4)	10219(3)	2025(3)	55(1)
C(14)	4884(3)	10724(3)	2726(2)	47(1)
C(15)	5035(4)	10924(3)	3557(3)	61(1)
C(16)	3840(5)	11422(4)	4093(3)	72(1)
C(17)	2479(5)	11725(4)	3852(3)	71(1)
C(18)	2280(4)	11558(3)	3056(3)	58(1)
C(19)	3487(3)	11074(3)	2462(2)	45(1)
C(20)	3646(4)	10788(3)	1598(2)	52(1)
C(21)	5103(4)	10318(3)	1320(2)	58(1)
C(22)	3037(3)	8326(3)	2310(3)	52(1)
C(23)	1573(4)	9203(3)	2442(3)	53(1)
C(24)	726(4)	9437(4)	3263(3)	67(1)
C(25)	-637(5)	10348(5)	3173(5)	86(2)
C(26)	-1141(5)	11035(5)	2258(5)	94(2)
C(27)	-337(5)	10801(4)	1451(4)	81(1)
C(28)	1032(4)	9860(4)	1536(3)	62(1)
C(29)	2079(5)	9357(4)	853(3)	69(1)
C(30)	3214(4)	8446(4)	1306(3)	63(1)
C(31)	6437(13)	4352(12)	-733(9)	108(3)
C(32)	5829(6)	3961(6)	22(4)	101(2)
C(33)	5242(12)	3642(11)	753(8)	92(3)
C(34)	4545(11)	4611(10)	684(7)	83(2)
C(35)	3995(10)	4246(9)	1386(7)	80(2)

10

20

30

40

表3. 選択したボンドの長さ [Å] 及び角度 [°]

Ti(1)-N(1)	1.775(2)	C(1)-P(1)-C(5)	110.2(2)
Ti(1)-C(22)	2.229(3)	P(1)-N(1)-Ti(1)	167.4(2)
Ti(1)-Cl(1)	2.2947(10)	C(2)-C(1)-C(3)	109.1(4)
Ti(1)-C(21)	2.332(3)	C(2)-C(1)-C(4)	105.3(4)
Ti(1)-C(13)	2.357(3)	C(3)-C(1)-C(4)	108.7(4)
Ti(1)-C(20)	2.383(3)	C(2)-C(1)-P(1)	110.3(3)
Ti(1)-C(14)	2.506(3)	C(3)-C(1)-P(1)	114.1(3)
Ti(1)-C(19)	2.514(3)	C(4)-C(1)-P(1)	109.0(3)
P(1)-N(1)	1.609(3)	C(8)-C(5)-C(7)	109.5(3)
P(1)-C(9)	1.877(3)	C(8)-C(5)-C(6)	108.3(3)
P(1)-C(1)	1.882(4)	C(7)-C(5)-C(6)	107.1(4)
P(1)-C(5)	1.889(4)	C(8)-C(5)-P(1)	114.6(2)
C(1)-C(2)	1.545(5)	C(7)-C(5)-P(1)	108.0(3)
C(1)-C(3)	1.549(5)	C(6)-C(5)-P(1)	109.1(3)
C(1)-C(4)	1.555(6)	C(11)-C(9)-C(10)	110.3(3)
C(5)-C(8)	1.537(5)	C(11)-C(9)-C(12)	108.6(4)
C(5)-C(7)	1.546(6)	C(10)-C(9)-C(12)	106.2(4)
C(5)-C(6)	1.550(6)	C(11)-C(9)-P(1)	114.3(2)
C(9)-C(11)	1.539(5)	C(10)-C(9)-P(1)	108.6(3)
C(9)-C(10)	1.554(6)	C(12)-C(9)-P(1)	108.4(3)
C(9)-C(12)	1.563(6)	C(21)-C(13)-C(14)	107.8(3)
C(13)-C(21)	1.411(5)	C(21)-C(13)-Ti(1)	71.5(2)
C(13)-C(14)	1.426(5)	C(14)-C(13)-Ti(1)	78.8(2)
C(14)-C(15)	1.414(5)	C(15)-C(14)-C(13)	133.3(3)
C(14)-C(19)	1.429(4)	C(15)-C(14)-C(19)	119.3(3)
C(15)-C(16)	1.358(6)	C(13)-C(14)-C(19)	107.4(3)
C(16)-C(17)	1.393(6)	C(15)-C(14)-Ti(1)	124.7(2)
C(17)-C(18)	1.359(5)	C(13)-C(14)-Ti(1)	67.3(2)
C(18)-C(19)	1.411(5)	C(19)-C(14)-Ti(1)	73.8(2)
C(19)-C(20)	1.428(5)	C(16)-C(15)-C(14)	118.7(3)
C(20)-C(21)	1.397(5)	C(15)-C(16)-C(17)	121.9(4)
C(22)-C(30)	1.442(5)	C(18)-C(17)-C(16)	121.5(4)
C(22)-C(23)	1.470(5)	C(17)-C(18)-C(19)	118.8(3)
C(23)-C(24)	1.397(5)	C(18)-C(19)-C(20)	132.7(3)
C(23)-C(28)	1.407(5)	C(18)-C(19)-C(14)	119.6(3)
C(24)-C(25)	1.386(6)	C(20)-C(19)-C(14)	107.6(3)
C(25)-C(26)	1.406(8)	C(18)-C(19)-Ti(1)	122.5(2)
C(26)-C(27)	1.364(7)	C(20)-C(19)-Ti(1)	68.1(2)
C(27)-C(28)	1.403(6)	C(14)-C(19)-Ti(1)	73.2(2)
C(28)-C(29)	1.425(6)	C(21)-C(20)-C(19)	108.0(3)
C(29)-C(30)	1.341(6)	C(21)-C(20)-Ti(1)	70.7(2)
C(31)-C(32)	1.197(12)	C(19)-C(20)-Ti(1)	78.1(2)
C(31)-C(34)#1	1.270(14)	C(20)-C(21)-C(13)	109.0(3)

10

20

30

40

C(31)-C(35)#1	1.55(2)	C(20)-C(21)-Ti(1)	74.8(2)
C(32)-C(33)	1.141(11)	C(13)-C(21)-Ti(1)	73.5(2)
C(32)-C(34)	1.585(11)	C(30)-C(22)-C(23)	103.7(3)
C(32)-C(34)#1	1.598(12)	C(30)-C(22)-Ti(1)	111.3(2)
C(33)-C(34)	1.080(13)	C(23)-C(22)-Ti(1)	114.7(2)
C(33)-C(35)	1.518(14)	C(24)-C(23)-C(28)	120.2(4)
C(34)-C(35)	1.106(11)	C(24)-C(23)-C(22)	131.8(4)
C(34)-C(31)#1	1.270(14)	C(28)-C(23)-C(22)	108.0(3)
C(34)-C(32)#1	1.598(12)	C(25)-C(24)-C(23)	119.4(4)
C(35)-C(31)#1	1.55(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119.7(5)
N(1)-Ti(1)-C(22)	99.17(12)	C(27)-C(26)-C(25)	121.6(4)
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	104.63(9)	C(26)-C(27)-C(28)	119.2(5)
C(22)-Ti(1)-Cl(1)	97.10(10)	C(27)-C(28)-C(23)	119.8(4)
N(1)-Ti(1)-C(21)	100.72(12)	C(27)-C(28)-C(29)	132.5(4)
C(22)-Ti(1)-C(21)	102.73(14)	C(23)-C(28)-C(29)	107.7(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(21)	144.67(10)	C(30)-C(29)-C(28)	109.0(4)
N(1)-Ti(1)-C(13)	96.48(12)	C(29)-C(30)-C(22)	111.3(4)
C(22)-Ti(1)-C(13)	137.29(13)	C(32)-C(31)-C(34)#1	80.6(9)
Cl(1)-Ti(1)-C(13)	116.88(10)	C(32)-C(31)-C(35)#1	125.5(11)
C(21)-Ti(1)-C(13)	35.03(13)	C(34)#1-C(31)-C(35)#1	44.9(6)
N(1)-Ti(1)-C(20)	132.07(12)	C(33)-C(32)-C(31)	176.5(10)
C(22)-Ti(1)-C(20)	82.84(12)	C(33)-C(32)-C(34)	42.9(6)
Cl(1)-Ti(1)-C(20)	122.75(9)	C(31)-C(32)-C(34)	134.3(9)
C(21)-Ti(1)-C(20)	34.46(12)	C(33)-C(32)-C(34)#1	125.7(8)
C(13)-Ti(1)-C(20)	57.69(12)	C(31)-C(32)-C(34)#1	51.7(7)
N(1)-Ti(1)-C(14)	124.05(11)	C(34)-C(32)-C(34)#1	82.7(6)
C(22)-Ti(1)-C(14)	133.35(12)	C(34)-C(33)-C(32)	91.1(11)
Cl(1)-Ti(1)-C(14)	88.78(8)	C(34)-C(33)-C(35)	46.7(7)
C(21)-Ti(1)-C(14)	56.45(12)	C(32)-C(33)-C(35)	137.8(11)
C(13)-Ti(1)-C(14)	33.92(11)	C(33)-C(34)-C(35)	88.0(11)
C(20)-Ti(1)-C(14)	56.21(11)	C(33)-C(34)-C(31)#1	168.4(13)
N(1)-Ti(1)-C(19)	152.60(11)	C(35)-C(34)-C(31)#1	81.0(10)
C(22)-Ti(1)-C(19)	100.31(11)	C(33)-C(34)-C(32)	46.0(7)
Cl(1)-Ti(1)-C(19)	91.89(8)	C(35)-C(34)-C(32)	134.0(11)
C(21)-Ti(1)-C(19)	56.14(12)	C(31)#1-C(34)-C(32)	144.7(10)
C(13)-Ti(1)-C(19)	56.25(11)	C(33)-C(34)-C(32)#1	143.3(11)
C(20)-Ti(1)-C(19)	33.77(11)	C(35)-C(34)-C(32)#1	128.7(11)
C(14)-Ti(1)-C(19)	33.08(10)	C(31)#1-C(34)-C(32)#1	47.7(7)
N(1)-P(1)-C(9)	108.7(2)	C(32)-C(34)-C(32)#1	97.3(6)
N(1)-P(1)-C(1)	108.9(2)	C(34)-C(35)-C(33)	45.3(7)
C(9)-P(1)-C(1)	110.9(2)	C(34)-C(35)-C(31)#1	54.1(8)
N(1)-P(1)-C(5)	108.10(14)	C(33)-C(35)-C(31)#1	99.4(8)
C(9)-P(1)-C(5)	110.1(2)		

10

20

30

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	39(1)	32(1)	42(1)	-10(1)	-6(1)	-12(1)
Cl(1)	64(1)	48(1)	45(1)	-11(1)	-1(1)	-20(1)
P(1)	38(1)	37(1)	37(1)	-11(1)	-4(1)	-11(1)
N(1)	41(1)	38(1)	44(1)	-12(1)	-3(1)	-13(1)
C(1)	50(2)	58(2)	89(3)	-28(2)	-21(2)	-13(2)
C(2)	90(3)	82(3)	104(3)	-53(3)	-40(3)	-14(2)
C(3)	61(3)	83(3)	117(4)	-38(3)	-43(2)	-5(2)
C(4)	68(3)	76(3)	153(5)	-29(3)	4(3)	-42(3)
C(5)	53(2)	40(2)	72(2)	-6(2)	6(2)	-9(2)
C(6)	100(4)	84(3)	47(2)	-5(2)	14(2)	-8(3)
C(7)	53(2)	57(3)	140(4)	0(3)	13(3)	-24(2)
C(8)	67(3)	39(2)	95(3)	-10(2)	7(2)	-6(2)
C(9)	64(2)	67(2)	45(2)	-22(2)	-14(2)	-3(2)
C(10)	98(3)	93(3)	41(2)	-10(2)	-6(2)	-3(3)
C(11)	75(3)	89(3)	52(2)	-30(2)	1(2)	9(2)
C(12)	112(4)	94(4)	108(4)	-56(3)	-54(3)	-7(3)
C(13)	49(2)	41(2)	73(2)	-12(2)	-1(2)	-20(2)
C(14)	49(2)	32(2)	60(2)	-7(1)	-16(2)	-15(1)
C(15)	65(2)	46(2)	78(2)	-14(2)	-33(2)	-17(2)
C(16)	90(3)	59(2)	73(3)	-29(2)	-25(2)	-15(2)
C(17)	73(3)	52(2)	81(3)	-33(2)	-9(2)	-4(2)
C(18)	48(2)	36(2)	80(2)	-16(2)	-17(2)	-4(2)
C(19)	48(2)	29(2)	55(2)	-5(1)	-17(2)	-12(1)
C(20)	64(2)	38(2)	52(2)	1(1)	-21(2)	-22(2)
C(21)	79(3)	45(2)	48(2)	-6(2)	2(2)	-30(2)
C(22)	47(2)	46(2)	68(2)	-22(2)	-9(2)	-17(2)
C(23)	45(2)	49(2)	77(2)	-21(2)	-11(2)	-23(2)
C(24)	53(2)	70(3)	93(3)	-35(2)	-3(2)	-30(2)
C(25)	50(2)	87(3)	142(5)	-62(3)	13(3)	-32(2)
C(26)	46(2)	63(3)	180(6)	-45(3)	-25(3)	-13(2)
C(27)	59(3)	66(3)	120(4)	-17(3)	-34(3)	-21(2)
C(28)	54(2)	53(2)	89(3)	-14(2)	-27(2)	-24(2)
C(29)	73(3)	79(3)	72(2)	-24(2)	-24(2)	-34(2)
C(30)	63(2)	64(2)	79(3)	-34(2)	-12(2)	-25(2)

10

20

30

表5. 水素配位 ($\times 10^4$) 及び等方性変位パラメーター ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	7681(5)	7964(5)	3477(4)	127
H(2B)	9205(5)	7454(5)	3826(4)	127
H(2C)	8193(5)	6678(5)	4310(4)	127
H(3A)	10793(5)	4834(4)	2910(4)	129
H(3B)	10109(5)	4752(4)	3961(4)	129
H(3C)	11120(5)	5529(4)	3476(4)	129
H(4A)	10030(5)	7013(5)	1580(4)	147
H(4B)	10346(5)	7600(5)	2237(4)	147
H(4C)	8842(5)	8180(5)	1844(4)	147
H(6A)	6580(5)	5724(5)	4642(3)	141
H(6B)	8188(5)	4835(5)	4714(3)	141
H(6C)	6988(5)	4252(5)	5117(3)	141
H(7A)	5116(4)	5673(4)	3545(4)	142
H(7B)	5556(4)	4205(4)	4062(4)	142
H(7C)	5798(4)	4734(4)	2942(4)	142
H(8A)	9333(4)	3418(4)	3673(3)	116
H(8B)	8399(4)	3346(4)	3020(3)	116
H(8C)	8155(4)	2817(4)	4140(3)	116
H(10A)	6968(5)	7681(5)	725(3)	137
H(10B)	8098(5)	6971(5)	45(3)	137
H(10C)	8579(5)	7494(5)	672(3)	137
H(11A)	9862(4)	4129(5)	1884(3)	126
H(11B)	10376(4)	5285(5)	1393(3)	126
H(11C)	9894(4)	4762(5)	767(3)	126
H(12A)	6175(6)	5824(5)	1429(4)	150
H(12B)	7271(6)	4451(5)	1851(4)	150
H(12C)	7341(6)	5150(5)	742(4)	150
H(13A)	6915(4)	10013(3)	1969(3)	66
H(15A)	5935(4)	10719(3)	3734(3)	74
H(16A)	3933(5)	11564(4)	4637(3)	87
H(17A)	1688(5)	12049(4)	4245(3)	86
H(18A)	1366(4)	11760(3)	2906(3)	69
H(20A)	2872(4)	11027(3)	1207(2)	62
H(21A)	5511(4)	10203(3)	694(2)	70
H(22A)	3096(3)	7457(3)	2693(3)	62
H(24A)	1073(4)	8986(4)	3865(3)	80
H(25A)	-1216(5)	10504(5)	3716(5)	104
H(26A)	-2044(5)	11664(5)	2202(5)	113
H(27A)	-692(5)	11259(4)	852(4)	97
H(29A)	1990(5)	9619(4)	198(3)	83
H(30A)	4012(4)	7954(4)	1011(3)	76

10

20

30

40

Cp (インデニル)Ti(NP-*t*-Bu₃)Cl (8) の結晶学的データ

表 1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C ₃₅ H ₄₅ ClNP ₃ Ti
化学式量	594.04
温度	293(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	単斜晶系
空間群	P2(1)/c
単位格子の寸法	
a 12.86(2) Å	α 90°
b 14.46(2) Å	β 111.97(11)°
c 15.03(2) Å	γ 90°
容積, Z	2590(7) Å ³ , 4
密度 (計算値)	1.523 Mg/m ³
吸収係数	0.525 mm ⁻¹
結晶サイズ	0.30 x 0.30 x 0.19 mm
データ収集した θ の範囲	1.71 to 25.00°
限界インデックス	-16 < h < 16, -19 < k < 18, -14 < l < 19
収集した反射	12696
独立反射	4483 (R _{int} = 0.0494)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	4483 / 0 / 271
F 2 への適合度	1.091
最終 R インデックス [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1633
R インデックス (すべてのデータ)	R1 = 0.1017, wR2 = 0.1814
最大 diff. ピーク及びホール	1.416 及び -0.446 eÅ ⁻³

10

20

表2. 原子配位 [$\times 10^4$] 及び
等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1561(1)	5422(1)	2738(1)	38(1)
Cl(1)	1303(1)	6620(1)	3641(1)	60(1)
P(1)	3468(1)	6433(1)	2018(1)	35(1)
N(1)	2612(3)	5854(2)	2350(2)	36(1)
C(1)	-232(4)	4684(4)	2488(4)	66(2)
C(2)	-416(4)	5469(4)	1930(4)	69(2)
C(3)	100(4)	5352(4)	1274(4)	58(1)
C(4)	608(5)	4492(4)	1425(4)	64(2)
C(5)	403(5)	4075(4)	2189(4)	70(2)
C(6)	3586(4)	5826(3)	943(3)	51(1)
C(7)	2519(5)	5998(4)	83(4)	75(2)
C(8)	3651(6)	4782(4)	1124(4)	73(2)
C(9)	4604(5)	6124(4)	707(4)	78(2)
C(10)	2916(4)	7655(3)	1702(3)	49(1)
C(11)	1652(4)	7617(3)	1158(4)	61(1)
C(12)	3078(5)	8212(4)	2593(4)	71(2)
C(13)	3486(5)	8171(3)	1102(4)	67(2)
C(14)	4851(4)	6443(3)	3034(3)	48(1)
C(15)	5373(5)	5480(4)	3160(4)	76(2)
C(16)	4656(5)	6652(4)	3970(3)	70(2)
C(17)	5692(4)	7148(4)	2919(4)	64(2)
C(18)	2606(4)	4504(3)	3892(3)	46(1)
C(19)	3028(5)	3708(4)	3492(4)	64(1)
C(20)	2707(5)	2898(4)	3769(4)	66(2)
C(21)	2092(4)	3089(3)	4380(3)	49(1)
C(22)	1611(4)	2516(4)	4867(4)	59(1)
C(23)	1095(4)	2906(4)	5427(4)	64(2)
C(24)	1054(5)	3854(4)	5510(4)	64(2)
C(25)	1521(4)	4430(4)	5043(3)	53(1)
C(26)	2047(4)	4057(3)	4470(3)	42(1)

10

20

30

表3. 選択したボンドの長さ [Å] 及び角度 [°]

Ti(1)-N(1)	1.773(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(1)	94.8(2)
Ti(1)-C(18)	2.198(5)	C(4)-Ti(1)-C(1)	56.5(2)
Ti(1)-C(3)	2.299(6)	C(2)-Ti(1)-C(1)	33.2(2)
Ti(1)-Cl(1)	2.299(2)	C(5)-Ti(1)-C(1)	33.3(2)
Ti(1)-C(4)	2.322(6)	N(1)-P(1)-C(14)	107.7(2)
Ti(1)-C(2)	2.374(7)	N(1)-P(1)-C(6)	107.8(2)
Ti(1)-C(5)	2.403(6)	C(14)-P(1)-C(6)	110.3(2)
Ti(1)-C(1)	2.439(6)	N(1)-P(1)-C(10)	109.1(2)
P(1)-N(1)	1.604(4)	C(14)-P(1)-C(10)	110.6(2)
P(1)-C(14)	1.861(6)	C(6)-P(1)-C(10)	111.1(2)
P(1)-C(6)	1.894(5)	P(1)-N(1)-Ti(1)	169.1(2)
P(1)-C(10)	1.897(5)	C(2)-C(1)-C(5)	108.3(5)
C(1)-C(2)	1.378(8)	C(2)-C(1)-Ti(1)	70.8(3)
C(1)-C(5)	1.386(8)	C(5)-C(1)-Ti(1)	71.9(3)
C(2)-C(3)	1.389(8)	C(1)-C(2)-C(3)	108.2(5)
C(3)-C(4)	1.383(7)	C(1)-C(2)-Ti(1)	76.0(3)
C(4)-C(5)	1.406(8)	C(3)-C(2)-Ti(1)	69.8(3)
C(6)-C(7)	1.512(8)	C(4)-C(3)-C(2)	108.4(5)
C(6)-C(8)	1.531(7)	C(4)-C(3)-Ti(1)	73.5(3)
C(6)-C(9)	1.540(7)	C(2)-C(3)-Ti(1)	75.7(3)
C(10)-C(12)	1.509(7)	C(3)-C(4)-C(5)	107.3(5)
C(10)-C(11)	1.522(7)	C(3)-C(4)-Ti(1)	71.7(3)
C(10)-C(13)	1.550(7)	C(5)-C(4)-Ti(1)	75.8(3)
C(14)-C(15)	1.527(7)	C(1)-C(5)-C(4)	107.8(5)
C(14)-C(17)	1.542(6)	C(1)-C(5)-Ti(1)	74.8(3)
C(14)-C(16)	1.548(7)	C(4)-C(5)-Ti(1)	69.6(3)
C(18)-C(26)	1.469(6)	C(7)-C(6)-C(8)	106.6(5)
C(18)-C(19)	1.491(7)	C(7)-C(6)-C(9)	109.6(5)
C(19)-C(20)	1.358(7)	C(8)-C(6)-C(9)	108.8(4)
C(20)-C(21)	1.446(7)	C(7)-C(6)-P(1)	108.4(4)
C(21)-C(22)	1.394(7)	C(8)-C(6)-P(1)	108.7(3)
C(21)-C(26)	1.409(7)	C(9)-C(6)-P(1)	114.3(4)
C(22)-C(23)	1.373(7)	C(12)-C(10)-C(11)	105.1(4)
C(23)-C(24)	1.379(8)	C(12)-C(10)-C(13)	108.7(4)

10

20

30

C(24)-C(25)	1.364(7)	C(11)-C(10)-C(13)	110.3(4)
C(25)-C(26)	1.389(6)	C(12)-C(10)-P(1)	111.1(4)
N(1)-Ti(1)-C(18)	98.9(2)	C(11)-C(10)-P(1)	109.0(3)
N(1)-Ti(1)-C(3)	98.7(2)	C(13)-C(10)-P(1)	112.3(3)
C(18)-Ti(1)-C(3)	140.1(2)	C(15)-C(14)-C(17)	108.8(4)
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	103.03(14)	C(15)-C(14)-C(16)	106.2(4)
C(18)-Ti(1)-Cl(1)	99.8(2)	C(17)-C(14)-C(16)	109.4(4)
C(3)-Ti(1)-Cl(1)	110.6(2)	C(15)-C(14)-P(1)	109.6(3)
N(1)-Ti(1)-C(4)	98.6(2)	C(17)-C(14)-P(1)	114.1(3)
C(18)-Ti(1)-C(4)	107.0(2)	C(16)-C(14)-P(1)	108.5(4)
C(3)-Ti(1)-C(4)	34.8(2)	C(26)-C(18)-C(19)	103.4(4)
Cl(1)-Ti(1)-C(4)	142.3(2)	C(26)-C(18)-Ti(1)	116.3(3)
N(1)-Ti(1)-C(2)	128.6(2)	C(19)-C(18)-Ti(1)	110.8(3)
C(18)-Ti(1)-C(2)	130.0(2)	C(20)-C(19)-C(18)	110.1(4)
C(3)-Ti(1)-C(2)	34.5(2)	C(19)-C(20)-C(21)	109.3(5)
Cl(1)-Ti(1)-C(2)	85.2(2)	C(22)-C(21)-C(26)	119.9(5)
C(4)-Ti(1)-C(2)	57.2(2)	C(22)-C(21)-C(20)	132.5(5)
N(1)-Ti(1)-C(5)	128.5(2)	C(26)-C(21)-C(20)	107.6(4)
C(18)-Ti(1)-C(5)	84.2(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119.3(5)
C(3)-Ti(1)-C(5)	57.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.4(5)
Cl(1)-Ti(1)-C(5)	127.3(2)	C(25)-C(24)-C(23)	121.4(5)
C(4)-Ti(1)-C(5)	34.6(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119.5(5)
C(2)-Ti(1)-C(5)	55.9(2)	C(25)-C(26)-C(21)	119.5(4)
N(1)-Ti(1)-C(1)	153.6(2)	C(25)-C(26)-C(18)	131.0(4)
C(18)-Ti(1)-C(1)	97.0(2)	C(21)-C(26)-C(18)	109.5(4)
C(3)-Ti(1)-C(1)	56.4(2)		

10

20

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	34(1)	49(1)	31(1)	-2(1)	11(1)	-6(1)
Cl(1)	65(1)	62(1)	60(1)	-17(1)	32(1)	-6(1)
P(1)	31(1)	39(1)	33(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
N(1)	32(2)	46(2)	30(2)	-3(2)	10(2)	-4(2)
C(1)	46(3)	99(5)	55(3)	-13(3)	22(3)	-34(3)
C(2)	37(3)	84(4)	72(4)	-19(3)	2(3)	-4(3)
C(3)	43(3)	69(4)	42(3)	1(2)	-6(2)	-12(3)
C(4)	57(4)	85(4)	47(3)	-27(3)	15(3)	-16(3)
C(5)	71(4)	55(3)	59(4)	-1(3)	-4(3)	-18(3)
C(6)	58(3)	61(3)	44(3)	-10(2)	29(3)	-12(2)
C(7)	85(5)	93(4)	40(3)	-13(3)	15(3)	-23(4)
C(8)	97(5)	58(3)	82(4)	-22(3)	52(4)	-12(3)
C(9)	92(5)	84(4)	83(4)	-15(3)	61(4)	-18(3)
C(10)	45(3)	41(2)	57(3)	8(2)	14(2)	1(2)
C(11)	49(3)	55(3)	75(4)	16(3)	18(3)	7(2)
C(12)	71(4)	55(3)	90(4)	-13(3)	33(3)	-1(3)
C(13)	62(4)	54(3)	79(4)	17(3)	21(3)	-8(3)
C(14)	34(3)	58(3)	42(3)	6(2)	3(2)	-4(2)
C(15)	52(4)	69(4)	82(4)	10(3)	-3(3)	8(3)
C(16)	61(4)	99(4)	35(3)	3(3)	1(2)	-20(3)
C(17)	36(3)	80(4)	67(4)	-2(3)	9(3)	-15(3)
C(18)	39(3)	52(3)	44(3)	6(2)	11(2)	-1(2)
C(19)	58(4)	74(4)	66(4)	13(3)	32(3)	12(3)
C(20)	67(4)	58(3)	77(4)	7(3)	32(3)	18(3)
C(21)	38(3)	54(3)	48(3)	7(2)	9(2)	3(2)
C(22)	45(3)	57(3)	63(3)	15(3)	8(3)	-4(2)
C(23)	52(4)	82(4)	55(3)	18(3)	16(3)	-8(3)
C(24)	57(4)	87(4)	50(3)	5(3)	23(3)	-4(3)
C(25)	51(3)	64(3)	41(3)	-1(2)	16(2)	-2(2)
C(26)	33(3)	57(3)	31(2)	4(2)	5(2)	-1(2)

10

20

30

表5. 水素配位 ($\times 10^4$) 及び等方性変位パラメーター ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-536(4)	4563(4)	2985(4)	79
H(2A)	-905(4)	5987(4)	1941(4)	83
H(3A)	4(4)	5758(4)	727(4)	69
H(4A)	935(5)	4189(4)	1007(4)	77
H(5A)	605(5)	3442(4)	2422(4)	84
H(7A)	2444(5)	6648(4)	-57(4)	113
H(7B)	1887(5)	5788(4)	222(4)	113
H(7C)	2548(5)	5667(4)	-461(4)	113
H(8A)	4319(6)	4640(4)	1667(4)	110
H(8B)	3667(6)	4464(4)	569(4)	110
H(8C)	3006(6)	4585(4)	1251(4)	110
H(9A)	5280(5)	6015(4)	1253(4)	117
H(9B)	4545(5)	6771(4)	551(4)	117
H(9C)	4620(5)	5774(4)	170(4)	117
H(11A)	1489(4)	7269(3)	578(4)	92
H(11B)	1365(4)	8234(3)	1004(4)	92
H(11C)	1306(4)	7324(3)	1551(4)	92
H(12A)	3865(5)	8264(4)	2972(4)	107
H(12B)	2708(5)	7909(4)	2961(4)	107
H(12C)	2766(5)	8819(4)	2413(4)	107
H(13A)	3388(5)	7823(3)	532(4)	100
H(13B)	4272(5)	8240(3)	1475(4)	100
H(13C)	3151(5)	8771(3)	926(4)	100
H(15A)	4856(5)	5036(4)	3233(4)	114
H(15B)	6052(5)	5472(4)	3721(4)	114
H(15C)	5540(5)	5327(4)	2606(4)	114
H(16A)	4326(5)	7254(4)	3928(3)	104
H(16B)	5360(5)	6635(4)	4505(3)	104
H(16C)	4161(5)	6195(4)	4059(3)	104
H(17A)	5371(4)	7757(4)	2839(4)	96
H(17B)	5858(4)	6991(4)	2365(4)	96
H(17C)	6370(4)	7136(4)	3480(4)	96
H(18A)	3250(4)	4857(3)	4320(3)	56
H(19A)	3450(5)	3759(4)	3108(4)	76
H(20A)	2858(5)	2312(4)	3592(4)	79
H(22A)	1639(4)	1877(4)	4812(4)	70
H(23A)	771(4)	2528(4)	5753(4)	77
H(24A)	700(5)	4106(4)	5892(4)	77
H(25A)	1486(4)	5068(4)	5109(3)	63

10

20

30

40

Cp₃Ti(NP-*t*Bu₃) (9) の結晶学的データ

表 1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C₅₄H₈₄N₂P₂Ti₂
化学式量	918.97
温度	293(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	三斜晶系
空間群	P-1
単位格子の寸法	
a 11.190(3) Å	α 85.32(2)°
b 14.763(2) Å	β 73.01(2)°
c 16.157(3) Å	γ 82.94(2)°
容積, Z	2530.3(9) Å³, 2
密度 (計算値)	1.206 Mg/m³
吸収係数	0.415 mm⁻¹
結晶サイズ	0.34 x 0.28 x 0.25 mm
データ収集した q の範囲	1.39 to 25.00°
限界インデックス	-14 < h < 13, -19 < k < 19, -21 < l < 14
収集した反射	13084
独立反射	8539 (R_{int} = 0.0214)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	8536 / 0 / 541
F 2 への適合度	0.987
最終 R インデックス [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R₁ = 0.0396, wR₂ = 0.1223
R インデックス (すべてのデータ)	R₁ = 0.0471, wR₂ = 0.1339
最大 diff. ピーク及びホール	0.358 及び -0.395 eÅ⁻³

10

20

表2. 原子配位 [$\times 10^4$] 及び等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1052(1)	304(1)	2268(1)	35(1)
Ti(2)	8457(1)	5423(1)	3194(1)	37(1)
P(1)	3665(1)	614(1)	2872(1)	33(1)
P(2)	6711(1)	5456(1)	1757(1)	32(1)
N(1)	2479(1)	428(1)	2582(1)	33(1)
N(2)	7489(1)	5405(1)	2444(1)	34(1)
C(1)	-753(3)	41(2)	3492(2)	91(1)
C(2)	277(4)	-443(3)	3700(2)	93(1)
C(3)	718(3)	-1132(2)	3145(2)	75(1)
C(4)	-20(3)	-1100(2)	2586(2)	68(1)
C(5)	-947(2)	-385(2)	2815(2)	78(1)
C(6)	-271(3)	1169(2)	1379(2)	68(1)
C(7)	-647(2)	1548(2)	2169(2)	71(1)
C(8)	365(2)	1932(2)	2292(2)	59(1)
C(9)	1366(2)	1823(1)	1543(2)	55(1)
C(10)	971(3)	1334(2)	990(2)	65(1)
C(11)	2199(2)	-563(2)	1056(1)	46(1)
C(12)	2764(2)	-1439(2)	1295(2)	52(1)
C(13)	2311(3)	-2118(2)	991(2)	64(1)
C(14)	1492(3)	-1704(2)	510(2)	71(1)
C(15)	1438(3)	-783(2)	526(2)	59(1)
C(16)	5054(2)	758(1)	1878(2)	47(1)
C(17)	5581(2)	-173(2)	1472(2)	60(1)
C(18)	4628(2)	1351(2)	1168(2)	61(1)
C(19)	6138(2)	1188(2)	2053(2)	68(1)
C(20)	3260(2)	1684(1)	3527(2)	49(1)
C(21)	1936(2)	1650(2)	4159(2)	60(1)
C(22)	4185(3)	1818(2)	4043(2)	74(1)
C(23)	3191(3)	2542(2)	2928(2)	65(1)
C(24)	4141(2)	-381(1)	3579(1)	43(1)
C(25)	5469(2)	-419(2)	3675(2)	64(1)
C(26)	3212(3)	-381(2)	4497(2)	62(1)
C(27)	4022(2)	-1274(1)	3198(2)	50(1)
C(28)	6577(2)	5775(2)	4383(2)	64(1)
C(29)	7539(3)	5446(2)	4755(2)	68(1)
C(30)	8407(3)	6092(2)	4551(2)	72(1)
C(31)	8003(3)	6792(2)	4027(2)	71(1)
C(32)	6860(3)	6591(2)	3939(2)	66(1)
C(33)	10158(2)	6189(2)	2184(2)	63(1)
C(34)	10283(2)	5318(2)	1879(2)	55(1)
C(35)	10627(2)	4696(2)	2481(2)	65(1)
C(36)	10757(2)	5201(3)	3150(2)	75(1)

10

20

30

40

C(37)	10505(3)	6100(2)	2937(2)	75(1)
C(38)	8379(2)	3852(2)	3573(2)	50(1)
C(39)	7120(2)	3596(2)	4023(2)	64(1)
C(40)	7130(3)	3181(2)	4800(2)	85(1)
C(41)	8364(3)	3107(2)	4877(2)	89(1)
C(42)	9125(3)	3481(2)	4143(2)	68(1)
C(43)	7181(2)	4392(1)	1101(1)	44(1)
C(44)	6817(3)	4477(2)	241(2)	71(1)
C(45)	8604(2)	4139(2)	887(2)	52(1)
C(46)	6610(2)	3573(2)	1646(2)	66(1)
C(47)	7073(2)	6518(2)	1011(1)	51(1)
C(48)	6157(3)	6808(2)	463(2)	79(1)
C(49)	8396(2)	6359(2)	386(2)	61(1)
C(50)	7104(3)	7303(2)	1560(2)	68(1)
C(51)	4936(2)	5527(1)	2290(1)	42(1)
C(52)	4674(2)	4860(2)	3092(2)	54(1)
C(53)	4155(2)	5316(2)	1702(2)	64(1)
C(54)	4453(2)	6484(2)	2630(2)	59(1)

10

表3. 選択したボンドの長さ [Å] 及び角度 [°]

20

Ti(1)-N(1)	1.844(2)	C(29)-Ti(2)-C(30)	33.19(9)
Ti(1)-C(11)	2.378(2)	C(28)-Ti(2)-C(30)	54.77(9)
Ti(1)-C(1)	2.423(3)	C(32)-Ti(2)-C(30)	54.81(10)
Ti(1)-C(8)	2.432(2)	C(31)-Ti(2)-C(30)	33.16(10)
Ti(1)-C(2)	2.442(3)	C(33)-Ti(2)-C(30)	99.85(10)
Ti(1)-C(3)	2.456(3)	N(2)-Ti(2)-C(34)	85.64(8)
Ti(1)-C(9)	2.460(2)	C(38)-Ti(2)-C(34)	98.71(9)
Ti(1)-C(4)	2.464(2)	C(29)-Ti(2)-C(34)	152.12(9)
Ti(1)-C(5)	2.465(3)	C(28)-Ti(2)-C(34)	170.49(10)
Ti(1)-C(10)	2.480(2)	C(32)-Ti(2)-C(34)	138.05(10)
Ti(1)-C(7)	2.508(2)	C(31)-Ti(2)-C(34)	119.11(9)
Ti(1)-C(6)	2.523(3)	C(33)-Ti(2)-C(34)	32.79(8)
Ti(2)-N(2)	1.850(2)	C(30)-Ti(2)-C(34)	125.38(9)
Ti(2)-C(38)	2.355(2)	N(2)-Ti(2)-C(35)	108.30(9)
Ti(2)-C(29)	2.431(2)	C(38)-Ti(2)-C(35)	75.11(9)
Ti(2)-C(28)	2.433(2)	C(29)-Ti(2)-C(35)	123.62(10)
Ti(2)-C(32)	2.438(2)	C(28)-Ti(2)-C(35)	156.33(10)
Ti(2)-C(31)	2.438(2)	C(32)-Ti(2)-C(35)	157.15(10)
Ti(2)-C(33)	2.445(2)	C(31)-Ti(2)-C(35)	124.46(10)
Ti(2)-C(30)	2.460(3)	C(33)-Ti(2)-C(35)	53.92(9)
Ti(2)-C(34)	2.481(2)	C(30)-Ti(2)-C(35)	110.18(10)
Ti(2)-C(35)	2.510(2)	C(34)-Ti(2)-C(35)	32.26(8)
Ti(2)-C(37)	2.523(3)	N(2)-Ti(2)-C(37)	128.81(9)
Ti(2)-C(36)	2.534(3)	C(38)-Ti(2)-C(37)	119.07(10)
P(1)-N(1)	1.590(2)	C(29)-Ti(2)-C(37)	103.83(10)

30

40

P(1)-C(16)	1.900(2)	C(28)-Ti(2)-C(37)	125.12(9)
P(1)-C(20)	1.907(2)	C(32)-Ti(2)-C(37)	104.53(10)
P(1)-C(24)	1.908(2)	C(31)-Ti(2)-C(37)	72.89(10)
P(2)-N(2)	1.590(2)	C(33)-Ti(2)-C(37)	32.06(10)
P(2)-C(43)	1.900(2)	C(30)-Ti(2)-C(37)	72.75(10)
P(2)-C(47)	1.907(2)	C(34)-Ti(2)-C(37)	52.87(9)
P(2)-C(51)	1.914(2)	C(35)-Ti(2)-C(37)	52.64(10)
C(1)-C(5)	1.387(5)	N(2)-Ti(2)-C(36)	138.52(8)
C(1)-C(2)	1.392(5)	C(38)-Ti(2)-C(36)	87.87(10)
C(2)-C(3)	1.361(5)	C(29)-Ti(2)-C(36)	98.72(10)
C(3)-C(4)	1.385(4)	C(28)-Ti(2)-C(36)	130.94(10)
C(4)-C(5)	1.377(4)	C(32)-Ti(2)-C(36)	127.19(11)
C(6)-C(7)	1.365(4)	C(31)-Ti(2)-C(36)	94.01(11)
C(6)-C(10)	1.392(4)	C(33)-Ti(2)-C(36)	53.39(10)
C(7)-C(8)	1.397(4)	C(30)-Ti(2)-C(36)	78.22(10)
C(8)-C(9)	1.392(4)	C(34)-Ti(2)-C(36)	53.41(9)
C(9)-C(10)	1.389(4)	C(35)-Ti(2)-C(36)	32.49(9)
C(11)-C(12)	1.443(3)	C(37)-Ti(2)-C(36)	31.21(10)
C(11)-C(15)	1.451(3)	N(1)-P(1)-C(16)	109.72(9)
C(12)-C(13)	1.361(3)	N(1)-P(1)-C(20)	109.34(9)
C(13)-C(14)	1.422(4)	C(16)-P(1)-C(20)	110.58(10)
C(14)-C(15)	1.355(4)	N(1)-P(1)-C(24)	111.28(9)
C(16)-C(18)	1.536(3)	C(16)-P(1)-C(24)	107.75(9)
C(16)-C(19)	1.541(3)	C(20)-P(1)-C(24)	108.16(10)
C(16)-C(17)	1.546(3)	N(2)-P(2)-C(43)	109.47(9)
C(20)-C(21)	1.539(3)	N(2)-P(2)-C(47)	108.61(10)
C(20)-C(23)	1.540(3)	C(43)-P(2)-C(47)	109.98(10)
C(20)-C(22)	1.545(3)	N(2)-P(2)-C(51)	112.69(9)
C(24)-C(25)	1.532(3)	C(43)-P(2)-C(51)	107.66(9)
C(24)-C(27)	1.534(3)	C(47)-P(2)-C(51)	108.42(9)
C(24)-C(26)	1.543(3)	P(1)-N(1)-Ti(1)	175.56(9)
C(28)-C(32)	1.373(4)	P(2)-N(2)-Ti(2)	175.43(9)
C(28)-C(29)	1.400(4)	C(5)-C(1)-C(2)	107.6(3)
C(29)-C(30)	1.397(4)	C(5)-C(1)-Ti(1)	75.2(2)
C(30)-C(31)	1.398(4)	C(2)-C(1)-Ti(1)	74.1(2)
C(31)-C(32)	1.397(4)	C(3)-C(2)-C(1)	107.7(3)
C(33)-C(37)	1.374(4)	C(3)-C(2)-Ti(1)	74.4(2)
C(33)-C(34)	1.391(4)	C(1)-C(2)-Ti(1)	72.6(2)
C(34)-C(35)	1.387(4)	C(2)-C(3)-C(4)	109.2(3)
C(35)-C(36)	1.411(4)	C(2)-C(3)-Ti(1)	73.3(2)
C(36)-C(37)	1.360(4)	C(4)-C(3)-Ti(1)	74.0(2)
C(38)-C(42)	1.449(3)	C(5)-C(4)-C(3)	107.3(3)
C(38)-C(39)	1.465(3)	C(5)-C(4)-Ti(1)	73.8(2)
C(39)-C(40)	1.354(4)	C(3)-C(4)-Ti(1)	73.3(2)
C(40)-C(41)	1.412(4)	C(4)-C(5)-C(1)	108.2(3)
C(41)-C(42)	1.362(4)	C(4)-C(5)-Ti(1)	73.73(14)

10

20

30

40

C(43)-C(46)	1.527(3)	C(1)-C(5)-Ti(1)	71.9(2)
C(43)-C(45)	1.532(3)	C(7)-C(6)-C(10)	107.6(2)
C(43)-C(44)	1.550(3)	C(7)-C(6)-Ti(1)	73.6(2)
C(47)-C(50)	1.526(4)	C(10)-C(6)-Ti(1)	72.14(14)
C(47)-C(49)	1.532(3)	C(6)-C(7)-C(8)	108.6(3)
C(47)-C(48)	1.542(3)	C(6)-C(7)-Ti(1)	74.89(14)
C(51)-C(54)	1.534(3)	C(8)-C(7)-Ti(1)	70.61(14)
C(51)-C(53)	1.538(3)	C(9)-C(8)-C(7)	107.9(2)
C(51)-C(52)	1.542(3)	C(9)-C(8)-Ti(1)	74.59(13)
N(1)-Ti(1)-C(11)	92.71(7)	C(7)-C(8)-Ti(1)	76.57(14)
N(1)-Ti(1)-C(1)	113.43(11)	C(10)-C(9)-C(8)	106.8(2)
C(11)-Ti(1)-C(1)	133.41(10)	C(10)-C(9)-Ti(1)	74.44(13)
N(1)-Ti(1)-C(8)	93.92(8)	C(8)-C(9)-Ti(1)	72.35(13)
C(11)-Ti(1)-C(8)	128.12(9)	C(9)-C(10)-C(6)	109.0(3)
C(1)-Ti(1)-C(8)	89.46(11)	C(9)-C(10)-Ti(1)	72.90(13)
N(1)-Ti(1)-C(2)	86.29(10)	C(6)-C(10)-Ti(1)	75.6(2)
C(11)-Ti(1)-C(2)	120.80(12)	C(12)-C(11)-C(15)	104.2(2)
C(1)-Ti(1)-C(2)	33.24(12)	C(12)-C(11)-Ti(1)	113.29(14)
C(8)-Ti(1)-C(2)	110.96(13)	C(15)-C(11)-Ti(1)	113.8(2)
N(1)-Ti(1)-C(3)	91.95(8)	C(13)-C(12)-C(11)	109.7(2)
C(11)-Ti(1)-C(3)	88.83(10)	C(12)-C(13)-C(14)	107.8(2)
C(1)-Ti(1)-C(3)	54.20(11)	C(15)-C(14)-C(13)	109.1(2)
C(8)-Ti(1)-C(3)	142.13(11)	C(14)-C(15)-C(11)	108.9(2)
C(2)-Ti(1)-C(3)	32.26(12)	C(18)-C(16)-C(19)	108.2(2)
N(1)-Ti(1)-C(9)	84.83(7)	C(18)-C(16)-C(17)	104.9(2)
C(11)-Ti(1)-C(9)	96.90(8)	C(19)-C(16)-C(17)	108.3(2)
C(1)-Ti(1)-C(9)	122.18(11)	C(18)-C(16)-P(1)	110.2(2)
C(8)-Ti(1)-C(9)	33.06(9)	C(19)-C(16)-P(1)	114.2(2)
C(2)-Ti(1)-C(9)	141.61(12)	C(17)-C(16)-P(1)	110.44(14)
C(3)-Ti(1)-C(9)	173.54(11)	C(21)-C(20)-C(23)	106.3(2)
N(1)-Ti(1)-C(4)	123.17(9)	C(21)-C(20)-C(22)	109.0(2)
C(11)-Ti(1)-C(4)	78.93(9)	C(23)-C(20)-C(22)	107.6(2)
C(1)-Ti(1)-C(4)	54.54(11)	C(21)-C(20)-P(1)	108.3(2)
C(8)-Ti(1)-C(4)	134.93(9)	C(23)-C(20)-P(1)	110.2(2)
C(2)-Ti(1)-C(4)	54.29(11)	C(22)-C(20)-P(1)	115.2(2)
C(3)-Ti(1)-C(4)	32.71(10)	C(25)-C(24)-C(27)	108.5(2)
C(9)-Ti(1)-C(4)	151.64(9)	C(25)-C(24)-C(26)	107.7(2)
N(1)-Ti(1)-C(5)	140.51(9)	C(27)-C(24)-C(26)	105.7(2)
C(11)-Ti(1)-C(5)	104.10(10)	C(25)-C(24)-P(1)	115.8(2)
C(1)-Ti(1)-C(5)	32.96(11)	C(27)-C(24)-P(1)	108.12(14)
C(8)-Ti(1)-C(5)	102.62(10)	C(26)-C(24)-P(1)	110.6(2)
C(2)-Ti(1)-C(5)	54.36(12)	C(32)-C(28)-C(29)	108.8(3)
C(3)-Ti(1)-C(5)	53.75(10)	C(32)-C(28)-Ti(2)	73.83(14)
C(9)-Ti(1)-C(5)	126.98(10)	C(29)-C(28)-Ti(2)	73.18(14)
C(4)-Ti(1)-C(5)	32.45(10)	C(30)-C(29)-C(28)	107.2(3)
N(1)-Ti(1)-C(10)	109.94(9)	C(30)-C(29)-Ti(2)	74.6(2)

10

20

30

40

C(11)-Ti(1)-C(10)	75.39(8)	C(28)-C(29)-Ti(2)	73.36(13)
C(1)-Ti(1)-C(10)	124.31(12)	C(31)-C(30)-C(29)	108.1(3)
C(8)-Ti(1)-C(10)	54.07(9)	C(31)-C(30)-Ti(2)	72.57(14)
C(2)-Ti(1)-C(10)	157.39(13)	C(29)-C(30)-Ti(2)	72.25(14)
C(3)-Ti(1)-C(10)	153.27(11)	C(30)-C(31)-C(32)	107.5(3)
C(9)-Ti(1)-C(10)	32.66(8)	C(30)-C(31)-Ti(2)	74.3(2)
C(4)-Ti(1)-C(10)	121.36(10)	C(32)-C(31)-Ti(2)	73.33(14)
C(5)-Ti(1)-C(10)	108.80(11)	C(28)-C(32)-C(31)	108.3(3)
N(1)-Ti(1)-C(7)	126.41(8)	C(28)-C(32)-Ti(2)	73.43(14)
C(11)-Ti(1)-C(7)	121.72(9)	C(31)-C(32)-Ti(2)	73.4(2)
C(1)-Ti(1)-C(7)	73.34(12)	C(37)-C(33)-C(34)	107.4(3)
C(8)-Ti(1)-C(7)	32.82(8)	C(37)-C(33)-Ti(2)	77.1(2)
C(2)-Ti(1)-C(7)	104.85(14)	C(34)-C(33)-Ti(2)	75.01(13)
C(3)-Ti(1)-C(7)	124.96(10)	C(35)-C(34)-C(33)	108.0(2)
C(9)-Ti(1)-C(7)	54.00(9)	C(35)-C(34)-Ti(2)	75.04(13)
C(4)-Ti(1)-C(7)	104.23(10)	C(33)-C(34)-Ti(2)	72.20(13)
C(5)-Ti(1)-C(7)	73.69(10)	C(34)-C(35)-C(36)	107.3(2)
C(10)-Ti(1)-C(7)	52.98(10)	C(34)-C(35)-Ti(2)	72.70(13)
N(1)-Ti(1)-C(6)	138.77(8)	C(36)-C(35)-Ti(2)	74.7(2)
C(11)-Ti(1)-C(6)	90.30(9)	C(37)-C(36)-C(35)	107.2(3)
C(1)-Ti(1)-C(6)	93.27(13)	C(37)-C(36)-Ti(2)	73.9(2)
C(8)-Ti(1)-C(6)	53.82(9)	C(35)-C(36)-Ti(2)	72.80(14)
C(2)-Ti(1)-C(6)	126.32(12)	C(36)-C(37)-C(33)	109.9(3)
C(3)-Ti(1)-C(6)	129.24(10)	C(36)-C(37)-Ti(2)	74.9(2)
C(9)-Ti(1)-C(6)	54.00(9)	C(33)-C(37)-Ti(2)	70.85(14)
C(4)-Ti(1)-C(6)	97.76(10)	C(42)-C(38)-C(39)	103.8(2)
C(5)-Ti(1)-C(6)	77.50(10)	C(42)-C(38)-Ti(2)	115.2(2)
C(10)-Ti(1)-C(6)	32.28(9)	C(39)-C(38)-Ti(2)	114.4(2)
C(7)-Ti(1)-C(6)	31.49(9)	C(40)-C(39)-C(38)	109.0(3)
N(2)-Ti(2)-C(38)	92.79(7)	C(39)-C(40)-C(41)	109.0(3)
N(2)-Ti(2)-C(29)	122.09(9)	C(42)-C(41)-C(40)	108.8(3)
C(38)-Ti(2)-C(29)	78.66(9)	C(41)-C(42)-C(38)	109.2(3)
N(2)-Ti(2)-C(28)	90.54(8)	C(46)-C(43)-C(45)	104.8(2)
C(38)-Ti(2)-C(28)	90.16(9)	C(46)-C(43)-C(44)	108.8(2)
C(29)-Ti(2)-C(28)	33.46(9)	C(45)-C(43)-C(44)	108.1(2)
N(2)-Ti(2)-C(32)	86.36(8)	C(46)-C(43)-P(2)	110.2(2)
C(38)-Ti(2)-C(32)	122.77(10)	C(45)-C(43)-P(2)	109.91(14)
C(29)-Ti(2)-C(32)	55.17(10)	C(44)-C(43)-P(2)	114.7(2)
C(28)-Ti(2)-C(32)	32.74(9)	C(50)-C(47)-C(49)	106.0(2)
N(2)-Ti(2)-C(31)	114.22(9)	C(50)-C(47)-C(48)	109.8(2)
C(38)-Ti(2)-C(31)	133.80(9)	C(49)-C(47)-C(48)	107.6(2)
C(29)-Ti(2)-C(31)	55.39(10)	C(50)-C(47)-P(2)	108.4(2)
C(28)-Ti(2)-C(31)	54.91(10)	C(49)-C(47)-P(2)	109.52(14)
C(32)-Ti(2)-C(31)	33.30(9)	C(48)-C(47)-P(2)	115.1(2)
N(2)-Ti(2)-C(33)	96.81(8)	C(54)-C(51)-C(53)	108.2(2)
C(38)-Ti(2)-C(33)	128.61(9)	C(54)-C(51)-C(52)	106.0(2)

10

20

30

40

C(29)-Ti(2)-C(33)	132.94(10)	C(53)-C(51)-C(52)	108.7(2)
C(28)-Ti(2)-C(33)	139.80(10)	C(54)-C(51)-P(2)	109.7(2)
C(32)-Ti(2)-C(33)	108.19(10)	C(53)-C(51)-P(2)	115.2(2)
C(31)-Ti(2)-C(33)	86.45(10)	C(52)-C(51)-P(2)	108.69(14)
N(2)-Ti(2)-C(30)	140.85(9)		
C(38)-Ti(2)-C(30)	103.68(10)		

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	29(1)	40(1)	35(1)	-1(1)	-10(1)	-3(1)
Ti(2)	33(1)	45(1)	30(1)	-6(1)	-5(1)	-3(1)
P(1)	32(1)	33(1)	35(1)	0(1)	-13(1)	-3(1)
P(2)	30(1)	35(1)	27(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
N(1)	33(1)	36(1)	30(1)	-1(1)	-9(1)	-3(1)
N(2)	34(1)	33(1)	32(1)	-2(1)	-4(1)	-3(1)
C(1)	68(2)	99(2)	78(2)	-13(2)	30(2)	-21(2)
C(2)	94(2)	146(3)	41(2)	24(2)	-9(2)	-70(2)
C(3)	52(2)	82(2)	82(2)	41(2)	-13(1)	-24(1)
C(4)	64(2)	60(2)	76(2)	4(1)	-8(1)	-27(1)
C(5)	38(1)	99(2)	95(2)	13(2)	-16(1)	-26(1)
C(6)	67(2)	66(2)	88(2)	-1(1)	-50(2)	0(1)
C(7)	47(1)	67(2)	100(2)	-11(2)	-31(1)	15(1)
C(8)	66(2)	44(1)	74(2)	-11(1)	-35(1)	12(1)
C(9)	60(1)	40(1)	70(2)	11(1)	-32(1)	-4(1)
C(10)	90(2)	54(1)	50(1)	9(1)	-27(1)	9(1)
C(11)	48(1)	53(1)	37(1)	-6(1)	-13(1)	-4(1)
C(12)	53(1)	54(1)	50(1)	-14(1)	-18(1)	7(1)
C(13)	76(2)	50(1)	69(2)	-17(1)	-27(1)	3(1)
C(14)	83(2)	68(2)	75(2)	-27(1)	-40(2)	-5(1)
C(15)	73(2)	64(2)	50(1)	-12(1)	-32(1)	2(1)
C(16)	32(1)	51(1)	53(1)	10(1)	-8(1)	-8(1)
C(17)	49(1)	64(1)	54(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(18)	51(1)	69(2)	55(1)	20(1)	-6(1)	-10(1)
C(19)	41(1)	68(2)	97(2)	15(2)	-21(1)	-18(1)
C(20)	56(1)	41(1)	58(1)	-13(1)	-27(1)	0(1)
C(21)	62(2)	60(1)	58(2)	-21(1)	-18(1)	8(1)
C(22)	82(2)	68(2)	90(2)	-28(2)	-49(2)	-2(1)
C(23)	70(2)	40(1)	91(2)	-6(1)	-34(2)	-4(1)
C(24)	48(1)	44(1)	41(1)	3(1)	-23(1)	0(1)
C(25)	63(2)	67(2)	73(2)	4(1)	-43(1)	3(1)
C(26)	81(2)	65(2)	36(1)	4(1)	-17(1)	0(1)
C(27)	59(1)	38(1)	51(1)	4(1)	-19(1)	2(1)
C(28)	47(1)	91(2)	47(1)	-27(1)	4(1)	-6(1)
C(29)	76(2)	90(2)	30(1)	-11(1)	-1(1)	1(2)
C(30)	62(2)	108(2)	50(2)	-32(2)	-14(1)	-5(2)

10

20

30

40

C(31)	84(2)	67(2)	59(2)	-28(1)	-7(2)	-11(2)
C(32)	68(2)	73(2)	52(2)	-29(1)	-13(1)	19(1)
C(33)	46(1)	63(2)	71(2)	2(1)	-2(1)	-18(1)
C(34)	34(1)	79(2)	45(1)	-6(1)	1(1)	-11(1)
C(35)	34(1)	71(2)	76(2)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(36)	38(1)	129(3)	58(2)	6(2)	-16(1)	-14(2)
C(37)	51(2)	99(2)	76(2)	-25(2)	-4(1)	-31(2)
C(38)	53(1)	48(1)	46(1)	3(1)	-15(1)	3(1)
C(39)	58(2)	61(1)	66(2)	20(1)	-15(1)	-8(1)
C(40)	91(2)	81(2)	66(2)	34(2)	-6(2)	-11(2)
C(41)	110(3)	90(2)	61(2)	28(2)	-33(2)	11(2)
C(42)	67(2)	75(2)	62(2)	8(1)	-28(1)	11(1)
C(43)	40(1)	51(1)	38(1)	-14(1)	-5(1)	-4(1)
C(44)	66(2)	102(2)	51(2)	-32(1)	-20(1)	-4(2)
C(45)	46(1)	51(1)	54(1)	-16(1)	-5(1)	3(1)
C(46)	62(2)	46(1)	83(2)	-16(1)	-3(1)	-13(1)
C(47)	44(1)	49(1)	46(1)	17(1)	-2(1)	4(1)
C(48)	62(2)	99(2)	62(2)	35(2)	-14(1)	10(2)
C(49)	50(1)	63(1)	53(1)	21(1)	3(1)	-3(1)
C(50)	65(2)	38(1)	82(2)	8(1)	2(1)	-2(1)
C(51)	30(1)	55(1)	37(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
C(52)	43(1)	70(2)	43(1)	3(1)	1(1)	-14(1)
C(53)	38(1)	98(2)	56(2)	-8(1)	-12(1)	-4(1)
C(54)	40(1)	63(1)	64(2)	-9(1)	0(1)	9(1)

表5. 水素配位 ($\times 10^4$) 及び等方性変位パラメーター ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1333(3)	516(2)	3835(2)	109
H(2A)	552(4)	-361(3)	4210(2)	111
H(3A)	1379(3)	-1621(2)	3184(2)	90
H(4A)	24(3)	-1560(2)	2171(2)	81
H(5A)	-1674(2)	-248(2)	2588(2)	93
H(6A)	-811(3)	902(2)	1104(2)	82
H(7A)	-1507(2)	1601(2)	2556(2)	85
H(8A)	319(2)	2327(2)	2762(2)	71
H(9A)	2141(2)	2122(1)	1397(2)	66
H(10A)	1445(3)	1212(2)	389(2)	78
H(11A)	2867(2)	-212(2)	694(1)	55
H(12A)	3348(2)	-1527(2)	1609(2)	62
H(13A)	2504(3)	-2743(2)	1083(2)	77
H(14A)	1061(3)	-2015(2)	229(2)	85
H(15A)	986(3)	-361(2)	242(2)	71
H(17A)	5868(2)	-581(2)	1884(2)	89
H(17B)	6270(2)	-87(2)	963(2)	89

H(17C)	4933(2)	-428(2)	1316(2)	89
H(18A)	3951(2)	1094(2)	1050(2)	92
H(18B)	5319(2)	1369(2)	650(2)	92
H(18C)	4349(2)	1959(2)	1360(2)	92
H(19A)	6419(2)	826(2)	2495(2)	102
H(19B)	5851(2)	1797(2)	2242(2)	102
H(19C)	6822(2)	1208(2)	1531(2)	102
H(21A)	1930(2)	1122(2)	4549(2)	90
H(21B)	1345(2)	1613(2)	3839(2)	90
H(21C)	1706(2)	2192(2)	4484(2)	90
H(22A)	5014(3)	1840(2)	3652(2)	111
H(22B)	4190(3)	1318(2)	4461(2)	111
H(22C)	3926(3)	2381(2)	4336(2)	111
H(23A)	4000(3)	2595(2)	2519(2)	97
H(23B)	2945(3)	3074(2)	3268(2)	97
H(23C)	2585(3)	2494(2)	2623(2)	97
H(25A)	5558(2)	135(2)	3913(2)	95
H(25B)	6073(2)	-485(2)	3116(2)	95
H(25C)	5609(2)	-931(2)	4054(2)	95
H(26A)	2370(3)	-356(2)	4457(2)	93
H(26B)	3290(3)	143(2)	4786(2)	93
H(26C)	3399(3)	-928(2)	4820(2)	93
H(27A)	3194(2)	-1260(1)	3134(2)	74
H(27B)	4167(2)	-1782(1)	3580(2)	74
H(27C)	4632(2)	-1337(1)	2642(2)	74
H(28A)	5781(2)	5511(2)	4487(2)	77
H(29A)	7528(3)	4920(2)	5168(2)	82
H(30A)	9123(3)	6088(2)	4784(2)	87
H(31A)	8379(3)	7367(2)	3839(2)	86
H(32A)	6300(3)	7002(2)	3676(2)	79
H(33A)	10054(2)	6763(2)	1850(2)	75
H(34A)	10260(2)	5177(2)	1302(2)	65
H(35A)	10874(2)	4041(2)	2407(2)	77
H(36A)	11096(2)	4956(3)	3627(2)	90
H(37A)	10626(3)	6610(2)	3247(2)	90
H(38A)	8688(2)	3522(2)	3037(2)	60
H(39A)	6426(2)	3701(2)	3810(2)	76
H(40A)	6436(3)	2977(2)	5216(2)	101
H(41A)	8615(3)	2846(2)	5351(2)	107
H(42A)	9987(3)	3496(2)	4027(2)	82
H(44A)	7172(3)	4990(2)	-107(2)	107
H(44B)	5919(3)	4564(2)	366(2)	107
H(44C)	7135(3)	3929(2)	-68(2)	107
H(45A)	9030(2)	4627(2)	542(2)	78
H(45B)	8832(2)	3591(2)	570(2)	78
H(45C)	8842(2)	4039(2)	1414(2)	78

10

20

30

40

H(46A)	5710(2)	3685(2)	1806(2)	99
H(46B)	6885(2)	3485(2)	2159(2)	99
H(46C)	6875(2)	3036(2)	1315(2)	99
H(48A)	6141(3)	6312(2)	118(2)	118
H(48B)	6430(3)	7328(2)	90(2)	118
H(48C)	5330(3)	6964(2)	839(2)	118
H(49A)	8429(2)	5868(2)	23(2)	91
H(49B)	8993(2)	6204(2)	711(2)	91
H(49C)	8596(2)	6906(2)	33(2)	91
H(50A)	6291(3)	7432(2)	1966(2)	102
H(50B)	7322(3)	7837(2)	1191(2)	102
H(50C)	7717(3)	7135(2)	1870(2)	102
H(52A)	4961(2)	4247(2)	2915(2)	81
H(52B)	3788(2)	4905(2)	3377(2)	81
H(52C)	5111(2)	5012(2)	3484(2)	81
H(53A)	4443(2)	4719(2)	1482(2)	96
H(53B)	4248(2)	5763(2)	1227(2)	96
H(53C)	3286(2)	5335(2)	2029(2)	96
H(54A)	4929(2)	6628(2)	3000(2)	89
H(54B)	3582(2)	6496(2)	2953(2)	89
H(54C)	4545(2)	6925(2)	2151(2)	89

(インデニル)₃Ti(NP-*t*-Bu₃) (10) の結晶学的データ

表1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C78H96N2P2Ti2
化学式量	1219.31
温度	293(2) K
波長	0.71073 Å
結晶系	三斜晶系
空間群	P-1
単位格子の寸法	
a 12.858(7) Å	α 73.45(5)°
b 15.930(9) Å	β 73.73(3)°
c 18.006(10) Å	γ 82.41(6)°
容積, Z	3388(3) Å ³ , 2
密度 (計算値)	1.195 Mg/m ³
吸収係数	0.327 mm ⁻¹
結晶サイズ	0.33 x 0.26 x 0.21 mm
データ収集した θ の範囲	1.22 to 24.00°
限界インデックス	-10 < h < 16, -21 < k < 21, -23 < l < 22
収集した反射	14934
独立反射	9675 (R _{int} = 0.0860)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	9672 / 0 / 757
F 2 への適合度	0.918
最終 R インデックス [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0856, wR2 = 0.1788
R インデックス (すべてのデータ)	R1 = 0.1773, wR2 = 0.2259
最大 diff. ピーク及びホール	0.543 及び -0.596 eÅ ⁻³

表2. 原子配位 [$\times 10^4$] 及び
等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	7698(1)	1840(1)	408(1)	34(1)
Ti(2)	13369(1)	3115(1)	5095(1)	40(1)
P(1)	8825(2)	1810(1)	1908(1)	36(1)
P(2)	12844(2)	4188(1)	3304(1)	40(1)
N(1)	8219(4)	1880(3)	1218(3)	32(1)
N(2)	13040(5)	3679(4)	4180(3)	38(2)
C(1)	8199(8)	936(5)	2834(4)	57(2)
C(2)	8910(8)	647(6)	3440(5)	90(3)
C(3)	7067(8)	1277(6)	3251(5)	80(3)
C(4)	7993(8)	133(5)	2585(5)	76(3)
C(5)	10291(6)	1519(5)	1530(4)	48(2)
C(6)	10713(7)	2077(6)	643(4)	65(3)
C(7)	10489(8)	565(5)	1502(6)	79(3)
C(8)	11047(7)	1696(6)	2011(5)	70(3)
C(9)	8606(6)	2910(4)	2148(4)	39(2)
C(10)	7453(7)	3276(5)	2133(5)	59(2)
C(11)	8861(7)	2890(5)	2955(4)	59(2)
C(12)	9382(7)	3564(5)	1469(4)	55(2)
C(13)	8282(8)	395(5)	411(5)	57(2)
C(14)	7279(7)	480(4)	227(4)	47(2)
C(15)	7427(6)	1003(5)	-579(4)	43(2)
C(16)	6704(7)	1241(5)	-1088(5)	53(2)
C(17)	7119(10)	1709(6)	-1880(6)	75(3)
C(18)	8182(10)	1949(6)	-2148(5)	76(3)
C(19)	8872(7)	1755(5)	-1675(5)	61(2)
C(20)	8503(7)	1266(5)	-855(4)	46(2)
C(21)	9026(7)	915(5)	-228(5)	52(2)
C(22)	5937(6)	1977(5)	957(4)	39(2)
C(23)	5203(6)	2017(4)	432(4)	36(2)
C(24)	5089(6)	2618(4)	-282(4)	38(2)
C(25)	4373(6)	2456(5)	-668(4)	48(2)
C(26)	3767(7)	1725(5)	-361(5)	59(2)
C(27)	3855(6)	1140(5)	350(5)	51(2)
C(28)	4554(6)	1301(5)	755(4)	45(2)
C(29)	4775(6)	818(5)	1517(4)	54(2)
C(30)	5535(6)	1231(5)	1643(4)	48(2)
C(31)	7871(6)	3140(4)	-476(4)	36(2)
C(32)	7458(6)	3920(4)	-176(4)	31(2)

10

20

30

C(33)	6447(6)	4247(4)	160(4)	38(2)
C(34)	6321(7)	5022(5)	365(4)	48(2)
C(35)	7203(7)	5498(5)	273(4)	48(2)
C(36)	8224(7)	5176(5)	-44(4)	48(2)
C(37)	8369(7)	4407(4)	-280(4)	40(2)
C(38)	9309(6)	3965(5)	-666(4)	46(2)
C(39)	9024(6)	3248(5)	-805(4)	42(2)
C(40)	13338(7)	3414(5)	2642(4)	49(2)
C(41)	12499(7)	2715(5)	2861(5)	67(3)
C(42)	14379(7)	2937(6)	2792(4)	70(3)
C(43)	13501(7)	3857(6)	1723(4)	74(3)
C(44)	13676(7)	5192(5)	2887(4)	49(2)
C(45)	14877(7)	4923(6)	2648(5)	67(3)
C(46)	13520(7)	5675(5)	3539(4)	66(3)
C(47)	13353(7)	5831(5)	2156(4)	65(3)
C(48)	11378(7)	4511(5)	3413(4)	54(2)
C(49)	11030(7)	5308(6)	3782(5)	71(3)
C(50)	10706(6)	3742(6)	4034(5)	70(3)
C(51)	11007(7)	4730(6)	2618(5)	71(3)
C(52)	15278(7)	2925(6)	4704(5)	64(3)
C(53)	15102(7)	2291(6)	5480(5)	64(3)
C(54)	15385(9)	1379(7)	5706(6)	94(4)
C(55)	15101(11)	969(8)	6520(7)	128(5)
C(56)	14628(9)	1446(8)	7082(6)	101(4)
C(57)	14624(6)	2772(6)	6049(5)	55(2)
C(57)	14362(7)	2322(7)	6882(5)	67(3)
C(58)	14524(6)	3668(6)	5653(5)	55(2)
C(59)	14979(7)	3753(6)	4839(5)	61(2)
C(60)	12777(8)	1772(5)	5465(5)	60(2)
C(61)	11694(11)	1688(6)	5434(6)	77(3)
C(62)	10681(10)	1937(7)	5870(6)	89(3)
C(63)	9729(10)	1793(8)	5703(6)	117(5)
C(64)	9760(13)	1366(9)	5113(7)	127(5)
C(65)	10813(12)	1089(7)	4653(6)	109(5)
C(66)	11720(11)	1271(6)	4845(5)	80(3)
C(67)	12847(13)	1015(7)	4534(6)	102(4)
C(68)	13440(10)	1282(6)	4912(6)	87(3)
C(69)	12070(6)	3695(5)	5926(4)	48(2)
C(70)	11994(6)	3378(5)	6798(4)	43(2)
C(72)	11791(6)	2569(5)	7340(4)	58(2)
C(73)	11803(6)	2452(6)	8138(4)	60(2)
C(74)	12023(6)	3139(6)	8384(4)	57(2)
C(75)	12220(7)	3952(6)	7858(5)	60(2)
C(76)	12193(6)	4078(5)	7061(4)	51(2)
C(77)	12309(7)	4855(5)	6400(5)	62(2)
C(78)	12188(7)	4638(6)	5753(5)	61(2)

10

20

30

40

表3. 選択したボンドの長さ [Å] と角度 [°]

Ti(1)-N(1)	1.786(5)	N(1)-P(1)-C(9)	107.4(3)
Ti(1)-C(22)	2.212(7)	C(5)-P(1)-C(9)	111.7(4)
Ti(1)-C(31)	2.217(7)	N(1)-P(1)-C(1)	109.2(3)
Ti(1)-C(13)	2.323(8)	C(5)-P(1)-C(1)	110.2(4)
Ti(1)-C(21)	2.366(7)	C(9)-P(1)-C(1)	109.5(3)
Ti(1)-C(14)	2.428(7)	N(2)-P(2)-C(48)	109.2(3)
Ti(1)-C(20)	2.586(7)	N(2)-P(2)-C(40)	107.3(3)
Ti(1)-C(15)	2.622(7)	C(48)-P(2)-C(40)	111.7(4)
Ti(2)-N(2)	1.774(5)	N(2)-P(2)-C(44)	108.2(3)
Ti(2)-C(69)	2.205(7)	C(48)-P(2)-C(44)	110.5(4)
Ti(2)-C(60)	2.221(8)	C(40)-P(2)-C(44)	109.8(4)
Ti(2)-C(59)	2.299(8)	P(1)-N(1)-Ti(1)	171.6(4)
Ti(2)-C(52)	2.359(8)	P(2)-N(2)-Ti(2)	175.2(4)
Ti(2)-C(58)	2.383(7)	C(4)-C(1)-C(3)	105.4(7)
Ti(2)-C(57)	2.578(7)	C(4)-C(1)-C(2)	109.9(6)
Ti(2)-C(53)	2.596(9)	C(3)-C(1)-C(2)	109.2(7)
P(1)-N(1)	1.613(5)	C(4)-C(1)-P(1)	109.5(5)
P(1)-C(5)	1.861(8)	C(3)-C(1)-P(1)	109.7(5)
P(1)-C(9)	1.888(7)	C(2)-C(1)-P(1)	112.7(6)
P(1)-C(1)	1.895(7)	C(7)-C(5)-C(8)	108.2(6)
P(2)-N(2)	1.627(5)	C(7)-C(5)-C(6)	106.0(7)
P(2)-C(48)	1.858(9)	C(8)-C(5)-C(6)	106.0(7)
P(2)-C(40)	1.884(8)	C(7)-C(5)-P(1)	111.8(6)
P(2)-C(44)	1.892(8)	C(8)-C(5)-P(1)	114.8(5)
C(1)-C(4)	1.545(10)	C(6)-C(5)-P(1)	109.5(5)
C(1)-C(3)	1.546(11)	C(10)-C(9)-C(12)	106.5(6)
C(1)-C(2)	1.549(10)	C(10)-C(9)-C(11)	111.5(6)
C(5)-C(7)	1.520(10)	C(12)-C(9)-C(11)	106.7(6)
C(5)-C(8)	1.568(9)	C(10)-C(9)-P(1)	109.2(5)
C(5)-C(6)	1.570(10)	C(12)-C(9)-P(1)	108.7(5)
C(9)-C(10)	1.524(10)	C(11)-C(9)-P(1)	114.0(5)
C(9)-C(12)	1.563(10)	C(14)-C(13)-C(21)	109.7(7)
C(9)-C(11)	1.568(8)	C(14)-C(13)-Ti(1)	77.0(4)
C(13)-C(14)	1.399(10)	C(21)-C(13)-Ti(1)	74.2(5)
C(13)-C(21)	1.405(11)	C(13)-C(14)-C(15)	106.9(7)
C(14)-C(15)	1.427(9)	C(13)-C(14)-Ti(1)	68.8(4)
C(15)-C(20)	1.409(10)	C(15)-C(14)-Ti(1)	81.2(4)
C(15)-C(16)	1.426(10)	C(20)-C(15)-C(16)	121.2(7)
C(16)-C(17)	1.395(11)	C(20)-C(15)-C(14)	107.8(7)
C(17)-C(18)	1.383(13)	C(16)-C(15)-C(14)	130.9(8)
C(18)-C(19)	1.344(12)	C(20)-C(15)-Ti(1)	72.9(4)
C(19)-C(20)	1.436(10)	C(16)-C(15)-Ti(1)	128.0(5)
C(20)-C(21)	1.417(10)	C(14)-C(15)-Ti(1)	66.2(4)

10

20

30

40

C(22)-C(30)	1.473(9)	C(17)-C(16)-C(15)	117.4(9)
C(22)-C(23)	1.496(9)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(9)
C(23)-C(28)	1.392(9)	C(19)-C(18)-C(17)	123.1(9)
C(23)-C(24)	1.401(8)	C(18)-C(19)-C(20)	119.1(9)
C(24)-C(25)	1.386(9)	C(15)-C(20)-C(21)	108.4(7)
C(25)-C(26)	1.378(10)	C(15)-C(20)-C(19)	118.3(7)
C(26)-C(27)	1.375(10)	C(21)-C(20)-C(19)	133.2(8)
C(27)-C(28)	1.393(9)	C(15)-C(20)-Ti(1)	75.7(4)
C(28)-C(29)	1.454(9)	C(21)-C(20)-Ti(1)	65.0(4)
C(29)-C(30)	1.348(10)	C(19)-C(20)-Ti(1)	128.9(5)
C(31)-C(39)	1.449(9)	C(13)-C(21)-C(20)	106.9(8)
C(31)-C(32)	1.472(9)	C(13)-C(21)-Ti(1)	70.9(5)
C(32)-C(33)	1.374(9)	C(20)-C(21)-Ti(1)	82.1(4)
C(32)-C(37)	1.430(9)	C(30)-C(22)-C(23)	102.1(6)
C(33)-C(34)	1.362(9)	C(30)-C(22)-Ti(1)	113.3(5)
C(34)-C(35)	1.393(10)	C(23)-C(22)-Ti(1)	116.3(5)
C(35)-C(36)	1.372(10)	C(28)-C(23)-C(24)	119.1(6)
C(36)-C(37)	1.380(9)	C(28)-C(23)-C(22)	109.2(6)
C(37)-C(38)	1.423(10)	C(24)-C(23)-C(22)	131.7(7)
C(38)-C(39)	1.351(9)	C(25)-C(24)-C(23)	118.8(7)
C(40)-C(42)	1.504(10)	C(26)-C(25)-C(24)	121.5(7)
C(40)-C(41)	1.546(10)	C(27)-C(26)-C(25)	120.1(7)
C(40)-C(43)	1.568(9)	C(26)-C(27)-C(28)	119.2(8)
C(44)-C(45)	1.520(11)	C(23)-C(28)-C(27)	121.0(7)
C(44)-C(46)	1.533(10)	C(23)-C(28)-C(29)	108.2(6)
C(44)-C(47)	1.540(9)	C(27)-C(28)-C(29)	130.8(7)
C(48)-C(49)	1.555(11)	C(30)-C(29)-C(28)	108.2(7)
C(48)-C(51)	1.566(9)	C(29)-C(30)-C(22)	112.0(6)
C(48)-C(50)	1.567(10)	C(39)-C(31)-C(32)	104.5(6)
C(52)-C(59)	1.393(11)	C(39)-C(31)-Ti(1)	106.6(4)
C(52)-C(53)	1.450(10)	C(32)-C(31)-Ti(1)	117.7(4)
C(53)-C(57)	1.409(10)	C(33)-C(32)-C(37)	117.6(6)
C(53)-C(54)	1.421(12)	C(33)-C(32)-C(31)	134.7(7)
C(54)-C(55)	1.386(13)	C(37)-C(32)-C(31)	107.7(6)
C(55)-C(56)	1.394(14)	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(7)
C(56)-C(57)	1.360(13)	C(33)-C(34)-C(35)	122.0(8)
C(57)-C(58)	1.409(11)	C(36)-C(35)-C(34)	118.3(7)
C(57)-C(57)	1.430(10)	C(35)-C(36)-C(37)	120.6(8)
C(58)-C(59)	1.391(10)	C(36)-C(37)-C(38)	132.1(8)
C(60)-C(61)	1.434(13)	C(36)-C(37)-C(32)	120.5(7)
C(60)-C(68)	1.454(12)	C(38)-C(37)-C(32)	107.3(6)
C(61)-C(62)	1.391(13)	C(39)-C(38)-C(37)	109.8(7)
C(61)-C(66)	1.394(12)	C(38)-C(39)-C(31)	110.5(6)
C(62)-C(63)	1.400(13)	C(42)-C(40)-C(41)	107.1(7)
C(63)-C(64)	1.406(14)	C(42)-C(40)-C(43)	109.6(7)
C(64)-C(65)	1.46(2)	C(41)-C(40)-C(43)	106.0(6)

10

20

30

40

C(65)-C(66)	1.392(14)	C(42)-C(40)-P(2)	109.5(5)
C(66)-C(67)	1.448(14)	C(41)-C(40)-P(2)	109.5(5)
C(67)-C(68)	1.330(13)	C(43)-C(40)-P(2)	114.8(6)
C(69)-C(78)	1.463(10)	C(45)-C(44)-C(46)	107.0(7)
C(69)-C(70)	1.485(8)	C(45)-C(44)-C(47)	109.0(6)
C(70)-C(72)	1.383(10)	C(46)-C(44)-C(47)	108.7(7)
C(70)-C(76)	1.405(10)	C(45)-C(44)-P(2)	110.3(5)
C(72)-C(73)	1.399(9)	C(46)-C(44)-P(2)	109.4(5)
C(73)-C(74)	1.380(11)	C(47)-C(44)-P(2)	112.3(5)
C(74)-C(75)	1.377(11)	C(49)-C(48)-C(51)	108.1(6)
C(75)-C(76)	1.401(9)	C(49)-C(48)-C(50)	104.9(7)
C(76)-C(77)	1.443(10)	C(51)-C(48)-C(50)	108.3(7)
C(77)-C(78)	1.360(10)	C(49)-C(48)-P(2)	111.8(6)
N(1)-Ti(1)-C(22)	100.1(2)	C(51)-C(48)-P(2)	114.8(5)
N(1)-Ti(1)-C(31)	108.1(3)	C(50)-C(48)-P(2)	108.5(5)
C(22)-Ti(1)-C(31)	98.0(3)	C(59)-C(52)-C(53)	107.4(7)
N(1)-Ti(1)-C(13)	96.7(3)	C(59)-C(52)-Ti(2)	70.3(5)
C(22)-Ti(1)-C(13)	112.0(3)	C(53)-C(52)-Ti(2)	82.2(5)
C(31)-Ti(1)-C(13)	136.9(3)	C(57)-C(53)-C(54)	122.1(8)
N(1)-Ti(1)-C(21)	102.1(3)	C(57)-C(53)-C(52)	106.0(8)
C(22)-Ti(1)-C(21)	141.9(3)	C(54)-C(53)-C(52)	131.7(9)
C(31)-Ti(1)-C(21)	104.0(3)	C(57)-C(53)-Ti(2)	73.5(5)
C(13)-Ti(1)-C(21)	34.9(3)	C(54)-C(53)-Ti(2)	130.5(7)
N(1)-Ti(1)-C(14)	122.9(3)	C(52)-C(53)-Ti(2)	64.2(4)
C(22)-Ti(1)-C(14)	84.8(3)	C(55)-C(54)-C(53)	116.5(10)
C(31)-Ti(1)-C(14)	127.7(2)	C(54)-C(55)-C(56)	121.1(11)
C(13)-Ti(1)-C(14)	34.2(3)	C(57)-C(56)-C(55)	123.5(10)
C(21)-Ti(1)-C(14)	57.1(3)	C(53)-C(57)-C(58)	109.4(7)
N(1)-Ti(1)-C(20)	133.5(3)	C(53)-C(57)-C(57)	119.2(8)
C(22)-Ti(1)-C(20)	123.5(3)	C(58)-C(57)-C(57)	131.4(8)
C(31)-Ti(1)-C(20)	83.2(2)	C(53)-C(57)-Ti(2)	74.9(5)
C(13)-Ti(1)-C(20)	54.7(3)	C(58)-C(57)-Ti(2)	66.0(4)
C(21)-Ti(1)-C(20)	32.9(2)	C(57)-C(57)-Ti(2)	127.2(6)
C(14)-Ti(1)-C(20)	54.3(3)	C(56)-C(57)-C(57)	117.4(9)
N(1)-Ti(1)-C(15)	150.9(2)	C(59)-C(58)-C(57)	107.3(8)
C(22)-Ti(1)-C(15)	93.2(3)	C(59)-C(58)-Ti(2)	69.5(4)
C(31)-Ti(1)-C(15)	95.4(2)	C(57)-C(58)-Ti(2)	81.3(5)
C(13)-Ti(1)-C(15)	54.3(2)	C(58)-C(59)-C(52)	109.6(8)
C(21)-Ti(1)-C(15)	54.4(2)	C(58)-C(59)-Ti(2)	76.0(5)
C(14)-Ti(1)-C(15)	32.5(2)	C(52)-C(59)-Ti(2)	75.0(5)
C(20)-Ti(1)-C(15)	31.4(2)	C(61)-C(60)-C(68)	103.2(9)
N(2)-Ti(2)-C(69)	99.3(3)	C(61)-C(60)-Ti(2)	117.5(6)
N(2)-Ti(2)-C(60)	108.1(3)	C(68)-C(60)-Ti(2)	108.5(6)
C(69)-Ti(2)-C(60)	98.2(3)	C(62)-C(61)-C(66)	117.5(12)
N(2)-Ti(2)-C(59)	97.2(3)	C(62)-C(61)-C(60)	132.5(10)
C(69)-Ti(2)-C(59)	110.6(3)	C(66)-C(61)-C(60)	110.0(11)

10

20

30

40

C(60)-Ti(2)-C(59)	137.8(3)	C(61)-C(62)-C(63)	120.9(11)
N(2)-Ti(2)-C(52)	102.9(3)	C(62)-C(63)-C(64)	121.4(13)
C(69)-Ti(2)-C(52)	140.6(3)	C(63)-C(64)-C(65)	118.8(12)
C(60)-Ti(2)-C(52)	105.2(4)	C(66)-C(65)-C(64)	116.2(11)
C(59)-Ti(2)-C(52)	34.8(3)	C(65)-C(66)-C(61)	125.2(13)
N(2)-Ti(2)-C(58)	123.4(3)	C(65)-C(66)-C(67)	128.0(11)
C(69)-Ti(2)-C(58)	83.2(3)	C(61)-C(66)-C(67)	106.7(11)
C(60)-Ti(2)-C(58)	127.7(3)	C(68)-C(67)-C(66)	108.1(11)
C(59)-Ti(2)-C(58)	34.5(3)	C(67)-C(68)-C(60)	111.6(11)
C(52)-Ti(2)-C(58)	57.4(3)	C(78)-C(69)-C(70)	103.3(6)
N(2)-Ti(2)-C(57)	152.0(3)	C(78)-C(69)-Ti(2)	110.4(5)
C(69)-Ti(2)-C(57)	92.2(3)	C(70)-C(69)-Ti(2)	118.6(5)
C(60)-Ti(2)-C(57)	95.3(3)	C(72)-C(70)-C(76)	119.3(6)
C(59)-Ti(2)-C(57)	54.7(3)	C(72)-C(70)-C(69)	132.4(7)
C(52)-Ti(2)-C(57)	54.9(3)	C(76)-C(70)-C(69)	108.3(7)
C(58)-Ti(2)-C(57)	32.7(3)	C(70)-C(72)-C(73)	119.9(8)
N(2)-Ti(2)-C(53)	134.8(3)	C(74)-C(73)-C(72)	120.2(8)
C(69)-Ti(2)-C(53)	122.8(3)	C(75)-C(74)-C(73)	121.0(7)
C(60)-Ti(2)-C(53)	83.3(3)	C(74)-C(75)-C(76)	119.0(8)
C(59)-Ti(2)-C(53)	55.4(3)	C(75)-C(76)-C(70)	120.5(7)
C(52)-Ti(2)-C(53)	33.6(3)	C(75)-C(76)-C(77)	131.0(8)
C(58)-Ti(2)-C(53)	54.8(3)	C(70)-C(76)-C(77)	108.5(6)
C(57)-Ti(2)-C(53)	31.6(2)	C(78)-C(77)-C(76)	108.1(8)
N(1)-P(1)-C(5)	108.7(3)	C(77)-C(78)-C(69)	111.3(7)

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	48(1)	27(1)	29(1)	-3(1)	-13(1)	-7(1)
Ti(2)	54(1)	38(1)	25(1)	4(1)	-12(1)	-14(1)
P(1)	49(1)	31(1)	30(1)	-3(1)	-15(1)	-8(1)
P(2)	51(1)	43(1)	21(1)	5(1)	-10(1)	-16(1)
N(1)	38(4)	28(3)	34(3)	-5(2)	-16(3)	-2(3)
N(2)	50(4)	39(4)	21(3)	1(2)	-10(3)	-5(3)
C(1)	99(8)	38(5)	29(4)	20(3)	-27(5)	-29(5)
C(2)	144(10)	70(7)	58(6)	22(5)	-55(6)	-36(7)
C(3)	109(9)	86(7)	38(5)	-5(5)	4(5)	-58(6)
C(4)	138(9)	38(5)	56(5)	17(4)	-46(6)	-40(5)
C(5)	53(6)	51(5)	48(5)	-16(4)	-24(4)	-1(4)
C(6)	50(6)	88(7)	56(5)	-25(5)	-10(4)	2(5)
C(7)	90(8)	54(6)	120(8)	-50(6)	-60(6)	31(6)
C(8)	51(6)	94(8)	82(6)	-40(6)	-30(5)	1(5)
C(9)	55(6)	33(4)	29(4)	-2(3)	-13(3)	-12(4)
C(10)	69(7)	46(5)	68(6)	-29(4)	-16(5)	5(5)
C(11)	83(7)	61(6)	45(5)	-24(4)	-22(4)	-13(5)
C(12)	72(6)	35(5)	56(5)	-2(4)	-16(4)	-15(4)

C(13)	88(8)	40(5)	48(5)	-10(4)	-27(5)	2(5)
C(14)	75(7)	26(4)	40(4)	-9(3)	-12(4)	-12(4)
C(15)	46(6)	38(5)	53(5)	-24(4)	-17(4)	6(4)
C(16)	64(6)	47(5)	59(6)	-32(4)	-19(5)	1(4)
C(17)	108(10)	75(7)	57(6)	-33(6)	-39(6)	14(7)
C(18)	116(10)	73(7)	37(5)	-21(5)	-11(6)	-1(7)
C(19)	68(7)	53(6)	66(6)	-36(5)	1(5)	-9(5)
C(20)	58(6)	38(5)	40(5)	-18(4)	-4(4)	-3(4)
C(21)	53(6)	53(5)	63(6)	-35(5)	-22(5)	13(5)
C(22)	42(5)	37(4)	35(4)	-5(3)	-11(3)	-1(4)
C(23)	33(5)	34(4)	37(4)	-2(3)	-11(3)	0(4)
C(24)	36(5)	34(4)	45(4)	-9(3)	-11(4)	-4(4)
C(25)	56(6)	40(5)	54(5)	-8(4)	-25(4)	-4(4)
C(26)	67(7)	48(5)	75(6)	-17(5)	-40(5)	2(5)
C(27)	43(5)	45(5)	70(6)	-13(4)	-17(4)	-17(4)
C(28)	42(5)	39(5)	48(5)	0(4)	-9(4)	-11(4)
C(29)	60(6)	47(5)	43(5)	14(4)	-11(4)	-21(4)
C(30)	55(6)	46(5)	37(4)	2(4)	-15(4)	-6(4)
C(31)	38(5)	38(4)	28(4)	0(3)	-13(3)	1(4)
C(32)	44(5)	21(4)	24(4)	3(3)	-9(3)	-5(4)
C(33)	44(5)	32(4)	38(4)	-8(3)	-12(4)	0(4)
C(34)	58(6)	44(5)	34(4)	0(4)	-10(4)	1(4)
C(35)	70(7)	27(4)	48(5)	-9(4)	-17(4)	1(5)
C(36)	65(6)	38(5)	43(5)	-1(4)	-18(4)	-18(4)
C(37)	66(6)	23(4)	27(4)	3(3)	-9(4)	-15(4)
C(38)	52(6)	39(5)	38(4)	2(4)	-4(4)	-17(4)
C(39)	45(5)	42(5)	30(4)	-7(3)	-3(4)	9(4)
C(40)	67(6)	56(5)	27(4)	-6(4)	-16(4)	-18(5)
C(41)	91(7)	59(6)	57(5)	-13(4)	-19(5)	-27(5)
C(42)	76(7)	87(7)	42(5)	-18(5)	-12(5)	8(6)
C(43)	103(8)	86(7)	22(4)	-4(4)	-4(4)	-16(6)
C(44)	63(6)	47(5)	32(4)	9(3)	-13(4)	-31(4)
C(45)	56(7)	81(7)	56(5)	6(5)	-13(5)	-36(5)
C(46)	98(8)	51(5)	52(5)	5(4)	-29(5)	-35(5)
C(47)	92(7)	55(6)	40(5)	21(4)	-28(5)	-31(5)
C(48)	68(6)	52(5)	35(4)	10(4)	-15(4)	-15(5)
C(49)	69(7)	83(7)	63(6)	-18(5)	-24(5)	1(6)
C(50)	43(6)	94(7)	57(6)	10(5)	-8(4)	-24(5)
C(51)	67(7)	83(7)	55(5)	10(5)	-32(5)	-5(5)
C(52)	48(6)	94(8)	39(5)	-9(5)	-8(4)	4(5)
C(53)	78(7)	66(6)	40(5)	-2(4)	-15(5)	6(5)
C(54)	103(9)	75(8)	87(8)	-5(6)	-31(7)	30(7)
C(55)	173(14)	93(10)	86(9)	14(8)	-41(9)	35(9)
C(56)	98(10)	117(11)	56(7)	17(7)	-22(6)	19(8)
C(57)	41(6)	77(7)	41(5)	-3(5)	-17(4)	4(5)
C(57)	45(6)	103(8)	47(5)	-10(5)	-16(4)	5(6)

10

20

30

40

C(58)	44(6)	76(7)	52(5)	-11(5)	-22(4)	-16(5)
C(59)	57(6)	60(6)	56(6)	15(5)	-20(5)	-28(5)
C(60)	88(8)	48(5)	40(5)	10(4)	-20(5)	-28(5)
C(61)	122(11)	43(6)	53(6)	14(5)	-14(6)	-39(6)
C(62)	127(11)	85(8)	55(6)	9(5)	-30(7)	-54(8)
C(63)	136(11)	166(13)	62(7)	-28(8)	-12(7)	-87(9)
C(64)	168(15)	150(13)	79(9)	-18(8)	-34(9)	-83(11)
C(65)	206(15)	81(8)	56(7)	11(6)	-51(8)	-89(10)
C(66)	145(11)	48(6)	48(6)	2(5)	-28(7)	-38(7)
C(67)	184(15)	50(7)	65(7)	-4(5)	-26(9)	-18(8)
C(68)	140(11)	52(6)	60(7)	5(5)	-24(7)	-20(7)
C(69)	46(5)	70(6)	25(4)	-7(4)	-8(4)	-10(4)
C(70)	49(5)	53(5)	24(4)	-6(4)	-8(3)	-3(4)
C(72)	71(7)	58(6)	45(5)	-8(4)	-11(4)	-23(5)
C(73)	61(6)	78(7)	30(5)	7(4)	-4(4)	-25(5)
C(74)	60(6)	79(7)	26(4)	-3(4)	-9(4)	-10(5)
C(75)	68(7)	73(6)	45(5)	-22(5)	-16(4)	-5(5)
C(76)	57(6)	56(5)	30(4)	-4(4)	-7(4)	2(4)
C(77)	87(7)	47(5)	50(5)	-12(4)	-16(5)	-5(5)
C(78)	76(7)	56(6)	43(5)	-7(4)	-10(4)	1(5)

表5. 水素配位 ($\times 10^4$) 及び等方性変位パラメーター ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9034(8)	1148(6)	3592(5)	134
H(2B)	9592(8)	390(6)	3197(5)	134
H(2C)	8544(8)	224(6)	3907(5)	134
H(3A)	7140(8)	1780(6)	3422(5)	120
H(3B)	6741(8)	824(6)	3709(5)	120
H(3C)	6616(8)	1438(6)	2883(5)	120
H(4A)	8671(8)	-110(5)	2320(5)	114
H(4B)	7527(8)	312(5)	2227(5)	114
H(4C)	7653(8)	-301(5)	3053(5)	114
H(6A)	10607(7)	2690(6)	626(4)	97
H(6B)	10318(7)	1951(6)	311(4)	97
H(6C)	11472(7)	1933(6)	451(4)	97
H(7A)	10033(8)	442(5)	1209(6)	118
H(7B)	10324(8)	191(5)	2038(6)	118
H(7C)	11236(8)	458(5)	1241(6)	118
H(8A)	10935(7)	2297(6)	2035(5)	105
H(8B)	11792(7)	1584(6)	1747(5)	105
H(8C)	10879(7)	1317(6)	2544(5)	105
H(10A)	6945(7)	2893(5)	2542(5)	89
H(10B)	7339(7)	3318(5)	1619(5)	89
H(10C)	7349(7)	3848(5)	2228(5)	89

H(11A)	9591(7)	2656(5)	2946(4)	89
H(11B)	8365(7)	2526(5)	3394(4)	89
H(11C)	8784(7)	3474(5)	3020(4)	89
H(12A)	10122(7)	3360(5)	1456(4)	83
H(12B)	9255(7)	4133(5)	1572(4)	83
H(12C)	9245(7)	3603(5)	963(4)	83
H(13A)	8474(8)	-45(5)	865(5)	69
H(14A)	6649(7)	137(4)	544(4)	56
H(16A)	5985(7)	1091(5)	-899(5)	63
H(17A)	6675(10)	1859(6)	-2233(6)	90
H(18A)	8431(10)	2261(6)	-2679(5)	92
H(19A)	9579(7)	1935(5)	-1877(5)	73
H(21A)	9809(7)	900(5)	-284(5)	62
H(22A)	5791(6)	2511(5)	1146(4)	46
H(24A)	5486(6)	3118(4)	-494(4)	46
H(25A)	4299(6)	2849(5)	-1146(4)	58
H(26A)	3298(7)	1627(5)	-634(5)	71
H(27A)	3453(6)	643(5)	557(5)	61
H(29A)	4450(6)	313(5)	1859(4)	65
H(30A)	5778(6)	1065(5)	2108(4)	57
H(31A)	7540(6)	3144(4)	-905(4)	43
H(33A)	5841(6)	3936(4)	249(4)	46
H(35A)	7102(7)	6022(5)	423(4)	58
H(36A)	8825(7)	5478(5)	-101(4)	58
H(38A)	10013(6)	4143(5)	-802(4)	55
H(39A)	9502(6)	2877(5)	-1075(4)	50
H(41A)	11821(7)	2997(5)	2773(5)	101
H(41B)	12397(7)	2401(5)	3415(5)	101
H(41C)	12759(7)	2313(5)	2532(5)	101
H(42A)	14922(7)	3352(6)	2662(4)	106
H(42B)	14621(7)	2533(6)	2464(4)	106
H(42C)	14259(7)	2621(6)	3347(4)	106
H(43A)	12836(7)	4162(6)	1629(4)	111
H(43B)	13706(7)	3415(6)	1433(4)	111
H(43C)	14062(7)	4266(6)	1545(4)	111
H(45A)	15007(7)	4617(6)	2239(5)	100
H(45B)	15091(7)	4546(6)	3108(5)	100
H(45C)	15290(7)	5437(6)	2447(5)	100
H(46A)	12767(7)	5856(5)	3706(4)	99
H(46B)	13946(7)	6182(5)	3329(4)	99
H(46C)	13747(7)	5291(5)	3989(4)	99
H(47A)	12595(7)	6004(5)	2303(4)	97
H(47B)	13491(7)	5548(5)	1731(4)	97
H(47C)	13771(7)	6341(5)	1979(4)	97
H(49A)	11251(7)	5187(6)	4271(5)	107
H(49B)	10256(7)	5409(6)	3893(5)	107

10

20

30

40

H(49C)	11370(7)	5820(6)	3411(5)	107
H(50A)	10882(6)	3223(6)	3842(5)	105
H(50B)	9945(6)	3900(6)	4099(5)	105
H(50C)	10879(6)	3630(6)	4540(5)	105
H(51A)	11214(7)	4246(6)	2379(5)	106
H(51B)	11346(7)	5245(6)	2253(5)	106
H(51C)	10233(7)	4835(6)	2734(5)	106
H(52A)	15703(7)	2810(6)	4195(5)	76
H(54A)	15743(9)	1073(7)	5329(6)	113
H(55A)	15227(11)	365(8)	6693(7)	154
H(56A)	14486(9)	1150(8)	7622(6)	121
H(57A)	14024(7)	2616(7)	7272(5)	80
H(58A)	14330(6)	4151(6)	5912(5)	66
H(59A)	15186(7)	4308(6)	4441(5)	73
H(60A)	12855(8)	1481(5)	6006(5)	72
H(62A)	10636(10)	2201(7)	6277(6)	107
H(63A)	9063(10)	1985(8)	5988(6)	141
H(64A)	9121(13)	1262(9)	5016(7)	153
H(65A)	10874(12)	806(7)	4256(6)	131
H(67A)	13109(13)	716(7)	4138(6)	122
H(68A)	14186(10)	1169(6)	4834(6)	105
H(69A)	11373(6)	3615(5)	5841(4)	58
H(72A)	11646(6)	2104(5)	7175(4)	70
H(73A)	11663(6)	1908(6)	8504(4)	72
H(74A)	12039(6)	3051(6)	8914(4)	68
H(75A)	12368(7)	4412(6)	8028(5)	72
H(77A)	12444(7)	5409(5)	6414(5)	74
H(78B)	12181(7)	5036(6)	5263(5)	73

10

20

Cp(インデニル)₂Ti(NP-*t*-Bu₃) (11) の結晶学的データ

表 1. 結晶データ及び構造の微細

実験式	C ₇₀ H ₉₂ N ₂ P ₂ Ti
化学式量	1119.20
温度	293(2) K
波長	0.71073
結晶系	単斜晶系
空間群	Pn
単位格子の寸法	
a = 12.658(3)	$\alpha = 90$
b = 19.658(4)	$\beta = 99.97(2)$
c = 12.716(4)	$\gamma = 90$
容積, Z	3116.4(14), 2
密度 (計算値)	1.193 Mg/m ³
吸収係数	0.349 mm ⁻¹
結晶サイズ	0.33 x 0.29 x 0.24 mm
データ収集した q の範囲	1.93 to 22.50
限界インデックス	-16 < h < 16, -22 < k < 26, -9 < l < 16
収集した反射	11368
独立反射	6009 (R<Vint&0 = 0.1288)
処理法	F ² に対するフルマトリックス最小二乗法
データ/制限/パラメーター	6000 / 2 / 359
F 2 への適合度	0.991
最終 R インデックス [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0938, wR2 = 0.1935
R インデックス (すべてのデータ)	R1 = 0.2019, wR2 = 0.2484
絶対構造パラメーター	0.26(14)
最大 diff. ピーク及びホール	0.397 及び -0.458

10

20

表2. 原子配位 [$\times 10^4$] 及び
等価な等方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1643(2)	4371(2)	2619(3)	52(1)
Ti(2)	4061(3)	9375(2)	-840(3)	46(1)
P(1)	2249(4)	5913(3)	1699(5)	50(2)
P(2)	3417(5)	10926(3)	82(5)	43(2)
N(1)	2024(13)	5171(7)	2156(15)	41(5)
N(2)	3664(13)	10166(9)	-306(14)	45(5)
C(1)	405(16)	3589(10)	3368(19)	70(7)
C(2)	35(16)	3675(11)	2263(17)	65(7)
C(3)	-223(18)	4333(11)	2077(22)	75(7)
C(4)	-27(15)	4698(11)	2991(17)	62(6)
C(5)	327(14)	4219(10)	3729(17)	60(6)
C(6)	1540(20)	6561(12)	2465(21)	66(7)
C(7)	309(18)	6569(12)	1908(20)	60(7)
C(8)	1958(16)	7307(10)	2397(19)	56(6)
C(9)	1591(18)	6376(10)	3576(17)	46(6)
C(10)	1913(18)	5963(11)	230(18)	51(6)
C(11)	745(21)	5531(13)	-86(23)	70(8)
C(12)	2517(18)	5597(11)	-381(20)	67(7)
C(13)	1750(22)	6701(13)	-221(24)	87(10)
C(14)	3770(21)	6113(13)	2037(22)	67(8)
C(15)	4123(21)	6197(13)	3313(21)	72(8)
C(16)	4113(23)	6759(13)	1494(24)	87(9)
C(17)	4379(19)	5451(11)	1725(20)	72(8)
C(18)	2297(18)	3542(11)	1666(18)	49(6)
C(19)	3361(13)	3688(8)	1449(14)	27(5)
C(20)	4343(24)	3558(14)	2162(26)	81(9)
C(21)	5268(22)	3781(12)	1708(23)	75(8)
C(22)	5206(25)	3923(13)	737(24)	72(8)
C(23)	4280(26)	3997(15)	20(29)	94(10)
C(24)	3369(18)	3858(11)	387(19)	54(6)

10

20

30

C(25)	2116(15)	3773(9)	-41(17)	45(5)
C(26)	1589(24)	3589(13)	736(23)	89(10)
C(27)	2903(16)	4235(9)	4099(16)	30(5)
C(28)	2852(17)	3581(8)	4638(17)	46(6)
C(29)	3017(23)	2901(9)	4419(21)	67(7)
C(30)	2824(19)	2396(14)	5017(21)	87(9)
C(31)	2499(14)	2525(9)	5972(16)	54(5)
C(32)	2361(16)	3164(11)	6326(19)	67(7)
C(33)	2545(15)	3687(10)	5652(17)	56(6)
C(34)	2484(16)	4406(11)	5780(20)	73(7)
C(35)	2797(18)	4756(13)	4836(19)	61(7)
C(36)	5258(13)	8765(9)	-1877(14)	41(5)
C(37)	5398(12)	9500(8)	-1991(15)	46(5)
C(38)	5871(13)	9703(9)	-862(14)	40(5)
C(39)	5902(15)	9168(9)	-163(17)	46(5)
C(40)	5542(14)	8564(9)	-790(16)	46(5)
C(41)	1938(17)	11076(10)	-300(18)	39(6)
C(42)	1539(21)	11676(12)	326(21)	71(8)
C(43)	1320(18)	10462(10)	-154(18)	59(6)
C(44)	1705(22)	11255(13)	-1460(21)	81(9)
C(45)	4271(16)	11564(10)	-505(16)	42(6)
C(46)	4235(23)	11350(14)	-1725(23)	90(10)
C(47)	3917(19)	12286(12)	-440(21)	86(9)
C(48)	5449(22)	11498(15)	-1(25)	101(11)
C(49)	3924(18)	10956(11)	1582(19)	53(7)
C(50)	4069(22)	11685(12)	2027(23)	81(9)
C(51)	2929(18)	10590(11)	2110(20)	75(7)
C(52)	4895(21)	10572(13)	1893(23)	70(8)
C(53)	3530(18)	8546(12)	94(20)	60(7)
C(54)	2430(19)	8601(10)	205(18)	60(7)
C(55)	1387(19)	8601(11)	-356(21)	57(7)
C(56)	420(21)	8668(12)	-26(21)	68(8)
C(57)	485(26)	8956(13)	1106(24)	84(9)
C(58)	1505(20)	8974(12)	1759(23)	57(7)
C(59)	2457(17)	8792(11)	1330(19)	50(6)
C(60)	3383(17)	8824(10)	1989(20)	69(7)
C(61)	4099(17)	8607(10)	1247(17)	47(6)
C(62)	2850(20)	9289(11)	-2276(19)	56(7)
C(63)	2891(17)	8676(9)	-2944(17)	49(6)
C(64)	2729(20)	7994(9)	-2733(21)	68(7)
C(65)	2887(17)	7465(12)	-3497(20)	68(7)
C(66)	3203(16)	7743(11)	-4464(19)	74(7)
C(67)	3314(18)	8384(11)	-4649(21)	83(8)
C(68)	3145(14)	8896(10)	-3951(15)	45(5)
C(69)	3179(14)	9593(10)	-3951(17)	53(6)
C(70)	2998(18)	9804(13)	-3048(21)	68(8)

10

20

30

40

表3. 選択したボンドの長さ[A] 及び角度 [°]

Ti(1)-N(1)	1.77(2)	C(39)-Ti(2)-C(36)	57.3(6)
Ti(1)-C(27)	2.26(2)	C(38)-Ti(2)-C(36)	56.5(6)
Ti(1)-C(18)	2.27(2)	C(37)-Ti(2)-C(36)	34.7(5)
Ti(1)-C(4)	2.34(2)	C(40)-Ti(2)-C(36)	33.5(6)
Ti(1)-C(3)	2.35(2)	N(1)-P(1)-C(10)	112.9(9)
Ti(1)-C(5)	2.38(2)	N(1)-P(1)-C(6)	106.9(10)
Ti(1)-C(2)	2.43(2)	C(10)-P(1)-C(6)	115.6(10)
Ti(1)-C(1)	2.50(2)	N(1)-P(1)-C(14)	109.5(10)
Ti(2)-N(2)	1.80(2)	C(10)-P(1)-C(14)	105.1(11)
Ti(2)-C(62)	2.18(2)	C(6)-P(1)-C(14)	106.6(11)
Ti(2)-C(53)	2.19(2)	N(2)-P(2)-C(41)	107.6(9)
Ti(2)-C(39)	2.37(2)	N(2)-P(2)-C(45)	109.7(9)
Ti(2)-C(38)	2.38(2)	C(41)-P(2)-C(45)	114.0(9)
Ti(2)-C(37)	2.43(2)	N(2)-P(2)-C(49)	106.6(9)
Ti(2)-C(40)	2.45(2)	C(41)-P(2)-C(49)	113.8(10)
Ti(2)-C(36)	2.48(2)	C(45)-P(2)-C(49)	104.9(9)
P(1)-N(1)	1.61(2)	P(1)-N(1)-Ti(1)	174.5(11)
P(1)-C(10)	1.84(2)	P(2)-N(2)-Ti(2)	172.3(12)
P(1)-C(6)	1.92(3)	C(5)-C(1)-C(2)	102(2)
P(1)-C(14)	1.94(3)	C(5)-C(1)-Ti(1)	69.4(12)
P(2)-N(2)	1.62(2)	C(2)-C(1)-Ti(1)	70.7(12)
P(2)-C(41)	1.87(2)	C(3)-C(2)-C(1)	108(2)
P(2)-C(45)	1.89(2)	C(3)-C(2)-Ti(1)	70.2(12)
P(2)-C(49)	1.90(2)	C(1)-C(2)-Ti(1)	76.0(12)
C(1)-C(5)	1.33(3)	C(2)-C(3)-C(4)	111(2)
C(1)-C(2)	1.41(3)	C(2)-C(3)-Ti(1)	77.2(13)
C(2)-C(3)	1.35(3)	C(4)-C(3)-Ti(1)	72.8(13)
C(3)-C(4)	1.35(3)	C(3)-C(4)-C(5)	103(2)
C(4)-C(5)	1.35(3)	C(3)-C(4)-Ti(1)	73.6(13)
C(6)-C(9)	1.45(3)	C(5)-C(4)-Ti(1)	75.3(12)
C(6)-C(8)	1.57(3)	C(1)-C(5)-C(4)	116(2)
C(6)-C(7)	1.60(3)	C(1)-C(5)-Ti(1)	79.1(13)
C(10)-C(12)	1.38(3)	C(4)-C(5)-Ti(1)	71.5(12)
C(10)-C(13)	1.56(3)	C(9)-C(6)-C(8)	109(2)
C(10)-C(11)	1.69(3)	C(9)-C(6)-C(7)	108(2)
C(14)-C(16)	1.54(3)	C(8)-C(6)-C(7)	106(2)
C(14)-C(17)	1.60(3)	C(9)-C(6)-P(1)	112(2)
C(14)-C(15)	1.62(4)	C(8)-C(6)-P(1)	114(2)
C(18)-C(26)	1.36(4)	C(7)-C(6)-P(1)	107(2)
C(18)-C(19)	1.45(3)	C(12)-C(10)-C(13)	109(2)
C(19)-C(24)	1.39(3)	C(12)-C(10)-C(11)	99(2)
C(19)-C(20)	1.43(3)	C(13)-C(10)-C(11)	109(2)
C(20)-C(21)	1.46(4)	C(12)-C(10)-P(1)	119(2)
C(21)-C(22)	1.25(3)	C(13)-C(10)-P(1)	114(2)
C(22)-C(23)	1.36(4)	C(11)-C(10)-P(1)	105(2)

10

20

30

40

C(23)-C(24)	1.34(4)	C(16)-C(14)-C(17)	112(2)
C(24)-C(25)	1.59(3)	C(16)-C(14)-C(15)	108(2)
C(25)-C(26)	1.33(3)	C(17)-C(14)-C(15)	106(2)
C(27)-C(35)	1.41(3)	C(16)-C(14)-P(1)	114(2)
C(27)-C(28)	1.46(3)	C(17)-C(14)-P(1)	106(2)
C(28)-C(29)	1.39	C(15)-C(14)-P(1)	110(2)
C(28)-C(33)	1.43(3)	C(26)-C(18)-C(19)	108(2)
C(29)-C(30)	1.30(3)	C(26)-C(18)-Ti(1)	100(2)
C(30)-C(31)	1.37(3)	C(19)-C(18)-Ti(1)	113.3(13)
C(31)-C(32)	1.36(3)	C(24)-C(19)-C(20)	120(2)
C(32)-C(33)	1.38(3)	C(24)-C(19)-C(18)	113(2)
C(33)-C(34)	1.43(3)	C(20)-C(19)-C(18)	125(2)
C(34)-C(35)	1.50(3)	C(19)-C(20)-C(21)	111(3)
C(36)-C(40)	1.42(3)	C(22)-C(21)-C(20)	123(3)
C(36)-C(37)	1.47(2)	C(21)-C(22)-C(23)	126(4)
C(37)-C(38)	1.51(3)	C(22)-C(23)-C(24)	116(3)
C(38)-C(39)	1.37(3)	C(23)-C(24)-C(19)	122(2)
C(39)-C(40)	1.46(3)	C(23)-C(24)-C(25)	140(2)
C(41)-C(43)	1.47(3)	C(19)-C(24)-C(25)	98(2)
C(41)-C(44)	1.50(3)	C(26)-C(25)-C(24)	112(2)
C(41)-C(42)	1.56(3)	C(25)-C(26)-C(18)	109(3)
C(45)-C(47)	1.50(3)	C(35)-C(27)-C(28)	108(2)
C(45)-C(48)	1.52(3)	C(35)-C(27)-Ti(1)	109.4(14)
C(45)-C(46)	1.60(3)	C(28)-C(27)-Ti(1)	114.3(13)
C(49)-C(52)	1.44(3)	C(29)-C(28)-C(33)	113(2)
C(49)-C(50)	1.54(3)	C(29)-C(28)-C(27)	137(2)
C(49)-C(51)	1.69(3)	C(33)-C(28)-C(27)	110(2)
C(53)-C(54)	1.43(3)	C(30)-C(29)-C(28)	125(2)
C(53)-C(61)	1.52(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120(2)
C(54)-C(55)	1.39(3)	C(30)-C(31)-C(32)	123(2)
C(54)-C(59)	1.47(3)	C(33)-C(32)-C(31)	116(2)
C(55)-C(56)	1.37(3)	C(34)-C(33)-C(32)	130(2)
C(56)-C(57)	1.54(4)	C(34)-C(33)-C(28)	106(2)
C(57)-C(58)	1.41(3)	C(32)-C(33)-C(28)	124(2)
C(58)-C(59)	1.45(3)	C(33)-C(34)-C(35)	110(2)
C(59)-C(60)	1.32(3)	C(27)-C(35)-C(34)	106(2)
C(60)-C(61)	1.48(3)	C(40)-C(36)-C(37)	111(2)
C(62)-C(70)	1.44(3)	C(40)-C(36)-Ti(2)	72.1(10)
C(62)-C(63)	1.48(3)	C(37)-C(36)-Ti(2)	70.8(9)
C(63)-C(64)	1.39	C(36)-C(37)-C(38)	101.6(14)
C(63)-C(68)	1.44(3)	C(36)-C(37)-Ti(2)	74.5(9)
C(64)-C(65)	1.46(3)	C(38)-C(37)-Ti(2)	70.0(9)
C(65)-C(66)	1.46(3)	C(39)-C(38)-C(37)	112(2)
C(66)-C(67)	1.29(3)	C(39)-C(38)-Ti(2)	72.8(10)
C(67)-C(68)	1.38(3)	C(37)-C(38)-Ti(2)	73.5(9)
C(68)-C(69)	1.37(3)	C(38)-C(39)-C(40)	107(2)

10

20

30

40

C(69)-C(70)	1.28(3)	C(38)-C(39)-Ti(2)	73.6(10)
N(1)-Ti(1)-C(27)	100.9(7)	C(40)-C(39)-Ti(2)	75.4(10)
N(1)-Ti(1)-C(18)	108.3(8)	C(36)-C(40)-C(39)	108(2)
C(27)-Ti(1)-C(18)	95.1(8)	C(36)-C(40)-Ti(2)	74.4(9)
N(1)-Ti(1)-C(4)	97.5(7)	C(39)-C(40)-Ti(2)	69.5(10)
C(27)-Ti(1)-C(4)	113.4(8)	C(43)-C(41)-C(44)	107(2)
C(18)-Ti(1)-C(4)	137.0(8)	C(43)-C(41)-C(42)	109(2)
N(1)-Ti(1)-C(3)	104.4(7)	C(44)-C(41)-C(42)	107(2)
C(27)-Ti(1)-C(3)	140.3(9)	C(43)-C(41)-P(2)	112(2)
C(18)-Ti(1)-C(3)	105.2(8)	C(44)-C(41)-P(2)	108(2)
C(4)-Ti(1)-C(3)	33.6(7)	C(42)-C(41)-P(2)	113(2)
N(1)-Ti(1)-C(5)	124.5(7)	C(47)-C(45)-C(48)	110(2)
C(27)-Ti(1)-C(5)	87.5(7)	C(47)-C(45)-C(46)	110(2)
C(18)-Ti(1)-C(5)	125.6(8)	C(48)-C(45)-C(46)	104(2)
C(4)-Ti(1)-C(5)	33.2(6)	C(47)-C(45)-P(2)	114(2)
C(3)-Ti(1)-C(5)	52.9(8)	C(48)-C(45)-P(2)	111(2)
N(1)-Ti(1)-C(2)	134.7(7)	C(46)-C(45)-P(2)	106.6(14)
C(27)-Ti(1)-C(2)	122.4(7)	C(52)-C(49)-C(50)	110(2)
C(18)-Ti(1)-C(2)	82.3(7)	C(52)-C(49)-C(51)	109(2)
C(4)-Ti(1)-C(2)	55.5(7)	C(50)-C(49)-C(51)	107(2)
C(3)-Ti(1)-C(2)	32.7(7)	C(52)-C(49)-P(2)	112(2)
C(5)-Ti(1)-C(2)	52.4(7)	C(50)-C(49)-P(2)	113(2)
N(1)-Ti(1)-C(1)	153.6(7)	C(51)-C(49)-P(2)	103.9(14)
C(27)-Ti(1)-C(1)	90.5(7)	C(54)-C(53)-C(61)	102(2)
C(18)-Ti(1)-C(1)	94.1(8)	C(54)-C(53)-Ti(2)	113(2)
C(4)-Ti(1)-C(1)	56.1(7)	C(61)-C(53)-Ti(2)	109.0(14)
C(3)-Ti(1)-C(1)	55.0(8)	C(55)-C(54)-C(53)	144(2)
C(5)-Ti(1)-C(1)	31.5(6)	C(55)-C(54)-C(59)	111(2)
C(2)-Ti(1)-C(1)	33.3(7)	C(53)-C(54)-C(59)	105(2)
N(2)-Ti(2)-C(62)	100.4(8)	C(56)-C(55)-C(54)	132(3)
N(2)-Ti(2)-C(53)	107.8(9)	C(55)-C(56)-C(57)	115(3)
C(62)-Ti(2)-C(53)	99.2(9)	C(58)-C(57)-C(56)	117(3)
N(2)-Ti(2)-C(39)	109.3(7)	C(57)-C(58)-C(59)	120(3)
C(62)-Ti(2)-C(39)	142.6(8)	C(60)-C(59)-C(58)	117(2)
C(53)-Ti(2)-C(39)	92.8(8)	C(60)-C(59)-C(54)	120(2)
N(2)-Ti(2)-C(38)	95.9(7)	C(58)-C(59)-C(54)	123(2)
C(62)-Ti(2)-C(38)	123.3(8)	C(59)-C(60)-C(61)	99(2)
C(53)-Ti(2)-C(38)	126.4(8)	C(60)-C(61)-C(53)	113(2)
C(39)-Ti(2)-C(38)	33.5(6)	C(70)-C(62)-C(63)	99(2)
N(2)-Ti(2)-C(37)	114.1(7)	C(70)-C(62)-Ti(2)	111(2)
C(62)-Ti(2)-C(37)	88.0(8)	C(63)-C(62)-Ti(2)	117(2)
C(53)-Ti(2)-C(37)	135.4(8)	C(64)-C(63)-C(68)	122(2)
C(39)-Ti(2)-C(37)	59.7(7)	C(64)-C(63)-C(62)	131(2)
C(38)-Ti(2)-C(37)	36.5(6)	C(68)-C(63)-C(62)	108(2)
N(2)-Ti(2)-C(40)	144.3(7)	C(65)-C(64)-C(63)	121(2)
C(62)-Ti(2)-C(40)	113.3(8)	C(64)-C(65)-C(66)	112(2)

10

20

30

40

C(53)-Ti(2)-C(40)	78.9(8)	C(65)-C(66)-C(67)	125(2)
C(39)-Ti(2)-C(40)	35.1(6)	C(68)-C(67)-C(66)	124(2)
C(38)-Ti(2)-C(40)	56.3(6)	C(67)-C(68)-C(63)	116(2)
C(37)-Ti(2)-C(40)	58.2(6)	C(67)-C(68)-C(69)	136(2)
N(2)-Ti(2)-C(36)	148.5(7)	C(63)-C(68)-C(69)	108(2)
C(62)-Ti(2)-C(36)	85.6(8)	C(70)-C(69)-C(68)	108(2)
C(53)-Ti(2)-C(36)	101.6(8)	C(69)-C(70)-C(62)	117(2)

表4. 異方性変位パラメーター [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	2(2)	69(3)	83(3)	1(3)	2(2)	-5(2)
Ti(2)	63(3)	48(2)	31(2)	-3(2)	18(2)	-1(2)
P(1)	24(3)	63(4)	62(5)	-4(4)	3(3)	0(3)
P(2)	45(4)	40(3)	47(4)	-6(3)	14(3)	1(3)
N(1)	30(10)	13(8)	70(14)	-27(8)	-17(9)	12(8)
N(2)	28(10)	62(11)	44(12)	-6(10)	6(9)	-15(9)

表5. 水素配位 ($\times 10^4$) 及び等方性変位パラメーター ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	572(16)	3168(10)	3774(19)	84
H(2A)	-98(16)	3307(11)	1735(17)	78
H(3A)	-602(18)	4510(11)	1394(22)	90
H(4A)	-274(15)	5159(11)	3114(17)	75
H(5A)	477(14)	4324(10)	4493(17)	72
H(7A)	257(18)	6695(12)	1171(20)	90
H(7B)	-75(18)	6892(12)	2263(20)	90
H(7C)	6(18)	6124(12)	1955(20)	90
H(8A)	1926(16)	7431(10)	1662(19)	84
H(8B)	2686(16)	7336(10)	2764(19)	84
H(8C)	1518(16)	7612(10)	2723(19)	84
H(9A)	1331(18)	5920(10)	3620(17)	68
H(9B)	1155(18)	6683(10)	3904(17)	68
H(9C)	2320(18)	6403(10)	3940(17)	68
H(11A)	220(21)	5727(13)	286(23)	105
H(11B)	858(21)	5063(13)	120(23)	105
H(11C)	495(21)	5558(13)	-841(23)	105
H(12A)	2625(18)	5144(11)	-103(20)	100
H(12B)	3200(18)	5815(11)	-358(20)	100
H(12C)	2147(18)	5579(11)	-1106(20)	100
H(13A)	1335(22)	6958(13)	204(24)	130
H(13B)	1379(22)	6685(13)	-946(24)	130
H(13C)	2436(22)	6914(13)	-198(24)	130
H(15A)	3921(21)	5797(13)	3663(21)	108

H(15B)	3772(21)	6587(13)	3550(21)	108
H(15C)	4886(21)	6256(13)	3485(21)	108
H(16A)	3734(23)	7145(13)	1703(24)	130
H(16B)	3949(23)	6706(13)	733(24)	130
H(16C)	4871(23)	6828(13)	1708(24)	130
H(17A)	4152(19)	5062(11)	2084(20)	107
H(17B)	5139(19)	5511(11)	1935(20)	107
H(17C)	4212(19)	5381(11)	967(20)	107
H(18A)	2266(18)	3095(11)	2000(18)	59
H(20A)	4388(24)	3356(14)	2830(26)	97
H(21A)	5929(22)	3820(12)	2155(23)	90
H(22A)	5847(25)	3982(13)	485(24)	86
H(23A)	4278(26)	4134(15)	-680(29)	113
H(25A)	1791(15)	3842(9)	-747(17)	54
H(26A)	855(24)	3507(13)	654(23)	107
H(27A)	3611(16)	4276(9)	3893(16)	36
H(29A)	3283(153)	2799(20)	3800(51)	81
H(30A)	2907(19)	1950(14)	4800(21)	104
H(31A)	2367(14)	2158(9)	6394(16)	65
H(32A)	2156(16)	3246(11)	6982(19)	80
H(34A)	2280(16)	4624(11)	6362(20)	88
H(35A)	2901(18)	5220(13)	4753(19)	73
H(36A)	5011(13)	8453(9)	-2471(14)	49
H(37A)	5353(12)	9768(8)	-2648(15)	56
H(38A)	6160(13)	10156(9)	-659(14)	48
H(39A)	6237(15)	9173(9)	592(17)	55
H(40A)	5556(14)	8096(9)	-520(16)	55
H(42A)	1946(21)	12078(12)	234(21)	106
H(42B)	1632(21)	11563(12)	1070(21)	106
H(42C)	793(21)	11759(12)	58(21)	106
H(43A)	1451(18)	10334(10)	586(18)	88
H(43B)	1536(18)	10098(10)	-574(18)	88
H(43C)	569(18)	10551(10)	-379(18)	88
H(44A)	2102(22)	11655(13)	-1583(21)	121
H(44B)	952(22)	11340(13)	-1672(21)	121
H(44C)	1914(22)	10884(13)	-1871(21)	121
H(46A)	4457(23)	10885(14)	-1758(23)	135
H(46B)	4709(23)	11637(14)	-2039(23)	135
H(46C)	3516(23)	11400(14)	-2110(23)	135
H(47A)	3174(19)	12325(12)	-756(21)	129
H(47B)	4338(19)	12573(12)	-817(21)	129
H(47C)	4012(19)	12424(12)	295(21)	129
H(48A)	5671(22)	11033(15)	-42(25)	152
H(48B)	5544(22)	11636(15)	733(25)	152
H(48C)	5874(22)	11782(15)	-378(25)	152
H(50A)	3417(22)	11936(12)	1813(23)	121

10

20

30

40

H(50B)	4643(22)	11903(12)	1752(23)	121
H(50C)	4238(22)	11668(12)	2792(23)	121
H(51A)	2280(18)	10846(11)	1908(20)	112
H(51B)	3121(18)	10583(11)	2874(20)	112
H(51C)	2821(18)	10133(11)	1849(20)	112
H(52A)	4794(21)	10118(13)	1613(23)	104
H(52B)	5069(21)	10553(13)	2658(23)	104
H(52C)	5470(21)	10787(13)	1616(23)	104
H(53A)	3674(18)	8103(12)	-205(20)	72
H(55A)	1336(19)	8544(11)	-1089(21)	69
H(56A)	-226(21)	8549(12)	-453(21)	81
H(57A)	-123(26)	9112(13)	1350(24)	101
H(58A)	1569(20)	9103(12)	2471(23)	68
H(60A)	3539(17)	8947(10)	2705(20)	83
H(61A)	4826(17)	8517(10)	1464(17)	56
H(62A)	2134(20)	9333(11)	-2089(19)	67
H(64A)	2517(159)	7873(18)	-2094(68)	82
H(65A)	2796(17)	7003(12)	-3382(20)	81
H(66A)	3333(16)	7437(11)	-4983(19)	89
H(67A)	3519(18)	8508(11)	-5290(21)	99
H(69A)	3310(14)	9865(10)	-4512(17)	63
H(70A)	2963(18)	10265(13)	-2896(21)	82

10

20

【0063】

(産業上の利用可能性)

本発明の錯体は、オレフィン、特にエチレンの重合用触媒系における一成分として使用するために、十分に好適である。本発明の錯体を用いて生産したポリエチレンは、例えば、フィルム、押出し部品並びに異型品及び成形プラスチック製品の生産に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1：(インデニル) $\text{Ti}(\text{NP}-t\text{-Bu}_3)\text{Me}_2$ (5) のオークリッジサーマル楕円プロット(Oakridge Thermal Ellipsoid Plot、「ORTEP」)図、30%サーマル楕円図を示す。見易くするため水素原子は省いてある。 $\text{Ti}-\text{N}1$. 782(2) オングストローム； $\text{Ti}-\text{C}(10)$ 2.123(3) オングストローム； $\text{Ti}-\text{C}(9)$ 2.133(3) オングストローム； $\text{P}-\text{N}1$. 585(2) オングストローム； $\text{N}-\text{Ti}-\text{C}(10)$ 103.78(10) 度； $\text{N}-\text{Ti}-\text{C}(9)$ 101.83(9) 度； $\text{C}(10)-\text{Ti}-\text{C}(9)$ 99.50(3) 度； $\text{P}-\text{N}-\text{Ti}$ 178.38(11) 度。

30

【図2】 図2：(インデニル) $_2\text{Ti}(\text{NP}-t\text{-Bu}_3)\text{Cl}$ (8) のORTEP図、30%サーマル楕円図を示す。見易くするため水素原子は省いてある。 $\text{Ti}-\text{N}1$. 775(2) オングストローム； $\text{Ti}-\text{C}(22)$ 2.229(3) オングストローム； $\text{Ti}-\text{Cl}$ 2.2947(10) オングストローム； $\text{P}-\text{N}1$. 609(3) オングストローム； $\text{N}-\text{Ti}-\text{C}(22)$ 99.17(12) 度； $\text{N}-\text{Ti}-\text{Cl}$ 104.63(9) 度； $\text{C}(22)-\text{Ti}-\text{Cl}$ 97.10(10) 度； $\text{P}-\text{N}-\text{Ti}$ 167.4(2) 度。

40

【図3】 図3： $\text{Cp}(\text{インデニル})\text{Ti}(\text{NP}-t\text{-Bu}_3)\text{Cl}$ (9) のORTEP図、30%サーマル楕円図を示す。見易くするため水素原子は省いてある。 $\text{Ti}-\text{N}1$. 773(4) オングストローム； $\text{Ti}-\text{C}(18)$ 2.198(5) オングストローム； $\text{Ti}-\text{Cl}(1)$ 2.299(2) オングストローム； $\text{P}-\text{N}1$. 604(4) オングストローム； $(1)-\text{Ti}-\text{C}(18)$ 98.9(2) 度； $\text{N}-\text{Ti}-\text{Cl}(1)$ 103.03(14) 度； $\text{C}(18)-\text{Ti}-\text{Cl}(1)$ 99.8(2) 度； $\text{P}-\text{N}-\text{Ti}$ 169.1(2) 度。

【図4】 図4：非対称単位中の $\text{Cp}_3\text{Ti}(\text{NP}-t\text{-Bu}_3)$ (10) の2つの独立分子(a)及び(b)のORTEP図、30%サーマル楕円図を示す。見易くするため水素

50

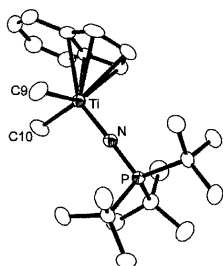
原子は省いてある。Ti (1) - N (1) 1. 844 (2) オングストローム；Ti (1) - C (11) 2. 378 (2) オングストローム；Ti (2) - N (2) 1. 850 (2) オングストローム；Ti (2) - C (38) 2. 355 (2) オングストローム；P (1) - N (1) 1. 590 (2) オングストローム；P (2) - N (2) 1. 590 (2) オングストローム；N (1) - Ti (1) - C (11) 92. 71 (7) 度；N (2) - Ti (2) - C (38) 92. 79 (7) 度；P (1) - N (1) - Ti (1) 175. 56 (9) 度；P (2) - N (2) - Ti (2) 175. 43 (9) 度。

【図5】 図5：非対称単位中の(インデニル)₃Ti(NP(t-Bu)₃) (11) の2つの独立分子(a)及び(b)のORTEP図、30%サーマル楕円図を示す。見易くするため水素原子は省いてある。Ti (1) - N (1) 1. 786 (5) オングストローム；Ti (1) - C (22) 2. 212 (7) オングストローム；Ti (1) - C (31) 2. 217 (7) オングストローム；Ti (2) - N (2) 1. 774 (5) オングストローム；Ti (2) - C (69) 2. 205 (7) オングストローム；Ti (2) - C (60) 2. 221 (8) オングストローム；P (1) - N (1) 1. 613 (5) オングストローム；P (2) - N (2) 1. 627 (5) オングストローム；N (1) - Ti (1) - C (22) 100. 1 (2) 度；N (1) - Ti (1) - C (31) 108. 1 (3) 度；C (22) - Ti (1) - C (31) 98. 0 (3) 度；N (2) - Ti (2) - C (69) 99. 3 (3) 度；N (2) - Ti (2) - C (60) 108. 1 (3) 度；C (69) - Ti (2) - C (60) 98. 2 (3) 度；P (1) - N (1) - Ti (1) 171. 6 (4) 度；P (2) - N (2) - Ti (2) 175. 2 (4) 度。

【図6】 図6：非対称単位中のCp(インデニル)₂Ti(NP(t-Bu)₃) (12) の2つの独立分子(a)及び(b)のORTEP図、30%サーマル楕円図を示す。見易くするため水素原子は省いてある。Ti (1) - N (1) 1. 77 (2) オングストローム；Ti (1) - C (27) 2. 26 (2) オングストローム；Ti (1) - C (18) 2. 27 (2) オングストローム；Ti (2) - N (2) 1. 80 (2) オングストローム；Ti (2) - C (62) 2. 18 (2) オングストローム；Ti (2) - C (53) 2. 19 (2) オングストローム；P (1) - N (1) 1. 61 (2) オングストローム；P (2) - N (2) 1. 62 (2) オングストローム；N (1) - Ti (1) - C (27) 100. 9 (7) 度；N (1) - Ti (1) - C (18) 108. 3 (8) 度；C (27) - Ti (1) - C (18) 95. 1 (8) 度；N (2) - Ti (2) - C (62) 100. 4 (8) 度；N (2) - Ti (2) - C (53) 107. 8 (9) 度；C (62) - Ti (2) - C (53) 99. 2 (9) 度；P (1) - N (1) - Ti (1) 174. 5 (11) 度；P (2) - N (2) - Ti (2) 172. 3 (12) 度。

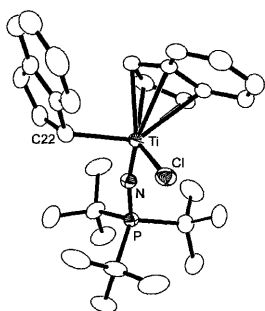
【図 1】

Figure 1



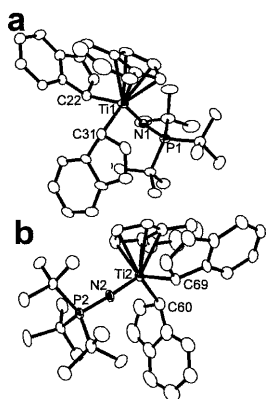
【図 2】

Figure 2



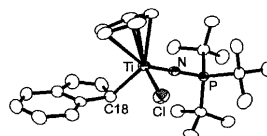
【図 5】

Figure 5



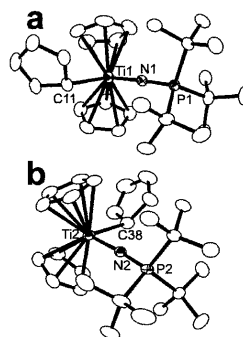
【図 3】

Figure 3



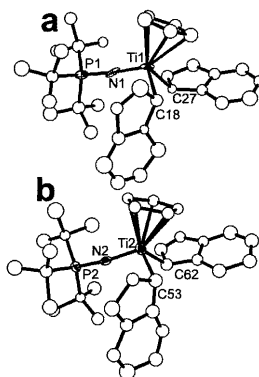
【図 4】

Figure 4



【図 6】

Figure 6



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 7/28 (2006.01) C 0 7 F 7/28 G
- (72)発明者 スペンス、ルパート、エドワード フォン ハーケン
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 ストリート エヌ、ダブリュ、4 0 1-1 1
- (72)発明者 ブラウン、スティーブン、ジョン
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 マウント スパロウホーク プレイス エス、イー、1 5
7
- (72)発明者 ワーツ、ライアン、ポール
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 マッキンノン ロード エヌ、イー、ナンバー 2 3 0 6-
1 5
- (72)発明者 ジェレミック デュサン
カナダ国 アルバータ、カルガリー、 サンドストーン ドライブ エヌ、ダブリュ、2 4 0
- (72)発明者 ステファン、ダグラス、ダブリュ
カナダ国 オンタリオ、ラサール、アーガス ストリート 1 6 3 5

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 SCHWARTZ,D.J. et al, Solution-State Interactions of Bis(pentamethylcyclopentadienyl)yt
terbium, Cp*2Yb, with Trialkylphosphines and R3PX Complexes (X = O, NR', CHR'), Organ
ometallics, 1 9 9 5年, Vol.14, No.9, p.4308-18
CRAMER,R.E. et al, Preparation, structure, and bonding in an organoactinide imide, Cp3
AnNPPPh3 (An = uranium, thorium): a comparison of the bonding of uranium to nitrogen- a
nd oxygen-donor ligands, Organometallics, 1 9 8 8年, Vol.7, No.4, p.841-9

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07F 17/00
C07F 9/28
C07F 19/00
C08F 4/642
C08F 10/00
C07F 7/28
CA/REGISTRY(STN)