

公告本

申請日期	86.8.7
案 號	86111317
類 別	C08L4/62

A4
C4

455595

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	含有3-雜原子取代的環戊二烯基之金屬複合物以及烯烴聚合方法
	英 文	3-HETEROATOM SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL-CONTAINING METAL COMPLEXES AND OLEFIN POLYMERIZATION PROCESS
二、發明人	姓 名	1.澤西·克羅希 2.小威廉 J. 克魯柏 3.彼得 N. 尼基亞斯 4.傑森 T. 帕騰 5.大衛 R. 威爾森
	國 籍	1.波蘭 2.~5.美國
	住、居所	1.美國密西根州密德蘭市·亞頓特路2504號7室 2.美國密西根州聖佛德·伯登路230號 3.美國密西根州密德蘭市·佛南山大路2705號 4.美國密西根州密德蘭市·懷特豪爾街1302號 5.美國密西根州密德蘭市·西史特華路1220號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號
	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思

455595

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美	1996.8.8.	60/023,768	
	1996.12.19.	60/034,819	

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

相關申請案之相互參考

本申請案主張於1996年12月19日提申的美國臨時申請案60/034,819以及於1996年8月8日提申的申請案60/023,768之益處。

發明之領域

本發明係有關金屬複合物，用於製備此等金屬複合物之配位子以及由之衍生的烯烴聚合反應催化劑，該催化劑特別適合用在一藉由 α -烯烴以及 α -烯烴之混合物的聚合來製備聚合物之聚合方法。

發明背景

受限幾何金屬複合物及其製備方法揭示於1990年7月3日提申的美國專利申請案編號545,403 (EP-A-416,815)；於1990年7月3日提申的美國專利申請案編號547,718 (EP-A-468,651)；於1991年5月20日提申的美國專利申請案編號702,475 (EP-A-514,828)；於1992年5月1日提申的美國專利申請案編號876,268 (EP-A-520,732)；以及於1993年1月21日提申的美國專利申請案編號8,003 (WO 93/19104)；還有US-A-5,055,438、US-A-5,057,475、US-A-5,096,867、US-A-5,064,802、US-A-5,132,380以及W095/00526。所有上述專利或對應的美國申請案之教示在此併入本案以供參考。

美國專利第5,350,817與5,304,614號揭示具有橋接的金屬茂配位子之銻複合物，其中兩個節基基團藉由一含有碳或矽之橋基而被共價地連接在一起，該銻複合物可用於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

丙烯之聚合。

EP-A-577,581揭示不對稱的雙-Cp金屬茂，其含有一具雜原子取代基之芴配位子。

E. Barsties; S. Schaible; M.-H. Prosenc; U. Rief; W. Roll; O. Weyland; B. Borerer; H.-H. Brintzinger J. Organometallic Chem. 1996, 520: 63-68 以及 Plenio; D. Birth J. Organometallic Chem. 1996, 519: 269-272揭示可用於等規的聚丙烯及聚乙烯之形成的系統，其中在非橋接的以及砂-橋接的雙-節基內，而節基之環戊二烯環被一個二甲基胺基基團所取代。

R. Leino; H.J.K. Luttikhedde; P. Lehmus; C.-E. Wilen; R. Sjöholm; A. Lehtonen; J. Seppala; J.H. Nasman Macromolecules, 1997, 30:3477-3488揭示在節基基團之2-位置處具有氧之C₂-橋接的雙-節基金屬茂，以及 I.M. Lee; W.I.J. Gauthier; J.M. Ball; B. Iyengar; S. Collins; Organometallics, 1992, 11:2115-2122揭示在節基基團之5,6-位置處具有氧之C₂-橋接的雙-節基金屬茂，而 N. Piccolravazzi; P. Pino; G. Consiglio; A. Sironi; M. Meret Organometallics, 1990, 9:3098-3105揭示在節基基團之4與7位置處具有氧之非橋接的雙-節基金屬茂。

吾人相信，當一金屬茂複合物被用於一個烯烴聚合反應催化劑內時，其節基系統的任一位置上的雜原子-取代，相對於碳或H-取代，會使該催化劑更不具活性，亦即對

五、發明說明(3)

使用 α -烯烴之聚合反應會有較低之催化生產力，而所生成的聚合物會具有較低的分子量暨較低的有規性。曾有人建議，此廣泛族群的催化劑之被減少的活性係由於該雜原子之未成對電子與路易士酸共催化劑聚合反應活化劑之間的相互作用，而造成一更為電子鈍化且更空間上更受封阻的Cp環。參見P. Foster; M. D. Rausch; J.C.W. Chien, J. Organometallic Chem., 1996, 519, 269-272。

在EP-A-416,815、WO 95/07942、WO 96/13529、美國專利第5,096,867與5,621,126號以及相關的案件中可找到有關在單-Cp金屬茂內之隨機雜原子取代的揭露內容。

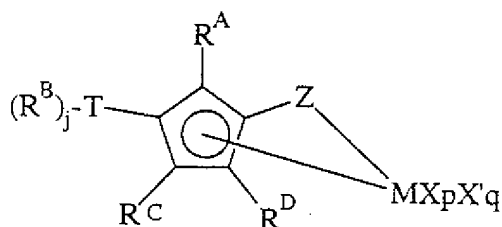
目前吾人認為，供作為烯烴聚合反應催化劑的金屬茂複合物內的雜原子取代，由於該雜原子之未成對電子與相同或不相同的金屬茂分子之過渡金屬原子或是該催化劑系統之其他的組份之非所欲的相互作用之故，會具有不利之處。

已有人對用作為烯烴聚合反應催化劑之各種不同的金屬茂複合物作出許多改良。但是，在催化劑於高溫聚合反應條件下之催化劑有效性與鈍化上仍然存在有諸多問題。若能夠生成具有較高的分子量之聚烯烴將是有利的。若能夠改善藉由改變環繞著烯烴聚合反應催化劑系統中所使用的金屬茂複合物之環戊二烯基基團的取代而生成的聚合物之其他物理性質亦將是有利的。

發明之概要說明

依據本發明，本案提供對應於下式之金屬複合物：

五、發明說明(4)



其中M係為源自於元素週期表之第3族至第13族、銅系元素或銅系元素中之一金屬，其係呈+2、+3或+4形式氧化態且被 π -鍵結至一個環戊二烯基基團(Cp)，該環戊二烯基基團係為一個具有5個取代基之環形非定域化之 π -連結的配位子基團，該等取代基為 R^A 、 $(R^B)_j-T$ (其中j為0、1或2)、 R^C 、 R^D 及Z；其中 R^A 、 R^B 、 R^C 與 R^D 係為R基團；且其中

T係為一個雜原子，其被共價地鍵結至該Cp環，以及當j為1或2時，被共價地鍵結至 R^B ，以及當j為0時，T係為F、Cl、Br或I；而當j為1時，T係為O或S或N或P，且 R^B 具有一個接至T之雙鍵；當j為2時，T係為N或P；以及其中

R^B 各自係為氫或一個具有由1至80個非氫原子之基團，該基團為烴基、烴基甲矽烷基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基烴基、烴基胺基、二(烴基)胺基、烴基氧基，各個 R^B 選擇性地被取代以一或多個各別如下之基團：具有1至20個非氫原子之烴基氧基、烴基甲矽烷氧基、烴基甲矽烷基胺基、二(烴基甲矽烷基)胺基、烴基胺基、二(烴基)胺基、二(烴基)膦基、烴基硫基、烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基或

五、發明說明(5)

烴基甲矽烷基烴基，或是一個具有由1至20個非氫原子之非干擾性基團；以及各個RA、RC與RD係為氫，或是一個具有由1至80個非氫原子之基團，該基團為烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基、烴基甲矽烷基烴基，各個RA、RC或RD選擇性地被取代以一或多個各別如下之基團：具有1至20個非氫原子之烴基氧基、烴基甲矽烷基氧基、烴基甲矽烷基胺基、二(烴基甲矽烷基)胺基、烴基胺基、二(烴基)胺基、二(烴基)膦基、烴基硫基、烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基或烴基甲矽烷基烴基，或是一個具有由1至20個非氫原子之非干擾性基團；或任擇地，RA、RB、RC與RD中有二者或以上彼此被共價地連接而形成在每個R基團上具有由1至80個非氫原子之一或多個融合環或環系統，該一或多個融合環或環系統為未取代或被取代以一或多個各別如下之基團：烴基氧基、烴基甲矽烷基氧基、烴基甲矽烷基胺基、二(烴基甲矽烷基)胺基、烴基胺基、二(烴基)胺基、二(烴基)膦基、烴基硫基、烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基或烴基甲矽烷基烴基，或是一個具有由1至20個非氫原子之非干擾性基團；

Z係為一個經由 σ -鍵被鏈結至Cp與M之二價部分，其中Z包括硼，或是元素週期表的第14族之一員，且亦包括氮、磷、硫或氧；

五、發明說明(6)

X係為一個具有至多60個原子之陰離子或二價陰離子配位子基團，但不包括屬於環形非定域化之 π -鍵結的此族配位子基團；

X'各自為一個具有至多20個原子之中性路易士鹼結合化合物；

p係為0、1或2，且當X為一個陰離子配位子時，p比M之形式氧化態要少2，而當X為一個二價陰離子配位子時，p為1；以及

q係為0、1或2。

上述之複合物之存在形式可如：任意為純質形式或與其他複合物成一混合物之經分離的結晶；呈一任擇地配於一溶劑（特別是一有機液體）內之有溶劑的加合物之形式；以及呈其一種二聚物或經螯合的衍生物之形式，其中該螯合劑係為一種有機物質，較佳為一種中性路易士鹼，特別是一種三氫基胺、三氫基磷；或其經鹵化之衍生物。

又，依據本發明，本案提供一種用於烯烴聚合反應的催化劑系統，其係由包括下列之催化劑系統組份而被製備者：

(A)一種包含有一金屬複合物之催化劑組份，該金屬複合物包含有一個如上所述之複合物；以及

(B)一種包含有一活化共催化劑之共催化劑組份，其中(A)對(B)之莫耳比係為1:10,000至100:1；或是藉由一種活化技術來活化(A)。

本發明之另一個具體例是一種用於烯烴聚合反應的催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

化劑系統，其係由包括下列之催化劑系統組份而被製備者：

(A)一種包含有一金屬複合物之催化劑組份，該金屬複合物包含有一個如上所述之複合物；以及

(B)一種包含有一活化共催化劑之共催化劑組份，其中(A)對(B)之莫耳比係為1:10,000至100:1

其中該金屬複合物係呈一基團陽離子之形式。

再依據本發明，本案提供一種用於聚合烯烴之方法，其包括在聚合反應條件下令一或多種 $C_{2-20}\alpha$ -烯烴接觸一如上述之催化劑系統。

本發明之一個較佳的方法是一種用於聚合烯烴之高溫溶液聚合反應法，其包括於一約為 100°C 至約 250°C 之溫度下，在聚合反應條件下令一或多種 $C_{2-20}\alpha$ -烯烴接觸一如上述之催化劑系統。

落在本發明之範圍內者有藉由上述方法所生成之聚烯烴產物。較佳的產物具有長鏈分枝以及反向分子結構。

本發明亦提供上述金屬複合物之一種含有環戊二烯的配位子，其中該配位子係呈下列形式：

- (A)一個具有2個能被去質子化的質子之自由鹼；
- (B)一個二鋰鹽；
- (C)一個鎂鹽；或
- (D)一個單或二甲矽烷基化的二價陰離子。

落在本發明之範圍內者有上述配位子用於合成之用途，俾以生成一個依據本發明之金屬複合物，或生成一個包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

含有一個源自於元素週期表之第3族至第13族、鋼系元素或鋼系元素中之金屬以及1至4個該配位子之金屬複合物。

本發明之催化劑與方法會造成高分子量烯烴聚合物在一廣範圍之聚合反應條件下之高效率生成，特別是在升高的溫度下。其等特別適合用於下列之溶液或整體聚合：乙烯/丙烯(EP聚合物)、乙烯/辛烯(E0聚合物)、乙烯/苯乙烯(ES聚合物)、丙烯以及乙烯/丙烯/二烯(EPDM聚合物)，其中二烯係為亞乙基降冰片烯、1,4-己二烯或類似之未綴合的二烯。升高的溫度之使用會激烈地提高該等方法之生產力，這是因為在升高的溫度下之提高的聚合物溶解力，會容許在不超出聚合設備之溶液黏度限制下之增加的轉換(聚合物產物之較高的濃度)之使用以及脫除揮發反應產物所需要的能源費用之減少。

本發明之催化劑亦可被擔載於一載體材料上，並被用於一淤漿或氣相內之烯烴聚合反應中。本案催化劑可在主要的聚合製程之前，於一聚合反應器內就地或於一有關經預聚合的催化劑之中間產物之回收的分開製程中與一或多種單體預聚合。

迄今吾人認為，在一為金屬茂複合物之一環形非定域化之 π -連結的配位子基團的環戊二烯基(Cp)上之直接的雜原子取代對於該複合物在烯烴聚合反應催化劑系統中之有用性不會有一有利之作用。但是，本案發明人發現到，其具有位在一單一的 π -鍵結的Cp基團上之直接的雜原子取代之本案較佳金屬茂複合物具有作為烯烴催化劑之驚人

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

性質，而容許在高催化劑活性下生成具有所欲之特性的高分子量聚合物。在3-位置處具有雜原子取代之金屬茂複合物係特別為所喜者。

圖式之概要說明

第1圖顯示二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦之結晶結構。

第2圖顯示二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦之結晶結構。

第3圖顯示[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N][(2,3,4,5-n)-2,4-己二烯)]-鈦之結晶結構。

發明之詳細說明

在此處所提元素週期表係指為CRC Press, Inc., 1989所印行且擁有版權之元素週期表。又，所提及之族別係為使用IUPAC系統而在此週期表中所出示之族別。

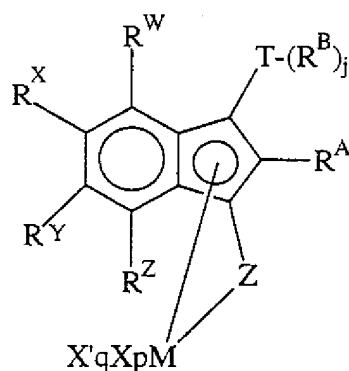
此處用之烯烴係為含有乙烯不飽和之C₂₋₂₀脂族或芳族化合物，以及諸如環丁烯、環戊烯與降冰片烯之環狀化合物，包含於5-與6-位置處被取代以C₁₋₂₀烴基之降冰片烯在內。亦包含該等烯烴之混合物以及該等烯烴與C₄₋₂₀二烯烴化合物所構成之混合物。後者化合物之實例有亞乙基降冰片烯、1,4-己二烯、降冰片二烯等等。本發明之催化劑與方法特別適用於乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙

五、發明說明(10)

烯/苯乙烯、乙烯/丙烯、乙烯/1-戊烯、乙烯/4-甲基-1-戊烯以及乙烯/1-辛烯共聚物，以及乙烯、丙烯與一未綴合的二烯所構成之三元共聚物，諸如EPDM三元共聚物。

較佳的X'基團係為一氧化碳；磷，特別是甲基磷、三乙基磷、三苯基磷以及雙(1,2-二甲基磷基)乙烷； $P(OR^1)_3$ ，其中 R^1 係為烴基、甲矽烷基或其等之一組合；醚，特別是四氫呋喃；胺，特別是吡啶、聯吡啶、四甲基乙烯二胺(TMEDA)以及三乙胺；烯烴；以及具有4至40個碳原子之經綴合的二烯。含有後者X'基團之複合物包括那些具有呈+2形式氧化態之金屬的複合物。

依據本發明之較佳的共軛複合物係為對應於下式之複合物：



其中 R^W 、 R^X 、 R^Y 以及 R^Z 係為R基團，其各個分別為氫，或一個具有由1至80個非氫原子之基團，該基團為烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基、烴基甲矽烷基烴基、烴基胺基、二(烴基)胺基、烴基氧基，各個 R^W 、 R^X 、 R^Y 以及 R^Z 選擇性地被取代以一或多個各別如下之基團：具有1至20個非

五、發明說明(11)

氫原子之烴基氧基、烴基甲矽烷氧基、烴基甲矽烷基胺基、二(烴基甲矽烷基)胺基、烴基胺基、二(烴基)胺基、二(烴基)磷基、烴基硫基、烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基或烴基甲矽烷基烴基，或是一個具有由1至20個非氫原子之非干擾性基團；若任擇地，RW、RX、Ry、RZ、RA以及RB中有二者或以上彼此被共價地連接而形成在每個R基團上具有由1至80個非氫原子之一或多個融合環或環系統，該一或多個融合環或環系統為未取代或被取代以一或多個各別如下之基團：烴基氧基、烴基甲矽烷氧基、烴基甲矽烷基胺基、二(烴基甲矽烷基)胺基、烴基胺基、二(烴基)胺基、二(烴基)磷基、烴基硫基、烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基或烴基甲矽烷基烴基，或是一個具有由1至20個非氫原子之非干擾性基團。

較佳的RB基團係為那些其中RB為烴基、烴基甲矽烷基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基，而T係為O或N，更佳的是那些其中RB為烴基或烴基甲矽烷基，而T係為O或N，最佳的是其中RB為烴基或烴基甲矽烷基，而T係為N。

位在Cp之3-位置之較佳的含雜原子取代係為那些其中(RB)₁-T基團係為甲氧基、乙氧基、丙氧基、甲基乙氧基、1,1-二甲基乙氧基、三甲基甲矽烷氧基、1,1-二甲基乙基(二甲基甲矽烷基)氧基、二甲基胺基、二乙基胺基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

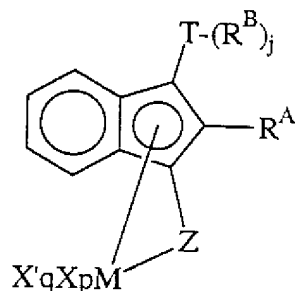
原

五、發明說明 (12)

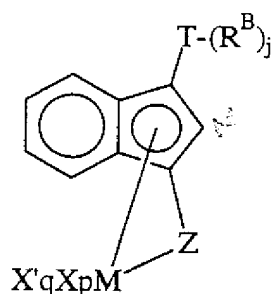
甲基乙基胺基、甲基苯基胺基、貳丙基胺基、二丁基胺基、哌啶基、嗎啉基、吡咯烷基、六氫-1H-氮雜草-1-基、六氫-1(2H)-吡辛因基、八氫-1H-偶氮寧-1-基或是八氫-1(2H)-吡癸因基。更佳的是那些其中 $(R^B)_j$ -T 基團係為二甲基胺基、甲基苯基胺基、哌啶基或吡咯烷基。

在本發明之另一方面中，該配位子或金屬複合物除了 Cp 或茚基之外還具有一個或多個融合環，其中該一個或多個融合環含有一或多個屬於 N、O、S 或 P 之環雜原子。較佳的環雜原子係為 N 或 O，且以 N 為更佳者。

其他較佳的複合物係對應於下式：



其中該等符號之界定係如上所述，或更佳地，對應於下式：



其中該等符號之界定係如上所述。

極為適宜的金屬複合物以及含雜原子配位子係為那些

五、發明說明(13)

其中-Z-係為-Z*-Y-，且Z*被鍵結至Cp而Y被鍵結至M，以及

Y係為-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；

Z*係為SiR*₂、CR*₂，SiR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂、CR*=CR*
、CR*₂SiR*₂、CR*₂SiR*₂CR*₂，SiR*₂CR*₂SiR*₂、
CR*₂CR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂CR*₂、或GeR*₂；以及

R*各自係為氫，或一擇自於下列之成員：烴基、烴基
氧基、甲矽烷基、鹵化烷基、鹵化芳基以及此等之組合，
該R*具有至多20個非氫原子，且任擇地，兩個源自於Z之
R*（其中R*非為氫）或一個源自於Z之R*以及一個源自於Y之
R*形成一個環系統；

其中p係為2，q係為0，M係為呈+4形式氧化態，以及
X係各自為甲基、苄基、三甲基甲矽烷基甲基、烯丙基、
吡咯基，或兩個X基團一起形成1,4-丁烷-二基、2-丁烯-
1,4-二基、2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基、2-甲基-2-丁
烯-1,4-二基或二甲苯基二基。

亦極為適宜的金屬複合物及其等之含雜原子配位子係
為那些其中-Z-係為-Z*-Y-，且Z*被鍵結至Cp而Y被鍵結至
M，以及

Y係為-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；

Z*係為SiR*₂、CR*₂，SiR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂、CR*=CR*
、CR*₂SiR*₂、CR*₂SiR*₂CR*₂，SiR*₂CR*₂SiR*₂、
CR*₂CR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂CR*₂、或GeR*₂；以及

R*各自係為氫，或一擇自於下列之成員：烴基、烴基
氧基、甲矽烷基、鹵化烷基、鹵化芳基以及此等之組合，

五、發明說明 (14)

該R*具有至多20個非氫原子，且任擇地，兩個源自於Z之R* (其中R*非為氫)或一個源自於Z之R*以及一個源自於Y之R*形成一個環系統；

其中p係為1，q係為0，M係為呈+3形式氧化態，以及X係為2-(N,N-二甲基)胺基苄基、2-(N,N-二甲基胺基甲基)苯基、烯丙基、甲代烯丙基、三甲基甲矽烷基烯丙基。

亦極為適宜的金屬複合物及其等之含雜原子配位子係為那些其中-Z-係為-Z*-Y-，且Z*被鍵結至Cp而Y被鍵結至M，以及

Y係為-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；

Z*係為SiR*₂、CR*₂，SiR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂、CR*=CR*、CR*₂SiR*₂、CR*₂SiR*₂CR*₂，SiR*₂CR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂CR*₂、或GeR*₂；以及

R*各自係為氫，或一擇自於下列之成員：煙基、煙基氧基、甲矽烷基、鹵化烷基、鹵化芳基以及此等之組合，該R*具有至多20個非氫原子，且任擇地，兩個源自於Z之R* (其中R*非為氫)或一個源自於Z之R*以及一個源自於Y之R*形成一個環系統；

當p為0時，q為1，M為呈+2形式氧化態，以及X'係為1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。

各種不同的金屬可被用於製備本發明之金屬複合物，而希望是一個源自於元素週期表之第3族至第13族、銅系元素或銅系元素中之一者的金屬，其係呈+2、+3或+4形式氧化態，更希望的是一個源自於元素週期表之第3族至第

五、發明說明 (15)

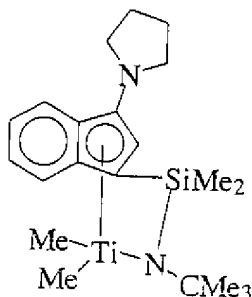
13族中之一者的金屬。具有看來不同的特徵之本案金屬複合物係為那些其中M係為一個源自於元素週期表之第3族至第6族或是第7族至第9族或是第10族至第12族中之一者的金屬。較佳的是那些其中M係為一個源自於元素週期表之第4族之金屬，希望是Ti、Zr、或Hf，尤以Ti及Zr為佳。Ti係最為適宜之金屬，特別是供用於只含有一個為本案含雜原子配位子之含Cp配位子的複合物，而Zr係極適用於含有二個含Cp配位子之複合物中，其中該二個Cp配位子中至少有一者係為含雜原子配位子。

在本發明之一個具體例中，Ti係呈+4形式氧化態，而任擇地，較為所欲的是Ti係呈+3形式氧化態，且更佳的是Ti係呈+2形式氧化態。

在本發明之另一個具體例中，較為所欲的是Zr係呈+4形式氧化態，而任擇地，係呈+2形式氧化態。

在本發明之另一方面，較為所欲的是Y係為-NR*-，更佳的是-NR*-係為那些其中R*係為一個具有一個被鍵結至N之一級或二級碳原子。極為適宜的是那那些其中R*係為環己基或異丙基。

一個較佳的共軛複合物係為對應於下式者：



五、發明說明(16)

可被應用於本發明之實施的例示性金屬衍生物包括：

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(18.)

N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- n)-2-乙基-3-(1-吡咯烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(19)

基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-苯基-3-(1-吡咯烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(20)

基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (21)

-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二

甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二

甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二

甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二

甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-

5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

五、發明說明(22)

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a- η)-6-

五、發明說明(23)

(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-
丁基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-
(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-5-
苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡
咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡
咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-
吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡
咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-
3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

五、發明說明(24)

(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-丁基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-丙基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(1,1-二甲基-N-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

(1,1-二甲基-N-(甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-丁基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(1,1-二甲基-N-丙基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(1,1-二甲基-N-苯基-1-
((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(1,1-二甲基-N-(甲基
苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-
基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-環十二烷基-1,1-二
甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)
矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-1,1-二甲基-N-(1-
甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節
-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-丁基-1,1-二甲基-1-
((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(1,1-二甲基-N-丙基-1-
((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-哌啶基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(27)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(六氫-1H-氮雜草-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(六氫-1(2H)-吡辛因基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(八氫-1H-偶氮宇-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(八氫-1(2H)-吡癸因基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲

基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二乙基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲

基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二丙基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲

基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二丁基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲

基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(28)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(甲基苯基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(甲基(苯基甲基)胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,1-二甲基乙基)甲基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(甲基(1-甲基乙基)胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二苯基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二甲基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(甲基苯基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(29)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二甲基磷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(雙(1-甲基乙基磷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-丙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-丁氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(三乙基甲矽烷氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(30)

n)-3-(1-甲基乙氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-苯氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(苯基硫代)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基硫代)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-
 n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(1-嘔啉基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-
 n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(六氫-1(2H)-吡辛因基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(八氫-1H-偶氮寧-1-基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

五、發明說明(31)

n)-3-(八氫-1(2H)-吡啶基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二甲基胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-
 n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二乙基胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-
 n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二丙基胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-
 n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二丁基胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4-
 n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)
(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基苯基胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)
(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基(苯基甲基)胺基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

五、發明說明 (32)

n)-3-(1,1-二乙基)甲基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基(1-甲基乙基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二苯基膦基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二甲基膦基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基苯基膦基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二乙基膦基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(雙(1-甲基乙基)膦基)-1H-節-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-

1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (33)

n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-丙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-丁氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(三甲基甲矽烷氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-甲基乙氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-苯氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(34)

n)-3-(苯基硫代)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(甲基硫代)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-嘔啉基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(六氫-1H-氮雜萘-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(六氫-1(2H)-吡辛因基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(八氫-1H-偶氮宇-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

n)-3-(二乙基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二丙基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二丁基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二乙基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二
甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基苯基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二
甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基(苯基甲基)胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(1,1-二甲基乙基)甲基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (36)

n)-3-(1,1-二甲基乙基)甲基胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基
基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基(1-甲基乙基)胺基)-1H-節-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二苯基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二甲基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(甲基苯基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二
甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(二乙基磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(雙(1-甲基乙基)磷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-乙氧基-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

尿

五、發明說明 (37)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-丙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-丁氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(三甲基甲矽烷氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-甲基乙氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(苯氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(苯基硫代)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(甲基硫代)-1H-茚-

五、發明說明(38)

1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-雙(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

五、發明說明 (39)

(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基
(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基
(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-雙(1-甲基乙氧基)-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)二甲基(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基
(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基
(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-
茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (40)

節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-
1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-雙(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯
烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二乙基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-
節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-
1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

((2-二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-
1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1,1'-((n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯)))(N-(1,1-
二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡
咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)
(1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(41)

節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-
((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺
基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯
基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯
基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯
基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-環己
基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-
1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-
吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-
2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-環己基-1,1-二甲基-
1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷
胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (42)

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(43)

雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-環十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(1,1-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(44)

甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

底

五、發明說明 (45)

1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(二甲基胺基)-1H-節-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-嘔啶基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-嘔啶基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

((1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-嘔啶基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

五、發明說明(46)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-嘓啉基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-嘓啉基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-嘓啉基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-嘓啉基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(47)

n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-(六氫-1H-氣雜草-1-基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-
二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-甲氧
基-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-甲氧基-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-
 n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-甲氧基-1H-蒽-1-
基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-
((1,2,3,3a,7a- n)-3-甲氧基-1H-蒽-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-甲氧基-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)
鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(48)

n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)
雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)
雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-
二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-乙氧
基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-
 n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-乙氧基-1H-茚-1-
基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-
((1,2,3,3a,7a- n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)
鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)
雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49)

n)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)
雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-
二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-((1,1-
二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)((1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- n)-3-((1,1-二甲基乙基)
氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-
((1,2,3,3a,7a- n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基-1H-茚-1-
基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
 n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (50)

二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基)-1H-蒎-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(51)

n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a- n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

展

五、發明說明 (52)

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-丙烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-甲烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)鎢烷胺基

(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-丙烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-甲烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明(54)

氧基-1H-節-1-基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-節-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-節-1-基)-二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-節-1-基)-甲基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(55)

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-1-基)-
甲基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-1-基)-
甲基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-1-基)-
甲基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-1-基)-
甲基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-1-基)-
甲基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-
(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-1-基)-
甲基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-
n)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲矽烷基)氧基-1H-茚-
1-基)-甲基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-
哌啶基)-1H-茚-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)
二甲基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(56)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-茚-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)甲基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)甲基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)甲基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (58)

(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-3-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(乙基甲基胺基)-1H-節-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)甲基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-2-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (59)

節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

節-1-基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

節-1-基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-

節-1-基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡

咯烷基)-1H-節-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-甲基-

3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)二甲基甲矽烷基)甲烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-

η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)甲基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-甲基-

3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-甲基-

3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二

甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-甲基-

3-(1-吡咯烷基)-1H-節-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(60)

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)-甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(61)

戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-
((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)
矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基
(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,4,5-n)-3-
(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)
((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(1,1-二甲基-N-(苯基
甲基)-1-(1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-
1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,4,5-n)-
3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (62)

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-苯基-1-(1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-1-(1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)-N-((三環(3.3.1.1.3.7.)癸-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-環十二烷基-1-(1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(1,1'-(n -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(1,1-二甲基-N-(1-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(63)

基乙基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(n^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(64)

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡啶基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (65)

n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)((1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)

(2-)-N)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(n -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(66)

(1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-
N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1-(1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基胺基)-2,4-環戊二烯-
1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)
((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

(1-(1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基胺基)-2,4-環戊二烯-
1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)
((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(1-(1,2,3,4,5- η)-3-
(二甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(1-(1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基胺基)-2,4-環戊
二烯-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基
(2-)-N)鈦

(1-(1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基胺基)-2,4-環戊二烯-
1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)
二甲基鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-
二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-
環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基
甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基
(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (67)

甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基

(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙((三甲基甲矽烷基)甲基)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)雙(苯基甲基)雙(2,2-二甲基丙基)鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (68)

n)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

((1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

n)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

((1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-

1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

n)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

n)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

n)-3-甲氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)雙

(苯基甲基)鈦

(1,1'-(n -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-

二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-

n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(69)

胺基(2-)-N((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-
1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧
基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷
胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷
胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(六氫-1H-氮雜草-1-基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷
胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-((六氫-1(2H)-吡辛因基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽
烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-((八氫-1H-偶氮宇-1-基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽
烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-((八氫-1(2H)-吡癸因基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽
烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(甲基(苯基甲基)胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(70)

胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-((1,1-二甲基乙基)甲基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)

矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(甲基(1-甲基乙基)胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽

烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(甲基苯基胺基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(2-甲基磷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(二苯基磷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-(甲基苯基磷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-乙氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲
基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-
n)-3-丙氧基-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(71)

基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-甲基乙氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(苯氧基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(苯基硫代)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(甲基硫代)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

聚

五、發明說明 (72)

2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(73)

基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基

(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(74)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1,1'-(n⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-2,4-己二烯)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-n)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(75)

烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4- n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-雙(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,4,5- n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(76)

二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1,2,2-四甲基二矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)-丙烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基甲烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-n)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)-1,1-二甲基鎢烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(甲基(1-甲基乙基)胺基)-2,4-環戊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(77)

二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-2,4,5-三甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

二氫(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-4,5,6,7-四氫-3-(1-吡咯烷基)-2,4-環戊二烯-1-基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(78)

矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二甲基胺基)-1,4,5,6-
四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-二甲基
矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二甲基胺基)-1,4,5,6-
四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-二甲基
矽烷胺基(2-)-N)((1,2,3,4-n)-1,3-戊二烯)鈦

((2-(二甲基胺基)甲基)苯基)(1-((1,2,3,3a,6a-
n)-3-(二甲基胺基)-1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-(N-
(1,1-二甲基乙基))-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二甲基胺基)-1,4,5,6-
四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-二甲氧
基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二乙基胺基)-1,4,5,6-
四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-二甲基
矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(N-環己基-(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二乙基胺基)-
1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基))-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)
二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二乙基胺基)-2-甲基-
1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-
二甲基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二乙基胺基)-4-甲基-
1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (79)

二甲基矽烷胺基 (2-)-N) 二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二乙基胺基)-4,5,6-三甲
基-1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-
1,1-二甲基矽烷胺基 (2-)-N) 二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-4-乙基-3-(二乙基胺基)-
1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-
二甲基矽烷胺基 (2-)-N) 二甲基鈦

本案複合物可利用已詳知的合成技術來進行製備。選擇地可使用一種還原劑來生成較低的氧化態之複合物。此一方法係揭示於在1994年5月13日提申的USSN 08/241,523 (公開案號為W0 95/00526)，該案之教示在此併入本案以為參考資料。反應係在一適當的非干擾性溶劑內於一為-100至300℃之溫度下進行，較佳係在-78至100℃下，更佳係在0至50℃下。在此所稱之“還原劑”意指其在還原條件下會導致要被還原的金屬M從一較高至一較低氧化態的金屬或化合物。適當的金屬還原劑之實例有鹼金屬、鹼土金屬、鋁及鋅、鹼金屬或鹼土金屬之合金(諸如鈉/汞合金以及鈉/鉀合金)。適當的還原劑化合物之實例有鈉萘化物(naphthalenide)、鉀石墨、烷基鋰、鏈二烯基鋰或鉀以及格利雅(Grignard)試劑。最佳的還原劑係為鹼金屬或鹼土金屬，特別是鋰及鎂金屬。

用於形成本案複合物之適當反應介質包括脂族與芳族烴，諸如異丙烷、丙烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷以及此等之混合物；環狀及脂環族烴，諸如環己烷、環庚烷、甲

89. 3. 27

A7
B7

455595

五、發明說明(80)

基環己烷、甲基環庚烷以及此等之混合物；芳族與烴基-取代的芳族化合物，諸如苯、甲苯與二甲苯、C₁₋₄二烷基醚、(聚)烷撐二醇之C₁₋₄二烷基醚衍生物以及四氫呋喃。上述之混合物亦為適用的。

可用作為受限幾何催化劑系統(CGC)之前驅物的一個雜原子-取代的環戊二烯基之合成係說明於下列合成途徑1，其中：

- a.) 過量的胺、苯，回流 24 hr (-H₂O)；
- b.) 過量的胺(8 eq)、配於CH₂Cl₂之TiCl₄ (1 eq)，0℃，接而加入酮並溫熱至25℃
- c.) 1.05 eq n-BuLi/己烷，在25℃下；
- d.) 1.0-1.5 eq Cl-矽烷/THF，在25℃下；
- e.) 2.05 eq n-BuLi/己烷基，在25℃下。

R、R'、R''、R'''與R''''係各自選自於H(但位在直接連接至環戊二烯基環之氮上者除外)、烷基、環烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，且不僅限於這些基團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

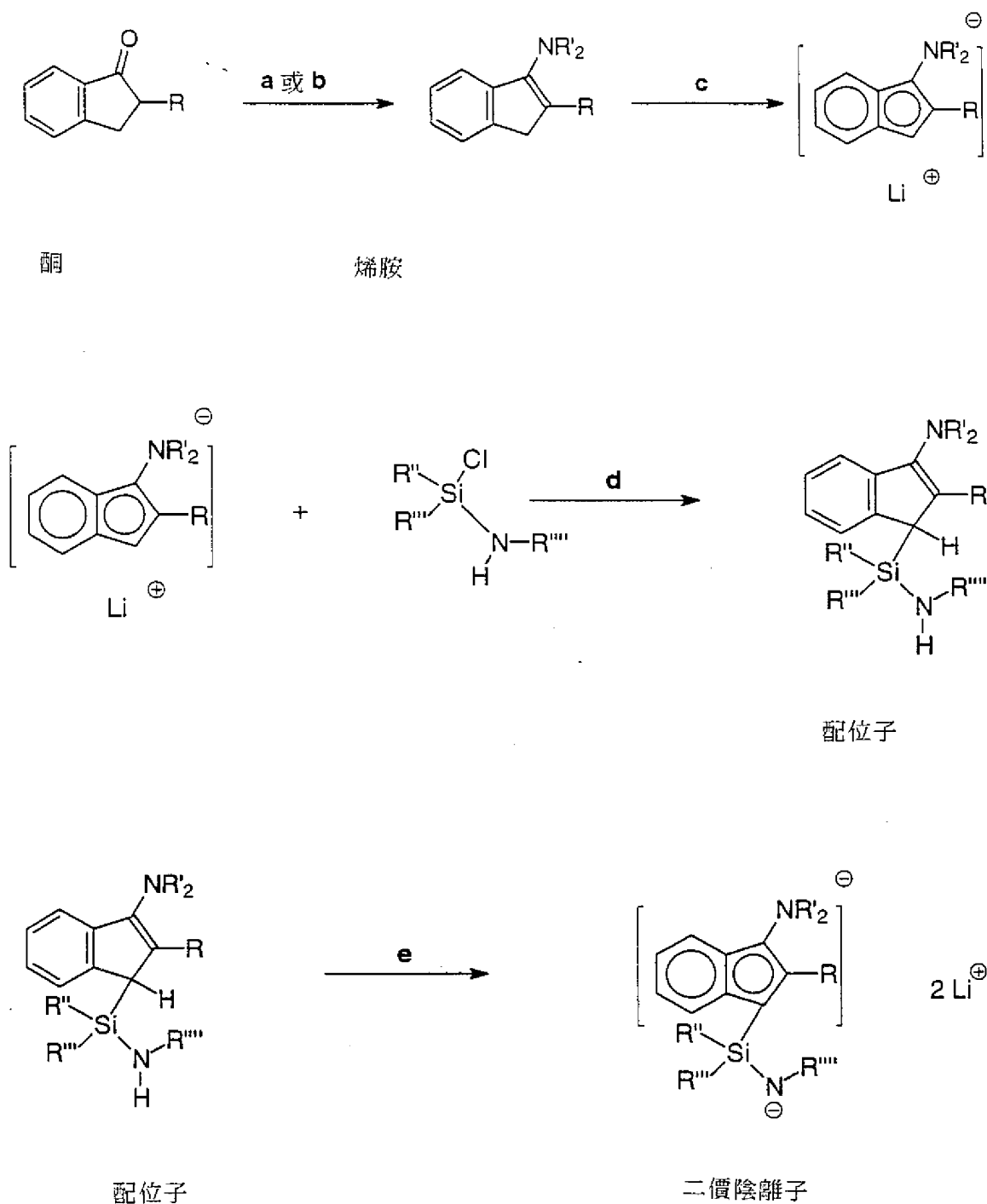
裝

訂

水

五、發明說明 (81)

合成途徑 1



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(82)

含雜原子的取代基在茚基系統之3-位置處具有一個氮。1-茚滿酮係為用於轉化成對應的烯胺之一個方便的起始物質，雖然後者之形成並不限於此前者化合物之使用。茚滿酮之烯胺典型地係使用此技藝已知的方法來形成，這包括二級胺與酮之縮合(W.E. Noland, V. Kameswaran J. Org. Chem. 1981, 46, 1940-1944). 對應的水副產物之移除可藉由使用一種苯或甲苯溶劑在回流條件下予以共沸處理而為之，任擇地可使用一種酸催化劑(諸如p-甲苯磺酸(0. Cervinka in The Chemistry of Enamines Part 1, Ch. 9; Z. Rappoport, Ed.; Wiley Interscience, New York, 1994, 468-500). 使用更具空間受阻性的酮，諸如2-甲基-1-茚滿酮，或更具揮發性之胺，諸如二甲基胺，較為適宜的是使用更強的脫水試劑，諸如鈦氯鹽胺(由四氯化鈦與縮合胺就地生成者)(R. Carlson, A. Nilsson Acta Chemica Scandinavica B 38, 1984, 49-53). 這兩種方法已被用來製造在茚之2-及3-位置處被取代的烯胺(1-位置典型地係要被連接至隨後之化合物內的矽或其他連接部分)另一種用於製備烯胺的方法涉及陰碳離子[諸如鋰茚化物(indenide)]之親電子性胺化。(E. Erdik; M. Ay Chem. Rev., 1989, 89, 1947-1980).

關於隨後的高純度CGC-配位子之形成，藉由這些途徑被製備的烯胺必須為高度純質，而且不含典型地會伴隨著產物形成之酮、丁間醇醛副產物及較高分子量反應焦油。上述途徑無一者可均一地提供一不需要進一步之純化即可

五、發明說明 (83)

被應用之產物。本案發明人發現，使用閃蒸級矽膠或氧化鋁之層析純化會快速地促成烯胺水解成自由胺與酮，一種不幸的結果。雖然這些化合物係為高度水及空氣敏感的，具此性質之烯胺可藉由小心的分部分離蒸餾，或有時地，再結晶，而予以純化。特別地，必須要快速蒸餾節滿酮聚烯胺，俾以防止在高溫下於蒸餾釜內之熱聚合反應。由於烯胺亦為光化學敏感的，需要純質烯胺至其對應的陰離子鹽之方便的轉化，俾以獲得一高度純質CGC-配位子。

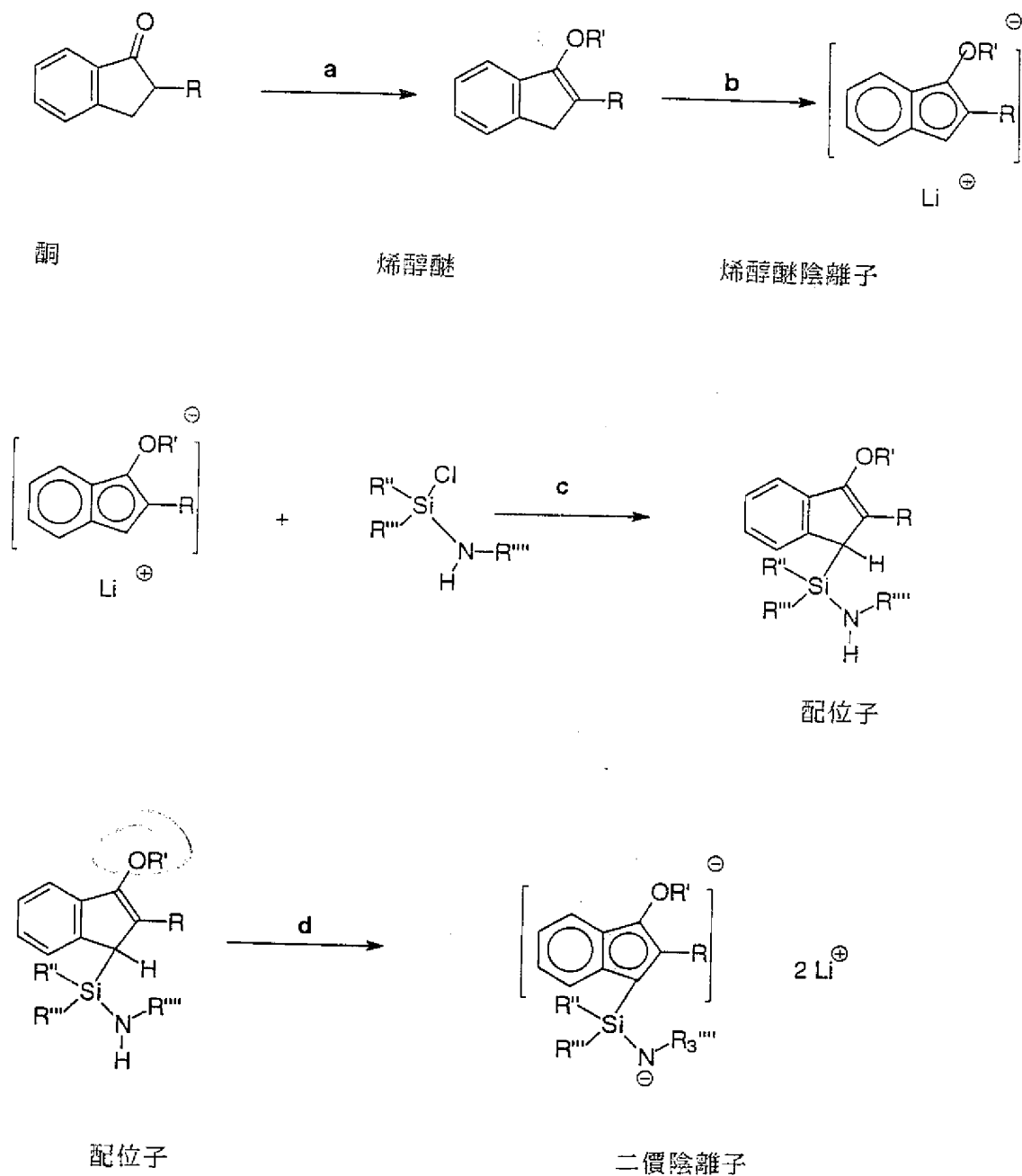
1-節滿酮亦為用於在3-位置處之氧被取代的CGC-配位子之一個較佳的起始物質。特別是，在此位置之烯醇醚可藉由適當的半縮酮之脫水而被製得，該半縮酮係由節滿酮與醇在一酸性催化劑之存在下而被就地形成者 (L.A. Paquette; A. Varadarajan; E. Bey J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6702-6708)。節滿酮之烯醇醚，如同烯胺類似物，亦易於水解且對氧係敏感的。一旦被純化，其等最好立即地被轉化成其等對應的陰離子鹽，如下列合成途徑2所示，其中：

- a.) 醇、苯，回流 24 hr ($-H_2O$)；
- b.) 1.05 eq n-BuLi/己烷，在25℃下；
- c.) 1.0-1.5 eq Cl-矽烷/THF，在25℃下；
- d.) 2.05 eq n-BuLi/己烷基，在25℃下；以及

R、R'、R''、R'''與R''''係各自選自於H(但位在氧上者除外)、烷基、環烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，且不僅限於這些基團。

五、發明說明 (84)

合成途徑 2



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(85)

化可藉由與一具適當強度之鹼於一適當非干擾性溶劑內起反應而為之。在適當的無氧無水條件下，可過濾出通常為固態之陰離子鹽，將之清洗及乾燥即可得到有一定數量之產物。同樣地，1-茛滿酮之烯醇醚可被去質子化以成對應的陰離子鹽。

以雜原子-取代的茛為主之受限幾何配位子(CGS-配位子)之形成係依據Nickias及其同事所述之陰離子烷基化法(Nickias, Peter N.; Devore, David D.; Wilson, David R., PCT國際申請案, WO 93/08199 A1 930429, CAN 119:160577; Carpenetti, Donald W.; Kloppenburg, Lioba; Kupec, Justin T.; Petersen, Jeffrey L. Organometallics 1996, 15(6), 1572-81)，其中一個環戊二烯基陰離子與親電子物(諸如鹵化二級胺或鹵化二級甲矽烷基胺)起反應，俾以生成對應的環戊二烯基烷基胺或環戊二烯基甲矽烷基胺。作為鹵化的二級烷基胺或鹵化的甲矽烷基胺之例包含有(t-丁基)(氯二甲基甲矽烷基)胺、(t-丁基)(氯二甲基甲矽烷基甲基)胺、(t-丁基)(溴甲基二甲基甲矽烷基)、(t-丁基)(2-氯乙基)胺、(氯二甲基甲矽烷基)(苯基)胺、(金剛烷基)(氯二苯基甲矽烷基)胺、(氯二甲基甲矽烷基)(環戊二烯基)胺、(苄基)(氯二甲基甲矽烷基)胺以及(t-丁基)(氯甲基苯基)胺。例如，該陰離子鹽之lithio衍生物至THF內之逐滴添加直至THF內的(t-丁基)(氯二甲基甲矽烷基)胺有一莫耳之過量，接繼氯化鋰之標準移除，而過量的親電子物通常提供高度純質的配位子，其可接而被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(86)

使用而毋需進一步純化。此所謂的CGC-配位子可藉由在一適當之非干擾性溶劑內與二當量之一具一適當強度的鹼之自由鹼反應而被轉化成其不溶性二價陰離子鹽。

在本發明中所謂適當的非干擾性溶劑意指一不會干擾所欲的產物之形成或之起不利的反應之溶劑。適用於本案陰離子鹽與二價陰離子鹽之製備的該等溶劑包括，但不限於，脂族與芳族烴，特別是直鏈與支鏈烴，諸如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷，包括其等之支鏈異構物以及此等之混合物；環狀與脂環烴，諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環烷以及此等之混合物；芳族與烴基-取代的芳族化合物，諸如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、二乙基苯以及此等之混合物；醚以及環醚，特別是C₁₋₆二烷基醚，諸如二乙基醚、二丁基醚與甲基-t-丁基醚、(聚)烷撐二醇之C₁₋₆二烷基醚衍生物(諸如二甲氧基乙烷，以及二噁烷與四氫呋喃(THF)以及此等之混合物。上述之混合物亦為適用的。

用於本案二價陰離子鹽的製備之具適當強度的鹼包括第1族與第2族金屬之烴基鹽，特別是鋰或鎂之烷基或芳基鹽，諸如甲基鋰、乙基鋰、n-丁基鋰、s-丁基鋰、t-丁基鋰、苯基鋰、甲基氯化鎂、乙基溴化鎂、i-丙基氯化鎂、二丁基鎂、(丁基)(乙基)鎂、二己基鎂；第1族或第2族金屬，諸如鋰、鈉、鉀及鎂；第1族、第2族金或第13族金屬氫化物，諸如氫化鋰、氫化鈉、氫化鉀或氫化鋰鋁；第1族或第2族金屬醯胺複合物，諸如鋰異丙基醯胺、鋰二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

線

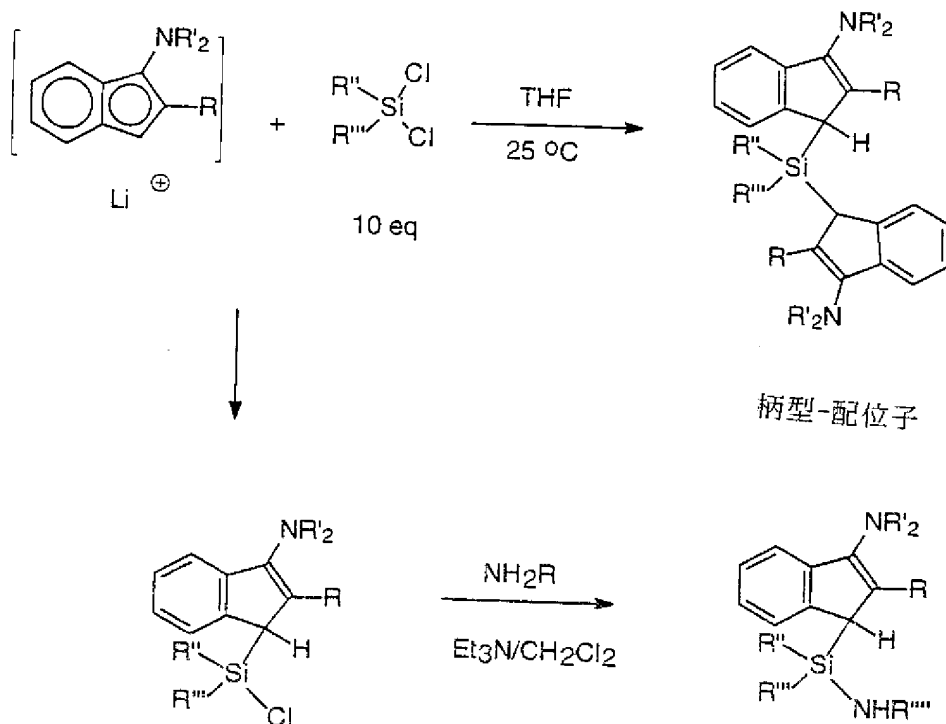
五、發明說明(87)

基鹽胺、鋰六甲基二矽胺烷化物(silazide)、胺基化鈉以及鎂二異丙基鹽胺。

用於本案之陰離子的製備之具適當強度的鹼包括以上所述者以及第1族或第2族金屬烷氧化物複合物，諸如乙氧化鈉、t-丁氧化鈉、丁氧化鉀以及戊基化鉀。

另一種形成自由鹼配位子之有潛力的合成方法涉及節基陰離子鹽與一過量的雙-親電子物非起反應，例如位於一極性非質子溶劑(諸如THF)內之二氯甲基矽烷。意想不到地，本案發明人發現到此方法不如上述用於3-雜原子-取代的配位子系統之技術，因為如下列合成途徑3所示，雖然使用了過量的親電子物，一部大分的柄型-配位子(雙烷基化加成物)通常會被形成。

合成途徑3



五、發明說明(88)

其他方法之合成可用性係賴於取代基團(R基團)之空間上的與電子上的考量，且於每種情況中需要實驗評估。

二價陰離子鹽之金屬取代亦可使用此技藝中所引述之方法。二價陰離子鹽在THF內與 $TiCl_3(THF)_3$ 之反應，繼而為二氯甲烷或二氯化鉛之氧化，係為一種已被建立良好的方法(J. Okuda, S. Verch, T.P. Spaniol, R. Sturmer Chem. Ber., 1996, 129, 1429-1431, D.D. Devore EP 514,828)，該方法提供二氯化鈦(IV)複合物。該二氯化物可藉由配位子交換而被甲矽烷基化或被烴基化，例如使用一適當的甲矽烷基化試劑或烴基化試劑，如甲基鋰、甲基鎂氯化物、苄基鉀、烯丙基鋰；三甲基甲矽烷基甲基鋰、新戊基鎂溴化物以及苯基鋰。適當的甲矽烷基化或烴基化試劑之一更完整的名單提列於下。

一種用於從對應的二氯化鈦(IV)生成鈦二烯複合物之一般性方法已為Devore及其同事所描述(D.D. Devore, F. J. Timmers, D.L. Hasha, R.K. Rosen, T.J. Marks, P. A. Deck, C.L. Stem, Organometallics, 1995, 14, 3132-3134; D.D. Devore, F.J. Timmers, J.C. Stevens, R. D. Mussell, L.H. Crawford, D.R. Wilson, U.S. 5,556, 928)。因此，在一適當的二烯之存在下，以n-丁基鋰處理二氯化物會生成可用於雜原子-取代系統之類似的鈦(II)二烯複合物。

依據本發明CGC金屬(III)複合物之形成可藉由數種合成方法之任一種而予以完成，該等方法包含有：二價陰離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(89)

子鹽與三價金屬鹽，諸如第4族(Ⅲ)鹵化物或烷氧化物複合物，在無氧及無水之條件下進行反應，任擇地接續以使用甲矽烷基化或烴基化試劑之甲矽烷基化或烴基化，俾以形成本發明之對應的CGC金屬(Ⅲ)鹵化物、烷氧化物、甲矽烷基或烴基複合物。

再一種合成方法涉及將一適當的CGC金屬(Ⅳ)二鹵化物或二烷氧化物複合物還原，或者先進行CGC金屬(Ⅳ)二鹵化物或二烷氧化物複合物之單甲矽烷基化或單烴基化，使用一種適當的還原劑將對應的CGC金屬(Ⅳ)甲矽烷基鹵化物或烷氧化物複合物還原成對應的CGC金屬(Ⅲ)鹵化物、烷氧化物、甲矽烷基或烴基複合物。

被發現特別適用於依據本發明之CGC金屬(Ⅲ)複合物的合成者有Wilson所述之方法(D.R. Wilson U.S. 5,504, 224, 1996)，該前案在此併入本案以為參考資料。例如，環戊二烯基配位子可從位於+3氧化態之含環戊二烯基的第4族金屬複合物，被取代以二價陰離子鹽和/或(安定化)烴基化試劑，而生成本發明之CGC金屬(Ⅲ)複合物。

用於將CGC金屬(Ⅳ)複合物之氧化態從+4還原至+3的適當還原劑已敘述在前，且特別包含有鋅、鋁及鎂。

用於本發明之CGC金屬(Ⅲ)複合物以及CGC金屬(Ⅳ)複合物之適當的甲矽烷基化與烴基化試劑包括烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、新戊基以及己基；芳基，諸如苯基、萘基以及聯苯基；芳烷基，諸如苄基、甲苯基、二苯基、二苯基甲基；烷芳基，諸如甲苄基以及二甲苄基；烯丙基

五、發明說明(90)

；甲矽烷基-或烷基-取代的烯丙基，諸如甲基烯丙基、三甲基甲矽烷基烯丙基、二甲基烯丙基以及三甲基烯丙基；三烷基甲矽烷基，諸如三甲基甲矽烷基以及三乙基甲矽烷基；三烷基甲矽烷基烷基，諸如三甲基甲矽烷基甲基；戊二烯基；烷基-或甲矽烷基-取代的戊二烯基，諸如甲基戊二烯基、二甲基戊二烯基、三甲基甲矽烷基戊二烯基、雙(三甲矽烷基)戊二烯基、環己二烯基以及二甲基環己二烯基；二甲基胺基烷芳基，諸如o-(N,N-二甲基胺基甲基)苯基；以及二烷基胺基芳烷基，諸如o-(N,N-二甲基胺基)苄基；第1族、第2族或第13族金屬之鹽類，較佳為鋰、鈉、鉀、鎂及鋁之鹽類。較佳的甲矽烷基化與烴基化試劑包括三甲基鋁、甲基鋰、甲基氯化鎂、新戊基鋰、冤甲基甲矽烷基甲基氯化鎂以及苯基鋰。含安定化基團之烴基化試劑係被包括在內，特別是在U.S. 5,504,224中所述的含安定化基團之烴基化試劑以及含安定化基團之烴基基團的鹽類，該等鹽類包括但不限於，例如苄基鉀、2-(N,N-二甲基胺基)苄基鋰、烯丙基鋰以及二甲環戊二烯基鉀。該安定化基團進一步敘述於在1993年1月21日提申的美國專利申請案序列編號8003 (對應於W093/19104)中，該前案在此併入本案以為參考資料。

金屬(Ⅲ)鹵化物或烷氧化物複合物以及CGC金屬(Ⅲ)金屬(Ⅲ)鹵化物或烷氧化物複合物之較佳的鹵化物或烷氧化物包括氟化物、氯化物、碘化物、甲氧化物、乙氧化物、i-丙氧化物、n-丙氧化物、丁氧化物以及苯氧化物。較

五、發明說明(91)

佳的金屬(Ⅲ)鹵化物或烷氧化物複合物包括氯化鈦(Ⅲ)、乙氧化鈦(Ⅲ)、溴化鈦(Ⅲ)、異丙氧化鈦(Ⅲ)、(二氯)異丙氧化鈦(Ⅲ)、以及上述之路易士鹼複合物，特別是其等之醚複合物，尤其是其等之二乙基醚、四氫呋喃以及乙二醇二甲基醚複合物。較佳的位於+3氧化態之含環戊二烯基之第4族金屬複合物包括三環戊二烯基鈦、雙環戊二烯基氯化鈦、雙環戊二烯基溴化鈦、雙環戊二烯基異丙氧化鈦、環戊二烯基二氯化鈦、環戊二烯二苯氧化鈦環戊二烯基二甲氧化鈦以及雙((三甲基甲矽烷基)(t-丁基)環戊二烯基)氯化鋇。

本發明之配位子係為含有3-雜原子取代的環戊二烯之配位子，其中該配位子係呈下列形式：

- (A)一個具有2個能被去質子化的質子之自由鹼；
- (B)一個二鋰鹽；
- (C)一個鎂鹽；或
- (D)一個單或二甲矽烷基化的二價陰離子。

落在本發明之範圍內者有上述配位子用於合成之用途，俾以生成一個依據本發明之金屬複合物，或生成一個包含有一個源自於元素週期表之第3族至第13族、鑰系元素或銅系元素中之金屬以及1至4個該配位子之金屬複合物。

本發明之配位子可以各種不同的形式被使用，包括鹽類，於合成中在Z位置處接有各種不同的基團，而導致所形成的金屬複合物之金屬係源自於週期表第3至16族或鑰系元素，且此等配位子之一至四者，單獨地或與其他配位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

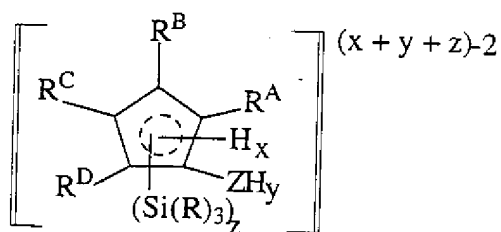
五、發明說明 (92)

子一起，係存在於該金屬複合物內。合成方法可相似於或類同於那些在此處就本發明之第4族金屬複合物所討論者，以及本技藝所知的各種其他合成方法。本案金屬複合物可用作為各種反應之催化劑，包括烯烴聚合反應。

明顯地，此等金屬複合物以及中性配位子與各種中間產物之命名是複雜的且具挑戰性的，而用於此等名稱之各種系統的原則在進化中。因此，建議參照結構表示而行。一般而言，對於一個受限幾何複合物之橋或一位在1-位置之橋接的雙-Cp複合物的連接，該雜原子係位在3-位置。此處之結構表示不宜就鍵等級、鍵長度或強度作嚴格之解釋。例如，X-射線數據顯示出，有些複合物的N-Cp鍵較對一單鍵所預期的為短，此顯示在該N-Cp鍵中至少存若干雙鍵特徵。

若該等配位子被用於複合物內僅有 n^5 鍵連接，而於該處無橋，在那些情況中雜原子可被命名在在1-位置。

落在上述有關配位子之討論的範圍中，本發明之較佳的配位子係對應於下式：



其中 x 係為 0 或 1， y 係為 0 或 1， z 係為 0 或 1，

$x+y$ 係為 0 或 1， $x+z$ 係為 0 或 1，以及其他的符號係如先前所

五、發明說明 (93)

界定者，其中在Cp環中之虛線環意表只要是適合的雙鍵特徵、部分雙鍵特徵或芳族特徵之各種可能性，此視x、y及z之數值而定。

本案複合物藉由與一活化共催化劑之組合或使用一種活化技術而被活化。供用於此處之適當的活化共催化劑包括聚合的或寡聚的鋁氧烷(alumoxane)，特別是甲基鋁氧烷、三異丁基鋁改質的甲基鋁氧烷或異丁基鋁氧烷；中性路易士酸，諸如C₁₋₄₅烴基取代的第13族化合物，特別是在其各個烴基或鹵化的烴基基團上具有1至15個原子之三(烴基)鋁-或三(烴基)硼化合物以及其等之鹵化的(包括全鹵化)衍生物，更特別的是全氟化三(芳基)硼化合物，以及最特別的是三(o-九氟聯苯)硼烷、三(五氟苯基)硼烷；非聚合的、可相容的、非共軛的離子形成化合物(包括該等化合物在氧化條件下之使用)，特別是使用可相容的、非共軛的陰離子之銨-、磷-、氧鎢-、碳鎢-、甲矽烷鎢-silylium-)或鎢-鹽，或可相容的、非共軛的陰離子之二茂鐵鎢(ferrocenium)鹽；整體性電解(將於下面作詳述)；以及上述活化共催化劑與技術之組合。上述活化共催化劑與活化技術在各種不同的金屬複合物上之應用已有教示於下面參考資料：EP-A-277,003、U.S.-A-5,153,157、U.S.-A-5,064,802、EP-A-468,651 (對應於美國申請案序列編號07/547,718)、EP-A-520,732 (對應於美國申請案序列編號07/876,268)以及EP-A-520,732 (對應於在1992年5月1日提申的美國申請案序列編號07/884,966)，此等

五、發明說明(94)

前案之教示在此併入本案以為參考資料。

中性路易士酸之組合，特別是一個在其各個烷基上具有1至4個碳原子之三烷基鋁化合物以及一個在其各個烷基上具有1至20個碳原子之鹵化的三(烴基)硼化合物之組合，特別是三(五)氟苯基硼烷、三(o-九氟聯苯)硼烷，該等中性路易士酸混合物與一個聚合的或寡聚的鋁氧烷之進一步組合，以及一個單一的中性路易士酸[特別是三(五)氟苯基硼烷與一個聚合的或寡聚的鋁氧烷之組合係為特別所欲之活化共催化劑。依據本發明之一益處是此一發現：使用三(五)氟苯基硼烷/鋁氧烷混合物之該一組合的最有效催化劑活化發生在降低的鋁氧烷位準處。第4族金屬複合物：三(五)氟苯基硼烷/鋁氧烷之最佳的莫耳比係為1:1:1至1:5:5，更佳為1:1:1.5至1:5:3。在本發明中令人驚訝有效的較低位準的鋁氧烷之使用，容許在使用較少的昂貴鋁氧烷共催化劑下，以高催化效率生成烯烴聚合物。另外，獲得到具有較低位準的鋁殘餘物而因此較高澄清度之聚合物。

在本發明之一具體例中，可用作為共催化劑之適當的離子形成化合物包含有一個係為一個能供給一個質子之布朗斯特(Bronsted)酸的陽離子，以及一個可相容的、非共軛的陰離子， A^- 。如此處所用的，“非共軛的”此詞意指一個陰離子或物質，其不會共軛至一個含有第4族金屬的前驅物複合物以及由之衍生的催化性衍生物，或僅微弱地共軛至該等複合物，因而維持著能極為容易地為一個中性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

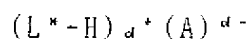
原

五、發明說明(95)

路易士酸所取代。一個非共軛的陰離子特別意指一個陰離子，當作為一個陽離子金屬複合物之電荷平衡陰離子時，不會將一個陰離子取代基或其片段轉移至該陽離子而致形成中性複合物。“可相容的陰離子”意指當初始形成的複合物降解時，不會被裂解至中性的陰離子，且其不會干擾該複合物之所欲的隨後的聚合反應或其他用途。

較佳的陰離子係為那些含有一個單一的共軛複合物者，而該共軛複合物包含有一種個電荷的金屬或準金屬核，該陰離子能夠平衡當此二組份被組合時所形成的活性催化劑物種(該金屬陽離子)之電荷。又，該陰離子應能極為容易地為下列所取代：烯烴化合物、二烯烴化合物以及炔屬未飽和的化合物，或其他的中性路易士鹼(諸如醚或亞硝酸鹽)。適當的金屬包括但不限於鋁、金及鉑。適當的準金屬包括但不限於硼、磷與矽。含有包含有具一個單一金屬或準金屬原子之共軛複合物的陰離子之化合物當然地係已為詳知的，且許多，特別是該等在陰離子部分內含有一個單一硼原子之化合物係為市面有售的。

較佳地，該等共催化劑可以下列通式來表示：



其中：

L^* 係為一個中性路易士鹼；

$(L^*-H)^+$ 係為一個布朗斯特酸；

$(A)^{d-}$ 係為一個非共軛的、可相容的陰離子，其具

五、發明說明(96)

有一為d-之電荷，而d為一個由1至3之整數。

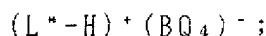
更佳地，(A)^{d-}對應於此式： $[M'Q_d]^{-}$ ；

其中：

M'係為呈+3氧化態之硼或鋁；以及

Q各自分別為擇自於下列：氫化物、二烷基醯胺基；鹵化物、烴基、烴基氧化物、鹵素取代的-烴基、鹵素取代的-烴基氧基、以及鹵素取代的-甲矽烷基烴基基團（包括全鹵化的烴基、全鹵化的烴基氧基以及全鹵化的烴基甲矽烷基烴基基團），該Q具有至多20個碳原子，但有條件是不超過一個Q係為鹵化物。適當的烴基氧化物基團之實例係揭示於美國專利第5,296,433號，該案之教示在此併入本案以為參考資料。

在一個較佳的具體例中，d為1，亦即平衡離子具有一個單一負電荷且係為A⁻。包含有硼且特別適用於本發明之催化劑的製備之活化共催化劑可以下列通式來表示：



其中：

L*係如先前所界定者；

B係為呈3之形式氧化態之硼；以及

Q係為一個具有至多20個非氫原子之烴基-、烴基氧基-、氟化的烴基-、氟化的烴基氧基-或氟化的甲矽烷基烴基-基團，但有個條件是不超過一個Q係為烴基。

更佳地，Q係各自為一個氟化芳基基團，特別是一個五氟苯基基團。

五、發明說明(97)

包含有可供給質子之陽離子，而可用作為本發明之催化劑的製備之活化共催化劑的離子形成化合物之實例有，但不限於，三-取代的銨鹽，諸如：

三甲基銨四苯基硼酸鹽，

甲基二(十八烷基)銨四苯基硼酸鹽，

三乙基銨四苯基硼酸鹽，

三丙基銨四苯基硼酸鹽，

三(n-丁基)銨四苯基硼酸鹽，

甲基四癸基十八烷基銨四苯基硼酸鹽，

N,N-二甲基苯胺離子四苯基硼酸鹽，

N,N-二乙基苯胺離子四苯基硼酸鹽，

N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺離子)四苯基硼酸鹽，

三甲基銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三乙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三乙基銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三(n-丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

三(次-丁基)銨四(五氟苯基)硼酸鹽，

N,N-二甲基苯胺離子四(五氟苯基)硼酸鹽，

N,N-二乙基苯胺離子四(五氟苯基)硼酸鹽，

N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺離子)四(五氟苯基)

硼酸鹽，

三甲基銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽，

三乙基銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽，

三丙基銨四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸鹽，

五、發明說明 (98)

三 (n-丁基) 鉍四 (2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸鹽，

二甲基 (t-丁基) 鉍四 (2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸鹽，

N,N-二甲基苯胺離子四 (2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸鹽，

N,N-二乙基苯胺離子四 (2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸鹽

，以及

N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺離子)四 (2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸鹽。

二烷基鉍鹽，諸如：

二-(i-丙基)鉍四 (五氟苯基) 硼酸鹽，以及

二環己基鉍四 (五氟苯基) 硼酸鹽。

三-取代的鎘鹽，諸如：

三苯基鎘四 (五氟苯基) 硼酸鹽，

三(o-甲苯基)鎘四 (五氟苯基) 硼酸鹽，

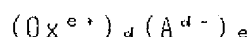
三(2,6-二甲基苯基)鎘四 (五氟苯基) 硼酸鹽。

較佳的是長鏈烷基單-與雙-取代的鉍複合物之四 (五氟苯基) 硼酸鹽，特別是 C_{14} - C_{20} 烷基鉍複合物，特別是甲基二 (十八烷基) 鉍鉍四 (五氟苯基) 硼酸鹽以及甲基二 (四癸基) 鉍四 (五氟苯基) 硼酸鹽。

一個特別適合的活化共催化劑之基團是三 (五氟苯基) 硼烷， $N-R_3$ ， $N-R_4$ 苯胺離子四 (五氟苯基) 硼酸鹽，其中 R_3 與 R_4 各自分別為具有 1 至 8 個碳原子之取代或未取代的飽和烴基基團、 $(R_1R_2NHCH_3)^+(C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ 或 $(R_1R_2NHCH_3)^-$ 或 $B(C_6F_5)_4^-$ ，其中 R_1 與 R_2 各自分別為具有 12 至 30 個碳原子之取代或未取代的飽和烴基基團。

五、發明說明(99)

另一種適當的離子形成活化共催化劑包含有一個陽離子氧化劑之一鹽以及一個非共軛的、可相容的陰離子，並以下式來表示：



其中：

Ox^{e+} 係為一個陽離子氧化劑，其具有一為 $e+$ 之電荷；

e 係為一個由1至3之整數；以及

A^{d-} 與 d 係如先前所界定者。

陽離子氧化劑之實例包含有：二茂鐵鎢、烴基-取代的二茂鐵鎢、 Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{d-} 之較佳的實例係為那些在先前已就含有布朗斯特酸之活化共催化劑而界定之陰離子，特別是四(五氟苯基)硼酸鹽。

另一種適當的離子形成活化催化劑包含有一個為一碳鎢離子以及一個非共軛的、可相容的陰離子之一鹽的化合物，並以下式來表示：



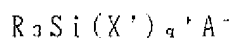
其中：

C^+ 係為一個 C_{1-20} 碳鎢離子；以及

A^- 係如先前所界定者。一個較佳的碳鎢離子係為三苯甲基陽離子，亦即三苯基甲鎢。

再一種適當的離子形成活化共催化劑包含有一個為一甲矽烷鎢離子以及以及一個非共軛的、可相容的陰離子之一鹽的化合物，並以下式來表示：

五、發明說明(100)



其中：

R係為C₁₋₁₀烴基，而X'、q與A⁻係如先前所界定者。

較佳的甲矽烷鎢鹽活化共催化劑係為三甲基甲矽烷鎢四(五氟苯基)硼酸鹽、三乙基甲矽烷鎢四(五氟苯基)硼酸鹽以及其等之其他經取代的加成物。甲矽烷鎢鹽先前已被大概地揭示於J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, 以及Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443。上述甲矽烷鎢鹽作為用於加成聚合反應催化劑之活化共催化劑的用途已被請求於在1994年9月12日以David Neithamer、David Devore、Robert LaPointe以及Robert Mussell之名義提申的美國專利申請案中，該案之發明名稱為“用於金屬茂複合物之甲矽烷鎢陽離子聚合反應活化劑(Silylium Cationic Polymerization Activators For Metallocene Complexes)”。

醇、硫醇、矽烷醇以及胍與三(五氟苯基)硼烷之特定的複合物亦為有效之催化劑活化劑，而亦可依據本發明被使用之。該等共催化劑被揭示於U.S. 5,296,433，該案在

整體性電解之技術涉及到在電解條件下，於一包含一非共軛性陰離子的支持性電解質之存在下，金屬複合物之電化學氧化。在此技術中，用於電解所用之溶劑、支持性電解質以及電解勢會使得會造成金屬複合物不具催化活性之電解副產物在反應期間不會被實質地形成。更特別地，適當的溶劑係為具有下列特性者：在電解的條件(通常

五、發明說明(101)

為1-100℃)下係為液體，能夠溶解該支持性電解質且為惰性的。“惰性溶劑”係為那些在用於電解之反應條件下不會被還原或氧化者。通常基於所欲之電解反應，是可以選擇不會受到被使用於所想要的電解之電解勢的不利影響之溶劑與支持性電解質。較佳的溶劑包括二氯代苯(所有的異構物)、二甲氧基乙烷(DME)以及此等之混合物。

電解可在含有一個陽極與一個陰極(又分別稱之為工作電極與平衡電極)之標準電解池內進行之。用於構建電解池之適當材料包括玻璃、塑膠、陶瓷以及玻璃塗覆的金屬。電極係由惰性導電材料所製成，此處意指該導電材料不會受到反應混合物或反應條件之影響。鉑與鈱係為較佳的惰性導電材料。通常，一個離子可通透之膜(諸如一個細玻璃玻璃料)將電解池分隔成隔室，工作電極室與平衡電極室。工作電極被浸於一種包含有要被活化的金屬複合物、溶劑、支持性電解質以及任何其他想要用來調節電解或安定所形成的複合物之物質的反應基質內。該平衡電極被浸於一種由溶劑與支持性電解質所構成之混合物內。所欲的電壓可藉由理論性計算，或是藉由使用一個參考電極(諸如一個被浸入電解池電解質內之銀電極)掃過電解池而實驗地決定之。背景電解池電流(在無所想要的電解下之電流拉引)亦被決定之。當電流由所欲之標度跌至背景標度時，電解即被完成了。以此方式，初始的金屬複合物之完全的轉化可被容易地測定之。

適當的支持性電解質係為包含有一個陽離子與一個可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(102)

相容的、非共軛陰離子 A^- 之鹽類。較佳的支持性電解質細為對應於式 G^+A^- 之鹽類，其中：

G^+ 係為一個對起始的以及所形成的複合物不具反應性之陽離子，以及

A^- 係如先前所界定者。

陽離子 G^+ 之實例包括具有至多40個非氫原子之四烴基取代的銨或鎘陽離子。較佳的陽離子係為四(n-丁基銨)-以及四乙基銨-離子。

在本發明之複合物藉由整體性電解來活化之期間，該支持性電解質之陽離子通過而至平衡電極，而 A^- 游動至工作電極以成為所形成的氧化產物之陰離子。該溶劑或是該支持性電解質之陽離子在平衡電極處以相等於在工作電極處所形成的氧化金屬複合物之莫耳數量被還原之。較佳的支持性電解質係為在各個烴基或全氟芳基基團具有1至10個碳原子之四(全氟芳基)硼酸的四烴基取代的銨鹽，特別是四(n-丁基銨)四(五氟苯基)硼酸鹽。

一個最近發現的用於生成催化劑之電化學技術係為二矽烷化合物在一個非共軛的、可相容之陰離子來源的存在下之電解。此技術在先前所提及的，在1994年9月12日提申之美國專利申請案(發明名稱為“用於金屬茂複合物之甲矽烷鎘陽離子聚合反應活化劑”)中被更完全地揭示及請求專利。

上述電化學活化技術與活化催化劑亦可被組合應用。

一個特別適宜的組合係為一個由一個在各個烴基具有1至4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(103)

個碳原子之三(烴基)鋁或三(烴基)硼烷化合物與一種寡聚性或聚合性鋁氧烷化合物所構成之混合物。

所使用的催化劑/共催化劑之莫耳比範圍係為1:10,000至100:1,較佳為1:5000至10:1,更佳為1:1000至1:1。鋁氧烷,當本身被使用作為一個活化共催化劑時,係以一大量被使用之,以莫耳數為準,通常為金屬複合物的數量之至少100倍以上。三(五氟苯基)硼烷,當被使用作為一個活化共催化劑時,其使用之數量對於金屬複合物之莫耳比係為0.5:1至10:1,較佳為1:1至6:1,更佳為1:1至5:1。其餘的活化共催化劑通常係以與金屬複合物等莫耳數之數量被使用之。

該方法可被用於聚合具有2至20個碳原子之烯屬不飽和的單體本身或其等之組合。較佳的單體包括單亞乙烯基芳族單體,特別是苯乙烯、4-乙烯環己烯、乙烯環己烷、降冰片二烯,以及C₂₋₁₀脂族 α -烯烴,特別是乙烯、丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基ne, 4-methyl-1-戊烯、1-庚烯以及1-辛烯, C₄₋₄₀二烯,以及此等之混合物。

通常,可在習知技術用於齊格勒-那塔(Ziegler-Natta)或卡敏斯基-辛(Kaminsky-Sinn)類型的聚合反應之條件下來進行聚合反應,亦即,由0至250℃之溫度(較佳為30至200℃)以及由大氣壓力至10,000大氣壓。若有需要,可使用懸浮液、溶劑、淤漿、氣相、整批、固態粉末聚合反應或其他的加工條件。作為擔體,特別是矽石、氧化鋁或一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

原

五、發明說明(104)

種聚合物[特別是聚(四氟乙烯)或聚烯烴]可被使用之，且當催化劑係在一氣相或淤漿聚合反應過程中被使用時，希望能使用擔體。該擔體之用量較佳地能提供催化劑(以金屬為準)對擔體之重量比係為1:100,000至1:10，較佳為1:50,000至1:20，更佳為1:10,000至1:30。一個此種聚合反應方法包括：任擇地在一溶劑中，於一或多個呈一系列連接或平行之連續攪拌的桶或管狀反應器中，或在無溶劑下，任擇地於一個流動床氣相反應器內，令一或多種 α -烯烴與一個依據本發明之催化劑接觸，並回收所形成的聚合物。如本技藝已詳知的經縮合的單體或溶劑可被添加至該氣相反應器內。

在最佳的聚合反應中，所使用的催化劑：可聚合的化合物之莫耳比係為 10^{-12} :1至 10^{-1} :1，而較佳係為 10^{-9} :1至 10^{-5} :1。

用於聚合反應之適當溶劑係為惰性液體。實例有直鏈與支鏈烴，諸如異丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、以及此等之混合物；環狀及脂族烴，諸如環己烷、環庚烷、甲基環己烷、甲基環庚烷以及此等之混合物；全氟化烴，諸如全氟化 C_{4-10} 烷等等；以及芳族與烷基-取代的芳族化合物，諸如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等等。適當的溶劑亦包括可當作單體或共單體來用之液體烯烴，包括乙烯、丙烯、丁二烯、1-丁烯、環戊烯、1-己烯、1-庚烯、4-乙烯基環己烯、乙烯基環己烷、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二

五、發明說明(105)

乙烯基苯、烯乙基苯、乙烯基甲苯(包括所有的異構物本身或組合)等等。上述之混合物亦為適合的。

本案催化劑系統可與至少一種額外的均相或多相聚合催化劑，於呈一系列連接或平行之分開反應器內被組合應用之，俾以製備具有所欲之性質的聚合物攪合物。該一方法之一實例係揭示於WO 94/00500(對應於美國申請案序列編號07/904,770)以及在1993年1月29日提申的美國申請案序列編號08/10958，其等之教示在此併入本案以為參考資料。

使用本發明之催化劑系統，可以製備出具有高共單體併入以及相當低的密度但仍具有一低熔化指數之共聚物。亦即，藉由使用本案催化劑，即令在升高的反應溫度下，亦可製得高分子量聚合物。此結果係為所欲者，因為 α -烯烴共聚物之分子量可藉由使用氫或類似的鏈轉移劑而被容易地降低，但通常僅有在降低反應器之聚合溫度下才能夠提高 α -烯烴共聚物之分子量。不利地，一個在降低的溫度下之聚合反應器之操作顯著地增加操作成本，因為必須自反應器移除熱以維持降低的反應溫度，而同時熱必須被加至反應器流出物以汽化溶劑。此外，由於改善的聚合物溶解度、減低的溶液黏性以及一較高的聚合物濃度，生產力被提高了。使用本案催化劑，可在一高溫製程中順利地獲得具有密度為 0.85 g/cm^3 至 0.96 g/cm^3 ，熔化流動速率為 0.001 至 10.0 dg/min 之 α -烯烴均聚物與共聚物。

本發明之催化劑特別有利於乙烯均聚物以及具有高程

五、發明說明(106)

度的長鏈分枝之乙烯/ α -烯烴共聚物的製造。本發明之催化劑系統在連續的聚合方法(特別是連續的溶液聚合方法)中的使用可容許升高的反應器溫度，而此有利於可被併入至一在成長中的聚合物內之乙烯基末端的聚合物鏈之形成，因而生成一長鏈分枝。本案催化劑之使用有利地容許具有類似於高壓、自由基團生成的低密度聚乙烯之可加工性的乙烯/ α -烯烴共聚物之合乎經濟的製造。

在本案方法之另一方面，一個較佳的方法是一種用於烯烴之聚合的高溫溶液聚合方法，其包括在聚合條件下，於一為大約100℃至大約250℃的溫度下，令一或多種 C_{2-20} α -烯烴與本發明之一個催化劑系統接觸。用於此方法之一更佳的溫度範圍是在大約120℃至大約200℃，而又更佳之溫度範圍是在大約150℃至大約200℃。

本案催化劑系統可藉由以低位準之一“H”鏈誘發二烯(諸如降冰片二烯、1,7-辛二烯或癸二烯)來聚合乙烯本身或乙烯/ α -烯烴混合物而被有利地應用於製備具有改善的加工性質之烯烴聚合物。高溫反應器溫度、在高溫反應器溫度下之高分子量(或低熔化指數)以及高共單體反應力之組合有利地容許具有極佳的物理性質與可加工性之聚合物的合乎經濟之製造。較佳地，該等聚合物包含有一種 C_{3-20} α -烯烴(包括乙烯)以及一種“H”鏈誘發共聚物。較佳地，該等聚合物於一溶液製法中被製造出，更佳為一種連續溶液製法。任擇地，該等聚合物可於一種氣相製法或一淤漿製法中被製造出。

五、發明說明 (107)

如先前提及的，本案催化劑系統在以高產率以及生產力來製備EP以及EPDM共聚物時是特別地有用。所用之製法可為溶液製法或淤漿製法，此二者係為此技藝已詳知者。Kaminsky, J. Poly. Sci., Vol. 23, pp. 2151-64 (1985) 報導，可溶性雙(環戊二烯基)鋅二甲基-鋁氧烷催化劑系統在EP以及EPDM彈性體之溶液聚合反應上之用途。U.S. 5, 229, 478揭示一種使用類似之以(環戊二烯基)鋅為主的催化劑系統之淤漿聚合法。

一般而言，希望能在二烯單體組份之升高的反應力之條件下來製造EP以及EPDM彈性體。有關於此之理由係以下面方式解釋於上述之美國'478專利案中，即令該參考文獻有獲得進展，該理由仍然存在。一個影響EPDM之製造成本以及繼而其實用性的主要因素係為二烯共聚物之成本。二烯係為一種較乙烯或丙烯為貴之單體材料。再者，二烯單體與先前已知的金屬茂催化劑之反應力要較乙烯與丙烯所具者為低。於是，為達致所需要之二烯併入俾以製造一種具一可接受的快速固化率之EPDM，必須使用一種二烯單體濃度，以所存在的單體之總濃度之百分比來表示，相較於被併入至最終的EPDM產物內之所欲的二烯百分比，係為實質過量的。由於實質量的未反應二烯單體必須從聚合反應器流出物中回收以供再循環，生產成本即不必要地被提高了。

造成EPDM之生產成本提高之再一事實是，通常一種烯烴聚合反應催化劑對一種二烯之暴露，特別是用於製造在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (108)

最終的EPDM產物內所需要的二烯併入位準之高濃度的二烯單體，通常會降低該催化劑要導致乙烯及丙烯單體去進行聚合之速率或活性。如是，相較於一種乙烯-丙烯共聚物彈性體或其他 α -烯烴共聚物彈性體之製造，會需要較低的產量以及較長的反應時間。

本案催化劑系統有利地容許提高的二烯反應力，因而以高產率及生產力製造出EPDM聚合物。另外，本發明之催化劑系統達成具有高至20wt%或更高之二烯含量的EPDM聚合物之合乎經濟的製造，該聚合物具有極為所求之快速固化速率。

非共軛二烯單體可為一種具有大約6至15個碳原子之直鏈、支鏈或環狀烴。適當的非共軛二烯單體之實例有直鏈非環狀二烯，諸如1,4-己二烯以及1,6-辛二烯；支鏈非環狀二烯，諸如5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯以及二氫香葉烯與二氫羅勒烯之混合異構物；單環脂族二烯，諸如1,3-環戊二烯、1,4-環己二烯、1,5-環辛二烯以及1,5-環十二烯；以及多環脂族融合的與橋接的環二烯，諸如四氫茚、甲基四氫茚、二環戊二烯、雙環-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；鏈烯基、次烷基、環烷撐基以及次環烷基，諸如5-亞甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-異亞丙基-2-降冰片烯、5-(4-環戊烯基)-2-降冰片烯、5-環己二烯基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯以及降冰片二烯。

在典型地被用於製備EPDMS之二烯中，特別適宜的二

五、發明說明(109)

烯是1,4-乙二烯(HD)、5-亞乙烯基-2-降冰片烯(ENB)、5-亞乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亞甲基-2-降冰片烯(MNB)以及二環戊二烯基(DCPD)。特別適宜的二烯是5-亞烷基-2-降冰片烯(ENB)以及1,4-己二烯(HD)。

較佳的EPDM彈性體可含有大約20wt%至大約90wt%的乙烯，更佳為30wt%至大約85wt%的乙烯，最佳為35wt%至大約80wt%的乙烯。

適用於與乙烯與二烯來製備彈性體之 α -烯烴較佳地係為 C_3-18 α -烯烴。該等 α -烯烴之例示性而非限制性之實例有丙烯、1-丁丙烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯以及1-十二烯。該 α -烯烴通常以大約10wt%至大約80wt%被併入至EPDM聚合物內，較佳為大約20wt%至大約65wt%。非共軛二烯單體通常以大約0.5wt%至大約20wt%被併入至EPDM聚合物內，較佳為大約1wt%至大約15wt%，更佳為3wt%至大約12wt%。若有需要，一種以上的二烯(例如HD與ENB)可被同時地併入，而總二烯併入係落在上面載述之界限值內。

本案催化劑系統可藉由將所需要的組份添加至一溶劑內而被製成有如一均相催化劑，其中聚合反應係藉由溶液聚合法來進行。本案催化劑系統亦可藉由將所需要的組份吸附至一催化劑擔體材料(諸如矽膠、氧化鋁或其他適當的無機擔體材料)上而被製成有如一多相催化劑來供使用。當呈多相或有單體形式被製成時，最好是使用矽石作為擔體材料。無機擔體材料，如矽石，可以烷基鋁或其他的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(110)

化學調理劑予以處理，俾以降低擔體之表面羥基含量。本案催化劑系統之多相形式可被使用於一氣相或淤漿聚合反應中。作為一個實際之限制，淤漿聚合反應係發生在液體稀釋劑內，於聚合物產物係實質不溶的條件下。較佳地，用於淤漿聚合反應之稀釋劑係為一或多種具有少於5個碳原子之烴。若有需要，飽和烴，諸如乙烷、丙烷或丁烷，可作為全部或部分的稀釋劑被使用之。同樣地， α -烯烴或一由不同的 α -烯烴單體所構成之混合物可作為全部或部分的稀釋劑被使用之。更佳地，該稀釋劑在至少主要部分中包含有要被聚合的 α -烯烴單體物種。

本發明之催化劑系統可包含有一種鋁有機金屬組份，其含有鋁氧烷、烷基鋁或此等之組合。此組份可以一非活化數量而存在，且主要係作為一個淨化劑之用，或其可與該共催化劑組份相互作用而增進該催化劑組份之活性，或其可有這兩種作用。

可瞭解到，在本發明之催化劑系統的催化劑或共催化劑上所具有之適當的官能基可被共價地或增強地連接至該擔體組份之擔體材料，該擔體組份包含有一為聚合物、無機氧化物、金屬鹵化物或此等之一混合物的擔體材料。

供用於本發明之較佳的擔體包括高孔度矽石、氧化鋁、鋁矽酸鹽以及此等之混合物。最佳之擔體材料是矽石。該擔體材料可為顆粒狀、塊集狀、沉澱丸狀或任何其他物理形式。適當的材料包括但不限於可購自Grace Davison (division of W.R. Grace & Co.)之矽石，編號為SD 3216.30

五、發明說明 (111)

、Davison Syloid 245、Davison 948以及Davison 952，以及購自Crossfield，編號為ES70，以及購自Degussa AG，編號為Aerosil 812；以及氧化鋁，可購自Akzo Chemicals Inc.，編號為Ketzen Grade B。

適用於本發明之擔體，當藉由使用B.E.T.方法之氣孔隙計予以測定時，較佳地具有一表面面積為10至大約1000 m^2/g ，且較佳為大約100至600 m^2/g 。該擔體之孔容積，當藉由氣吸附法予以測定時，有利地係介於0.1與3 cm^3/g ，且較佳為大約0.2與2 cm^3/g 。平均粒徑係視所使用的方法而定，但典型地係為0.5至500 μm ，較佳為1至100 μm 。

已知矽石與氧化鋁固有地具有小量之羥基官能基。當被用作為此處之一擔體時，此等材料較佳地被引至一熱處理和/或化學處理，俾以降低其羥基含量典型的熱處理係在一惰性氣氛或減壓下，於一為30℃至1000℃之溫度下歷時10分鐘至50小時（較佳為在250℃至800℃下歷時5小時或更久）。典型的化學處理包括與下列試劑接觸：路易士酸烷基化試劑，諸如三羥基鋁化合物、三羥基氯矽烷化合物、三羥基烷氧基矽烷化合物或類似之試劑。殘餘的羥基基團接而經由化學處理而被去除。

該擔體可利用一種矽烷或氯矽烷官能基化試劑予以官能基化，俾以將之連接以一種側基矽烷-(Si-R)=或氯矽烷-(Si-Cl)=官能基，其中R為一個 C_{1-10} 烴基基團。適當的官能基化試劑係為可與該擔體之表面羥基基團或基質之矽或鋁起反應之化合物。適當的官能基化試劑之實例包括苯

五、發明說明 (112)

基矽烷、六甲基二矽烷、二苯基矽烷、甲基苯基矽烷、二甲基矽烷、二乙基矽烷、二氯矽烷以及二氯二甲基矽烷。用於形成該經官能基化的矽石或氧化鋁之技術先前已揭示於美國專利第3,687,920以及3,879,368號，該二案在此併入本案以為參考資料。

該單體亦可被處理以一種擇自於下列之鋁組份：鋁氧烷或一具式 $AlR^{1x'}R^{2y'}$ 之鋁化合物，其中 R^1 係為各自為氫化物、R或OR， x' 為2或3， y' 為0或1，以及 x' 與 y' 之總和為3。適當的 R^1 與 R^2 包括甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基（所有異構物）、丁基、丁氧基（所有異構物）、苯基、苯氧基、苄基以及苄氧基。較佳地，該鋁組份係擇自於下列群中：鋁氧烷以及三（ C_{1-4} 烴基）鋁化合物。更佳的鋁組份係為鋁氧烷、三甲基鋁、三乙基鋁、三-異丁基鋁以及此等之混合物。

鋁氧烷（英文術語為alumoxanes或aluminoxanes）係為含有由交替的鋁及氧原子所構成之鏈的寡聚型或聚合型鋁氧基化合物，藉此鋁帶有一個取代基，較佳為一種烷基基團。據信鋁氧烷具有以下列通式表示之結構：對於一個環狀鋁氧烷為 $(-Al(R)-O)_m$ ，而對於一個直線形鋁氧烷係為 $R_2Al-O(-Al(R)-O)_m-AlR_2$ ，其中R係如先前所界定者，而 m' 係為一個由1至50之整數，較佳為至少大約4。鋁氧烷典型地係為水與烷基鋁之反應產物，其除了一個烷基基團以外，還可含有鹵化物或烷氧化物基團。令數種不同的烷基鋁化合物，諸如三甲基鋁與三-異丁基鋁，與水起反應會生

五、發明說明(113)

成所謂的經改質的或混合的鋁氧烷。較佳的鋁氧烷係為甲基鋁氧烷以及以少量的C₂₋₄烷基基團(特別是異丁基)改質過的甲基鋁氧烷。鋁氧烷通常含有少量至實質數量之起始烷基鋁化合物。

用於藉由令一烷基鋁化合物與一含有結晶化的水之無機鹽類接觸來製備鋁氧烷型化合物之特殊技術係揭示於U.S. 4,542,119中。在一特別適宜的具體例中，一個烷基鋁化合物與一可再生的含水物質(諸如水合的氧化鋁、矽石或其他物質)接觸。此揭示於EP-A-338,044中，因此，鋁氧烷可依據已知的技術，藉由一個已任擇地為矽烷、矽氧烷、烴基矽烷或氯矽烷基團予以官能基化之水合的氧化鋁或矽石材料，和一個三(C₁₋₁₀烷基)鋁化合物之反應，而被併入至該擔體內。關於包含在上述專利及公開刊物或其等對應之美國專利申請案內之技術，在此併入本案以為參考。

為了要再含有任擇的鋁氧烷或三烷基鋁填料之擔體材料的處理，涉及在下述複合物或經活化的催化劑的加入之前、之後或同時地，令擔體材料與鋁氧烷或三烷基鋁化合物接觸。任擇地，該混合物亦可在一惰性氣氛下以及一足以將鋁氧烷、三烷基鋁化合物、複合物或催化劑系統固定至該擔體之溫度下被加熱歷時一段時間。任擇地，該含有鋁氧烷或三烷基鋁化合物之經處理的擔體組份可被引至一或多次清洗步驟俾以去除未被固定至該擔體之鋁氧烷或三烷基鋁化合物。

在令該擔體與一個鋁氧烷接觸之外，該鋁氧烷亦可藉

五、發明說明(114)

由，任擇地在一惰性稀釋劑之存在下，令一個未水解的矽石或氧化鋁或一個經濕潤的矽石或氧化鋁與一個三烷基鋁化合物，接觸而被原地生成之。該一方法係為本技藝所詳知的，且揭示於EP-A-250,600、U.S.-A-4,912,075以及U.S.-A-5,008,228，此等或對應的美國專利申請案之教示在此併入本案以為參考。適當的脂族烴稀釋劑包括戊烷、異戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、環己烷、甲基環己烷以及該等稀釋劑之兩者或以上的組合。適當的芳族烴稀釋劑有苯、甲苯、二甲苯以及其他的烷基或鹵素取代的芳族化合物。更佳地，該稀釋劑係為一種芳族烴，特別是甲苯。在以上述方式進行製備後，所含殘餘的烴基含量能以先前揭示之技術予以降低至一低於每公克的擔體含1.0 meq的OH之位準。

若有需要，本發明之共催化劑亦可與下列來組合使用：一個在各個烴基基團上具有1至10個碳原子之三(烴基)鋁化合物、一個寡聚的或聚合的鋁氧烷化合物、一個在各個烴基基團或烴基氧基基團上具有1至10個碳原子之二(烴基)(烴基氧基)鋁化合物或上述化合物之一混合物。此等鋁化合物由於其等對清除諸如氧、水以及源自於混合物之聚合的醛之雜質的益處而被有利地使用之。較佳的鋁化合物包括C₂₋₆三烷基鋁化合物(特別是那些其中該烷基基團係為乙基、丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、戊基、新戊基或異戊基者)、經改質之甲基鋁氧烷以及二異丁基鋁氧烷。鋁化合物對金屬複合物之莫耳比係為1:10,000至1000

五、發明說明 (115)

:1, 較佳為1:5000至100:1, 更佳為1:100至100:1。

相對地, 溶液聚合反應發生在下列條件, 其中該稀釋劑發揮作為該反應之各個組份(特別是EP或EPDM聚合物)的一個稀釋劑之作用。較佳的溶劑包括礦物油以及在反應溫度下係為液體之各種不同的烴。有用的溶劑之例示實例包括烷類, 諸如戊烷、異戊烷、己烷、庚烷、辛烷以及壬烷; 以及可獲自於Exxon Chemicals Inc.之烷類混合物(包括煤油與Isopar ETM); 環烷, 諸如環戊與環己烷; 以及芳族類, 諸如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯以及二乙基苯。

無論何時, 個別的成份以及所回收的催化劑組份必需隔離於氧氣及濕氣。因此, 該等催化劑組份與催化劑必需在一無氧及濕氣之氣氛下來進行製備及回收。因此, 較佳地, 該等反應係在一乾燥惰性氣體(諸如氮)之存在下來進行者。

乙烯以一能維持超過 α -烯烴與二烯單體之合併蒸氣壓力之分壓的數量被加入至反應容器內。該聚合物之乙烯含量係以乙烯分壓對總反應器壓力之比值來決定。通常聚合方法之進行係使用由10至大約1000psi (70至7000 kPa)的乙烯分壓, 較佳為40至大約400psi (30至300 kPa)。聚合反應之進行通常係在一為25至200°C之溫度下, 較佳為75至170°C, 更佳為95至140°C。

聚合反應必須以一批式或連續的聚合方法來進行。一種連續的方法係較適宜的, 其中項目(event)催化劑、乙烯、 α -烯烴以及任擇的溶劑與二烯被連續地供應至反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(116)

區，而聚合物產物連續地從中被移出。“連續的”與“連續地”在此意指在那些方法中存在有於小段規則期間內將反應物間歇性加入以及將產物之間歇性移出，藉此，整個方法在反應時間內係為連續的。

在不以任何方式來限制本發明之範疇下，一種用於進行該一聚合方法之方式如下：在一個攪拌的槽反應器內，丙烯單體以及溶劑、二烯單體與乙烯單體被連續地引入。該反應器含有一個實質上由乙烯、丙烯以及二烯單體加上何溶劑或額外的稀釋劑所構成之液相。若有需要，一小量之一種“H”支鏈誘發二烯（諸如降冰片二烯、1,7-辛二烯、或1,9-癸二烯）亦可被加入。催化劑及共催化劑被連續地引入至該液相。反應器的溫度以及壓力之控制可藉由調整溶劑/單體比值、催化劑加入速率，以及藉由冷卻或加溫旋管、套管，或此二種方式。聚合反應速率係藉由催化劑加入速率來作控制。聚合物產物之乙烯含量係藉由反應器內的乙烯對丙烯之比值來作測定，該比值係藉由操控此等組份至反應器內之各別進料速率來作控制。聚合物產物之分子量，任擇地，係藉由控制其他的聚合反應參數（諸如溫度、單體濃度），或如此技藝已詳知的，藉由被引入至反應器內之氫氣流，來加以控制。反應器流出物與一催化劑抑制(kill)試劑（諸如水）接觸。該聚合物溶液任擇地被加熱，而聚合物產物係藉由在減壓下閃蒸掉氣態乙烯與丙烯以及殘餘的溶劑或稀釋劑而被回收之，且若有需要，在諸如去揮發擠出機之儀器內進行進一步之去揮發。在一連

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (117)

續方法中，催化劑與聚合物在反應器內之平均逗留時間通常為5分鐘至8小時，而較佳為10分鐘至6小時。

在一較佳的操作方式中，聚合反應係在一個包含有兩個呈一系列連接或平行之反應器的連續溶液聚合系統中進行者。在一個反應器中形成一具相當高分子量的產物 (M_w 為300,000至600,000，較佳為400,000至500,000)，而在另第二個反應器中形成一具相當高分子量的產物 (M_w 為50,000至300,000)。最終產物係為該二個反應器流出物之一攪合物，其等在被去揮發之前被合併以形成一個由兩種聚合物產物所構成之均勻攪合物。該一雙反應器方法容許具有改善的性質之產物的製造。在一較佳的具體例中，該等反應器係呈列連接，亦即源自於第一個反應器之流出物被通入至第二個反應器內，而新鮮的單體、溶劑及氫被加入至第二個反應器內。反應器條件被調整，藉此，在第一個反應器內的聚合物產物對在第二個反應器內生成者之重量比係為20:80至80:20。此外，第二個反應器之溫度被控制俾以生成具較低分子量之產物。此系統有利地容許具有一廣範圍之孟納 (Mooney) 黏度以及極佳的強度與可加工性的 EPDM 產物之生成。較佳地，所形成的產物之孟納黏度 (ASTM D 1646-94, ML 1 +4 @ 125°C) 被調整至落在1至200之範圍內，更佳為5至150，最佳為10至110。

本發明之方法可被使用以有利於烯烴之氣相共聚合反應。用於烯烴之聚合的氣相方法，特別是乙烯與丙烯的均聚化與共聚化以及乙烯與較高的 α -烯烴 (諸如1-丁烯、1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (118)

己烯、4-甲基-1-烯)之共聚化，係為此技藝所詳知的。該等方法被商業性地使用在大規模製造高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、線形低密度聚乙烯(LLDPE)以及聚丙烯上。

所用之氣相方法可為，例如，使用一種機械攪拌床或一氣體流動床以作為聚合反應區者。較佳的方法是其中聚合反應係在一個含有一有聚合物顆粒支撐或散浮在一有孔的平板(流動化柵極)上之流動床的直立筒狀聚合反應器內，利用一流動化氣體之流動而予以進行者。

用於流動化該床之氣體包含有要被聚合之一或多種單體，並且作為一個熱交換基質，俾從該反應器之頂部移除熱。熱氣體通常經由一個具有一較流動床所具者為寬的直徑之過渡平衡(tranquilization)區(亦知為一個黏度降低區)而由反應器之頂部跑出，其中被包含在氣體流內之微細粒子有可能因重力而回到該床內。亦可有利地使用分塵器(cyclone)來移除熱氣體流中的超微細粒子。該氣體通常接而藉由一個鼓風機或壓縮機被再循環至該床，以及利用一或多個熱交換器氣體來掠除之聚合反應熱。

除了由經冷卻的再循環氣體所提供之冷卻外，冷卻該床之一較佳的方法是，將一揮發性液體進料至該床以提供一個蒸發冷卻效用，此通常被稱之為冷凝模式之操作。用於此方式之揮發性液體可為，例如，一個具有大約3至8個(較佳為4至6個)碳原子之飽和烴。若是該單體或共單體本身係為一個揮發性液體，或是可被冷凝以提供該一液體，

五、發明說明(119)

其可被適當地進料至該床以提供一個蒸發冷卻效用。其可以此方式被應用之烯烴單體的實例為含有大約3至8個(較佳為3至6個)碳原子之烯烴。該揮發性液體在熱流動床內會蒸發而形成與流化氣體混合的氣體。若該揮發性液體係為一個單體或共單體，其會於該床內產生某種聚合反應經蒸發的液體接而從反應器跑出以成為部分的熱再循環氣體，並進入再循環線圈之壓縮/熱交換部分。再循環氣體於熱交換器內被冷卻，且若用於冷卻該氣體之溫度係低於露點，會從氣體中沉澱出液體。此液體希望能被持續地再循環至流動床。有可能將沉澱出的液體再循環至該床，因為再循環氣體流內所帶有之液體會結滴。此類型之方法揭示於，例如，EP 8969 1、U.S. 4,543,399、WO 94/25495以及U.S.5,352,749，此等在此併入本案以為參考。一種用於再循環液體至流動床之較佳的方法是將液體從再循環氣體流中分離出，並將此液體直接再注入至該床，較佳地使用一種會於該床內生成液體之細滴的方法。此類型之方法揭示於BP Chemicals之WO 94/28032，此案在此併入本案以為參考。

發生在氣體流動床內之聚合反應係為催化劑之連續的或半連續的加入所催化。如前所述，該催化劑可被承載於一個無機或有機擔體材料上。該催化劑亦可藉由，例如於一液體惰性稀釋劑內將一小量之烯烴單體聚合，而被引入至一個預聚合步驟，俾以提供一個催化劑複合物，其包含有被包埋在烯烴聚合物粒子內之催化劑粒子。

五、發明說明(120)

聚合物係藉由單體與一或多種位在催化劑之流化粒子、有擔體的催化劑或該床內之預聚合物上的共聚體之催化性共聚合反應，而直接於流動床內被生成之。要啟動聚合反應係藉由使用一由預形成的聚合物粒子所構成之床，該等粒子較佳地係類似於標的烯烴，以及在引入催化劑、該等單體以及任何其他希望要被包含在再循環氣流體內的氣體(諸如一個稀釋氣體、氫鏈轉移劑或一個當在氣相模式中操作為惰性可冷凝的氣體)之前，先以惰性氣體或氮予以乾燥而調理該床。所生成的聚合物如所希望的從該流動床被連續地或不連續地釋出。

適用於本發明之實施的氣相方法較佳地係為連續的方法，其反應物至反應器之反應區內的連續供應以及從反應器之反應區移出產物，藉此，在反應器之反應區內提供一個居於巨規模的守恆狀態。

典型地，該氣相方法之流動床係在高於 50°C 之溫度下來操作，較佳為大約 60°C 至大約 110°C ，更佳為大約 70°C 至大約 110°C 。

典型地，在聚合反應中所用的共單體對單體之莫耳比端視要製造的組成物所想要的之密度而定，且為大約0.5或更低。所希望的是，當生成具有一在大約0.91至0.93之密度範圍內的物質時，共單體對單體之莫耳比係低於0.2，較佳為低於0.05，更佳為低於0.02，甚而可低於0.01。典型地，氫對單體之莫耳比係低於0.5，較佳為低於0.2，更佳為低於0.02，甚而可低於0.01。

五、發明說明(121)

上述之方法變數的範圍對於本發明之氣相方法係為合適的，且適用於其他可用在本發明之實施上的方法。

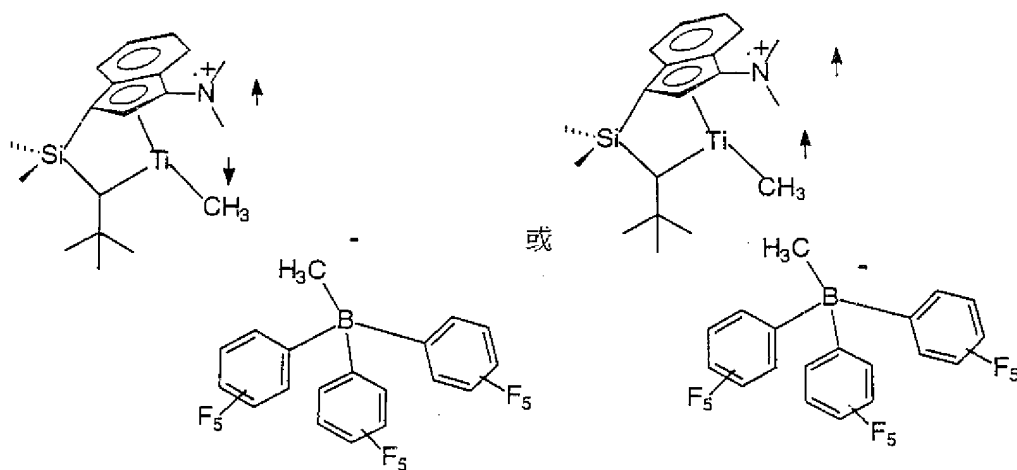
許多專利及專利申請案述及可用在本發明之方法的氣相方法，特別是美國專利4,588,790、4,543,399、5,352,749、5,436,304、5,405,922、5,462,999、5,461,123、5,453,471、5,032,562、5,028,670、5,473,028、5,106,804，以及EP申請案659,773、692,500以及PCT申請案WO 94/29032、WO 94/25497、WO 94/25495、WO 94/28032、WO 95/13305、WO 94/26793以及WO 95/07942，所有此等前案在此併入本案以為參考。

本案催化劑，不論是否以上述任一種方法被撐於擔體上，可被用於聚合具有2至100,000個碳原子之烯屬和/或炔屬不飽和單體本身或其等之組合。較佳的單體包括C₂₋₂₀ α-烯烴，特別是乙烯、丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯，長鏈巨分子α-烯烴，以及此等之混合物。其他較佳的單體包括苯乙烯、C₁₋₄烷基取代的苯乙烯、四氫乙烯、乙烯基苯並環丁烷、亞乙基降冰片烯、1,4-己烯、1,7-辛烯、乙烯基環己烷、4-乙烯基環己烯、二乙烯基苯以及此等與乙烯所成之混合物。長鏈巨分子α-烯烴係為在連續溶液聚合反應期間被原地生成之具乙烯基末端基團的聚合性殘留物。在適當的反應條件下，該等長鏈巨分子單元和乙烯以及其他的短鏈烯烴單體被容易地聚合至聚合物產物內，俾以在所形成的聚合物內生成小量的長鏈分枝。

五、發明說明 (122)

本案催化劑系統亦可與至少一種額外的均相或多相聚合催化劑，於相同的或呈一系列連接或平行之分開的反應器內被組合應用之，俾以製備具有所欲之性質的聚合物攪合物。該一方法之一實例係揭示於WO 94/00500(對應於美國申請案序列編號07/904,770)以及在1993年1月29日提申的美國申請案序列編號08/10958，其等之教示在此併入本案以為參考資料。

本發明之即為適宜的複合物在環戊二烯基基團內含有一個被鍵結至3-位置之氮。當以三(五氟苯基)硼作為活化共催化劑而被用於一個烯烴聚合反應催化劑系統內時，會觀察到一個不尋常的藍色。這可能係由於形成一個具有呈(III)形式氧化態之鈦的基團陽離子之故，該基團陽離子可展現如下所示之抗磁性或順磁性形式：



抗磁性 d1

順磁性 d1

在保有本案發明人之權益而不受任何會使包含有本案

五、發明說明 (123)

複合物之烯烴聚合反應催化劑系統來運作之特定理論或機制所束縛之下，聚合反應會在有鈦(Ⅲ)基團陽離子作為一個活性參與者之情況下發生。

關於可藉由使用本案催化劑系統而為本案聚合反應方法所生成的本發明之較佳的聚烯烴聚合物組成物，該長鏈分枝要比由一或多種烯烴共單體至聚合物主幹之併入所形成的短鏈分枝為長。在本案共聚物內的長鏈分枝之存在的經驗性效用係顯現在增進的流體力學性質，此係以要比由組成物的其他結構性質所預期者為高之流動活化能量以及較高的 I_{a1}/I_2 來作表示。

再者，本發明之較佳的聚烯烴共聚物組成物會具有反向分子結構，亦即分子量之最大值係發生在50wt%之具有最高的重量百分比共單體含量的組成物中。更佳的是，其在沿著聚合物主幹亦具有長鏈分枝之聚烯烴共聚物組成物，特別是當其係於一用於 α -烯烴單體與一或多種烯烴共單體的聚合反應方法中，在一單一的反應器內使用一具有本案之一單個金屬茂複合物的本案催化劑系統而被生成時，特別是當該方法係為一種連續方法時。

藉由GPC/FTIR來測定共聚物含量相對於對數(log)分子量

藉由將一個Fourier轉形紅外線分光計(FTIR)連接至一個Waters 150℃凝膠過濾層析(GPC)來測定作為分子量之一函數的共聚物含量。此系統之設定、校正與操作以及用於數據處理之方法先前已有人揭示(L.J. Rose et al, "Characterisation of Polyethylene Copolymers by

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (124)

Coupled GPC/FTIR" in "Characterisation of Copolymers", Rapra Technology, Shawbury UK, 1995, ISBN I-85957-048-86)。為了要鑑定共聚物被集中在聚合物之高分子量部分內之程度，使用GPC/FTIR來估算一被叫作共聚物分配因子之參數 C_{pf} ，而 M_w 亦使用標準技術而從GPC數據中被算出。

共聚物分配因子(GPC-FTIR)

共聚物分配因子 C_{pf} 係由GPC/FTIR數據予以算出者。其供鑑定高分子量部分的平均共聚物含量對低分子量部分的平均共聚物含量之比值。較高的以及較低的分子量分別被定義為高於或低於中間分子量，亦即分子量分佈被區分成兩個具相等重量之部分。 C_{pf} 係以下面等式來作計算：

$$C_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i c_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j c_j}{\sum_{j=1}^m w_j}} \quad \text{其中：} c_i \text{係為莫耳部分共聚物}$$

含量，而 w_i 係為以GPC/FTIR對於高於中間分子量之 n 個FTIR數據點所測定之正常化重量部分， c_i 係為莫耳部分共聚物含量，而 w_j 係為以GPC/FTIR對於低於中間分子量之 m 個FTIR數據點所測定之正常化重量部分。只有那些具有相關的莫耳部分共聚物含量數值之重量部分 w_i 或 w_j 被用於計算 C_{pf} 。關於一個有效的計算，需要 n 與 m 大於或等於3。對應於低於5,000的分子量部分之FTIR數據，由於存在此數據內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(125)

之不確定性而不將之列入計算。

關於本發明之聚烯烴共聚物組成物，希望 C_{pe} 能等於或大於1.10，而更希望能等於或大於1.15，較佳為等於或大於1.20，更佳為等於或大於1.30，再更佳為等於或大於1.40，又再更佳為等於或大於1.50，而更好的是等於或大於1.60。

ATREF-DV

ATREF-DV已揭示於美國專利4,798,081，此案在此併入本案以為參考，以及揭示於"Determination of Short-Chain Branching Distributions of Ethylene copolymers by Automated Analytical Temperature Rising Elution Fractionation"(Auto-ATREF), J. of Appl Pol Sci: Applied Polymer Symposium 45, 25-37 (1990)。ATREF-DV係為一種雙重測定分析系統，其能夠分部分離半結晶狀聚合物般的線形低密度聚乙烯(LLDPE)以作為結晶溫度之一函數，並同時估算分部分離部分之分子量。關於分部分離，ATREF-DV係類似於在過去15年被公開的發表文獻中之溫度升高洗提分部分離(TREF)分析。主要的差異係在於此Analytical-TREF(ATREF)技術係以小規模來進行，而分部分離部分未被實際地分離。相對地，一典型的液體色層分析(LC)質量偵測器，諸如一種紅外線單頻偵測器，被使用來定量結晶性分佈以作為洗提溫度之一函數。此分佈可接而被轉形成別種領域(諸如短鏈分枝頻度、共聚物分佈或可能為密度)之任何數字。因此，此經轉形的分佈接而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (126)

可依據某種結構變數(像共聚物含量)被解釋之，雖然ATREF用於比較各種不同的LLDPE之例行使用通常係直接於洗提溫度領域來進行。

為了獲得ATREF-DV數據，一種市面有售的黏度計，特別是適用於LC分析者，諸如一種Viskotek™，被連接至IR質量偵測器。此二偵測器可一起被使用以供計算ATREF-DV洗出物之內部黏度。一給定的分部分離部分當其通過該等偵測器時，其黏度平均分子量可接而使用適當的馬克-赫文克常數(Mark Houwink constants)、對應的內黏度以及用於估算分部分離部分之適當係數來作測定。因此，一個典型的ATREF-DV報告會提供重量分部分離部分聚合物、以及黏度平均分子量以作為洗提溫度之一函數。 M_{pf} 接而藉由下面等式來作計算：

分子量分配因子

分子量分配因子 M_{pf} 係由TREF/DV數據予以算出者。其供鑑定具高共聚物含量之部分的平均分子量對具低共聚物含量之部分的平均分子量之比值。較高的以及較低的共聚物含量分別被定義為高於或低於TREF濃度圖之中間洗提溫度，亦即TREF數據被區分成兩個具相等重量之部分。 M_{pf} 係以下面等式來作計算：

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^m w_j}} \quad \text{其中：} M_i \text{ 係為黏度平均分子量}$$

五、發明說明 (127)

，而 w_i 係為以 ATREF-DV 對於位在低於洗提溫度之部分內的 n 個數據點所測定之正常化重量部分， M_i 係為黏度平均分子量，而 w_j 係為以 ATREF-DV 對於高於洗提溫度之部分內的 m 個數據點所測定之正常化重量部分。只有那些具有大於零之相關的黏度平均分子量數值的重量部分 w_i 或 w_j 被用於計算 M_{ve} 。關於一個有效的計算，需要 n 與 m 大於或等於 3。

關於本發明之聚烯烴共聚物組成物，希望 M_{ve} 能等於或大於 1.15，而更希望能等於或大於 1.30，較佳為等於或大於 1.40，更佳為等於或大於 1.50，再更佳為等於或大於 1.60，又再更佳為等於或大於 1.70。

實施例

熟於此項技藝人士將會瞭解，在此處所揭露的本發明可在無任何未被特別揭示的組份之存在下被實施之。以下之實施例僅係提供作為進一步解說本發明之用，而不應被解釋為本發明之限制。除非另外提及，所有的部分及百分比係以重量為基礎來作表示。

^1H 與 ^{13}C NMR 光譜於一個 Varian XL (300 MHz) 分光計上被記錄。化學移動係相對於 TMS 而被測定，或經由位在 CDCl_3 內之殘餘的 CHCl_3 或位在 C_6D_6 內之殘餘的 C_6HD_5 ，相對於 TMS，而被測定之。四氫呋喃 (THF)、二乙基醚、甲苯以及己烷被使用在接續流經被充填以經活化的氧化鋁以及氧化鋁擔體的混合金屬氧化物催化劑 (Q-5® 催化劑，可購自於 Engelhard Corp.) 之雙重管柱。所用之化合物 $n\text{-BuLi}$ 、格利雅試劑皆係購自於 Aldrich Chemical Company。所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(128)

有的合成係在乾燥氮氣之下，使用手套箱(glove box)以及真空技術予以進行者。

實施例A

鋰1-N-吡咯烷酮化物之製備

在一個150 ml的己烷內加入3.5 g (18.8 mmol)的1-N-吡咯烷酮化物(可經由Noland, et al., JOC, 1981, 46, 1940之途徑來製造)。對此溶液於一為20分鐘之期間內逐滴地加入9.5 ml的n-BuLi (2.0 M)。該溶液予以攪拌24小時，而有一淡黃色固體之沉積。經由過濾來收集該固體，以己烷清洗，於真空乾燥，而獲得3.61 g的產物(100%產率)。

(N-t-丁基胺基)(二甲基)1-N-吡咯烷酮基)矽烷之製備

在乾燥箱內於一個圓底燒瓶內，攪拌100 ml的THF與2.16g (17.3 mmol)的ClSiMe₂NHCOMe₃。對此溶液逐滴地加入一個含有3.30 g (34.9 mmol)的鋰-1-N-吡咯烷酮化物之50 ml的THF溶液。該溶劑接而在減壓下被移除，殘餘物以己烷予以萃取，過濾，而溶劑再次於減壓下予以移除，而獲得5.13 g的產物(95%產率)。

二鋰(N-t-丁基胺基)(二甲基)(1-N-吡咯烷酮化物)矽烷之製備

在乾燥箱內，令5.13 g (16.3 mmol)的(N-t-丁基胺基(二甲基)1-N-吡咯烷酮基)矽烷與100 ml的己烷合併。

五、發明說明(129)

對此溶液逐滴地加入16.3ml (32.6 mmol)的n-BuLi (2.0 M)。在n-BuLi完全加入後，攪拌該溶液過夜。所形成的沉澱物經由過濾被收集，以己烷清洗，而獲得5.32 g的黃色固體產物(100%產率)。

[(N-t-丁基胺基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)矽烷]鈦二氯化物之製備

在乾燥箱內，將6.05 g (16.3 mmol)的 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 溶解於75 ml的THF內。對此溶液加入如同一固體之5.32 g (1.63mmol)的二鋰(N-t-丁基胺基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)矽烷，並同時攪拌之。該溶液接而予以攪拌歷時45分鐘，在此段時間之後，予以加入2.27 g的 PbCl_2 (8.2 mmol)，而該溶液予以攪拌歷時45分鐘。接而在減壓下移除THF。殘餘物接而以甲苯予以萃取，過濾溶液，並在減壓下移除甲苯。殘餘物接而以甲苯予以碾製，並將溶液冷卻至 -20°C 歷時3小時。經由過濾收集到藍色沉澱物，以冷己烷予以清洗。在真空下乾燥固體產物，而獲得5.08 g的產物(72%產率)。

[(N-t-丁基胺基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)矽烷]鈦二甲基酯之製備

在乾燥箱內，將0.65 g (1.5 mmol)的[(N-t-丁基胺基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)矽烷]鈦二氯化物散浮在50 ml的 Et_2O 內。對此溶液逐滴地加入1.05 ml的 MeMgBr (3.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(130)

M)，並同時予以攪拌超過一為20分鐘之期間。在完成MeMgI的加入後，攪拌該溶液歷時40分鐘。而後Et₂O在減壓下被移除，而殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，在減壓下將濾液蒸發至乾，而獲得0.47 g的產物(80%產率)。

聚合反應

一個兩公升的Parr反應器被充填以混合有烷溶劑之740 g的Isopar-E™(可獲自於Exxon Chemicals Inc.)以及118 g的1-辛烯共單體。氫藉由分壓膨脹從一個75 mL添加槽在25 psi (2070 kPa)下被加入以作為一個分子量控制劑。該反應器被加熱至140℃之聚合反應溫度，且被飽和以處在500 psig(3.4 MPa)下之乙烯。適當量之催化劑及共催化劑在乾燥箱內被預混合以成配於甲苯內之0.005M的溶液。在所欲之預混合時間後，該溶液被轉移至一個催化劑添加槽，並被注入該反應器內。聚合反應條件依要求以乙烯予以維持達15分鐘之久。從反應器中所形成的溶液，並對所形成的溶液加入一種受阻的苯酚抗氧化劑(獲自於Ciba Geigy Corporation之Irganox™ 1010)。所形成的聚合物於一設定在120℃下之真空烘箱內被乾燥達20小時。結果示於表1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (131)

表 1

催化劑 ^a	共催化劑 ^b	效率 ^c	MI ^d
1	B(C ₆ F ₅) ₃	2.3	0.04
2	B(C ₆ F ₅) ₃	1.2	1.2

a 催化劑 1 - [(N-t-丁基胺基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)矽烷]鈦二甲基酯

催化劑 2 - [(N-t-丁基胺基)(二甲基)(四甲基環戊二烯基)矽烷]鈦二甲基酯

b 等莫耳數量之催化劑及共催化劑被一起預混合

c g 聚合物 / g Ti

d 熔化指數 (dg/min)

實施例 1-79 之一般實驗

所有的涉及有機金屬化合物之實驗係使用乾燥箱技術來進行。溶劑 (THF、己烷、甲苯、醚) 藉由通經氧化鋁以及 Q5 管柱被純化之。C₆D₆ 在使用前於 Na/K 合金下被乾燥並真空蒸餾之。在一個 Varian XL-300 (FT 300 MHz, ¹H; 75 MHz, ¹³C) 上測定 NMR 光譜。¹H 以及 ¹³C 光譜係參對殘餘的溶劑波峰，且以相對於四甲基矽烷之 ppm 值作報告。所有的 J 值係以 Hz 來提供。質量光譜 (EI) 係在 AutoSpecQFDP 上獲得者。節滿、NaBH₄、MeMgI、n-BuLi、Me₂SiCl₂、NH₂-t-Bu、2-b 溴異丁基溴化物係獲自於 Aldrich Chemical

五、發明說明 (132)

Co.。所有的化合物係如在收到時者被使用之。3-甲氧基-1H-蒽 (J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6702)、N-(1H-2-蒽基)-N,N-二甲基胺 (Acta Chem Scand., 1973, 27, 4027)、1-(1H-2-蒽基)吡咯烷 (Acta Chem Scand., 1973, 27, 4027)以及特-丁基(1H-2-蒽基氧基)二甲基矽烷 (Organometallics, 1996, 15, 2450)係依文獻記載之方法來製備。

實施例 1

1,1',4,4'-四甲基-2,3-二氫萘之製備

苯 (500 mL) 及 2,3-二甲基-2,3-丁二醇 (50.00 g, 341.9 mmol) 在一冰浴內被冷，而 AlCl_3 (100.30 g, 752.24 mmol) 如同一固體在氮流之下於一為 30 分鐘之期間內被緩慢地加入，藉此，該混合物永不會高過室溫。該混合物被維持在室溫下歷時 30 分鐘，而後被加熱至 50°C 歷時 1 小時。極重要的是，此反應藉由 GC 被密切地監控，且在反應完全之後被終止。反應條件中的微小變化會造成反應時間之變動。在反應期間之後，將混合物攪析在碎冰上，小心地留下一種較少量且較稠密的油相。反應混合物之上層相接而被移至一個萃取漏斗，並以 1M HCl (1 x 200 mL)、飽和的 NaHCO_3 (2 x 200 mL) 以及 H_2O (1 x 200 mL) 予以清洗。有機部分接而於 MgSO_4 上乾燥。混合物接而被過濾，移除揮發物，而分離出如同一澄清無色油的所欲產物 (53.10 g, 82.5% 產率)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (133)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.31 (s, 12 H), 1.71 (s, 4 H), 7.1-7.4 (m, 4 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 31.67, 34.19, 35.09, 125.50, 126.45, 144.76.

對於 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ 之 GC-MS, 計算值 188.16, 發現值 188.10。

2,3,5,7-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-茚(1)蒽滿-1-酮之
製備

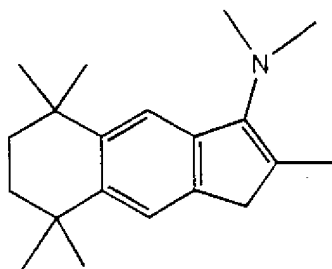
在 0°C 下於 CH_2Cl_2 (500 mL) 內攪拌 1,1',4,4'-四甲基-2,3-二氫萘 (30.00 g, 159.3 mmol) 以及 2-溴異丙醯溴化物 (36.62 g, 159.3 mmol), 而 AlCl_3 (100.30 g, 752.24 mmol) 如同一固體在氮流之下於一為 30 分鐘之期間內被緩慢地加入。此混合物接而被容許在室溫下被攪拌過夜。在反應期間之後, 反應混合物被傾倒在碎冰上。有機層接而被分開並以 1M HCl (1 x 200 mL)、飽和的 NaHCO_3 (1 x 200 mL) 以及 H_2O (1 x 200 mL) 予以清洗。有機部分接而於 MgSO_4 上乾燥, 過濾, 移除揮發物, 而分離出一種深色結晶殘餘物。從二乙基醚之再結晶得到一如同白色結晶固體的所欲產物 (30.70 g, 75.2% 產率)。

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

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

對於 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ 之 GC-MS, 計算值 256.18, 發現值 256.15。

五、發明說明(134)



(1)

3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽, (1)之製備

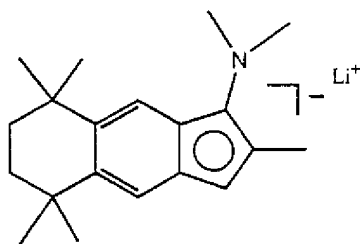
在-30至-40℃下於氮流下將TiCl₄ (6.6g, 35.0 mmol) 逐滴地加入至一個配於200 mL的己烷內之含有無水二甲基胺(12.8 g, 290 mmol)的溶液中, 並予以攪拌之。在此方法中開始形成大塊的固體胺, 並予以加入2,3,5,7-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽滿-1-酮(4.98 g, 19.6 mmol)。該反應被容許平衡至25℃, 並接而將之加熱至55℃以及攪拌達10分鐘。一個整體部分之發展, 藉由¹H NMR分析, 顯示出沒有起始物質。該溶液被冷卻至10℃, 並逐滴地加入丙酮(大約500 mg, 在4A篩上乾燥過), 俾以破壞可溶性鈦鹽胺複合物。在最後數量之丙酮被加入後, 全部的顏色被釋出而TiO₂被形成。該氧化物經由乾燥鹽被過濾掉, 而溶劑於真空下被減少以提供如同一澄清油的產物(3.0 g, 11.6 mmol, 60.%產率), 其在己烷內靜置過夜下會結晶出如同淡黃色稜晶, mp = 74-75.5℃。

¹H NMR (C₆D₆) δ 7.52 (2, 1H), 7.31 (s, 1H), 3.03 (s, 2H), 2.83 (s, 6H), 1.97 (s, 3H), 1.67 (s, 4H), 1.35 (s, 6H), 1.33 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (C₆D₆) δ 142.0, 142.7, 142.3, 140.3, 139.7, 126.4, 121.7, 117.2, 43.3, 41.4, 36.0, 34.7, 34.6, 32.7, 32.6, 14.6.

五、發明說明 (135)

CGMS (EI, m/e, 百分比 I) 283 (M⁺, 35), 268 (M-CH₃, 100), 238 (10)

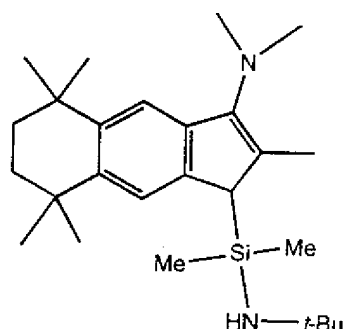


(2)

(3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽基)鋰, (2)之製備

在己烷 (75 mL) 內攪拌 3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽 (2.11 g, 7.46 mmol), 並予以緩慢地加入 n-BuLi [4.10 mL 的 2.0 M 溶液 (配於己烷內), 8.20 mmol]。此混合物被容許攪拌過夜, 於該段期間中形成一種淡黃色沉澱物。在反應時間之後, 經由過濾收集得所欲之產物, 以己烷清洗, 並於真空下乾燥, 而分離出一種被使用時不需進一步的純化或分析之淡黃色固體 (2.00 g, 93% 產率)。

五、發明說明(136)



(3)

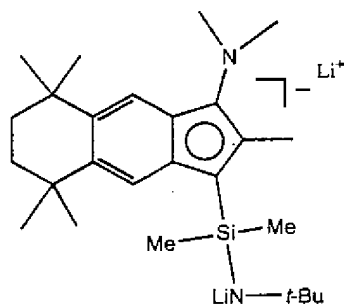
1-(3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯(f)蒽-1-基)-N-(1,1-甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺, (3)之製備

將配於THF (30 mL)內之(3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽基)鋰(1.99 g, 6.87 mmol)逐滴地加入至一個配於THF (50 mL)之由N-(特-丁基)-N-(1-氯-1,1-d二甲基甲矽烷基)胺(1.71 g, 10.3 mmol)所構成之溶液內。此混合物被容許攪拌過夜。在反應時間之後, 移除揮發物, 而殘餘物使用己烷予以萃取以及過濾。移除己烷後, 分離出如同一橘色油之所欲產物(2.793 g, 98%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 0.024 (s, 3 H), 0.16 (s, 3 H), 1.06 (s, 9 H), 1.34 (s, 3 H), 1.39 (s, 4 H), 1.46 (s, 3 H), 1.71 (s, 3 H), 2.12 (s, 1 H), 2.20 (s, 3 H), 2.92 (s, 6 H), 3.08 (s, 1 H), 7.51 (s, 1 H), 7.63 (s, 1 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) δ 0.28, 1.47, 15.48, 32.57, 32.68, 32.75, 33.82, 34.50, 34.56, 35.89, 43.63, 47.57, 49.41, 116.99, 121.76, 132.70, 139.02, 140.98, 141.36, 146.14.

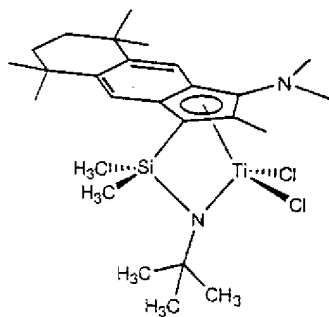
五、發明說明 (137)



(4)

(3-(二甲基胺基)-1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基-5,6,7,8-四氫-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯(f)蒽基)鋰，鋰鹽，(4)之製備

在己烷 (75 mL) 內攪拌 1-(3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯(f)蒽-1-基)-N-(1,1-甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺 (2.79g, 6.77 mmol)，並予以緩慢地加入 n-BuLi (16.24 mmol, 6.50 mL 的 2.5 M 溶液，配於己烷內)。此混合物被容許攪拌過夜，於該段期間中無沉澱物形成。接而將溶液置於一冷凍櫃 (-10℃) 內歷時 4 天，於該段期間形成淡白色結晶。溶液被濾析，而結晶接而在真空下被乾燥，且其被使用時不需進一步的純化或分析 (1.30 g, 45% 產率)。



(5)

五、發明說明 (138)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦, (5)之製備

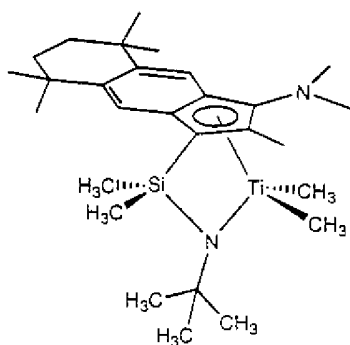
將配於THF (30 mL)內之(3-(二甲基胺基)-1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基-5,6,7,8-四氫-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯(f)蒽基)鋰, 鋰鹽(1.30g, 2.08 mmol)逐滴地加入至一個配於THF (50 mL)內之 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.14g, 3.08mmol)淤漿內。此混合物被容許攪拌1小時。接而予以加入如同一固體之 PbCl_2 (0.43g, 1.54 mmol), 而該混合物被容許再攪拌1小時。在反應期間之後, 移除揮發物, 而殘餘物使用己烷予以萃取以及過濾。該己烷溶液被濃縮並置於冷凍櫃(-10℃)內過夜, 於該段期間中形成深紫色沉澱物。該溶液接而被淨析, 而結晶在真空下被乾燥(1.23 g, 76%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 0.59 (s, 3 H), 0.78 (s, 3 H), 1.26 (s, 3 H), 1.29 (s, 3 H), 1.32 (s, 3 H), 1.38 (s, 9 H), 1.44 (s, 3 H), 1.5-1.7 (m, 4 H), 2.35 (s, 3 H), 2.94 (s, 6 H), 7.79 (s, 1 H), 7.81 (s, 1 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) δ 5.62, 6.34, 18.34, 32.18, 32.33, 32.59, 32.84, 33.42, 34.94, 35.09, 43.46, 60.83, 92.03, 122.50, 125.80, 131.70, 134.08, 146.10, 147.80, 150.14.

五、發明說明 (139)

實施例 2



(6)

((3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦，(6)之製備

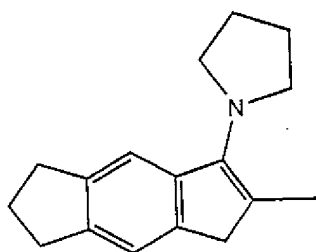
在二乙基醚(50 mL)內攪拌二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(二甲基胺基)-5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯(f)蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(0.65 g, 1.23 mmol)，並予以緩慢地加入MeMgBr [2.70 mmol, 0.90 mL的3.0 M溶液，配於二乙基醚內]。此混合物接而被容許攪拌達2小時。在反應期間之後，移除揮發物，而殘餘物使用己烷予以萃取以及過濾。移除己烷後，分離出如同一橘色微結晶之所欲產物(0.44 g, 74%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ -0.12 (s, 3 H), 0.54 (s, 3 H), 0.75 (s, 3 H), 0.96 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 1.33 (s, 3 H), 1.35 (s, 3 H), 1.36 (s, 3 H), 1.52 (s, 9 H), 1.6-1.7 (m, 4 H), 2.11 (s, 3 H), 2.92 (s, 6 H), 7.65 (s, 1 H), 7.93 (s, 1 H).

五、發明說明 (140)

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 5.92, 6.85, 15.48, 32.58, 32.76, 33.79, 34.51, 34.77, 35.26, 35.45, 44.47, 53.09, 53.97, 57.86, 83.82, 121.46, 124.92, 126.42, 131.45, 133.30, 142.64, 143.25, 144.51.

實施例 3



(7)

1-(3,5,6,7-四氫-2-甲基-s-indacen-1-基)吡咯烷, (7)
之製備

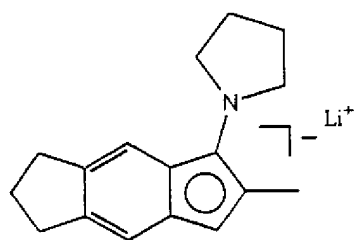
如同在實施例1中, 在100 mL的無水苯內, 以25 g 的吡咯烷來處理1,2,3,5,6,7-六氫-s-indacen-1-酮 (7.0 g), 但是予以加入 p-甲苯磺酸 (15 mg) 催化劑。GC分析顯示出, 在17小時之後僅有25面積百分比發生轉換成烯胺, 而80面積百分比之轉換發生在64小時之後。沸點較低的酮之蒸餾提供兩個烯胺分部分離部分: 酮比率 (面積百分比 GC) 為75:25 (3.1 g, bp=183-192°C @ 1 mm) 及85:15 (2.3g, bp=192-195°C @ 1 mm)。濃稠暗缸殘餘物以己烷予以碾製, 而在溶劑移除後獲得650 mg的深色油, 該油當以GC予以

五、發明說明 (141)

測定時被分析為處於91面積百分比烯胺。此物質被提供以供鋰鹽配方：

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.26 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 3.45 (m, 4H), 3.21 (s, 2H), 2.91 (m, 4H), 2.15 (s, 3H, 2-Me), 2.05-2.17 (m, 2H), 1.95 (m, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 141.3, 140.4, 139.3, 123.2, 121.9, 121.4, 118.4, 118.1, 115.2, 50.9, 41.5, 33.2, 32.6, 26.0, 25.3; CGMS (EI, m/e, percent I) 239 (M^+ , 30), 224 ($\text{M}-\text{CH}_3$, 100), 169 (27), 155 (55).

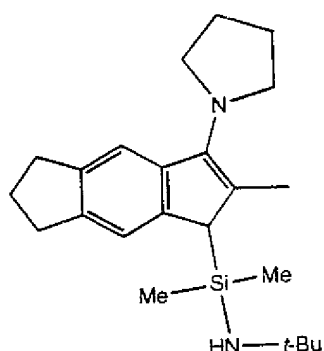


(8)

1,2,3,7-四氫-6-甲基-5-(1-吡咯烷基-s-indacenyl)鋰，
(8)的製備

在己烷 (25 mL) 內攪拌 1-(3,5,6,7-四氫-2-甲基-s-indacen-1-基)吡咯烷 (0.64 g, 2.93 mmol)，並予以緩慢地加入 n-BuLi (3.00 mmol, 1.50 mL 的 2.0 M 溶液，配於己烷內)。此混合物被容許攪拌過夜，於該段期間中形成一個沉澱物。在反應期間之後，於過濾及於真空下乾燥後，分離出如同一個褐色固體之所欲產物，且其被使用時不需進一步的純化或分析 (0.55 g, 84% 產率)。

五、發明說明(142)



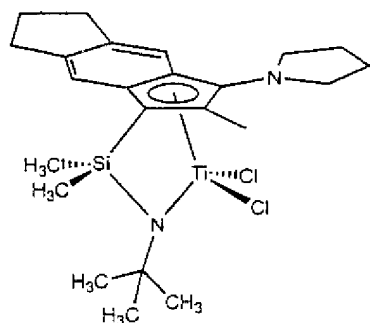
(9)

N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,5,6,7-四氫-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-indacen-1-基)矽烷胺, (9)的製備

將配於THF (25 mL)內之1,2,3,7-四氫-6-甲基-5-(1-吡咯烷基-s-indacenyl)鋰(0.55 g, 2.46 mmol)逐滴地加入至一個配於THF (75 mL)內之由N-(特-丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲矽烷基)胺(1.02 g, 6.13 mmol)所構成的溶液中。此混合物被容許攪拌過夜。在反應期間之後, 移除揮發物, 而殘餘物使用己烷予以萃取以及過濾。移除己烷後, 分離出如同綠油之所欲產物(0.84 g, 99%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ -0.040 (s, 3 H), 0.060 (s, 3 H), 1.18 (s, 9 H), 1.9-2.2 (m, 6 H), 2.17 (s, 3 H), 2.8-3.0 (m, 4 H), 3.16 (s, 1 H), 3.2-3.3 (m, 2 H), 3.3-3.5 (m, 2 H), 7.23 (s, 1 H), 7.25 (s, 1 H).

五、發明說明(143)



(10)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,8a-n)-1,5,6,7-四氫-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-indacen-1-基)矽烷胺基(2-)N)鈦，(10)的製備

在己烷(50 mL)內攪拌N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,8a-n)-1,5,6,7-四氫-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-indacen-1-基)矽烷胺(0.84 g, 2.43 mmol)，並予以緩慢地加入n-BuLi(4.86 mmol, 2.43 mL的2.0 M溶液，配於環己烷內)。此混合物被容許攪拌過夜，於該段期間中形成少量沉澱物。移除揮發物而得到一種深色殘餘物。此殘餘物接而被溶解於THF(30 mL)內，並將之逐滴地加入至一個配於THF(50 mL)內之 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (0.90 g, 2.43 mmol)淤漿。此混合物接而被容許攪拌達1小時。接而予以加入如同一固體之 PbCl_2 (0.37 g, 1.32 mmol)，而該混合物被容許再攪拌30分鐘。在反應期間之後，移除揮發物，而殘餘物使用甲苯予以萃取以及過濾。移除甲苯後，分離出一種黑色殘餘物。此殘餘物接而於己烷內形成淤漿，並予以冷卻至0℃過夜，該混合物接而被過濾而分離出一種黑色微結晶固體。在過濾之前，重覆這個在己

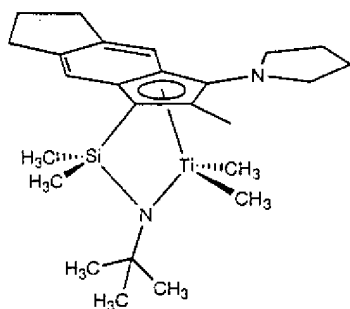
五、發明說明(144)

烷內形成淤漿並接而冷卻之程序，並接而在真空下乾燥該

黑色化合物(0.37 g, 33%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ -0.78 (s, 3 H), 0.84 (s, 3 H), 1.32 (s, 9 H), 1.5-2.2 (m, 8 H), 2.59 (s, 3 H), 2.8-3.1 (m, 6 H), 3.8-4.0 (m, 2 H), 4.1-4.3 (m, 2 H), 7.42 (s, 1 H), 7.74 (s, 1 H).

實施例 4



(11)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-四氫-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-indacen-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦，(11)之製備

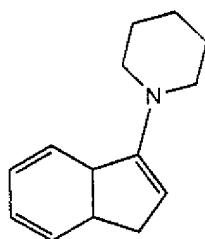
在二乙基醚(50 mL)內攪拌二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-四氫-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-indacen-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦，並予以緩慢地加入MeMgBr (1.53 mmol, 1.02 mL的3.0 M溶液，配於二乙基醚內)。此混合物接而被容許攪拌達1小時。在反應期間之後，移除揮發物，而殘餘物使用己烷予以萃取以及過濾。移除己烷後，分離出如同一紅色固體之所

五、發明說明 (145)

欲產物 (0.11 g, 33%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.038 (s, 3 H), 0.59 (s, 3 H), 0.74 (s, 3 H), 0.94 (s, 3 H), 1.54 (s, 9 H), 1.5-1.8 (m, 8 H), 2.21 (s, 3 H), 2.6-2.9 (m, 6 H), 3.2-3.2 (m, 2 H), 3.7-3.8 (m, 2 H), 7.53 (s, 1 H), 7.68 (s, 1 H).

實施例 5



(12)

1-(1H-茚-3-基)吡啶, (12)之製備

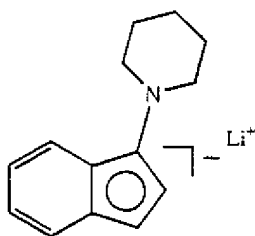
依據用於形成實施例7之鈦催化的烯胺之一般性方法，在0℃下以無水吡啶 (51.4g, 600 mmol) 來處理配於400 mL的 CH_2Cl_2 內之 TiCl_4 (14.35 g, 75.7 mmol)。在此溫度下予以加入1-茚滿酮 (10.0 g, 75.6 mmol)，而該反應混合物升溫至25℃。一個整體部分之發展，藉由 $^1\text{H NMR}$ 分析，顯示出變成產物之完全轉化。藉由旋轉蒸發來移除溶劑，而所形成的深色油與 TiO_2 殘餘物以300 mL的己烷予以攪製。經由乾燥鹽來過濾該溶液，並予以蒸發，而得到粗產物 (20 g 深色油)。該產物經由一個6" Vigreux管柱予以蒸餾，而得到如同一淡黃色油之純質產物 (11.01 g, 55.1 mmol, 73%產率) (藉由GC分析，98面積百分比烯胺): bp=

五、發明說明 (146)

143°C @ 1 mm)。

^1H (CDCl_3) δ 7.41 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 7.27 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.18 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 5.52 (d, 1H, $J = 2$ Hz), 3.30 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3.04 (t, 4H, $J = 5.2$ Hz), 1.74 (m, 4H), 1.60, (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 154.0, 144.4, 141.7, 125.6, 124.6, 124.1, 119.8, 108.8, 52.3, 35.8, 26.2, 24.9.

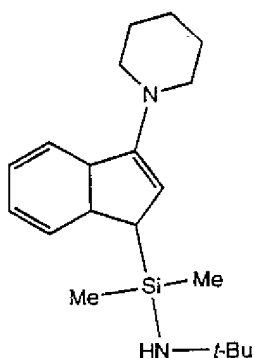


(13)

(3-(1-吡啶基)-1H-茚基)鋰, (13)之製備

1-(1H-茚-3-基)吡啶 (3.00g, 15.1 mmol) 被溶解於 75 mL 的己烷內，並於一超過 5 分鐘之期間內以針筒予以逐滴地加入 7.1 mL 的 2.5M $n\text{-BuLi}$ (1.09 eq)。此溶液在首先加入 0.5 mL 的 $n\text{-BuLi}$ 時發展出一黃色沉澱物。所形成的淤漿被容許攪拌達 24 小時。在此時間之後，固體被過濾，以 50 mL 的己烷予以清洗，並容許在真空下乾燥過夜，而得到如同一黃色固體之所欲陰離子 (2.96 g, 14.3 mmol, 95 % 產率)。

五、發明說明 (147)



(14)

N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺, (14)之製備

(3-(1-哌啶基)-1H-茚基)鋰 (2.96 g, 14.4 mmol) 被溶解於 40 mL 的 THF 內, 並於一超過 45 分鐘之期間內將之逐滴地加入至一個配於 30 mL 的 THF 內之由 N-(特-丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲矽烷基)胺 (3.20 g, 19.3 mmol) 所構成的溶液內, 並予以持續攪拌歷時 25 小時。該溶液於真空下被蒸發, 而得到一個被溶解於己烷內之深紅色油 (100 mL)。由此溶液中過濾掉 LiCl, 在真空下予以處理過夜而移除掉溶劑, 而得到如同一深色伯干第 (burgundy) 油之 N-(特-丁基茚基)甲矽烷基)胺 (4.5 g, 13.7 mmol, 95% 產率)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

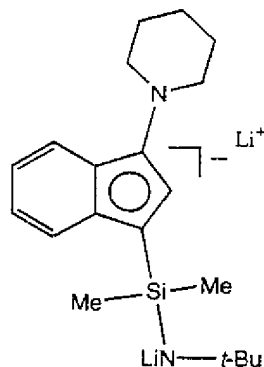
裝

訂

五、發明說明 (148)

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 7.58 (t, 2H, $J = 5.7$ Hz), 7.27 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.19 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 5.73 (d, 1H, $J = 2$ Hz), 3.36 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3.01 (m, 4H), 1.63 (p, 4H, $J = 5.5$ Hz), 1.44 (p, 2H, $J = 5.5$ Hz), 1.09 (s, 9H), 0.50 (broad s, 1H), 0.36 (s, 3H), -0.05 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 153.10, 146.1, 141.5, 124.7, 124.1, 123.8, 120.2, 112.2, 49.6, 44.2, 34.1, 26.7, 25.3, 0.4, -0.5.



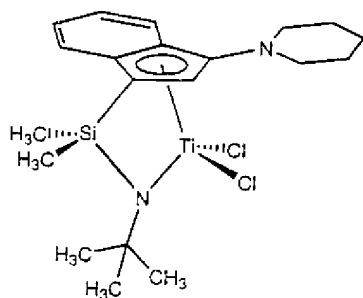
(15)

(1-(((1,1-d二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-哌啶基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(15)之製備

在乾燥箱內，將 4.73 g 的 (14.4 mmol) 的 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺溶解於 65 mL 的己烷內。對此溶液予以逐滴地加入 17.00 mL (34 mmol) 的 n-BuLi (2 M)。在 n-BuLi 的完全加入之後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以己烷 (2 x 30 mL) 予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 4.70

五、發明說明(149)

g的黃色固體(96產率)。



(16)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦, (16)之製備

在2分鐘內將溶解於35 mL的THF內之(1-((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-哌啶基)-1H-茚基)鋰, 鋰鹽(4.70 g, 13.8 mmol)加入至一個配於70 mL的THF內之由 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5.11g, 13.8 mmol)所構成的散浮液。在1小時的攪拌後, 予以加入如同一固體之 PbCl_2 (2.50 g, 9.0 mmol)。該反應混合物予以再攪拌1小時。在減壓下移除溶液。殘餘物以70 mL的甲苯予以萃取並通經一個中等尺寸之玻璃料來過濾。在減壓下移除甲苯, 而殘餘物以30 mL的己烷予以輾製。藉由過濾收集黑色結晶狀固體, 以己烷(2 x 30 mL)予以清洗, 接而在減壓下乾燥, 而得到如同一棕紅色固體之產物(4.26 g, 69產率)。

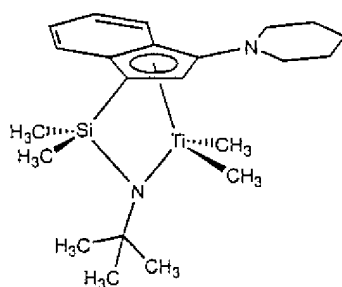
五、發明說明 (150)

^1H (C_6D_6) δ 0.48 (s, 3H), 0.64 (s, 3H), 1.31 (m, 6H), 1.38 (s, 9H), 3.18 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 5.92 (s, 1H), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.54$ Hz), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.35, 4.15, 24.35, 26.14, 32.88, 51.62, 61.46, 92.92, 111.79, 125.08, 128.67, 128.92, 135.42, 151.09.

HRMS (EI, M_2^+): 計算值 444.1038, 發現值 444.1033

實施例 6



(17)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦, (17)之製備

在乾燥箱內, 將 0.60 g 的二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(1.35 mmol)溶解於 40 mL 的 Et_2O 內。在攪拌下於超過 5 分鐘之期間, 對此溶液予以逐滴地加入 0.95 mL (2.83 mmol) 的 MeMgI (3.0 M)。在 MeMgI 之加入完成之後, 該溶液予以攪拌歷時 60 分鐘。而後在減壓

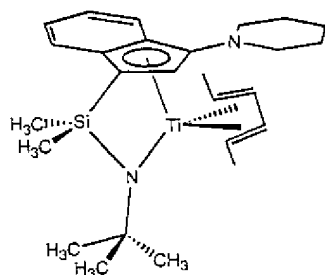
五、發明說明 (151)

下移除 Et_2O ，而殘餘物以甲苯 ($2 \times 30 \text{ mL}$) 予以萃取，該溶液予以過濾，而濾液於減壓下予以蒸發至乾，而得到如同一紅橘色固體之產物 (0.40 g ，73產率)。

^1H (C_6D_6) δ -0.04 (s, 3H), 0.45 (s, 3H), 0.65 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.35 (m, 2H), 1.50 (m, 9H), 1.53 (br s, 4H), 3.14 (m, 2H), 3.3.24 (m, 2H), 5.69 (s, 1H), 6.88 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$), 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 7.5 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5 \text{ Hz}$), 7.64 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$).

^{13}C (^1H) (C_6D_6) δ 2.40, 4.84, 24.94, 26.58, 34.68, 51.97, 52.41, 55.07, 58.31, 85.16, 108.91, 124.60, 125.02, 126.33, 128.18, 133.24, 146.27.

實施例 7



(18)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)鈦，(18)之製備

將二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦 (0.50 g ， 1.12 mmol) 溶解於 35 mL 的己烷內。對此溶液予以馬上加入 1.28 mL (11.23 mmol) 的 2,4-己二

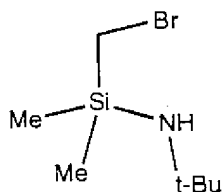
五、發明說明 (152)

烯，繼而予以逐滴地加入 $n\text{-BuMgCl}$ (1.35 mL, 2.69 mmol)。
 該溶液予以回流歷時 1.5 小時，並接而在減壓下移除溶劑。黑色固體殘餘物被溶解於 15 mL 的己烷內，予以過濾並置入一冷凍櫃 (-27°C) 內歷時 3 天，接而瀝析掉溶劑，而大型黑色結晶以 4 mL 的冷己烷予以清洗，並於真空下乾燥，而得到 126 mg 的產物 (25% 產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.73 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.09 (s, 9H), 1.22 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz), 1.24 (m, 2H), 1.37 (m, 4H), 1.63 (m, 1H), 1.79 (m, 1H), 2.11 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz), 2.51 (m, 2H), 2.87 (m, 2H), 3.23 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$, Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$), 4.00 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$, Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$), 5.69 (s, 1H), 6.69 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz), 6.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 6.94 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz), 7.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz).

^{13}C [^1H] (C_6D_6) δ 4.11, 6.42, 15.53, 19.75, 24.64, 26.15, 34.98, 52.38, 56.43, 79.37, 80.48, 92.62, 101.21, 110.64, 112.81, 120.76, 121.54, 122.61, 123.40, 128.99, 129.50, 142.65.

實施例 8



(19)

1-(溴甲基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺，(19)之製備。

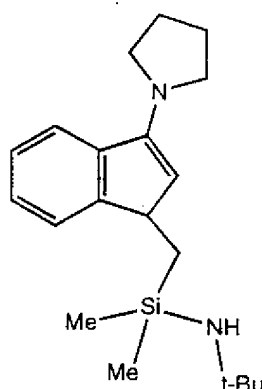
對一配於 200 mL 的二乙基醚內之由 10.00 g (53.32 mmol) 的 (溴甲基) 氯二甲基矽烷所構成之攪拌中溶液，予以加入一個配於 10 mL 的醚內之由 7.80 g (106.64 mmol)

五、發明說明 (153)

的 t-丁基胺所構成之溶液。馬上有一白色溶液被沉積出。
該反應混合物被攪拌過夜，經由一個中等玻璃料予以過濾，
在減壓下移除溶劑，而得到 1.06 g 的無色液體 (93% 產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.13 (s, 6H), 0.57 (br s, 1H), 0.99 (s, 9H), 2.25 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -0.47, 19.75, 33.87, 49.51.



(20)

N-(特-丁基)-N-(1,1-二甲基-1-((3-四氫-1H-1-吡咯基-1H-1-節基)甲基)甲矽烷基)胺，(20)之製備

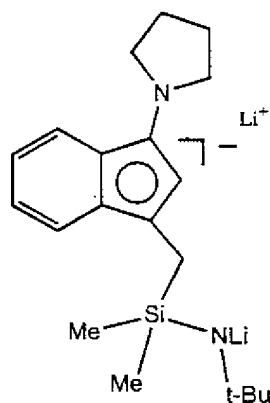
對一配於 30 mL 的 THF 內之由 3.500 g (15.61 mmol) 的 1-(溴甲基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺所構成的溶液，在 5 分鐘內予以加入一個配於 30 mL 的 THF 內之由 2.84 g (14.87 mmol) 的 1-(1H-3-節基)吡咯烷，鋰鹽所構成的溶液。該反應混合物幾乎馬上變成暗色。該反應混合物被攪拌過夜，並在減壓下移除溶劑。殘餘物使用 50 mL

五、發明說明 (154)

的己烷予以萃取並予以過濾。移除己烷，而得到4.88 g的紅色油 (100%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.18 (s, 3H), 0.18 (s, 3H), 0.48 (s, 1H), 0.84 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz), 1.10 (s, 9H), 1.36 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz), 1.58 (m, 4H), 3.26 (m, 4H), 3.67 (m, 1H), 5.25 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz), 7.20 (m, 2H), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz).

^{13}C (^1H) (C_6D_6) δ 2.97, 3.02, 22.72, 25.62, 34.14, 43.34, 49.59, 50.36, 108.05, 120.94, 123.44, 124.99, 126.04, 141.55, 148.68, 152.43.



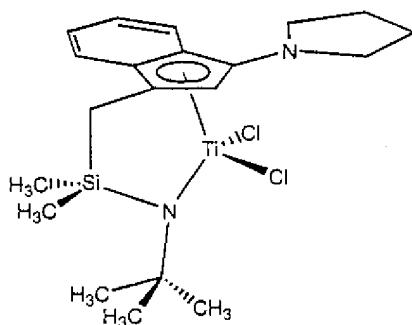
(21)

N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺，二鋰鹽，(21)之製備

在乾燥箱內，令4.88 g (14.86 mmol)的N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺合併以70 mL的己烷。對此溶液在2分鐘內予以加入23.2 mL (37.2 mmol)的n-BuLi (1.6 M)。在一短

五、發明說明(155)

時間內出現一個黃色沉澱物。在 $n\text{-BuLi}$ 之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的黃色沉澱物，以 80 mL 的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 5.05 g 的黃色固體 (100% 產率)。



(22)

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺基-(2-)-N-) 鈦，(22)之製備

在乾燥箱內，令 5.50 g (14.85 mmol) 的 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 散浮於 80 mL 的 THF 內。對此溶液在 5 分鐘內予以加入溶於 50 mL 的 THF 內之 5.05 g (14.85 mmol) 的 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)矽烷胺基，二鋰鹽。該溶液接而被攪拌歷時 1 小時。在此時間之後，予以加入 2.68 g 的 PbCl_2 (9.65 mmol)，並攪拌該溶液歷時 60 分鐘。接而在減壓下移除 THF。殘餘物使用 60 mL 的甲苯予以萃取，過濾該溶液，並於減壓下移除甲

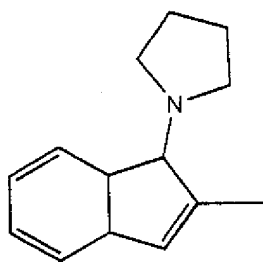
五、發明說明 (157)

mmol)的MeMgI (3.0 M)，並同時予以攪拌一為5分鐘之時間。該溶液之顏色由黑色轉為深紅色。在MeMgI之加入完成之後，該溶液予以攪拌歷時1小時。接而在減壓下移除Et₂O，而殘餘物以己烷(2 x 20 mL)予以萃取，過濾溶液，並於減壓下將濾液蒸發至乾，而得到0.35 g的黑色固體(65%產率)。

¹H(C₆D₆) δ 0.23 (s, 3H), 0.38 (s, 3H), 0.40 (s, 3H), 0.82 (s, 3H), 1.54 (m, 6H) 1.60 (s, 9H), 1.99 (d, ²J_{H-H} = 14.5 Hz), 2.22 (d, ²J_{H-H} = 14.5 Hz), 3.33 (m, 4H), 5.32 (s, 1H), 6.91 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.64 (m, 1H).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 6.55, 7.23, 17.21, 25.92, 35.21, 50.27, 51.89, 57.02, 58.18, 99.09, 108.85, 116.05, 122.14, 122.92, 123.66, 124.48, 125.53, 138.31.

實施例 10



(24)

1-(2-甲基-1H-3-茚基)吡咯烷，(24)的製備

將2-甲基-1-茚滿酮(25 g, 171 mmol)溶解於250 mL的無水苯內。對此溶液予以加入50 mL的吡咯烷。使用一個被充填以4A分子篩之Dean-Stark阱(trap)來回流該反應

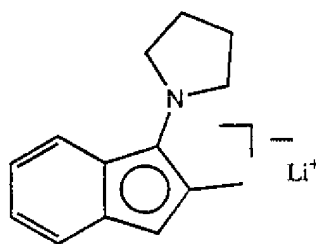
五、發明說明 (158)

混合物歷時10天。GC分析顯示出轉化係落在70%之等級。

溶液被蒸餾掉，而殘餘物在減壓(1.5 Toff)下被蒸餾。第一個分部分離部分係在84℃處被獲得，而所欲之產物係在126-132℃處被收集之，而得到16.28 g的黃色液體(48%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 1.66 (m, 4H), 2.02 (s, 3H), 3.02 (s, 2H), 3.29 (m, 4H), 7.11 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 7.23 (m, 2H), 7.45 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 14.68, 25.61, 41.89, 50.92, 119.94, 123.68, 123.86, 124.10, 126.029, 142.61, 143.50, 145.00.



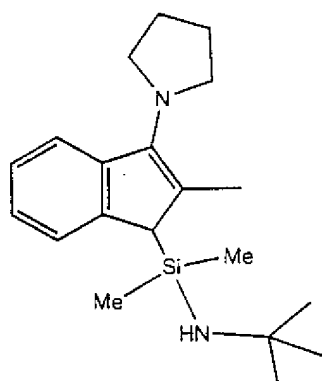
(25)

(2-甲基-1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，(25)的製備

在己烷(250 mL)內攪拌1-(2-甲基-1H-3-茚基)吡咯烷(16.276g, 81.67mmol)，並予以逐滴地加入n-BuLi(98.0 mmol, 49.0 mL的配於環己烷內之2.0 M溶液)。此溶液被容許攪拌過夜，而於該段期間中有一個沉澱物形成。在反應期間之後，過濾該混合物。分離出如同一個淡黃色固體之所欲產物，繼而以己烷予以清洗，並於真空下乾燥，且

五、發明說明 (159)

其在被使用時無需進一步之純化或分析 (14.51 g, 87% 產率)。



(26)

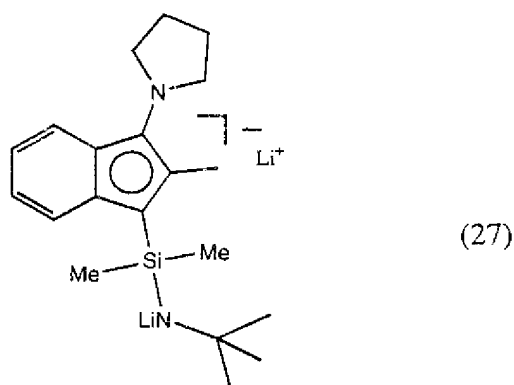
N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺, (26)之製備

對一個配在 100 mL 的 THF 內之 N-(1,1-二甲基乙基)-1-氯-1,1-二甲基-矽烷胺 (4.27 g, 25.75 mmol), 於 3 分鐘內予以加入溶於 50 mL 的 THF 內之 (2-甲基-1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基) 鋰 (3.52 g, 17.17 mmol)。溶液之顏色變成黃橘色。該反應混合物被攪拌過夜, 接而在減壓下移除溶劑。產物以 80 mL 的己烷予以萃取並過濾之。在減壓下移除己烷, 並將燒瓶連接至一個高真空管路 (10^{-4} torr) 處理過夜, 俾以移除過量的起始物質。產物之產率為 5.54 g, 98%。

^1H (C_6D_6) δ -0.00 (s, 3H), 0.09 (s, 3H), 0.40 (s, 1H), 1.04 (s, 9H), 1.77 (m, 4H), 2.21 (s, 3H), 3.14 (s, 1H), 3.25 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 7.15 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 7.23 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.48 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 7.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz).

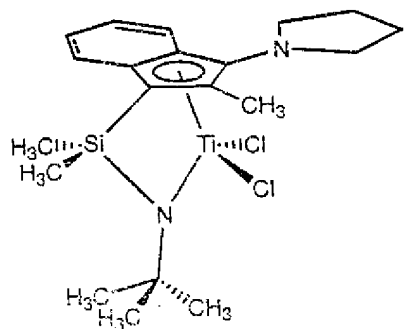
五、發明說明 (160)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.17, 1.07, 15.63, 26.00, 33.81, 48.59, 50.00, 51.23, 119.52, 122.63, 123.86, 124.55, 133.96, 142.73, 143.12, 144.16.



(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)甲基)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(27)之製備

在乾燥箱內，令 5.54 g (16.36 mmol) 的 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺溶解於 100 mL 的己烷內。對此溶液予以逐滴地加入 16.0 mL (39.8 mmol) 的 n-BuLi (1.6 M)。當 n-BuLi 完全加入後，該溶液被攪拌過夜。藉由過濾收集所形成的沉澱物，以 100 mL 己烷予以清洗，在減壓下予以乾燥，而得到 4.51 g 的黃色固體 (83% 產率)。



五、發明說明 (161)

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N) 鈦, (28)之製備

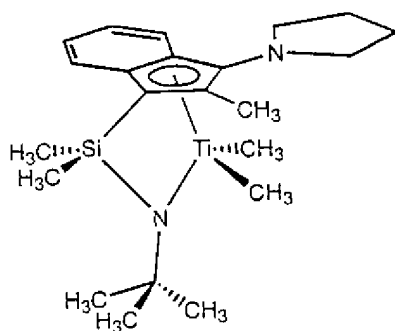
在乾燥箱內, 令 4.91 g (13.24 mmol) 的 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 散浮在 80 mL 的 THF 內。對此溶液於 5 分鐘內予以加入溶於 30 mL 的 THF 內之 4.51 g (13.24 mmol) 的 (1-(((1,1-二甲基乙基) 胺基) 二甲基甲矽烷基) 甲基)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基) 鋰, 鋰鹽。該溶液接而被攪拌歷時 55 分鐘。在此時間之後, 予以加入 2.39 g 的 PbCl_2 (8.60 mmol), 並攪拌該溶液歷時 55 分鐘。接而在減壓下移除 THF。殘餘物接而以 70 mL 的甲苯予以萃取, 過濾該溶液, 並於減壓下移除甲苯。殘餘物接而以 40 mL 的己烷予以輾製, 並經由過濾來收集沉澱物, 以 40 mL 的己烷予以清洗, 在真空下乾燥, 而得到 3.38 g 的黑灰色固體 (56% 產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.62 (s, 3H), 0.66 (s, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.41 (m, 4H), 2.50 (s, 3H), 3.46 (m, 2H), 3.83 (m, 2H), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.10 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.65 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.70 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 6.39, 6.49, 18.95, 25.99, 32.90, 52.36, 60.75, 94.47, 123.90, 126.95, 136.00, 147.75.

五、發明說明(162)

實施例 11



(29)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦，(29)之製備

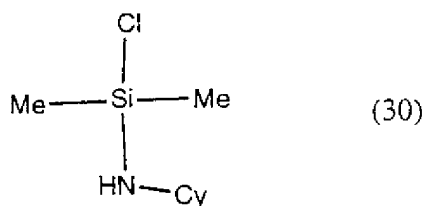
在乾燥箱內，令 0.65 g (1.42 mmol) 的二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦溶解於 40 mL 的 Et₂O 內。對此溶液於一超過 5 分鐘之期間內予以逐滴地加入溶於 1.00 mL (2.98 mmol) 的 MeMgI (3.0 M)。此溶液之顏色由黑變成極為暗紅色。在 MeMgI 之加入完成後，該溶液被攪拌歷時 1 小時。在減壓下移除 Et₂O，而殘餘物以己烷 (2 x 20 mL) 予以萃取，過濾溶液，並於減壓下將濾液蒸發至乾，而得到 0.45 g 的棕紅色膠黏的殘餘物 (78 % 產率)。

¹H (C₆D₆) δ -0.03 (s, 3H), 0.54 (s, 3H), 0.64 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 1.50 (s, 9H), 1.62 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 3.22 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 6.86 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.06 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.55 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 7.70 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz).

五、發明說明 (163)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 6.35, 6.99, 16.41, 26.14, 34.47, 52.12, 52.58, 54.81, 57.92, 85.58, 124.36, 124.43, 125.04, 126.83, 127.86, 129.68, 132.79, 141.06.

實施例 12



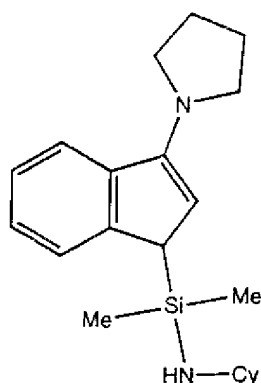
1-氯-N-環己基-1,1-二甲基矽烷胺, (30)之製備

在乾燥箱內, 令於一為250mL的燒瓶內, 於大約80 mL的THF內攪拌60.0 mL (490.89 mmol)的二氯二甲基矽烷。對此攪拌中溶液予以緩慢地加入6.00 g (57.08 mmol)的鋰環己基胺以成為一淤漿, 並將之攪拌過夜。在真空下移除THF, 而留下一個混濁的溶液。將己烷加入此混合物內, 而固體被過濾出並以己烷予以清洗。接而在真空下從濾液中移除掉己烷, 而得到一澄清淡黃色產物, 重量為9.18 g (84%產率)。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.28 (s, 6H), 0.82-1.20 (m, 6H), 1.37-1.50 (m, 1H), 1.50-1.60 (m, 2H), 1.81 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$), 2.64 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2.27, 25.65, 25.89, 38.04, 50.67.

五、發明說明 (164)



(31)

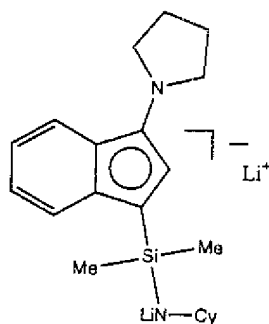
N-環己基-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺，(31)之製備

對一配於150 mL的THF內之由1-氯-N-環己基-1,1-二甲基矽烷胺(3.61 g, 18.83 mmol)所構成的溶液，於3分鐘內予以加入溶於50 mL的THF內之1-(1H-3-茚基)吡咯烷，鋰鹽(3.00 g, 15.69 mmol)。溶液之顏色立即變成深櫻桃紅色。該反應混合物被攪拌過夜，接而在減壓下移除溶劑。產物以60 mL的己烷予以萃取並過濾之。在減壓下移除己烷，並將燒瓶連接至一個高真空管路(10^{-4} torr)處理4小時，俾以移除過量的起始物質。得到5.23 g的產物(98%產率)。

^1H (C_6D_6) δ -0.01 (s, 3H), 0.078 (s, 3H), 0.36 (s, 1H), 0.80-1.30 (m, 7H), 1.41-1.92 (m, 8H), 2.52 (m, 1H), 3.27 (m, 4H), 3.396 (s, 1H), 5.384 (s, 1H), 7.252 (m, 2H), 7.586 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 7.717 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -2.539, -1.771, 25.286, 26.021, 26.115, 39.071, 43.603, 50.682, 51.067, 104.480, 120.944, 123.736, 123.797, 124.557, 141.484, 146.923, 149.284.

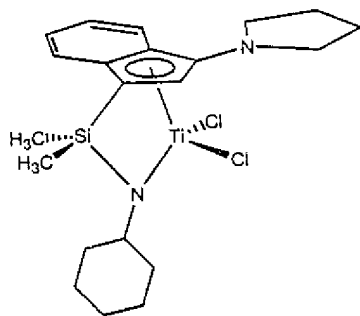
五、發明說明 (165)



(32)

(1-((環己基胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(32)之製備

在乾燥箱內，將5.23 g (15.36 mmol)的N-環己基-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺d溶解於100 mL的己烷內。對此溶液予以逐滴地加入24 mL (39.39 mmol)的n-BuLi (1.6 M)。在n-BuLi之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以100 mL的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到5.11 g的黃色固體(94%產率)。



(33)

二氯(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦，(33)之製備

五、發明說明 (166)

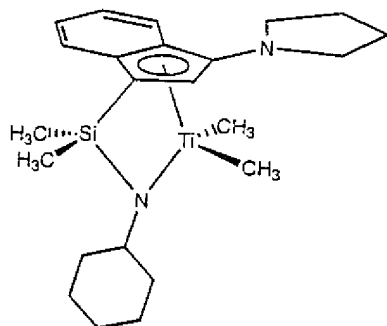
在乾燥箱內，令 4.21 g (11.35 mmol) 的 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 散浮在 80 mL 的 THF 內。對此溶液於 5 分鐘內予以加入溶於 25 mL 的 THF 內之 4.00 g (11.35 mmol) 的 (1-((環己基胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-節基) 鋰，鋰鹽。該溶液接而被攪拌歷時 45 分鐘。在此時間之後，予以加入 2.05 g 的 PbCl_2 (7.38 mmol)，並攪拌該溶液歷時 40 分鐘。接而在減壓下移除 THF。殘餘物接而以 70 mL 的甲苯予以萃取，過濾該溶液，並於減壓下移除甲苯。殘餘物接而以 30 mL 的己烷予以輾製，並經由過濾來收集沉澱物，以 30 mL 的己烷予以清洗，在真空下乾燥，而得到 3.79 g 的深紫黑色固體 (73% 產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.53 (s, 3H), 0.62 (s, 3H), 0.93 (m, 3H), 1.18 (m, 2H), 1.39-1.69 (m, 7H), 2.01 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 2.19 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 3.21 (m, 2H), 3.54 (m, 2H), 4.601 (m, 1H), 5.64 (s, 1H), 7.02 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.08 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 7.60 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.65 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.11, 3.10, 25.67, 26.04, 26.38, 35.90, 50.49, 63.91, 89.43, 106.75, 125.48, 126.40, 126.92, 127.13, 128.67, 136.14, 147.71.

五、發明說明(167)

實施例 13



(34)

(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦, (34)之製備

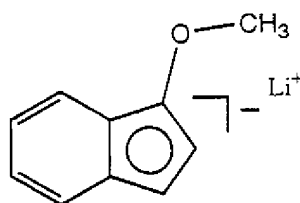
在乾燥箱內, 令 0.70 g 的二氯(N-環己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(1.53 mmol)溶解於 40 mL 的 Et₂O 內。對此溶液於一超過 5 分鐘之期間內予以逐滴地加入 1.07 mL (3.21 mmol) 的 MeMgI (3.0 M), 並同時予以攪拌之。該溶液顏色由黑色變成深紅色。在 MeMgI 之完全加入後, 該溶液被攪拌歷時 1 小時。接而在減壓下移除 Et₂O, 產物以己烷(2 x 20 mL)予以萃取, 過濾溶液, 並在減壓下將濾液蒸發至乾, 而得到 0.50 g 的紅色結晶固體(79%產率)。

五、發明說明 (168)

^1H (C_6D_6) δ 0.04 (s, 3H), 0.47 (s, 3H), 0.63 (s, 3H), 0.72 (s, 3H), 1.10 (m, 1H), 1.32 (m, 5H), 1.54 (m, 5H), 1.73 (m, 2H), 2.04 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz), 2.14 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz), 3.26 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 4.37 (m, 1H), 5.45 (s, 1H), 6.88 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.02 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.78 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 1.68, 3.70, 25.84, 26.27, 26.82, 38.54, 38.69, 47.97, 50.64, 53.41, 61.15, 81.51, 104.79, 123.69, 124.98, 125, 127.87, 134.16, 142.79.

實施例 14

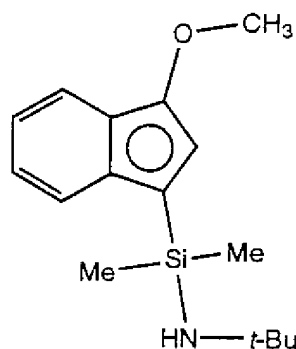


(35)

(3-甲氧基-1H-茚基)鋰，(35)之製備

將 3-甲氧基-1H-茚 (9.65 g, 66.04 mmol) 溶解於 150 mL 的己烷內。對此溶液於 10 分鐘內予以加入 50 mL 的 1.6 M $n\text{-BuLi}$ 溶液 (80 mmol)。在 20 小時的攪拌後，於一中等尺寸玻璃料上收集灰白色固體，以己烷 (3 x 30 mL) 清洗，在減壓下將之蒸發至乾，而得到 9.72 g 的產物 (97% 產率)。

五、發明說明 (169)



(36)

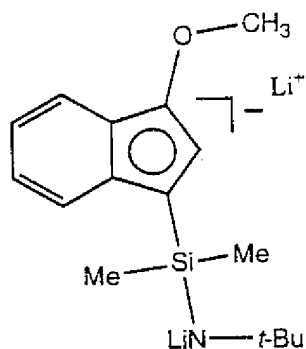
N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二
甲基矽烷胺，(36)之製備

於30分鐘內將一配於40 mL的 THF內之(3-甲氧基-1H-
茚基)鋰(3.00 g, 19.72mmol)溶液加入至一個含有N-(特-
丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲矽烷基)胺(3.27 g, 19.72
mmol)之100 mL的THF內。在完成此加入之後，該反應混合
物被攪拌過夜。接而在減壓下移除溶劑。產物以己烷予以
萃取，並過濾溶液。在減壓下將溶劑移除，而得到5.20 g
的產物(96%產率)。

^1H (C_6D_6) δ -0.08 (s, 3H), 0.15 (s, 3H), 1.07 (s, 9H), 3.28 (s, 1H), 5.35 (s,
1H), 7.22 (m, 2H), 7.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.75 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -0.56, 0.45, 34.08, 42.26, 49.64, 56.41, 100.90, 118.68,
123.62, 124.94, 125.13, 139.24, 144.80, 158.03.

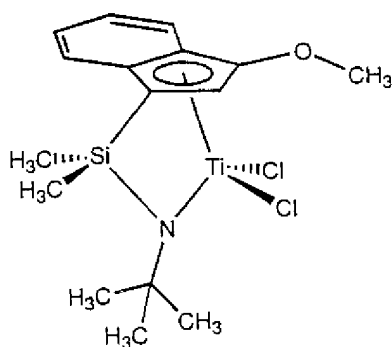
五、發明說明 (170)



(37)

(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-甲氧基-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(37)之製備

在乾燥箱內，令 5.20 g of (18.87 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺與 80 mL 的己烷併合。對此溶液內予以逐滴地加入 23.6 mL (37.75 mmol) 的 n-BuLi (1.6 M)。在 n-BuLi 之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以 50 mL 的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 5.00 g 的產物 (92% 產率)。



(38)

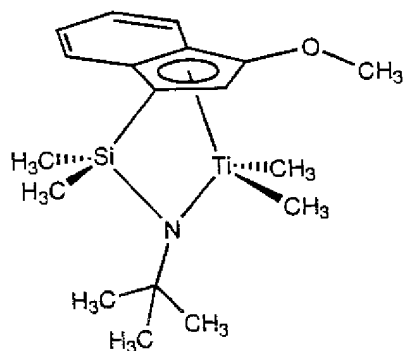
五、發明說明(171)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦, (38)之製備

將二甲基乙基)胺基二甲基甲矽烷基)-3-甲氧基-1H-茚基)鋰, 鋰鹽(5.00g, 17.40 mmol)溶解於30 mL的THF內。對此溶液予以加入如同一固體之 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6.44g, 17.40 mmol)。在1小時之後, 予以加入如同一固體之 PbCl_2 (2.42 g, 8.70 mmol)。該反應混合物接而被再攪拌1小時。在減壓下移除溶劑。產物以70 mL的甲苯予以萃取並將之過濾。在減壓下移除甲苯, 而殘餘物以己烷予以輾製。藉由過濾而收集到固體, 以己烷予以清洗, 並在減壓下將之乾燥, 得到3.92 g的產物(57%產率)。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.41 (s, 3H), 0.58 (s, 3H), 1.33 (s, 9H), 3.71 (s, 3H), 5.70 (s, 1H), 7.00 (m, 2H), 7.45 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$), 7.60 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$).

實施例 15



(39)

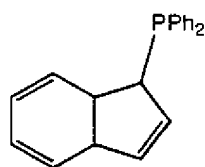
五、發明說明 (172)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦, (39) 之製備

0.60 g的二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦(1.52 mmol)被散浮於40 mL的 Et_2O 內。於一為20分鐘之期間內對此散浮液逐滴地加入1.07 mL的 MeMgI (3.0 M), 並同時予以攪拌之。在 MeMgI 之完全加入後, 該溶液被攪拌歷時40分鐘。在此時間之後, 在減壓下移除 Et_2O , 產物以己烷予以萃取, 過濾溶液, 並在減壓下將濾液蒸發至乾, 而得到0.46 g的產物(86%產率)。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ -0.24 (s, 3H), 0.41 (s, 3H), 0.58 (s, 3H), 0.83 (s, 3H), 1.47 (s, 9H), 3.54 (s, 3H), 3.23 (m, 4H), 5.46 (s, 1H), 6.95 (m, 1H), 7.06 (t, 1H), 7.48 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.78 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

實施例 16



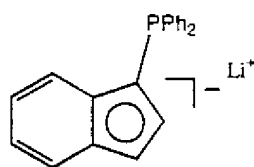
(40)

(1H-茚-1-基)二苯基磷, (40)之製備

在乾燥箱內, 於15分鐘內將溶於50 mL的THF內之鋰茚化物(indenite)(8.00g, 65.52 mmol)加入至一個含有二

五、發明說明 (173)

苯基氯膦 (14.46 g, 65.52 mmol) [二苯基氯膦在使用前被蒸餾 (97°C @ 0.4 torr) 過] 之 180 mL 的醚溶液內。在攪拌過夜後，LiCl 藉由過濾而被分離，而得到一個黃色溶液。在真空下移除溶劑，留下一種灰白色固體。此固體以 40 mL 的己烷予以輾製。藉由瀝析而移除己烷，而固體在減壓下被乾燥之，而得到 16.43 g 的灰白色固體 (84% 產率)。

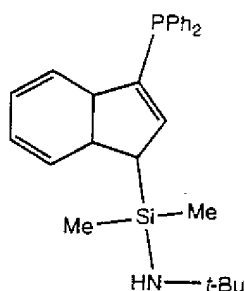


(41)

(1-(二苯基膦基)-1H-茚基)鋰，(41)之製備

將 (1H-茚-1-基)二苯基膦 (5.00g, 16.65 mmol) 溶解於一個由 60 mL 的醚以及 60 mL 的己烷所構成的混合物內。於 10 分鐘內將 n-BuLi (7.35 mL, 18.31 mmol) 加入至該混合物內。在攪拌過夜後，未出現有沉澱物。在減壓下移除溶劑，而留下一種蠟狀黃色殘餘物。此殘餘物以 120 mL 的己烷予以輾製歷時 15 分鐘。己烷被瀝析掉，而殘餘物在減壓下被乾燥，而得到 4.45 g 的灰白色固體 (87% 產率)。

五、發明說明(174)



(42)

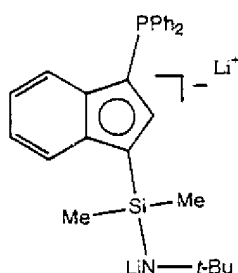
N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-(二苯基磷基)-1H-茚-1-基)-
1,1-二甲基矽烷胺，(42)之製備

於15分鐘內將溶於40 mL的THF內之(1-(二苯基磷基)-
1H-茚基)鋰(4.45g, 14.53 mmol)加入至一個含有N-(特-丁
基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲矽烷基)胺(3.37 g, 20.34mmol)
之100 mL的THF溶液內。在攪拌過夜後，形成一個紅色溶
液。在真空下移除溶劑，而得到一種紅色油。殘餘物以35
mL的己烷予以萃取並過濾之。移除己烷後得到6.12 g的紅
色油(98%產率)。

^1H NMR (C_6D_6) δ -0.10 (s, 3H), -0.07 (s, 3H), 0.42 (s, 1H), 1.01 (s, 9H), 3.59
(m, 1H), 6.56 (m, 1H), 7.0-7.2 (m, 8), 7.54-7.66 (m, 6H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ -24.08.

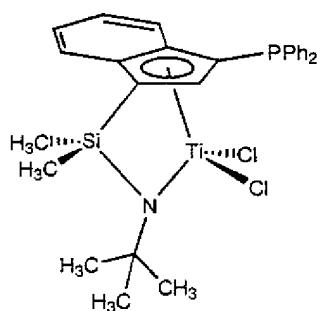
五、發明說明 (175)



(43)

(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(二苯基磷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(43)之製備

在己烷 (100 mL) 內攪拌 N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-(二苯基磷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺 (6.73g, 15.67 mmol)，並予以逐滴地加入 n-BuLi。此溶液被容許攪拌過夜，於該段期間形成一種灰白色沉澱物。在反應期間之後，過濾該混合物。分離出如同一種灰白色固體之所欲產物，以己烷予以清洗，並於真空下被乾燥之，且在被使用時無需進一步之純化或分析 (6.04 g, 87% 產率)。



(44)

五、發明說明(176)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二
苯基磷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦,
(44)之製備

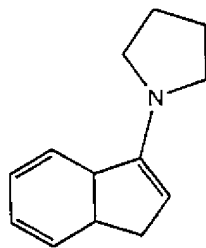
將配於THF (25 mL)內之(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)
二甲基甲矽烷基)-3-(二苯基磷基)-1H-茚基)鋰, 鋰鹽(3.00
g, 6.80 mmol)予以逐滴地加入至一配於THF (50 mL)內之
 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.52 g, 6.80 mmol)淤漿中。此溶液接而
被容許攪拌歷時1小時。接而予以加入如同一固體之 PbCl_2
(0.94 g, 3.40 mmol), 該混合物接而被容許再攪拌1小時
。在反應期間之後, 揮發物被移除, 殘餘物以甲苯予以萃
取並過濾之。移除甲苯後, 分離出一種深紅色油狀殘餘物
。該殘餘物被溶於己烷/甲苯(3/1 v/v)混合物內並再過濾
之。重覆此程序而形成一個均相溶液, 該溶液被冷卻(-15
°C)過夜, 而形成一種油狀殘餘物之沉澱, 該殘餘物藉由
瀝析而被分離出, 並於真空下乾燥(3.13 g, 84%產率)。

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta$ 0.18 (s, 3 H), 0.54 (s, 3 H), 1.28 (s, 9 H), 6.48 (s, 1 H),
6.8-7.8 (m, 14 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta$ -17.49.

五、發明說明 (178)

實施例 18



(46)

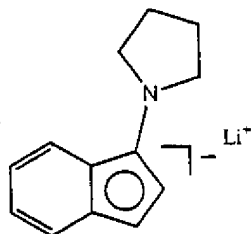
1-(1H-茚-3-基)吡咯烷，(46)之製備

依據 Noland 等人 (Noland, W. E.; Kaneswaran, V. J. Org. Chem. 1981, 46, 1940-1944.) 的方法之一修飾，將已先在 3A 篩上予以乾燥過之 1-茚滿酮 (25.0 g, 0.189 mol) 以及 50 mL 的吡咯烷加入一個配備有一個架空攪拌器、Dean-Stark 裝置以及冷凝器且被維持在一乾燥 N_2 氣氛下之 500 mL 的 3-頸燒瓶內。予以加入苯 (200 mL, 在 4A 篩上予以乾燥過)，並將該溶液引至回流歷時 30 小時。在此期間結束時，一個反應整體部方之 ^1H NMR 分析顯示出所欲產物對起始物質之一個 93:7 的莫耳百分比。大部分的溶劑在真空下被移除，而深色粗產物被蒸餾 (6" Vigreux 管柱) 而得到如同一種黃色油之純質烯胺 (24.3 g, 0.132 mol, 70% 產率)。此化合物對空氣及水均為敏感的，而在蒸餾時被轉移至乾燥箱內。毛細管 GC 分析顯示出一個含有一蒸餾物之己烷溶液係為 99 面積百分比純度: bp = 125-127°C @ 2.0 mm, bp. 落在 = 118-120°C @ 1 mm。

五、發明說明 (179)

^1H (C_6D_6) δ 7.61 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.39 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.24 (t, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.17 (t, 1H, $J=7.4$ Hz), 5.07 (s, 1H), 3.41 (m, 4H), 3.31 (s, 2H), 1.94, (m, 4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 149.9, 145.1, 141.6, 125.5, 124.2, 123.8, 120.3, 100.6, 50.2, 35.5, 25.2.

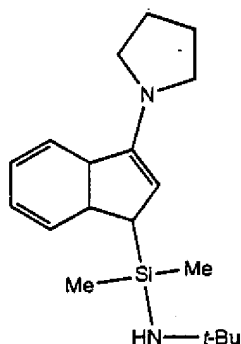


(47)

(1-(1吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，(47)之製備

在乾燥箱內，令 3.5g (18.9 mmol) 的 1-(1H-茚-3-基)吡咯烷與 100 mL 的己烷併合。對此溶液予以逐滴地加入 9.5 mL (18.9 mmol) 的 $n\text{-BuLi}$ (2.0 M)。在 $n\text{-BuLi}$ 之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 3.61 g 的產物 (99% 產率)。

五、發明說明 (180)



(48)

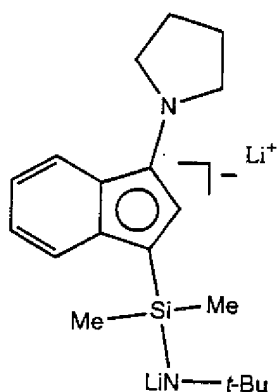
N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺, (48)的製備

於30分鐘內將一個配於40 mL的THF內之(1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰(3.30 g, 17.25 mmol)溶液加入至一個含有N-(特-丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲矽烷基)胺(2.86 g, 17.25 mmol)之100 mL THF溶液內。在完成此加入之後, 該反應混合物被攪拌過夜。接而在減壓下移除溶劑。殘餘物以己烷予以萃取, 並過濾溶液。在減壓下將溶劑移除, 而得到5.13 g的產物(95%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.07 (s, 3H), 0.05 (s, 3H), 1.27 (s, 9H), 2.03 (m, 4H), 3.43 (m, 4H), 5.41 (s, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 2.71, 4.28, 26.19, 34.93, 49.06, 50.68, 54.30, 58.00, 84.15, 104.16, 123.91, 124.50, 125.05, 133.58, 143.95.

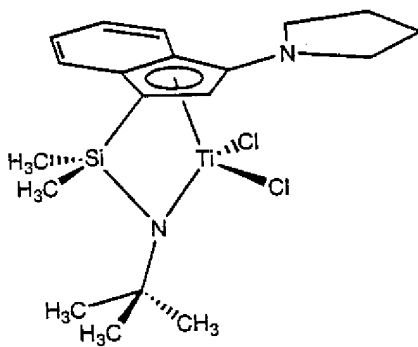
五、發明說明 (181)



(49)

(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(49)之製備

在乾燥箱內，令5.13g (16.3 mmol)的N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺與80 mL的己烷併合。對此溶液予以逐滴地加入16.3 mL (32.6 mmol)的n-BuLi (2.0 M)。在n-BuLi之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以50mL的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到5.33 g的產物(100%產率)。



(50)

五、發明說明 (182)

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦，
(50)之製備

將 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6.05 g, 16.32 mmol) 散浮於 30 mL 的 THF 內。對此溶液予以加入如同一固體之 (1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽 (5.33g, 16.32 mmol)。在 1 小時之後，予以加入如同一固體之 PbCl_2 (2.27 g, 8.16 mmol)。該混合物接而被再攪拌 1 小時。溶劑在減壓下被移除。殘餘物以 70 mL 的甲苯予以萃取並過濾之。在減壓下移除甲苯後，殘餘物以己烷予以輾製。藉由過濾收集到固體，以己烷予以清洗，並於減壓下乾燥，而得到 5.08 g 的產物 (72% 產率)。

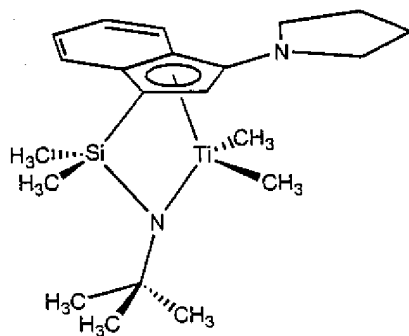
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.67 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 1.316 (s, 9H), 2.05 (br s, 4H), 3.71 (br s, 2H), 4.01 (br s, 2H) 7.25 (m, 2H), 7.63 (d, 1H), 7.91 (d, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.58, 25.75, 32.97, 50.49, 61.05, 93.11, 106.51, 126.32, 126.89, 127.14, 129.00, 135.82, 149.54.

HRMS (EI, M^+): 計算值 430.0881, 發現值 430.0881.

五、發明說明(183)

實施例 19



(51)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦, (51)的製備

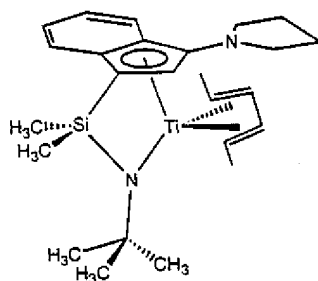
將0.50g的二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(1.15 mmol)散浮於40 mL的Et₂O內。於20分鐘內對此散浮液予以逐滴地加入0.77 mL的MeMgI (3.0 M)，並同時予以攪拌之。在MeMgI之完全加入後，該溶液被攪拌歷時40分鐘。在此時間之後，在減壓下移除Et₂O，殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，並在減壓下將濾液蒸發至乾，而得到0.39 g的產物(86%產率)。

¹H(C₆D₆) δ 0.10 (s, 3H), 0.50 (s, 3H), 0.65 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 1.53 (s, 9H), 3.23 (m, 4H), 3.23 (m, 4H), 5.43 (s, 1H), 6.95 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.06 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.54 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.63 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz).

五、發明說明 (184)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 2.62, 2.71, 4.82, 4.90, 26.19, 34.90, 49.06, 50.58, 54.31, 58.00, 84.15, 104.15, 123.91, 124.49, 125.05, 125.63, 133.58, 143.95.

實施例 20



(52)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)鈦, (52)之製備

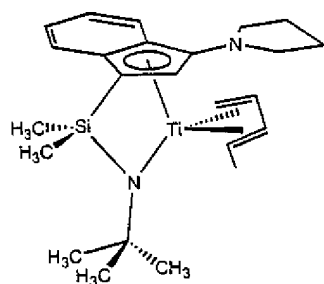
在乾燥箱內，令 0.40 g 的二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦與 0.76 g 的 2,4-己二烯併合並散浮於 50 mL 的己烷內。對此溶液予以加入 1.15 mL 的 n-BuLi (1.6 M)，而溶液予以回流歷時 72 小時。接而將溶液冷卻至室溫，予以過濾，並在減壓下移除溶劑。殘餘物接而被加入最低量之己烷並冷卻至 -20°C 過夜，而得到 0.16 g 的產物 (38% 產率)。

五、發明說明(185)

^1H (C_6D_6) δ 0.77 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.14 (s, 9H), 1.32 (m, 7H), 1.61 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 2.12 (d, 3H), 2.91 (m, 4H), 3.45 (m, 1H), 3.65 (m, 1H), 5.30 (s, 1H), 6.69 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 7.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 4.22, 6.41, 15.88, 20.84, 25.58, 35.18, 49.66, 55.95, 78.03, 96.87, 109.79, 116.86, 112.86, 119.46, 122.15, 122.63, 122.90, 126.53, 126.92, 127.10, 128.88, 130.11, 130.76, 140.41.

實施例 21



(53)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-戊二烯)鈦, (53)之製備

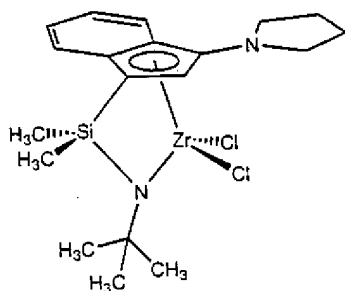
在乾燥箱內，令 0.50 g (1.16 mmol) 的二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦溶解於 30 mL 的己烷內。對此溶液予以立即加入 1.14 mL 的戊間二烯 (11.6 mmol)，繼而逐滴地加入 1.28 mL 的 $n\text{-BuMgCl}$ (2 M，配於

五、發明說明(186)

己烷內，2.55 mmol)。溶液予以回流歷時3小時，接而在真空下移除溶劑。將殘餘物溶於15 mL的戊烷內，經由一個乾燥鹽覆蓋的玻璃料來過濾溶液，並在真空下移除溶劑。獲得如同一略微潮濕、深棕色的固體之產物(0.47 g, 95%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 8.10 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 7.13 (m, 2H), 6.81 (m, 4H), 5.60 (s, 1H), 5.16 (s, 1H), 4.07 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11, 11$ Hz), 3.77 (m, 4H), 3.46 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8, 8$ Hz), 2.85 (m, 8H), 2.12 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz), 1.8-1.4 (m, 4H), 1.38 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz), 1.29 (m, 8H), 1.17 (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 1.02 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.83 (s, 3H), 0.79 (s, 3H) ppm.

實施例 22



(54)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鋇,
(54)之製備

五、發明說明 (187)

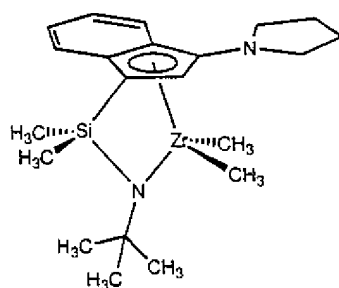
將如同一固體之(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺二鋯鹽(2.41 g, 7.72 mmol)予以緩慢地加入至一個配於甲苯(100 mL)內之ZrCl₄(1.80 g, 7.72 mmol)淤漿中。該混合物被容許攪拌過夜。在反應之後，混合物被過濾，揮發物被移除，而分離出如同一金色微結晶固體之所欲產物(1.7386 g, 48.9%產率)。

¹H NMR (C₆D₆) δ 0.51 (s, 3 H), 0.69 (s, 3 H), 1.33 (s, 9 H), 1.7-1.7 (m, 4 H), 3.1-3.2 (m, 2H), 3.4-3.5 (m, 2 H), 5.59 (s, 1 H), 6.9-7.0 (m, 2 H), 7.6-7.7 (m, 1 H), 7.63 (d, 1H ³J_{HH}=8.5 Hz).

¹³C NMR (C₆D₆) δ 2.28, 4.62, 25.68, 33.28, 50.68, 56.72, 82.15, 103.56, 122.56, 125.49, 125.62, 126.13, 129.28, 133.58, 142.98.

HRMS (EI, M⁺): 計算值 474.0432, 發現值 474.0419.

實施例 23



(55)

五、發明說明 (188)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鋅，
(55)之製備

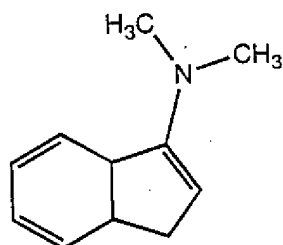
在二乙基醚(50 mL)內攪拌二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鋅，並同時予以緩慢地加入MeMgBr(4.60 mmol, 1.53 mL的一個3.0 M溶液，配於二乙基醚內)。該混合物接而被容許攪拌過夜。在反應期間之後，揮發物被移除，而殘餘物以己烷予以萃取及過濾。移除己烷後，得到如同一紅色殘餘物之所欲產物(0.72 g, 79%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ -0.58 (s, 3 H), 0.22 (s, 1 H), 0.51 (s, 3 H), 0.69 (s, 3 H), 1.37 (s, 9 H), 1.0-1.2 (m, 4 H), 3.1-3.2 (m, 2 H), 3.3-3.4 (m, 2 H), 5.60 (s, 1 H), 6.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.35$ Hz), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.57$ Hz), 7.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.49$ Hz), 7.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.58$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) δ 3.06, 5.11, 25.72, 34.54, 35.54, 40.32, 50.81, 55.17, 77.82, 103.10, 121.41, 122.96, 125.12, 125.25, 125.78, 132.33, 139.91.

五、發明說明(189)

實施例 24



(56)

N,N-二甲基-1H-茚-3-胺，(56)之製備

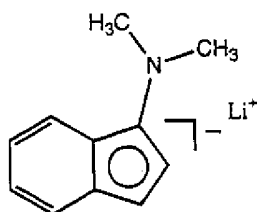
此化合物之製造係藉由Carlson and Nilsson (Carlson, R.; Nilsson, A. Acta Chemica Scand B 1984, 38, 49-53)的一般性方法之一修飾。將150 mL的無水己烷加入至一個配備有一個架空攪拌器、隔板且被維持在一氮氣下之3-頸的500 mL 燒瓶內。該溶劑被冷卻至-20至-30℃，而同時無水二甲基胺(12.6 g, 280 mmol)被排氣至該溶劑內，藉此，無氣體經由起泡器而逸出。對該經冷卻的、攪拌良好的溶液予以逐滴地加入TiCl₄(6.63 g, 35.0 mmol)，藉此，釜溫維持在-30與-15℃之間(注意：基於鈦鹽胺的形成，建議使用一個Hershberg攪拌器)。所形成之暗棕色淤漿被攪拌歷時15分鐘，並在立即加入如同一固體的1-茚滿酮(4.32 g, 32.7 mmol)之前將溫度予以調至0℃。容許溶液之溫度升至室溫，接而加熱至60℃歷時5分鐘，於該時有更多的TiO₂從淤漿中沉澱出，而溶液變成澄清。在氮

五、發明說明(190)

氣下經由一個烘箱乾燥過的4 cm大乾燥鹽墊來過濾該淤漿，並在真空下移除溶劑，而得到如同一深色油之標題烯胺(3.8 g, 23.8 mmol, 73%產率)，其經NMR分析不含有測得到的酮。該產物藉由GC分析被分析係為處在98面積百分比純度下。

^1H NMR (CDCl_3) δ , 7.49 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.42 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.30 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.21 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 5.46 (s, 1H), 3.31 (s, 2H), 2.83 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 153.8, 144.6, 141.3, 125.6, 124.3, 123.8, 119.9, 107.8, 42.9, 35.6.



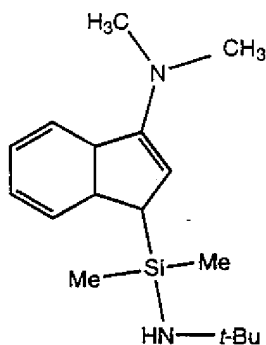
(57)

(1-(二甲基胺基)-1H-茚基)鋰，(57)之製備

在乾燥箱內，令3.8 g (23.9 mmol)的N,N-二甲基-1H-茚-3-胺與100 mL的己烷併合。對此溶液予以逐滴地加入

五、發明說明(191)

15 mL (23.9 mmol)的 $n\text{-BuLi}$ (1.6 M)。在 $n\text{-BuLi}$ 之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 3.58 g 的產物 (91%產率)。



(58)

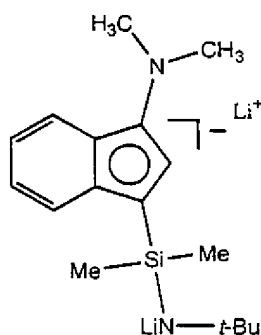
1-(3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺，(58)之製備

在30分鐘內將一配於40 mL的THF內之(1-(二甲基胺基)-1H-茚基)鋰(3.58 g, 21.67 mmol)溶液加入至一個含有N-(特-丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲矽烷基)胺(3.59 g, 21.67 mmol)之80 mL THF溶液內。在完成此加入之後，該反應混合物被攪拌過夜。接而在減壓下移除溶劑。殘餘物以己烷予以萃取，並過濾溶液。在減壓下將溶劑移除，而得到5.92 g的產物(95%產率)

五、發明說明 (192)

^1H (C_6D_6) δ -0.05 (s, 3H), 0.03 (s, 3H), 1.06 (s, 9H), 2.68 (s, 6H), 3.40 (s, 1H), 5.63 (s, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

^{13}C (^1H) (C_6D_6) δ -0.46, 0.43, 34.08, 43.33, 44.00, 49.60, 111.20, 120.50, 123.84, 122.63, 123.84, 124.04, 124.75, 141.38, 146.44, 152.92.

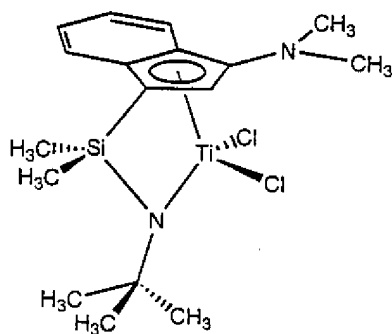


(59)

(3-(二甲基胺基)-1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽(59)之製備

在乾燥箱內，令 5.92 g (20.51 mmol) 的 1-(3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺與 80 mL 的己烷併合。對此溶液予以逐滴地加入 25.6 mL (41.04 mmol) 的 $n\text{-BuLi}$ (1.6 M)。在 $n\text{-BuLi}$ 之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以 50 mL 的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 5.45 g 的產物 (88% 產率)。

五、發明說明 (193)



(60)

二氯(1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦，
(60)之製備

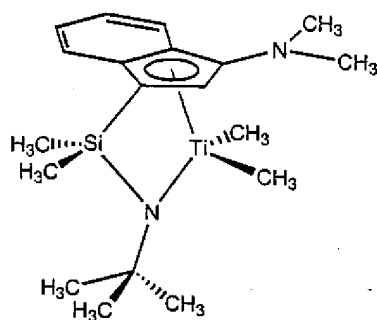
將(3-(二甲基胺基)-1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽(5.45 g, 18.14 mmol)溶於30 mL的THF內。對此溶液予以加入如同一固體之 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.52 g, 9.07 mmol)。在1小時的攪拌後，予以加入如同一固體之 PbCl_2 (2.50g, 9.0 mmol)。該反應混合物接而予以再攪拌1小時。在減壓下移除溶液。殘餘物以70 mL的甲苯予以萃取並通經一個中等尺寸之玻璃料來過濾。在減壓下移除甲苯，而殘餘物以己烷予以輾製。藉由過濾收集固體，以己烷予以清洗，接而在減壓下乾燥，而得到產物(4.00 g, 56%產率)。

五、發明說明 (194)

^1H (C_6D_6) δ 0.48 (s, 3H), 0.61 (s, 3H), 1.06 (s, 9H), 2.82 (s, 3H), 5.74 (s, 1H), 7.00 (m, 2H), 7.14 (t, 2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 2.43, 4.85, 34.73, 42.79, 50.17, 54.73, 107.25, 124.41, 124.98, 125.09, 137.0, 145.01.

實施例 25



(61)

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1二甲基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦, (61)之製備

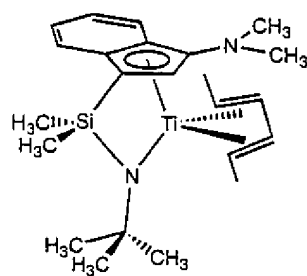
將 0.60 g 的二氯 (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦 (1.53 mmol) 散浮於 40 mL 的 Et_2O 內。於一為 20 分鐘之期間內對此散浮液予以逐滴地加入 1.07 mL 的 MeMgI (3.0 M)，並同時予以攪拌之。在 MeMgI 之完全加入後，該

五、發明說明(195)

溶液被攪拌歷時40分鐘。在此時間之後，在減壓下移除掉 Et_2O ，殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，並在減壓下將濾液蒸發至乾，而得到0.43 g的產物(80%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.03 (s, 3H), 0.44 (s, 3H), 0.63 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 1.49 (s, 9H), 2.78 (s, 6H), 5.56 (s, 1H), 6.85 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.44 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

實施例 26



(62)

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)鈦，(62)之製備

對溶在50 mL的己烷內之0.5490 g的二氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦(1.35 mmol)淤漿溶液，予以加入1.4 mL的2,4-己二烯(12.3 mmol)，繼而加入1.63 mL的 BuMgCl (2.0M，配於 Et_2O 內)(3.26 mmol)，再

五、發明說明(196)

予以多加 3 mL 的 Et_2O 。該反應混合物予以回流歷時 1.5 小時，接而容許反應混合物攪拌過夜。在減壓下移除溶劑，而殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，並在減壓下將濾液蒸發至乾。在加入己烷來溶解顏色極深的產物後，將溶液靜置在一冷凍櫃內過夜。移除上澄液而得到 0.0735 g 的黑色結晶物質。上澄液被濃縮，接而再次於冷凍櫃內予以冷卻，而得到額外的產物。

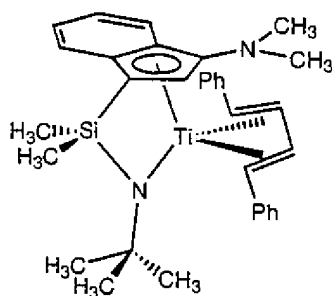
^1H (C_6D_6) δ 0.72 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.10 (s, 9H), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz), 1.60 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 2.10 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz), 2.37 (s, 6H), 3.38 (m, 1H), 3.97 (m, 1H), 5.46 (s, 1H), 6.68 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 6.94 (m, 2H), 7.87 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 142.9, 130.0, 128.9, 123.2, 122.5, 121.8, 120.1, 112.4, 109.3, 99.0, 92.3, 79.6, 78.6, 56.4, 42.3, 35.0, 20.3, 15.7, 14.4, 6.4, 4.1.

高解析 MS: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SiTi}$: 計算值 416.2127

發現值 416.2107

實施例 27



(63)

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦，(63)之製備

在乾燥箱內，令 0.40 g 的二氯 (1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N) 鈦與 0.21 g 的反式-1,4-二苯基丁二烯併合並且散浮於 30 mL 的己烷內。對此溶液予以加入 1.27 mL 的 n-BuLi (1.6 M)，並予以回流歷時 2 小時。該溶液被冷卻至室溫，過濾，並在減壓下移除溶劑，而得到 0.23 g 的產物 (43% 產率)。

$$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta \text{ 0.68 (s, 3H), 0.82 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.47 (s, 9H), 3.45 (m, 1H), 3.60 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.65 (m, 1H), 5.20 (s, 1H), 6.30-7.55 (m, 14H).}$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

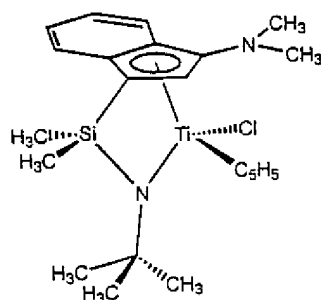
裝

訂

糸

五、發明說明(198)

實施例28



(64)

氯(環戊二烯基)(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基矽烷胺基(2-)-N)鈦，(64)之製備

對溶於大約35-40 mL的 Et_2O 內之0.312 g的二氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦(0.77 mmol)，予以緩慢地加入0.769 mL的 NaC_5H_5 (1.0M，配於 Et_2O 內)(1.00 mmol)。該紫色反應混合物被容許攪拌歷時1天半。在減壓下移除溶劑，而殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，並在減壓下將濾液蒸發至乾。在加入己烷來溶解顏色極深的產物後，將該極深色的品紅色溶液靜置在一冷凍櫃內過夜。移除上澄液並在減壓下乾燥而得到0.1119 g的結晶。上澄液被濃縮，接而於冷凍櫃內予以冷卻，而

五、發明說明 (199)

得到如同微結經之額外的產物。

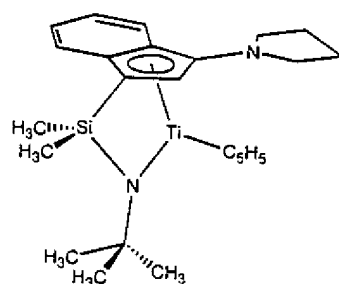
^1H (C_6D_6) δ 0.50 (s, 3H), 0.60 (s, 3H), 1.31 (s, 9H), 2.73 (s, 6H), 5.69 (s, 5H), 5.78 (s, 1H), 6.79 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.15 (m, 2H), 7.33 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 170.8, 158.6, 126.6, 124.3, 121.3, 121.1, 115.4, 95.2, 88.4, 61.2, 42.5, 32.9, 3.9, 2.7.

高解析 MS: $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{SiTi}$: 計算值 434.14245

發現值 434.1426

實施例 29



(65)

(環戊二烯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1, 2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基 (2-)-N)鈦, (65)之製備

對一個配於大約 50 mL 的 THF 內之含有 0.56 g 的三(環戊二烯)鈦 (2.31 mmol) 之攪拌良好的溶液, 予以緩慢地加

五、發明說明(200)

入如同一粉末之0.75 g的(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(-3-吡咯烷基-1H-節-1-基)矽烷胺之二鋰鹽(2.31 mmol)。該黃-綠色(紅而發光)之反應混合物被容許攪拌過夜。在減壓下移除溶劑，而殘餘物以大約80 mL的甲苯予以萃取，過濾溶液以從深橄欖綠棕色濾液中移除一極淺色薰衣草(lavender)固體。此二種產物部分在減壓下乾燥。該深色可溶於甲苯的產物以己烷予以萃取，過濾，並從深棕色濾液移除掉溶劑，而得到如同一黑色外觀粉末之產物(0.9113 g, 93%產率)。將濾液蒸發至乾。質子NMR顯示出僅在0.8-2.4 ppm區域有廣巔峰值。ESR顯示出在 $g=1.98$ 有一個與 $Ti(III)$ 複合物相一致之信號。在過濾器上收集到的淺色固體以THF予以萃取，過濾，並在減壓下移除溶劑，而得到0.29 g的淺色薰衣草-粉紅固體(87%，以 LiC_5H_5 為準)。對一個配於大約20 mL的THF內之含有0.20g的該“ LiC_5H_5 ”(2.78 mmol)之溶液，予以加入0.179 g的 $FeCl_2$ (1.40 mmol)。該溶液予以攪拌大約4-5小時。在減壓下移除溶劑。殘餘物以甲苯予以萃取，過濾，並在減壓下移除溶劑，而得到0.22 g的橘色粉末，其被鑑定係為二茂鐵(85%產率)。

$$^1H (C_6D_6) \delta \quad 4.00 (s).$$

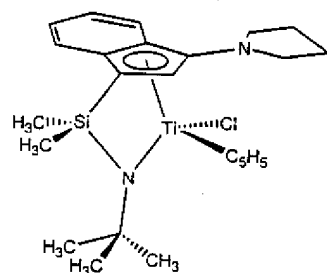
$$^{13}C (C_6D_6) \delta \quad 68.3.$$

高解析MS: $C_{10}H_{10}Fe$: 計算值 186.0132

發現值 186.0124

五、發明說明(201)

實施例30



(66)

氯(環戊二烯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦, (66)之製備

對一個配於大約0.5-1 mL的C₆D₆內且裝在一個NMR管內之含有源自於上面的0.0240 g的(環戊二烯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(0.056 mmol), 予以加入0.048 g的PbCl₂ (0.17 mmol)。該黑色溶液之顏色馬上變為品紅色。在大約20-30分鐘後, 對粗反應混合物進行NMR光譜測定。

¹H (C₆D₆) δ 0.52 (s, 3H), 0.64 (s, 3H), 1.17 (br, 4H), 1.34 (s, 9H), 3.16 (br, 2H), 3.52 (br, 2H), 5.73, (s, 5H), 5.83, (s, 1H), 6.83 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 7.2 (m, 2H), 7.37 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz).

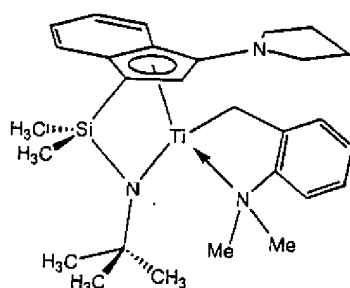
五、發明說明(202)

^{13}C (C_6D_6) δ 167.7, 158.6, 127.3, 127.0, 126.6, 124.1, 121.1, 115.2, 93.6, 88.5, 61.0, 50.7, 32.9, 25.2, 4.0, 2.8.

高解析 MS: $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{SiTi}$: 計算值 460.1581

發現值 460.1580

實施例 31



(67)

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基矽烷胺基(2-)-N)((2-二甲基胺基-N)苯基)甲基-C)鈦, (67)之製備

對一個配於大約 20 mL 的 Et_2O 內之含有 0.3390 g 的 (環戊二烯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦 (0.797 mmol) 之溶液, 予以緩慢地加入如同一粉末之

五、發明說明(203)

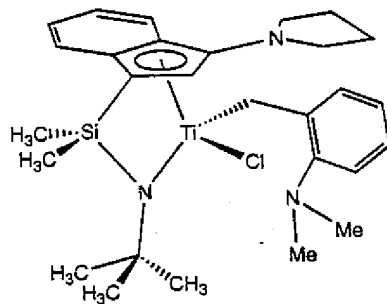
0.1125 g的(2-(N,N-二甲基胺基)苄基)鋰(0.797mmol)。

該反應混合物被容許攪拌過夜。在減壓下從深棕紅色溶液移除溶劑，而殘餘物以己烷予以萃取，而從一較不溶於己烷之極深色的固體部分中過濾出該極為可溶解的棕紅色溶液。此二種產物在減壓下被乾燥。此二種產物(位於 C_6D_6 內)之質子NMR光譜顯示出如同在其他Ti(III)化合物所觀察到的不具特徵性之廣波峰。在以 $PbCl_2$ 氧化NMR樣品後， ^1H NMR之測定顯示原始之反應不完全。位在玻璃料上之固體以 C_6D_6 予以萃取並過濾，並與其他的產物部分合併。在減壓下移除溶劑，而殘餘物被置於大約15 mL的 Et_2O 內，並再予以加入如同一粉末之額外的(2-(N,N-二甲基胺基)苄基)鋰(總量0.918 mmol)。在攪拌過夜並於減壓下移除溶劑後，殘餘物以己烷予以萃取，從某個固體物質中過濾出，而非常深色之濾液被濃縮之。在玻璃料收集到的固體被置於一個含有大約0.075 g的 $FeCl_2$ 以及大約3 mL的THF之管瓶內，並予以靜置過夜。於減壓下移除溶劑，而殘餘物以 C_6D_6 予以萃取，並被過濾至一個NMR管內。NMR光譜顯示出 $C_{72}Fe$ 之存在，而此似為一個無機物質之一個THF複合物 $^1H(C_6D_6) \delta$ 2.00 (br s), 4.01 (s), 5.06 (br s)。 $^{13}C(C_6D_6) \delta$ 72.0, 68.2, 35.1。當濾液被濃縮時，一個顏色極深的結晶開始出現，而形成一種深靜脈血紅色溶液。該固體被過濾出，以己烷予以清洗，並於減壓下乾燥。深紅棕色產物：0.1718 g。0.0399 g的該物質在 C_6D_6 內之質子

五、發明說明 (204)

NMR顯示出不顯著的結構之廣波峰。ESR顯示出在 $g=1.98$ 有一個與 $Ti(III)$ 複合物相一致之信號。磁力感受性(Evans氏方法): 1.57 MB

實施例 32



(68)

氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)((2-(二甲基胺基)苯基)甲基)鈦, (68)之製備

大約0.070 g的 $PbCl_2$ 被加入至一個配於大約1/2至1 mL的 C_6D_6 內且裝在一個NMR管內之含有0.0224 g的(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)((2-(二甲基胺基-N)苯基)甲基-C)鈦(源自上面)之溶液中。該反應混合物被振盪, 接而予以靜置過夜。NMR光譜顯示出有兩個異構物之

五、發明說明 (205)

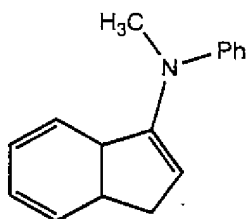
存在(大約以1:2之比例),加上一個非常少量的(氮)(環戊二烯基)複合物。一個異構物之 ^1H (C_6D_6)獨特的波峰 δ 0.67

(s, 1H), 0.81 (s, 1H), 1.63 (s, 9H), 2.07, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz), 2.54 (s, 6H), 2.64, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz), 3.17 (m, 2H), 3.57 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 6.35 (s, 1H).

另一個異構物之獨特的波峰 δ 0.71, (s, 1H), 0.88 (s, 1H), 1.61 (s, 9H), 2.19, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz), 2.21 (m, 2H), 2.53 (s, 6H), 2.76 (m, 2H), 3.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz), 5.06 (s, 1H), 7.90 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz). 兩種異構物之共同/不可區分的波峰 δ 1.38 (br, 4H), 6.66 (m), 6.76 (m), 6.87 (m), 7.08 (m), 7.40 (m).

^{13}C (C_6D_6) (兩個異構物) δ 154.2, 153.5, 153.3, 152.9, 147.3, 142.8, 136.0, 133.4, 131.0, 130.0, 128.9, 125.8, 125.7, 125.6, 124.3, 123.4, 123.0, 122.7, 122.3, 122.1, 117.9, 114.3, 105.5, 130.8, 95.2, 95.0, 71.7, 69.6, 62.0, 61.3, 50.0, 49.9, 47.7, 47.4, 34.1, 34.1, 33.0, 31.9, 25.6, 14.4, 4.1, 2.8, 2.2, 1.3.

實施例 33



(69)

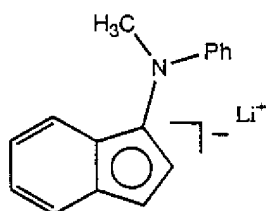
五、發明說明 (206)

N-甲基-N-苯基-1H-茚-3-胺，(69)之製備

於一個配備有一個Dean-Stark阱以及一個回流冷凝器之乾燥燒瓶內置入1-茚滿酮(10.0g, 75.7 mmol)、N-甲基苯胺(15.1 g, 141 mmol)以及甲苯(200 mL)。予以加入一個催化數量的p-甲苯磺酸(0.1 g)，並在N₂下回流該混合物歷時96小時。將反應冷卻，在進行其他物質於真空下之蒸餾之前，在減壓下移除甲苯。收集具最高的沸點之部分(6.8 g; bp 150-2°C / 0.7 mm Hg)，其如同一種黃色油，在靜置時會固化成一種黃橘色固體。此物質被儲存於一個手套箱內。藉由NMR之分析顯示出在產物中存有大約10%的N-甲基苯胺。但是，對經蒸餾的烯胺之另一個樣品進行進一步之蒸餾並沒有成功地降低產物中非所欲的胺。

¹H NMR (dg-PhMe) δ 6.78-7.25 (m, 9H); 5.62 (t, 1H); 3.24 (d, 2H); 3.05 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (dg-PhMe) δ 149.84, 149.02, 144.30, 141.85, 129.05, 125.82, 124.98, 124.06, 121.79, 121.69, 121.19, 113.66, 42.01, 35.89.

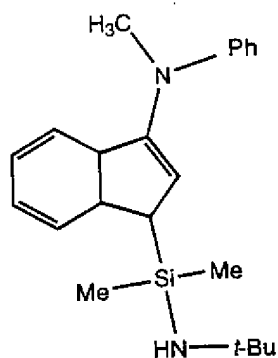


(70)

五、發明說明 (207)

(3-(甲基苯基胺基)-1H-茚基)鋰, (70)之製備

將N-甲基-N-苯基-1H-茚-3-胺(6.8g, 30.7 mmol)溶解於100 mL的己烷內, 並於一為15分鐘之期間內經由一針筒予以逐滴地加入12.3 mL的2.5 M n-BuLi (0.936 eq)。該溶液在n-BuLi之加入時發展出一種黃色沉澱物, 而該淤漿被容許攪拌過夜。在此時間之後, 固體被過濾出, 以50 mL的己烷予以清洗, 並容許在真空下乾燥過夜, 而得到如同一黃橘色固體之所欲陰離子(5.83 g, 25.6 mmol, 以鋰鹽試劑為準, 產率為89%)。



(71)

N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(甲基苯基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺, (71)之製備

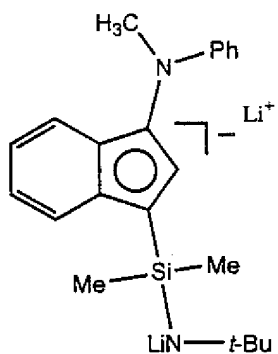
將(3-(甲基苯基胺基)-1H-茚基)鋰(3.10 g, 13.64 mmol)溶解於50 mL的THF內, 並在一為30分鐘之期間內將之逐滴地加入至一個配於35 mL的THF內之含有t-丁基胺基

五、發明說明(208)

二甲基甲矽烷基氯化物(2.17g, 16.35 mmol)之溶液中，並予以持續攪拌歷時25小時。溶劑被蒸發掉，將所形成的油引至真空下歷時4小時。將此油溶於100 mL的己烷內，並過濾掉LiCl。在真空下移除溶劑以及隔夜的真空去揮發，得到如同一深紅色油之產物(4.66g, 13.3 mmol, 98%產率)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 7.56 (d, 1H, $J = 7.4$ Hz), 7.15 (m, 4H), 7.07 (d, 1H, $J = 7.4$ Hz), 7.00 (d, 2H, $J = 8.0$), 6.83 (m, 1H), 6.125 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3.464 (d, 4H, $J = 2.0$ Hz), 3.14 (s, 3H), 1.08 (s, 9H), 1.0 (broad s, 1H N-H), 0.04 (s, 3H), 0.00 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 149.3, 147.6, 145.7, 141.2, 129.3, 124.8, 124.3, 123.6, 121.4, 120.7, 120.3, 118.8, 68.1, 49.7, 44.9, 41.6, 34.1, 33.9, 33.6, 25.3, 0.54, -0.1.



(72)

(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(甲基苯基胺基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽，(72)之製備

在乾燥箱內，令4.47 g (12.3 mmol)的N-(1,1-二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

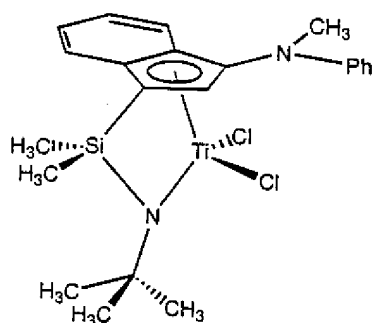
裝

訂

錄

五、發明說明(209)

基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(甲基苯基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺與80 mL的己烷併合。對此溶液予以逐滴地加入15.9 mL (25.5 mmol)的n-BuLi (1.6 M)。在n-BuLi之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以50 mL的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到4.25 g的產物(92%產率)。



(73)

二氯(N-(1,1-二甲基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基苯基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦，(73)之製備

將(1-(((1,1-二甲基乙基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(甲基苯基胺基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽(4.25 g, 11.72 mmol)溶於30 mL的THF內。對此溶液予以加入如同一固體之TiCl₃(THF)₃ (4.34 g, 11.72 mmol)。在1小時的攪拌後，予以加入如同一固體之PbCl₂ (1.63g, 5.86 mmol)。該反應混

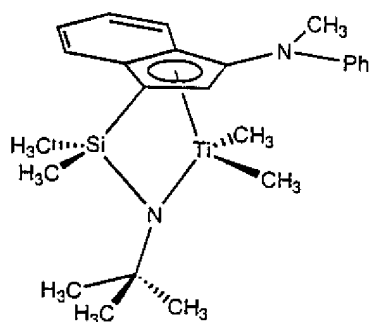
五、發明說明 (210)

合物接而予以再攪拌1小時。在減壓下移除溶液。殘餘物以70 mL的甲苯予以萃取並過濾。在減壓下移除甲苯，而殘餘物以己烷予以輾製。藉由過濾收集固體，以己烷予以清洗，接而在減壓下乾燥，而得到產物(1.57 g, 29%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.47 (s, 3H), 0.62 (s, 3H), 1.30 (s, 9H), 3.25 (s, 2H), 5.97 (s, 2H), 6.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz), 6.80 (m, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz) 7.06 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz), 7.33 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.58 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 1.44, 3.89, 33.01, 43.21, 61.72, 93.96, 108.97, 125.93, 126.21, 126.33, 127.51, 128.15, 128.51, 135.53, 146.83, 148.49.

實施例 34



(74)

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-甲基苯基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲

五、發明說明 (211)

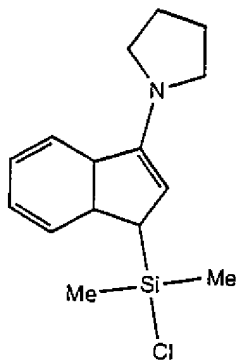
基鈦，(74)之製備

將0.40 g的二氯(N-(1,1-二甲基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基苯基胺基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(0.80 mmol)散浮於40mL的Et₂O。於一為20分鐘之期間內對此散浮液予以逐滴地加入0.57 mL的MeMgI (3.0 M)，並同時予以攪拌之。在MeMgI之完全加入後，該溶液被攪拌歷時40分鐘。在此時間之後，在減壓下移除掉Et₂O，殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，並在減壓下將濾液蒸發至乾，而得到0.35 g的產物(96%產率)。

¹H (C₆D₆) δ 0.62 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.54 (s, 9H), 3.29 (s, 3H), 6.04 (s, 1H), 6.88 (m, 2H), 6.96 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.16 (t, 4H), 7.28 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz) 7.55 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 1.58, 4.00, 34.07, 41.48, 52.29, 54.13, 58.24, 83.55, 112.67, 121.05, 121.98, 124.76, 126.24, 129.03, 132.45, 140.91, 148.68.

實施例 35



(75)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

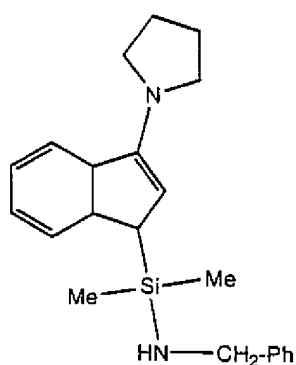
五、發明說明 (212)

1-(1-(氯二甲基甲矽烷基)-1H-茚-3-基)吡咯烷, (75)之製備

於30分鐘內將一個配於25 mL的THF內之含有(1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰(2.00 g, 10.46 mmol)的溶液加入至一個含有SiMe₂Cl₂ (8.1g, 62.76 mmol)之50 mL THF溶液內。在完成加入之後, 該溶液被攪拌過夜。接而在減壓下移除溶劑。殘餘物以己烷萃取, 並過濾溶液。接而在減壓下移除溶劑, 而得到2.40 g的產物(82%產率)。

¹H (C₆D₆) δ 0.03 (s, 3H), 0.15 (s, 3H), 1.52 (m, 4H), 3.14 (m, 4H), 3.43 (s, 1H), 5.14 (s, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.60 (m, 2H).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ -0.75, 0.48, 25.51, 42.72, 50.52, 100.02, 103.77, 121.18, 121.29, 124.30, 124.70, 125.58, 141.29, 144.61, 150.50.



(76)

1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(3-(1吡咯烷基)-1H-茚-1-

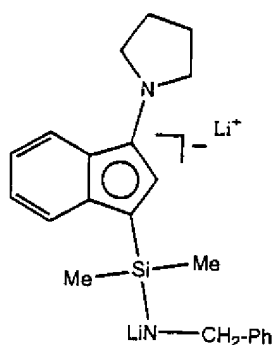
五、發明說明 (213)

基)矽烷胺, (76)的製備

於30分鐘內將一個配於75 mL的THF內之含有鋰苄基鹽胺(0.97 g, 8.64 mmol)的溶液加入至一個含有1-(1-(氯二甲基甲矽烷基)-1H-茚-3-基)吡咯烷(2.40 g, 8.64 mmol)之150 mL THF溶液內。在完成加入之後, 該溶液被攪拌過夜。接而在減壓下移除溶劑。殘餘物以己烷萃取, 並過濾溶液。接而在減壓下移除溶劑, 而得到2.99 g的產物(99%產率)。

^1H (C_6D_6) δ -0.04 (s, 3H), 0.06 (s, 3H), 1.58 (m, 4H), 3.22 (m, 4H), 3.76 (d, 4H), 5.32 (s, 1H), 7.24 (m, 7H), 7.47 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -2.42, -3.16, 25.47, 43.84, 48.61, 50.91, 104.08, 121.65, 124.64, 126.65, 127.24, 128.46, 141.43, 144.42, 146.68, 148.87.

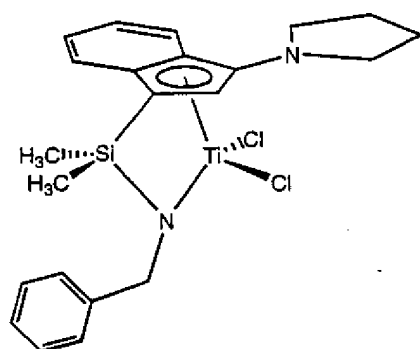


(77)

(1-(((苯基甲基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰, 鋰鹽, (77)之製備

五、發明說明 (214)

在乾燥箱內，令 2.99 g (8.50 mmol) 的 1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-(3-(1吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺與 80 mL 的己烷併合。對此溶液予以逐滴地加入 11.25 mL (18.0 mmol) 的 n-BuLi (1.6 M)。在 n-BuLi 之完全加入後，該溶液被攪拌過夜。經由過濾收集所形成的沉澱物，以 50 mL 的己烷予以清洗，並在減壓下乾燥，而得到 2.87 g 的產物 (93% 產率)。



(78)

二氯(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦，(78)之製備

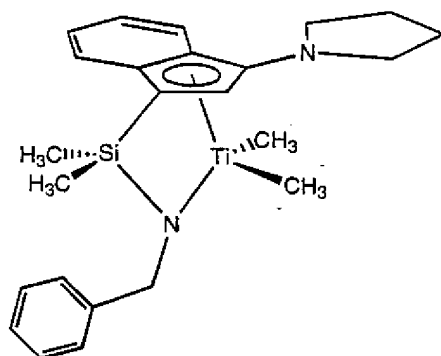
將(1-(((苯基甲基)胺基)二甲基甲矽烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)鋰，鋰鹽(2.87 g, 7.96 mmol)溶於 30 mL 的 THF 內。對此溶液予以加入如同同一固體之 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.95 g, 7.96 mmol)。在 1 小時的攪拌後，予以加入如同同一固體之 PbCl_2 (1.10g, 3.98 mmol)。該反應混合物接而

五、發明說明 (215)

予以再攪拌1小時。在減壓下移除溶液。殘餘物以70 mL的甲苯予以萃取並過濾。在減壓下移除甲苯，而殘餘物以己烷予以輾製。藉由過濾收集固體，以己烷予以清洗，接而在減壓下乾燥，而得到產物(2.30 g, 62%產率)。

^1H (C_6D_6) δ 0.17 (s, 3H), 0.27 (s, 3H), 1.48 (m, 4H), 3.19 (m, 2H), 3.50 (m, 2H), 5.25 (AB q, 2H, $^2J=18.7$ Hz) 7.03 (m, 5H), 7.21 (m, 2H), 7.57 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.9$ Hz), 7.61 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.9$ Hz).

實施例 36



(79)

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦，(79)之製備

將0.30 g的二氯(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)鈦(0.64 mmol)散浮於40mL的 Et_2O 。於一為20分鐘

五、發明說明 (216)

之期間內對此散浮液予以逐滴地加入 0.45 mL 的 MeMgI (3.0 M)，並同時予以攪拌之。在 MeMgI 之完全加入後，該溶液被攪拌歷時 40 分鐘。在此時間之後，在減壓下移除掉 Et₂O，殘餘物以己烷予以萃取，過濾溶液，並在減壓下將濾液蒸發至乾，而得到 0.23 g 的產物 (84% 產率)。

¹H (C₆D₆) δ 0.12 (s, 3H), 0.18 (s, 3H), 0.36 (s, 3H), 0.78 (s, 3H), 1.52 (m, 4H), 3.24 (m, 4H), 5.20 (AB q, 2H, ²J_{H-H} = 18.0 Hz), 5.48 (s, 1H), 6.88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.00 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.15 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.19 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.30 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.51 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz) 7.78 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ -0.63, 1.44, 25.82, 49.57, 50.68, 54.28, 55.29, 105.19, 125.19, 125.21, 126.02, 127.08, 128.64, 128.73, 134.75, 142.57, 143.72, 146.24.

表 2 中提供有關於包含有本發明的金屬複合物之催化劑系統的聚合作用數據。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (217)

表2 聚合作用數據

化合物名稱	密度 ^b	MI ^c	效率 ^d
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- <i>n</i>)-2,3,4,5-四氫-2,4-環戊二烯)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦	0.885	5	946,000
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- <i>n</i>)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦	0.907	<0.04 ^e	2,228,000
(1-((1,2,3,3a,7a- <i>n</i>)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)((2-(二甲基胺基-N)苯基)甲基-C)鈦	0.910	0.22	2,960,000
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- <i>n</i>)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦	0.886	0.38	885,000
(1-((1,2,3,3a,7a- <i>n</i>)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)二甲基鈦	0.905	<0.04	1,808,000
(1,1'-((<i>n</i> ⁴ -1,3-丁二烯-1,4-二基)雙(苯))1-((1,2,3,3a,7a- <i>n</i>)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)鈦	0.909	0.07	1,349,000
(1-((1,2,3,3a,7a- <i>n</i>)-3-(二甲基胺基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基矽烷胺基(2-)-N)((2,3,4,5- <i>n</i>)-2,4-己二烯)鈦	0.908	0.04	5,031,000

a) 共催化劑為B(C₆F₅)₃b) g/cm³

c) 熔化指數(g/10分鐘)

d) g聚合物/g Ti

e) GPC分析顯示出M_w=246,000, M_w/M_n=2.11

五、發明說明 (218)

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-嘓啉基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基-(2-)-N)-鈦之X-射線測定。

數據之收集：

一個大小為0.22 x 0.21 x 0.19 mm的深紫色塊狀結晶被浸於油(Paratone N, Exxon)內，並被置於一薄玻璃纖維上。該結晶被轉移至一個Siemens SMART PLATFORM衍射計，該衍射計配備有一個石墨單色晶體、一個MoK α 放射源($\lambda=0.71073\text{\AA}$)、一個被置於離該結晶5.078cm遠之CCD(電荷偶合裝置)面積偵測器。在數據收集之期間中，該結晶係處在一個冷氮氣流(-100℃)內。使用 ω 掃描法以及於一個10秒的暴露時間內收集涵蓋三個垂直的空間象限之三組各有20個架構之數據。接在反射指數與最小平方細分之後的架構積分生成一個定位矩陣以及一個單斜晶晶格。

設定數據收集以收集位在4個不同程中涵蓋多於一整個半球的數據且具一總數為1381個之架構。架構掃描參數歸納如下表所示：

程	2 θ	ω	ψ	χ	掃描軸	掃描寬度(°)	架構(#)	暴露時間(秒)
1	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	626	10
2	-29	-21.00	90.00	54.68	2	-0.3	455	10
3	-29	-23.00	180.00	54.68	2	-0.3	250	10
4	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	50	10

最後一程(第4程)係為第1程的前50個架構之再測量。

五、發明說明 (219)

如此做之原因是要監控結晶與衍射計之安定性以及校正任一結晶衰減。

衍射計設定包括一個會提供一直徑為0.8 mm的X射線光束之0.8 mm平行光管。產生器功率被設定為50 KV與30 mA。使用電腦程式SMART¹來處理衍射控制、架構掃描、指數化、定位矩陣計算、晶胞參數之最小平方細分、晶面測量以及實際數據之校正。電腦程式ASTRO SMART、SAINT以及XPREP電腦程式係為用於單晶數據校正的部分Siemens結晶學軟體，還原與準備被用於設定數據校正策略上。

數據準備：

以電腦程式SAINT來讀取所有1381個結晶學初始數據架構，並使用3D繪圖演算法來做積分處理。所形成的數據被還原以生成hkl反射以及其等之強度與估算的標準偏差。該等數據就羅倫斯(Lorentz)與極化效用來做校正。收集得一總數為16988個之反射，此表示有一在2.7至3.99之範圍的重覆位準，並於反射的最低2 θ 層處具有一為3.3%的R_{sym}數值範圍，以及於反射的最高2 θ 層(55°)處具有一為4.4%的R_{sym}數值範圍。結晶衰減校正被採用且低於1%。單位晶胞參數藉由7091個反射之設定角度的最小平方來作細分。單位晶胞參數為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (220)

$$\begin{aligned}
 a &= 12.2988(3) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\
 b &= 16.8313(4) \text{ \AA} & \beta &= 106.871(1)^\circ \\
 c &= 12.6265(3) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\
 V &= 2501.25(10) \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

使用電腦程式SADABS Sheldrick, G. M. (1996)來做吸收校正。SADABS係為一種依據Blessing, Blessing, R.H. (1995). Acta Cryst. A51, 33-38, 以psi掃描為準的用於吸收校正的電腦程式。吸收係數係為 0.617 mm^{-1} , 而最低與最高透射性係分別為0.761以及0.915。

使用電腦程式XPREP來進行數據準備。空間基團依據系統性不存在而被定為 $P2_1/n$ (# 14)。XPREP提供下面結晶學參數：5659 獨特反射 ($R_{int}=3.65\%$)，指數為

$$-13 < h < 15, -22 < k < 15, -16 < l < 15。$$

結構解析與細分：

結構解析係藉由SHELXTL5 Sheldrick, G.M. (1995). SHELXTL5. 結晶學軟體套組 (Siemens Analytical, Inc. Madison, Wisconsin, USA) 中的直接方法，由之可得到所有非氫原子之位置。同樣於SHELXTL5中，使用全矩陣與最小平方將結構細分。以各向異性熱參數來細分非氫原子，而所有的非氫原子藉由一種Difference Fourier圖被定位且在無任何限制下被細分。一個甲苯分子被定位在一個占

五、發明說明(221)

據環中心的倒位中心上。因此，其在占據對位位置之甲基基團位置內為無序的，且每一者具有50%的位置占據因子。在最後的細分循環中，具有 $I > 2\sigma(I)$ 之4206個觀察到的反射被使用，而所形成之 R_1 、 wR_2 以及 S （適合的良好性，goodness of fit）分別為3.59%、8.38%以及1.023。一種用於二級消光的校正以 $x=0.0029(4)$ 被應用之。位在最後的Difference Fourier圖內之最高與最低的殘餘電子密度波峰係分別為0.419與-0.272。使用 F^2 而非 F 值來進行細分。計算 F_1 以提供一種針對傳統的 R 值之參考值，但其函數未被減至最低。此外，不是 R_1 ，而是 wR_2 係為被減至最低之函數。

第1圖顯示二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基-(2-)-N-)-鈦之結晶結構。

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基-(2-)-N-)-鈦之X-射線測定。

數據之收集：

一個大小為0.30 x 0.21 x 0.09 mm的深紫色塊狀結晶被浸於油(Paratone N, Exxon)內，並被置於一薄玻璃纖維上。該結晶被轉移至一個Siemens SMART PLATFORM衍射計，該衍射計配備有一個石墨單色晶體、一個 $\text{MoK}\alpha$ 放射源($\lambda=0.71073\text{\AA}$)、一個被置於離該結晶5.078cm遠之CCD（電荷偶合裝置）面積偵測器。在數據收集之期間中，

五、發明說明(222)

該結晶係處在一個冷氮氣流(-100℃)內。使用 ω 掃描法以及於一個10秒的暴露時間內收集涵蓋三個垂直的空間象限之三組各有20個架構之數據。接在反射指數與最小平方細分之後的架構積分生成一個定位矩陣以及一個單斜晶晶格。

設定數據收集以收集位在4個不同程中涵蓋多於一整個半球的數據且具一總數為1381個之架構。架構掃描參數歸納如下表所示：

程	2 θ	ω	ϕ	χ	掃描軸	掃描寬度(°)	架構(#)	暴露時間(秒)
1	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	626	10
2	-29	-21.00	90.00	54.68	2	-0.3	455	10
3	-29	-23.00	180.00	54.68	2	-0.3	250	10
4	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	50	10

最後一程(第4程)係為第1程的前50個架構之再測量。如此做之原因是要監控結晶與衍射計之安定性以及校正任一結晶衰減。

衍射計設定包括一個會提供一直徑為0.8 mm的X射線光束之0.8 mm平行光管。產生器功率被設定為50 KV與30 mA。使用電腦程式SMART¹來處理衍射控制、架構掃描、指數化、定位矩陣計算、晶胞參數之最小平方細分、晶面測量以及實際數據之校正。電腦程式ASTRO被用於設定數據校正策略上。

數據準備：

以電腦程式SAINT來讀取所有1381個結晶學初始數據架構，並使用3D繪圖演算法來做積分處理。所形成的數據

五、發明說明(223)

被還原以生成hkl反射以及其等之強度與估算的標準偏差。該等數據就羅倫斯(Lorentz)與極化效用來做校正。收集得一總數為24545個之反射，此表示有一在2.59至3.76之範圍的重覆位準，並於反射的最低 2θ 層處具有一為4.5%的 R_{sym} 數值範圍，以及於反射的最高 2θ 層(55°)處具有一為6.0%的 R_{sym} 數值範圍。結晶衰減校正被採用且低於1%。單位晶胞參數藉由6019個反射之設定角度的最小平方來作細分。單位晶胞參數為：

$$\begin{aligned} a &= 23.7620(1) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 11.4403(2) \text{ \AA} & \beta &= 108.929(1)^\circ \\ c &= 14.3161(2) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 3681.29(8) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

使用依據Blessing之電腦程式SADABS來做吸收校正。吸收係數係為 0.821 mm^{-1} ，而最低與最高透射性係分別為0.755以及0.942。

使用電腦程式XPREP來進行數據準備。空間基團依據系統性不存在而被定為 $C2_c/n$ (# 15)。XPREP提供下面結晶學參數：4203 獨特反射($R_{int}=3.06\%$)，指數為

$$-31 < h < 30, -15 < k < 8, -18 < l < 19。$$

結構解析與細分：

結構解析係藉由SHELXTL5中的直接方法，由之可得到

五、發明說明(224)

所有非氫原子之位置。同樣於SHELXTL5中，使用全矩陣與最小平方將結構細分。以各向異性熱參數來細分非氫原子，而所有的非氫原子藉由一種Difference Fourier圖被定位且在無任何限制下被細分。在最後的細分循環中，具有 $I > 2\sigma(I)$ 之3333個觀察到的反射被使用於細分292個參數，而所形成之 R_1 、 wR_2 以及 S （適合的良好性，goodness of fit）分別為3.00%、6.93%以及1.026。一種用於二級消光的校正以 $x=0.00037(9)$ 被應用之。位在最後的Difference Fourier圖內之最高與最低的殘餘電子密度波峰係分別為0.342與-0.295。使用 F^2 而非 F 值來進行細分。計算 F_1 以提供一種針對傳統的 R 值之參考值，但其函數未被減至最低。此外，不是 R_1 ，而是 wR_2 係為被減至最低之函數。

第2圖顯示二氫(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)矽烷胺基-(2-)-N)-鈦之結晶結構。

[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)矽烷胺基(2-)-N][(2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)]-鈦之X-射線測定。

數據之收集：

一個大小為0.28 x 0.24 x 0.21 mm的深紫色針狀結晶被浸於油(Paratone N, Exxon)內，並被置於一薄玻璃纖維上。該結晶被轉移至一個Siemens SMART PLATFORM衍射計，該衍射計配備有一個石墨單色晶體、一個 $\text{MoK}\alpha$ 放射源($\lambda=0.71073\text{\AA}$)、一個被置於離該結晶4.931cm遠之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(225)

CCD (電荷偶合裝置)面積偵測器。在數據收集之期間中，該結晶係處在一個冷氣氣流(-100℃)內。使用 ω 掃描法以及於一個10秒的暴露時間內收集涵蓋三個垂直的空間象限之三組各有20個架構之數據。接在反射指數與最小平方細分之後的架構積分生成一個定位矩陣以及一個單斜晶晶格。

設定數據收集以收集位在4個不同程中涵蓋多於一整個半球的數據且具一總數為1381個之架構。架構掃描參數歸納如下表所示：

程	2 θ	ω	ϕ	χ	掃描軸	掃描寬度(°)	架構(#)	暴露時間(秒)
1	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	626	10
2	-29	-21.00	90.00	54.68	2	-0.3	455	10
3	-29	-23.00	180.00	54.68	2	-0.3	250	10
4	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	50	10

最後一程(第4程)係為第1程的前50個架構之再測量。如此做之原因是要監控結晶與衍射計之安定性以及校正任一結晶衰減。

衍射計設定包括一個會提供一直徑為0.8 mm的X射線光束之0.8 mm平行光管。產生器功率被設定為50 KV與30 mA。使用電腦程式SMART¹來處理衍射控制、架構掃描、指數化、定位矩陣計算、晶胞參數之最小平方細分、晶面測量以及實際數據之校正。電腦程式ASTRO被用於設定數據校正策略上。

數據準備：

以電腦程式SAINT來讀取所有1381個結晶學初始數據

五、發明說明 (226)

架構，並使用3D繪圖演算法來做積分處理。所形成的數據被還原以生成hkl反射以及其等之強度與估算的標準偏差。該等數據就羅倫斯(Lorentz)與極化效用來做校正。收集得一總數為8673個之反射，此表示有一在1.48至2.18之範圍的重覆位準，並於反射的最低 2θ 層處具有一為2.5%的 R_{sym} 數值範圍，以及於反射的最高 2θ 層(55°)處具有一為260%的 R_{sym} 數值範圍。結晶衰減校正被採用且低於1%。單位晶胞參數藉由6908個反射之設定角度的最小平方來作細分。單位晶胞參數為：

$$\begin{aligned} a &= 9.7153(1) \text{ \AA} & \alpha &= 86.327(1)^\circ \\ b &= 9.7215(1) \text{ \AA} & \beta &= 89.217(1)^\circ \\ c &= 13.3635(1) \text{ \AA} & \gamma &= 82.840(1)^\circ \\ V &= 1249.72(2) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

使用依據Blessing之電腦程式SADABS來做吸收校正。吸收係數係為 0.405 mm^{-1} ，而最低與最高透射性係分別為0.805以及0.928。

使用電腦程式XPREP來進行數據準備。空間基團依據系統性不存在而被定為P1 #2。XPREP提供下面結晶學參數：5563 獨特反射 ($R_{int}=1.59\%$)，指數為

$$-12 < h < 10, -12 < k < 13, -15 < l < 18。$$

結構解析與細分：

結構解析係藉由SHELXTL5中的直接方法，由之可得到

五、發明說明 (227)

所有非氫原子之位置。同樣於SHELXTL5中，使用全矩陣與最小平方將結構細分。以各向異性熱參數來細分非氫原子，而所有的非氫原子藉由一種Difference Fourier圖被定位且在無任何限制下被細分。在最後的細分循環中，具有 $I > 2\sigma(I)$ 之4838個觀察到的反射被使用於細分432個參數，而所形成之 R_1 、 wR_2 以及 S （適合的良好性，goodness of fit）分別為3.13%、7.17%以及1.023。一種用於二級消光的校正以 $x=0.0018(7)$ 被應用之。位在最後的Difference Fourier圖內之最高與最低的殘餘電子密度波峰係分別為0.334與-0.368。使用 F^2 而非 F 值來進行細分。計算 F_1 以提供一種針對傳統的 R 值之參考值，但其函數未被減至最低。此外，不是 R_1 ，而是 wR_2 係為被減至最低之函數。

從用於X射線結晶學之X射線結晶學國際表的國際表 (the International Tables for X-ray Crystallography International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, p. 55. Birmingham: Kynoch Press. (目前之經銷商為D. Reidel, Dordrecht.))，從數值算出直線吸收係數、原子繞射因子以及反常-分散校正。

第3圖顯示[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡啶基)-1H-蒽-1-基)矽烷胺基(2-)-N][(2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)]-鈦之結晶結構。

用於上述結構測定之函數列於下面：

五、發明說明 (228)

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

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

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

$S = [\hat{A}[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ 其中 n 係為反射之數目，而
係為經細分的參數之總數目。

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0370 * p)^2 + 0.31 * p], p = [\max(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2] / 3$$

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

含有3-雜原子取代的環戊二烯基之金屬複合物
以及烯烴聚合方法

本發明係有關含有雜原子取代的環戊二烯基之配位子、含有此等配位子之金屬複合物、由包含此等金屬複合物之催化劑組份所製備而得的催化劑系統。本案金屬複合物在Cp之3-位置內含有一個雜原子-Cp鍵或一個環雜原子-Cp鍵。在較佳的金屬複合物中，該配位子係為一個3-雜原子取代的茚基基團。本案用於烯烴聚合反應之催化劑系統可在高溫下被使用之，係為高活性的，且會生成高分子量聚合物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

3-HETEROATOM SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL-CONTAINING METAL
COMPLEXES AND OLEFIN POLYMERIZATION PROCESS

This invention relates to heteroatom substituted cyclopentadienyl-containing ligands, metal complexes containing these ligands, catalyst systems prepared from catalyst components comprising these metal complexes. The metal complexes contain a a heteroatom-Cp bond or a ring heteroatom-Cp bond in the 3-position of the Cp. In preferred metal complexes the ligand is a 3-heteroatom substituted indenyl group. The catalyst systems for olefin polymerization may be used at high temperatures, are highly active and produce high molecular weight polymer.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

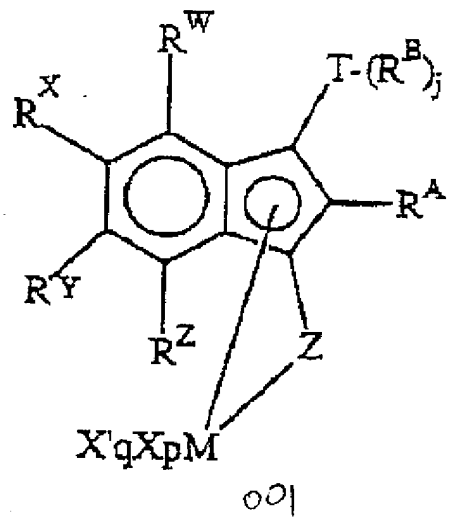
裝 · 訂 · 線

六、申請專利範圍

第86111317號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年06月

1. 一種對應於下式之金屬複合物，



其中

M係為Ti、Zr或Hf；

j係為1或2；

當j為1時，T為O或S，而當j為2時，T係為N或P；

R^B於各次出現時分別為一個具有由1至20個非氫原子之基團，該基團為烴基、烴基甲矽烷基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基或烴基甲矽烷基烴基，或任擇地兩個R^B被共價地彼此相連結而形成一個環系統；

R^A、R^W、R^X、R^Y與R^Z係分別為氫或一個具有由1至20個非氫原子之基團，該基團為烴基、鹵基取代的烴基、烴基氧基取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基、烴基甲矽烷基、烴基甲矽烷基烴基，或任擇地

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

R^W 、 R^X 、 R^Y 、 R^Z 與 R^B 中之兩者或多者被共價地彼此相連結而形成一個融合環系統；

Z係為一個經由 σ -鍵被連結至環戊二烯基基團(Cp)與M之二價部分，其中Z包括硼，或是元素週期表的第14族之一員，且亦包括氮、磷、硫或氧；

X係為一個具有至多20個原子之陰離子或二價陰離子配位子基團，但不包括屬於環形非定域化之 π -鍵結的此族配位子基團；

X'於各次出現時分別為一個具有至多20個原子之中性路易士鹼結合化合物；

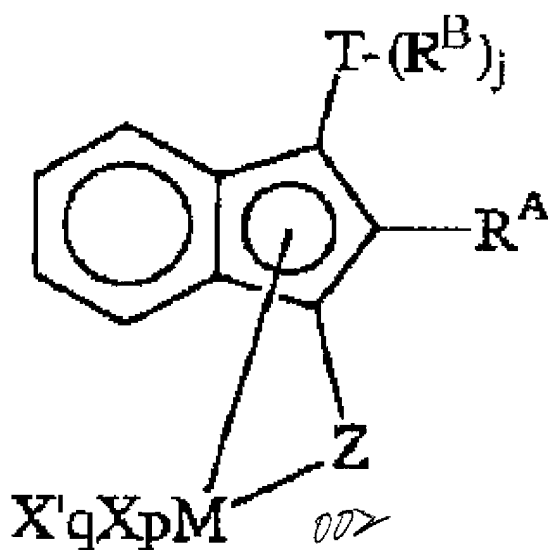
p係為0、1或2，且當X為一個陰離子配位子時，p比M之形式氧化態要少2，而當X為一個二價陰離子配位子時，p為1；以及

q係為0、1或2。

2. 如申請專利範圍第1項之金屬複合物，其中M係為Ti。
3. 如申請專利範圍第1項之金屬複合物，其中 R^B 係為烴基、烴基甲矽烷基、烴基氧基-取代的烴基、烴基胺基-取代的烴基，以及T係為O或N。
4. 如申請專利範圍第3項之金屬複合物，其中 R^B 係為烴基或烴基甲矽烷基，以及T係為O或N。
5. 如申請專利範圍第4項之金屬複合物，其中 R^B 係為烴基或烴基甲矽烷基，以及T係為N。
6. 如申請專利範圍第1項之金屬複合物，其中 $(R^B)_j$ -T基團

六、申請專利範圍

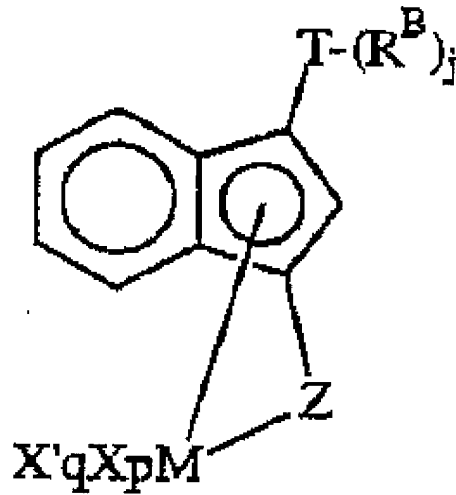
- 係為甲氧基、乙氧基、丙氧基、甲基乙氧基、1,1-二甲基乙氧基、三甲基甲矽烷氧基、1,1-二甲基乙基(二甲基甲矽烷基)氧基、二甲基胺基、二乙基胺基、甲基乙基胺基、甲基苯基胺基、二丙基胺基、二丁基胺基、哌啶基、嗎啉基、吡咯烷基、六氫-1H-氮雜萘-1-基、六氫-1(2H)-吡啶基、八氫-1H-偶氮寧-1-基或八氫-1(2H)-吡啶基。
7. 如申請專利範圍第4項之金屬複合物，其中 $(R^B)_j$ -T基團係為二甲基胺基、甲基苯基胺基、哌啶基或吡咯烷基。
8. 如申請專利範圍第1項之金屬複合物，其對應於下式：



其中T、M、Z、X、X'、 R^A 、 R^B 、j、p、與q係如先前於該第1項中所界定者。

9. 如申請專利範圍第8項之金屬複合物，其對應於下式：

六、申請專利範圍



其中 T 、 M 、 Z 、 X 、 X' 、 R^B 、 j 、 p 、與 q 係如先前於該第8項中所界定者。

10. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之金屬複合物，其中
 $-Z-$ 係為 $-Z^*-Y-$ ，及 Y 係為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 、 $-PR^*-$ ；

Z^* 係為 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、
 $CR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$ 、 $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ 、
 $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ 或 GeR^*_2 ；以及

R^* 於各次出現時分別為氫，或一擇自於下列之成員：
 烴基、烴基氧基、甲矽烷基、鹵化烷基、鹵化芳基以及
 此等之組合，該 R^* 具有至多20個非氫原子，且任擇地，
 兩個源自於 Z 之 R^* (其中 R^* 非為氫) 或一個源自於 Z 之
 R^* 以及一個源自於 Y 之 R^* 形成一個環系統；

其中 p 係為2， q 係為0， M 係為呈+4形式氧化態，以及 X
 於各次出現時分別為甲基、苄基、三甲基甲矽烷基、甲
 基、烯丙基、吡咯基，或兩個 X 基團一起形成1,4-丁烷-

六、申請專利範圍

二基、2-丁烯-1,4-二基、2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基、
2-甲基-2-丁烯-1,4-二基或二甲苯基二基。

11. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之金屬複合物，其中
-Z-係為-Z*-Y-，以及Y係為-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；

Z*係為 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$ 、
 $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2$ 、 $\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、
 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ 或 GeR^*_2 ；以及

R*於各次出現時分別為氫，或一擇自於下列之成員：
烴基、烴基氧基、甲矽烷基、鹵化烷基、鹵化芳基以
及此等之組合，該R*具有至多20個非氫原子，且任擇
地，兩個源自於Z之R* (其中R*非為氫)或一個源自於Z
之R*以及一個源自於Y之R*形成一個環系統；

其中p係為1，q係為0，M係為呈+3形式氧化態，以及X
係為2-(N,N-二甲基)胺基苄基、2-(N,N-二甲基胺基甲基)
苯基、烯丙基、甲代烯丙基、三甲基甲矽烷基烯丙基。

12. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之金屬複合物，其中
-Z-係為-Z*-Y-，以及Y係為-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；

Z*係為 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$ 、
 $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2$ 、 $\text{SiR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、
 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ 或 GeR^*_2 ；以及

R*於各次出現時分別為氫，或一擇自於下列之成員：
烴基、烴基氧基、甲矽烷基、鹵化烷基、鹵化芳基以
及此等之組合，該R*具有至多20個非氫原子，且任擇

六、申請專利範圍

地，兩個源自於Z之R* (其中R*非為氫)或一個源自於Z之R*以及一個源自於Y之R*形成一個環系統；

當p為0時，q為1，M為呈+2形式氧化態，以及X'係為1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。

13.如申請專利範圍第9項之金屬複合物，其中R*係為一個具有一個被鍵結至N之一級或二級碳原子的基團。

14.如申請專利範圍第10項之金屬複合物，其中R*係為一個具有一個被鍵結至N之一級或二級碳原子的基團。

15.如申請專利範圍第11項之金屬複合物，其中R*係為一個具有一個被鍵結至N之一級或二級碳原子的基團。

16.如申請專利範圍第12項之金屬複合物，其中R*係為一個具有一個被鍵結至N之一級或二級碳原子的基團。

17.如申請專利範圍第13項之金屬複合物，其中R*係為環己基或異丙基。

18.如申請專利範圍第14項之金屬複合物，其中R*係為環己基或異丙基。

19.如申請專利範圍第15項之金屬複合物，其中R*係為環己基或異丙基。

20.如申請專利範圍第16項之金屬複合物，其中R*係為環己基或異丙基。

21.如申請專利範圍第1項之金屬複合物，其係為：

(特丁基醯胺基)[3-(N-全氫化吡啶基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

六、申請專利範圍

(特丁基醯胺基)[3-(N-全氫化吡啶基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[2-甲基-3-(N,N-二甲基胺基)-4,4,7,7-(四甲基)-4,5,6,7-四氫茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[2-甲基-3-(N,N-二甲基胺基)-4,4,7,7-(四甲基)-4,5,6,7-四氫茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[2-甲基-3-(N-吡咯烷基)-s-二環戊二烯並苯-1-基]鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[2-甲基-3-(N-吡咯烷基)-s-二環戊二烯並苯-1-基]鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-全氫化吡啶基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦1,4-己二烯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦1,3-戊二烯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鈦2,4-己二烯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)

銨二氯化物；

(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)

銨二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[2-甲基-3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[2-甲基-3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(環己基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)

銨二氯化物；

(環己基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)茚-1-基](二甲基矽烷)

銨二甲基酯；

(特丁基醯胺基)(3-甲氧基茚-1-基)(二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)(3-甲氧基茚-1-基)(二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(二苯基膦基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[3-(二苯基膦基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(N,N-二甲基胺基)茚-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

六、申請專利範圍

(特丁基醯胺基)[3-(N,N-二甲基胺基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(N,N-二甲基胺基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦2,4-己二烯；

(特丁基醯胺基)[3-(N,N-二甲基胺基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦1,4-二苯基丁二烯；

(η^5 -環戊二烯基)(特丁基醯胺基)[3-(N,N-二甲基胺基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(η^5 -環戊二烯基){(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)節-1-基](二甲基矽烷)}鈦(III)；

(η^5 -環戊二烯基){(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)節-1-基](二甲基矽烷)}鈦二氯化物；

{(特丁基醯胺基)[3-(N-吡咯烷基)節-1-基](二甲基矽烷)}鈦(III)2-(N,N-二甲基)苄基酯；

(特丁基醯胺基)[3-(N-苯基-N-甲基胺基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；

(特丁基醯胺基)[3-(N-苯基-N-甲基胺基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯；

(苄基胺基)[3-(N-吡咯烷基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦二氯化物；或

(苄基胺基)[3-(N-吡咯烷基)節-1-基](二甲基矽烷)鈦二甲基酯。

22.一種用於烯烴的聚合之方法，其包括在一為100至250

六、申請專利範圍

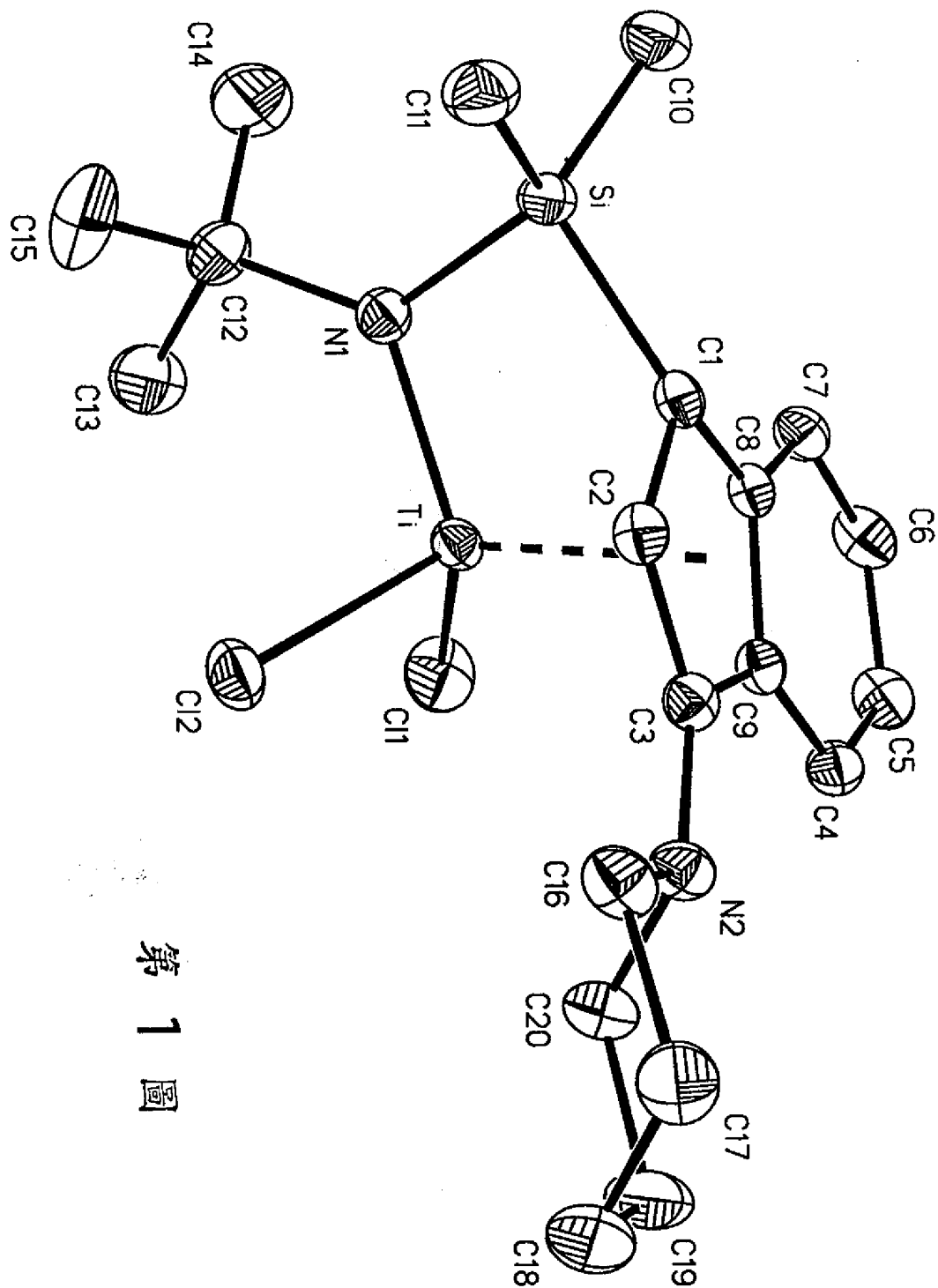
- °C之溫度以及一為70至7000 Pa之壓力下，令一或多種C₂₋₂₀ α-烯烴接觸一如申請專利範圍第1至21項中任一項之催化劑系統。
- 23.如申請專利範圍第22項之方法，其中乙烯、丙烯以及任擇地一種非共軛的單體被共聚合之。
- 24.如申請專利範圍第22項之方法，其中乙烯與一或多種C₄₋₂₀ α-烯烴被共聚合之。
- 25.如申請專利範圍第22項之方法，其中該方法係為一種溶液聚合反應方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

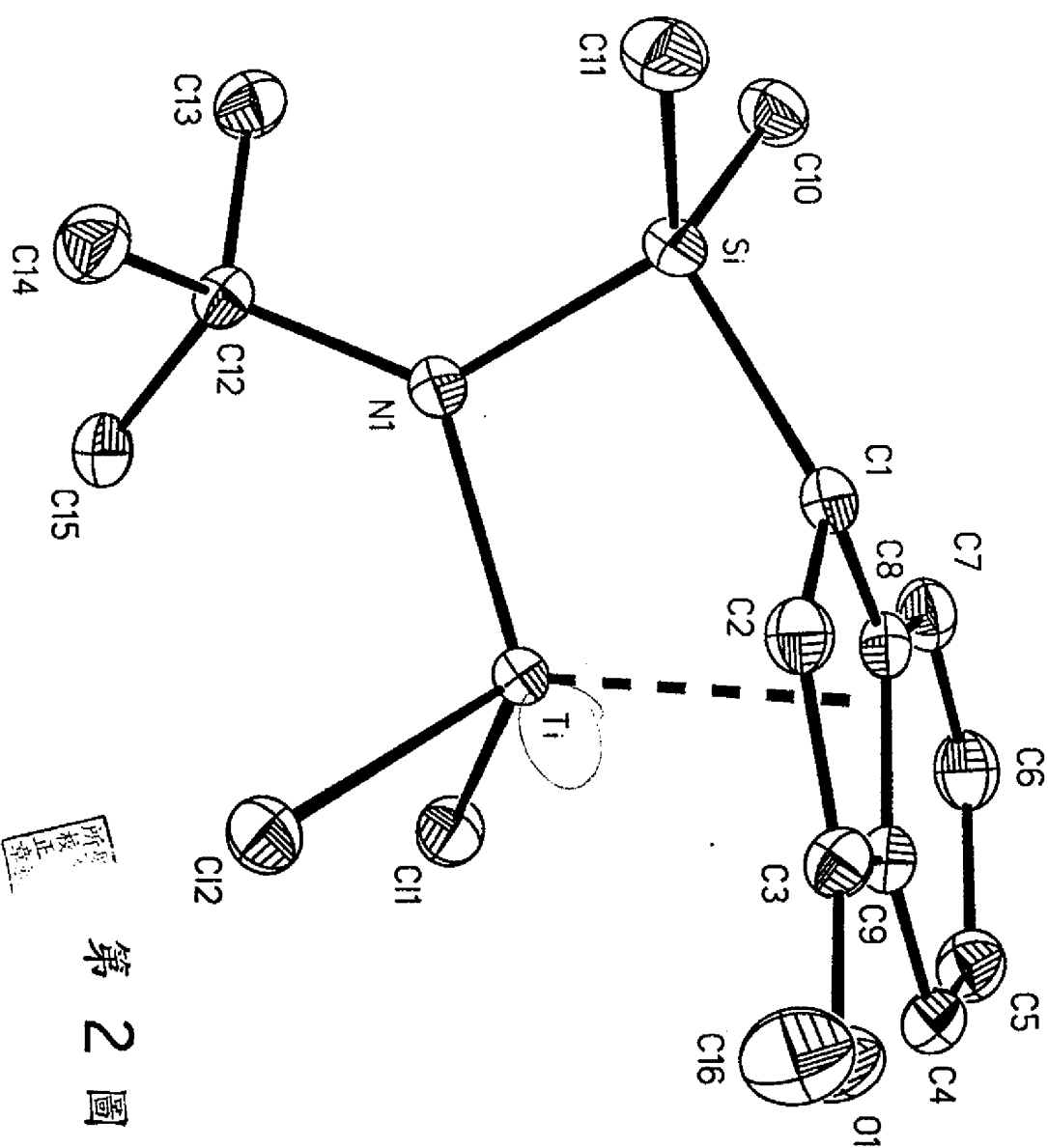
裝

訂

線

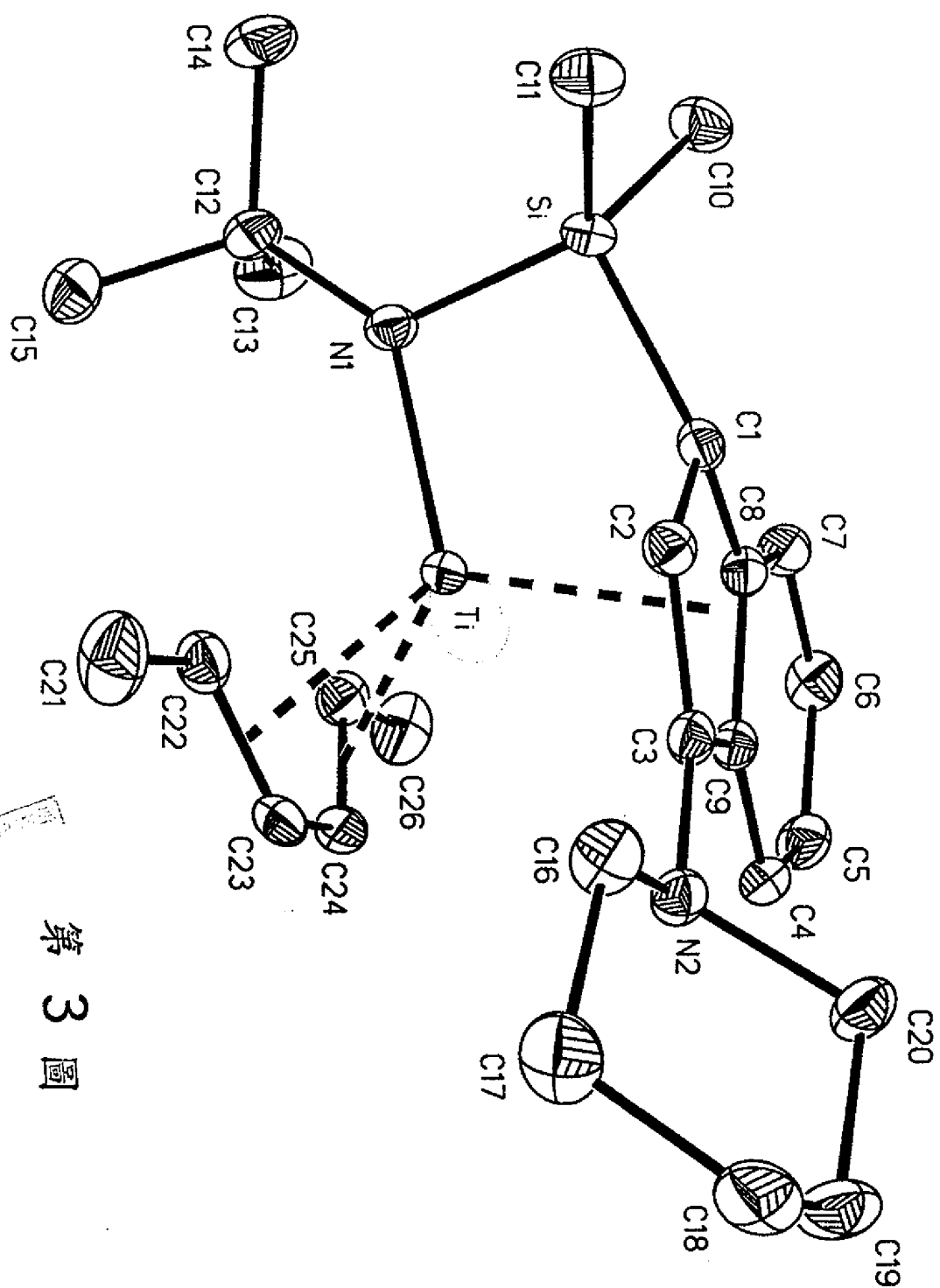


第 1 圖



第 2 圖

所表正堂



第 3 圖

五、發明說明(8)

含有一個源自於元素週期表之第3族至第13族、鋼系元素或鋼系元素中之金屬以及1至4個該配位子之金屬複合物。

本發明之催化劑與方法會造成高分子量烯烴聚合物在一廣範圍之聚合反應條件下之高效率生成，特別是在升高的溫度下。其等特別適合用於下列之溶液或整體聚合：乙烯/丙烯(EP聚合物)、乙烯/辛烯(E0聚合物)、乙烯/苯乙烯(ES聚合物)、丙烯以及乙烯/丙烯/二烯(EPDM聚合物)，其中二烯係為亞乙基降冰片烯、1,4-己二烯或類似之未綴合的二烯。升高的溫度之使用會激烈地提高該等方法之生產力，這是因為在升高的溫度下之提高的聚合物溶解力，會容許在不超出聚合設備之溶液黏度限制下之增加的轉換(聚合物產物之較高的濃度)之使用以及脫除揮發反應產物所需要的能源費用之減少。

本發明之催化劑亦可被擔載於一載體材料上，並被用於一淤漿或氣相內之烯烴聚合反應中。本案催化劑可在主要的聚合製程之前，於一聚合反應器內就地或於一有關經預聚合的催化劑之中間產物之回收的分開製程中與一或多種單體預聚合。

迄今吾人認為，在一為金屬茂複合物之一環形非定域化之 π -連結的配位子基團的環戊二烯基(Cp)上之直接的雜原子取代對於該複合物在烯烴聚合反應催化劑系統中之有用性不會有一有利之作用。但是，本案發明人發現到，其具有位在一單一的 π -鍵結的Cp基團上之直接的雜原子取代之本案較佳金屬茂複合物具有作為烯烴催化劑之驚人

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (79)

二甲基矽烷胺基 (2-)-N) 二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-3-(二乙基胺基)-4,5,6-三甲
基-1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-
1,1-二甲基矽烷胺基 (2-)-N) 二甲基鈦

(1-((1,2,3,3a,6a-n)-4-乙基-3-(二乙基胺基)-
1,4,5,6-四氫-1-戊搭烯基)-N-(1,1-二甲基乙基))-1,1-
二甲基矽烷胺基 (2-)-N) 二甲基鈦

本案複合物可利用已詳知的合成技術來進行製備。選擇地可使用一種還原劑來生成較低的氧化態之複合物。此一方法係揭示於在1994年5月13日提申的USSN 08/241,523 (公開案號為W0 95/00526)，該案之教示在此併入本案以為參考資料。反應係在一適當的非干擾性溶劑內於一為-100至300℃之溫度下進行，較佳係在-78至100℃下，更佳係在0至50℃下。在此所稱之“還原劑”意指其在還原條件下會導致要被還原的金屬M從一較高至一較低氧化態的金屬或化合物。適當的金屬還原劑之實例有鹼金屬、鹼土金屬、鋁及鋅、鹼金屬或鹼土金屬之合金(諸如鈉/汞合金以及鈉/鉀合金)。適當的還原劑化合物之實例有鈉萘化物(naphthalenide)、鉀石墨、烷基鋰、鏈二烯基鋰或鉀以及格利雅(Grignard)試劑。最佳的還原劑係為鹼金屬或鹼土金屬，特別是鋰及鎂金屬。

用於形成本案複合物之適當反應介質包括脂族與芳族烴，諸如異丙烷、丙烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷以及此等之混合物；環狀及脂環族烴，諸如環己烷、環庚烷、甲

89. 3. 27

A7
B7

455595

五、發明說明(80)

基環己烷、甲基環庚烷以及此等之混合物；芳族與烴基-取代的芳族化合物，諸如苯、甲苯與二甲苯、C₁₋₄二烷基醚、(聚)烷撐二醇之C₁₋₄二烷基醚衍生物以及四氫呋喃。上述之混合物亦為適用的。

可用作為受限幾何催化劑系統(CGC)之前驅物的一個雜原子-取代的環戊二烯基之合成係說明於下列合成途徑1，其中：

- a.) 過量的胺、苯，回流 24 hr (-H₂O)；
- b.) 過量的胺(8 eq)、配於CH₂Cl₂之TiCl₄ (1 eq)，0℃，接而加入酮並溫熱至25℃
- c.) 1.05 eq n-BuLi/己烷，在25℃下；
- d.) 1.0-1.5 eq Cl-矽烷/THF，在25℃下；
- e.) 2.05 eq n-BuLi/己烷基，在25℃下。

R、R'、R''、R'''與R''''係各自選自於H(但位在直接連接至環戊二烯基環之氮上者除外)、烷基、環烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，且不僅限於這些基團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

含有3-雜原子取代的環戊二烯基之金屬複合物
以及烯烴聚合方法

本發明係有關含有雜原子取代的環戊二烯基之配位子、含有此等配位子之金屬複合物、由包含此等金屬複合物之催化劑組份所製備而得的催化劑系統。本案金屬複合物在Cp之3-位置內含有一個雜原子-Cp鍵或一個環雜原子-Cp鍵。在較佳的金屬複合物中，該配位子係為一個3-雜原子取代的茚基基團。本案用於烯烴聚合反應之催化劑系統可在高溫下被使用之，係為高活性的，且會生成高分子量聚合物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

3-HETEROATOM SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL-CONTAINING METAL
COMPLEXES AND OLEFIN POLYMERIZATION PROCESS

This invention relates to heteroatom substituted cyclopentadienyl-containing ligands, metal complexes containing these ligands, catalyst systems prepared from catalyst components comprising these metal complexes. The metal complexes contain a a heteroatom-Cp bond or a ring heteroatom-Cp bond in the 3-position of the Cp. In preferred metal complexes the ligand is a 3-heteroatom substituted indenyl group. The catalyst systems for olefin polymerization may be used at high temperatures, are highly active and produce high molecular weight polymer.