

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/643

C08F210/16 C07F 17/00

C07C 13/15



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816922.5

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1409729A

[22] 申请日 2000.11.17 [21] 申请号 00816922.5

[30] 优先权

[32] 1999.12.10 [33] US [31] 60/170,178

[32] 1999.12.10 [33] US [31] 60/170,177

[32] 1999.12.10 [33] US [31] 60/170,175

[86] 国际申请 PCT/US00/31645 2000.11.17

[87] 国际公布 WO01/42315 英 2001.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.10

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 J·克洛辛 W·J·小克吕佩尔

P·N·尼基亚斯 G·R·罗弗

J·索托

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

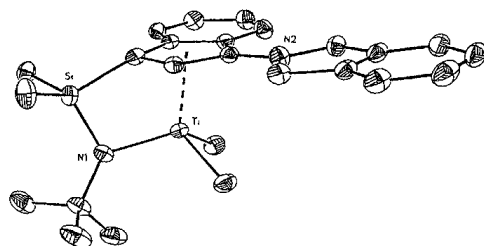
代理人 程伟 彭益群

权利要求书 13 页 说明书 126 页 附图 3 页

[54] 发明名称 取代的第 4 族金属配合物,催化剂和
烯烃聚合方法

[57] 摘要

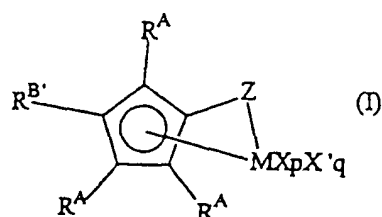
约束几何类型的第 4 族金属配合物,来源它们的催化剂和使用它们的聚合方法,其特征在于被一种或多种芳基取代的含氮脂族或脂环族部分,芳基取代的硅烷桥基,或者在此金属上的一种或多种第 14 族有机准金属取代的烃基取代基。



ISSN 1008-4274

1. 一种对应于下式金属配合物:

5



10 其中, M 为处于+2、+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 或者还可选择地, 两个或更多个来自相同或不同金属配合物的 R^A 基团, 或者来自相同或不同金属配合物的 $R^{B'}$ 和 R^A 可共价连接在一起;

15 $R^{B'}$ 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 且可选择地, 两个或更多个来自不同金属配合物的 $R^{B'}$ 基团, 或者 $R^{B'}$ 和来自相同或不同金属配合物 R^A 可共价连接在一起;

20 Z 为二价部分, 通过共价键或配位/共价键结合到 M 上, 包括硼, 或元素周期表的第 14 族成员, 且还包括氮、磷, 硫或氧;

X 为除了环状离域 π 键合配基种类之外的具有至多 60 个原子的阴离子或双阴离子配基;

25 X' 在每种情况下独立地为具有至多 40 个原子的中性配位体;

p 为 0、1 或 2, 在 X 为阴离子配基时, 比 M 的形式氧化态小 2, 且当 X 为双阴离子配基时, p 为 1; 而

q 为 0、1 或 2;

附带条件是存在一种或多种以下的条件 A)、B) 或 C):

30 A) $R^{B'}$ 对应于式 $N(R^B)_2$, 其中, R^B 在每种情况下为芳烷基, 或两个 R^B 基团一起形成二价烃部分或其卤-或甲硅烷基-取代的衍生物,

所述基团含有不计算氢的 4-40 个原子, 并包括至少一种芳香取代基, A^R ;

B)Z 为 $(R^D)_2Si-Y-$, 其中, R^D 在每种情况下独立地为 C_{6-20} 芳基或两个 R 基团一起形成 C_{6-20} 亚芳基; 和

5 Y 键合到 M 上并选自: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^E-$ 和 $-PR^E-$; 其中, R^E 在每种情况下独立地为氢或选自以下的成员: 烷基、烷氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基, 或它们的组合, 所述 R^E 具有至多 20 个非氢原子; 或

10 C)X 在至少一种情况下选自: 三(烷基)甲硅烷基烷基、三(烷基)甲锆烷基烷基, 及它们的混合物, 或两个 X 基团一起形成式 $(ER'_2)_{x'}$ 的二价配基, 其中, E 为硅, 锆或碳, 但在至少一种情况下为硅或锆, 且 R' 在每种情况下独立地为氢或选自以下的基团: 甲硅烷基、烷基、烷氧基及它们的组合, 所述的 R' 具有至多 30 个碳或硅原子, 而 x' 为 1-8 的整数。

15

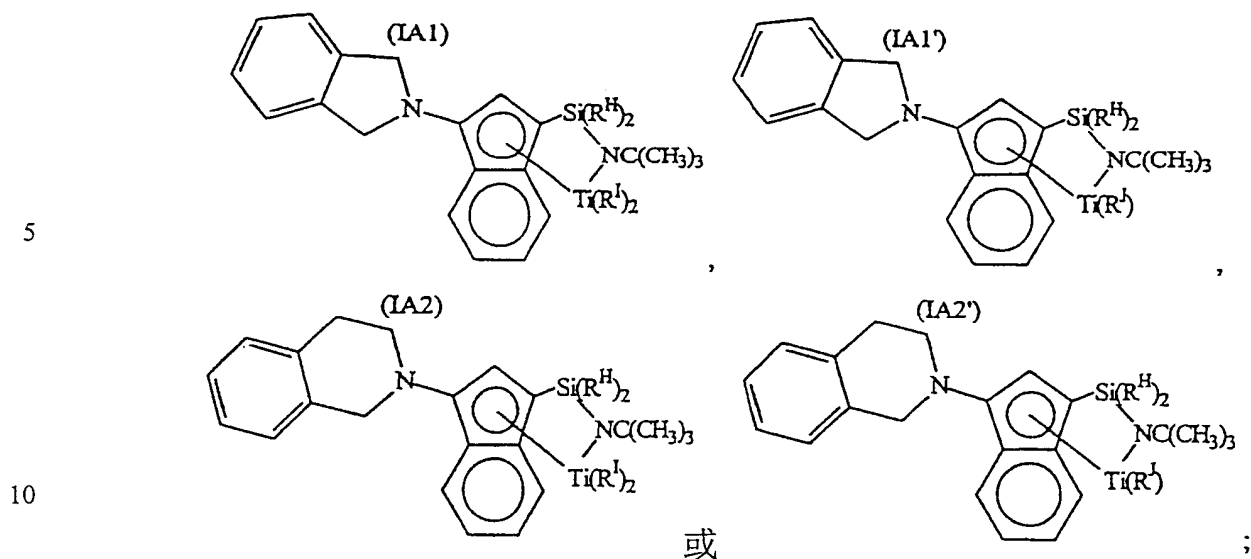
2. 根据权利要求 1 的金属配合物, 其中, $-N(R^B)_2$ 为二苄基氨基或者两个 R^B 基团和氮原子一起形成环脂肪基, 且至少一个包含 R^B 的 A^R 基团为单环或多环芳基。

20 3. 根据权利要求 1 的金属配合物, 其中, $-N(R^B)_2$ 为多环的, 稠合的, 氮杂环基团形式。

4. 根据权利要求 1 的金属配合物, 其中 $-N(R^B)_2$ 为 1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-异喹啉-2-基、1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基、1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[g]异喹啉-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[f]异喹啉-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[h]异喹啉-2-基、1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基或二苄基氨基。

30 5. 对应于下式的权利要求 1 的金属配合物:

- 2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢
-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基钛,
二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢
5 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢
-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-
异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双(三甲基甲硅烷基甲基)钛,
10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-
异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双(三甲基甲硅烷基甲基)钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢
-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双(三甲基甲硅烷基甲
基)钛,
15 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基-苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-
3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3- (1,3-
二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3- (1,3-
20 二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,3-戊二烯,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-
(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-[(二甲基亚甲
硅基)双(亚甲基)]钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢
25 -2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双[(三甲基甲硅烷基)
甲基]-钛,
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3- (1,3-
二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-[(二甲基亚甲硅基)
双(亚甲基)]钛,
30 二氯(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-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛,



其中, R^H 为苯基、甲苯基或丁基苯基;

R^I 为氯、甲基、三甲基甲硅烷基甲基或两个 R^I 基一起形成二甲基亚甲硅基-双(亚甲基); 和

R^J 为烯丙基、2-(二甲基氨基)苄基、1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

6. 权利要求 1 的化合物, 所述化合物选自:

20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛,

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛,

25 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛,

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛,

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛,

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛,

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢

(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-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基-钛,

(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-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双(三甲基甲硅烷基甲基)钛,

5 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛,

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基钛,

10 [1-[(1,2,3,3a,11b-η)-1H-环戊[1]菲-2-基]-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-双[(三甲基甲硅烷基)甲基]-钛,

[1-[(1,2,3,3a,11b-η)-1H-环戊[1]菲-2-基]-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-[(二甲基亚甲硅基)-双(亚甲基)]钛,

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-eta)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-对称吲达省-1-基)硅烷氨基(2-)-N)-双[(三甲基甲硅烷基)甲基]-钛,

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-eta)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-对称吲达省-1-基)硅烷氨基(2-)-N)-[(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)]钛和

(四甲基环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)双[(三甲基甲硅烷基)甲基]-钛。

20

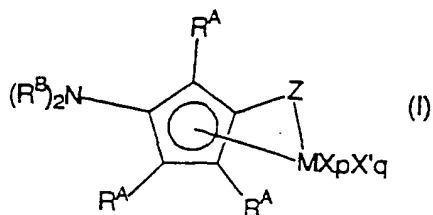
7. 一种催化剂组合物, 其包含(A)权利要求 1-6 的金属配合物和(B)活化助催化剂, 或其反应产物, 其中, (A)与(B)的摩尔比为 1:10,000-100:1。

25

8. 一种用于聚合一种或多种可加聚单体的方法, 所述方法包括在聚合反应条件下使所述单体或这种单体的混合物与权利要求 7 的催化剂组合物接触。

9. 根据权利要求 1 的金属配合物, 所述配合物对应于下式:

30



5 其中, M 为处在+2、+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二
 烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷
 基基基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 或者还可选择地, 两个或更多个来
 自相同或不同金属配合物的 R^A 基团可共价连接在一起;

10 R^B 在每种情况下独立地为芳烷基, 或者两个 R^B 基团一起形成二
 价烃部分或其卤-或甲硅烷基-取代的衍生物, 所述基团含有不计算氢
 的 4-40 个原子, 并包括至少一个芳香取代基, A^R ;

Z 为二价部分, 通过共价键或配位/共价键结合到 M 上, 包括硼,
 或元素周期表的第 14 族成员, 且还包括氮、磷、硫或氧;

15 X 为除了环状离域 π 结合配基种类之外的具有至多 60 个原子的阴
 离子或双阴离子配基;

X'在每种情况下独立地为具有至多 40 个原子的中性配位体;

p 为 0、1 或 2, 在 X 为阴离子配基时, 比 M 的形式氧化态小 2, 且
 当 X 为双阴离子配基时, p 为 1; 而

20 q 为 0、1 或 2。

10. 根据权利要求 9 的金属配合物, 其中, $-N(R^B)_2$ 为二苄基氨基或
 者两个 R^B 基团和氮原子一起形成环脂肪基, 且至少一个包含 R^B 的 A^R
 基团为单环或多环芳基。

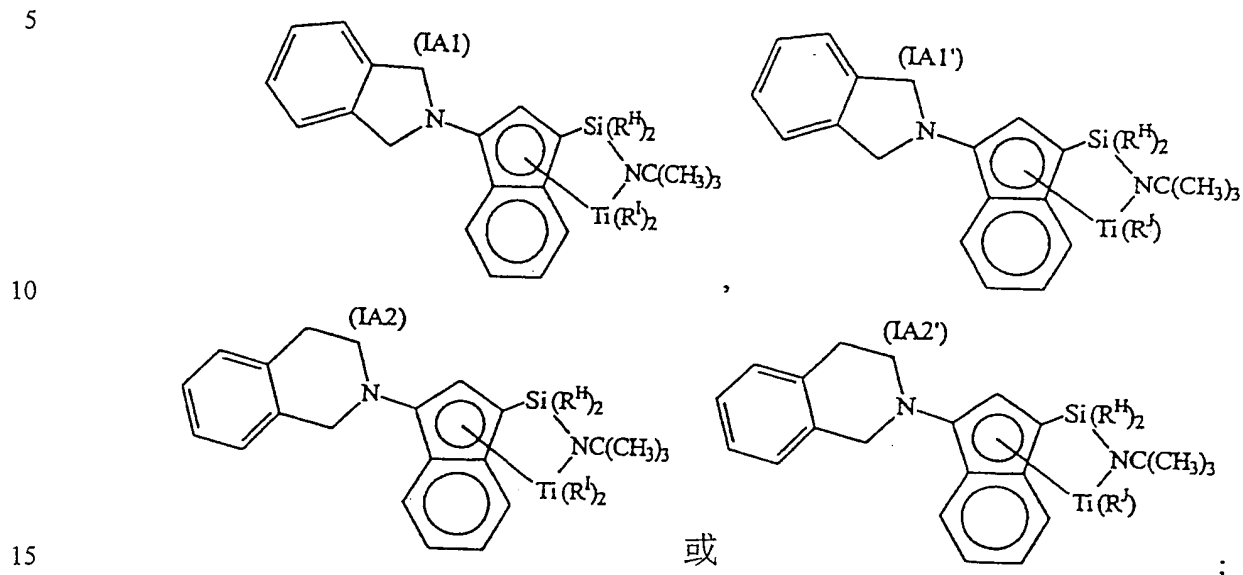
25

11. 根据权利要求 9 的金属配合物, 其中 $-N(R^B)_2$ 为多环的, 稠合的,
 氮杂环基团形式。

12. 根据权利要求 9 的金属配合物, 其中, $-N(R^B)_2$ 为 1,3-二氢-2H-
 30 异吲哚-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-异喹啉-2-基、1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚
 -2-基、1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[g]异喹

啉-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[f]异喹啉-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[h]异喹啉-2-基、1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基或二苄基氨基。

13. 对应于下式的权利要求 9 的金属配合物:



其中, R^H 为甲基、苯基、苄基、甲苯基或丁基苯基;

R^I 为氯、甲基、三甲基甲硅烷基甲基或两个 R^I 基团一起形成二甲基亚甲硅基双(亚甲基); 而

20 R^J 为烯丙基、2-(二甲基氨基)苄基、1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

14. 根据权利要求 9 的化合物, 其中, (NR^B)₂ 为 N-异二氢茛酮基。

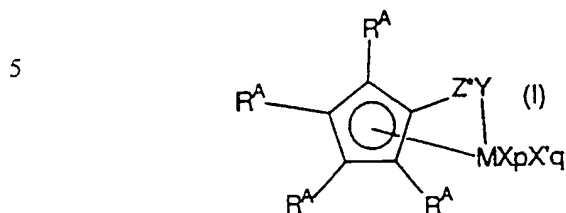
25 15. 一种催化剂组合物, 其包含(A)权利要求 9-14 的金属配合物和 (B)活化助催化剂, 或其反应产物, 其中, (A)与(B)的摩尔比为 1:10,000-100:1。

(原文缺权利要求 16)

30 17. 一种用于聚合一种或多种可加聚单体的方法, 所述方法包括在聚合反应条件下使该单体或这种单体的混合物与权利要求 15 的催化

剂组合物接触。

18. 对应于下式的金属配合物:



其中, M 为处于+2、+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

10 R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二
 烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不
 计算氢包含 1-80 个原子, 或还可选择地, 两个或更多个来自相同或不
 同金属配合物的 R^A 基团可共价连接在一起;

Z^* 为 SiR^D_2 ;

15 R^D 在每种情况下独立地为 C_{6-20} 芳基或者两个 R^D 一起形成 C_{6-20} 亚
 芳基;

Y 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^E-$ 、 $-PR^E-$; 和

R^E 在每种情况下独立地为氢或选自以下的成员: 烃基、烃氧基、
 甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基, 及它们的组合物, 所述 R^E 具有至多
 20 20 个非氢原子;

X 为除了环状离域 π 键合配基种类之外的具有至多 60 个原子的阴
 离子或双阴离子配基;

X' 在每种情况下独立地为具有至多 40 个原子的中性配位体;

p 为 0、1 或 2, 在 X 为阴离子配基时, 比 M 的形式氧化态小 2, 且
 25 当 X 为双阴离子配基时, p 为 1; 而

q 为 0、1 或 2。

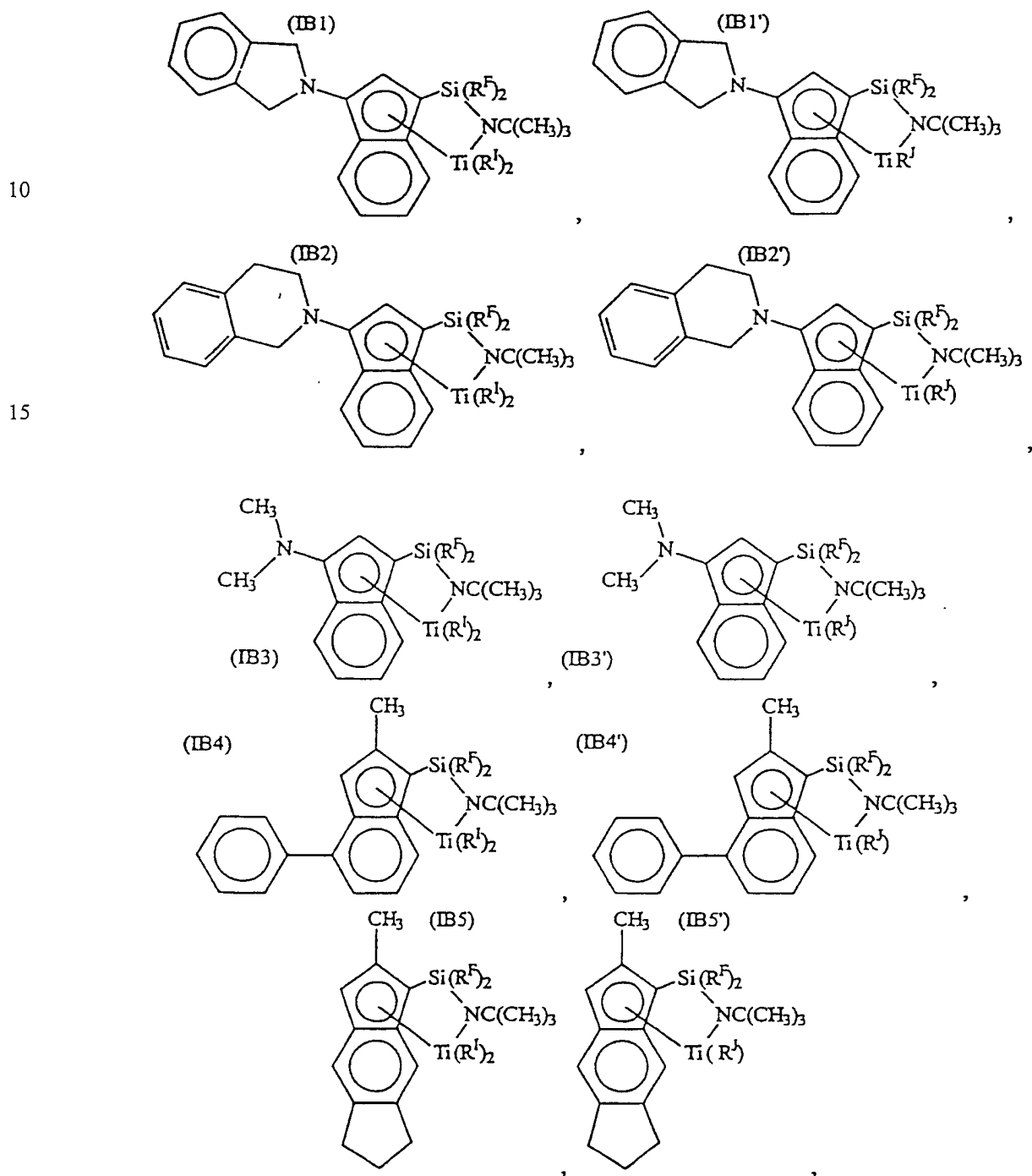
19. 根据权利要求 18 的金属配合物, 其中, 两个或更多个 R^A 基团
 连接, 借此形成含有稠环的 π 键合配基。

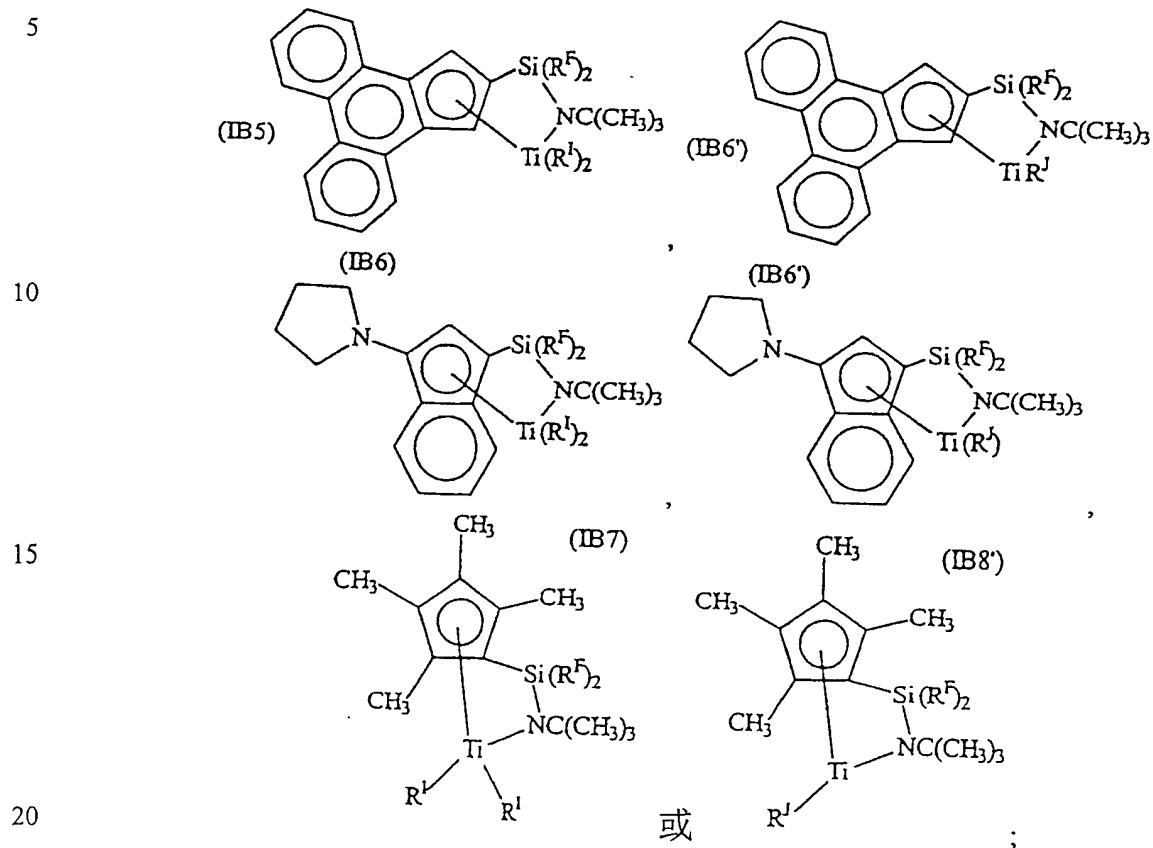
30

20. 根据权利要求 19 的金属配合物, 其中, π 键合配基为茛基、茛

基、四氢茛基、四氢茛基、八氢茛基、吲达省基或环戊(1)菲基, 或它们的 C_{1-10} 烃基-取代的, C_{1-10} 二烷基酰氨基-取代的, 或 C_{1-10} 三烷基甲硅烷基-取代的衍生物。

21. 根据权利要求 18 的金属配合物, 所述配合物对应于下式:





其中, R^F 为苯基、甲苯基或丁基苯基;

R^I 为甲基、三甲基甲硅烷基甲基或两个 R^I 一起形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基); 和

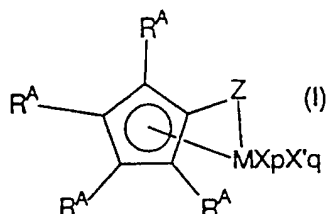
R^J 为烯丙基、2-(二甲基氨基)苄基、1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

22. 一种催化剂组合物, 其包含(A)权利要求 18-24 的金属配合物和(B)活化助催化剂, 或其反应产物, 其中, (A)与(B)的摩尔比为 1:10,000-100:1。

23. 一种用于聚合一种或多种可加聚单体的方法, 所述方法包括

在聚合反应条件下使该单体或这种单体的混合物与权利要求 22 的催化剂组合物接触。

24. 对应于下式的权利要求 1 的金属配合物:



其中, M 为处于+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二
 烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不
 计算氢包含 1-80 个原子, 或还可选择地, 两个或更多个来自相同或不
 15 同金属配合物的 R^A 基团可共价连接在一起;

Z 为二价部分, 通过共价键或配位/共价键结合到 M 上, 包括硼,
 或元素周期表的第 14 族成员, 且还包括氮、磷、硫或氧;

X 为阴离子配基, 附带条件是, 在至少一种情况下, X 为三烷基甲
 硅烷基甲基, 在各烷基上具有 1-4 个碳, 或者两个 X 基团一起形成(二
 20 甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

X'在每种情况下独立地为与金属配合物配位, 并具有至多 40 个原
 子的中性路易斯碱化合物。

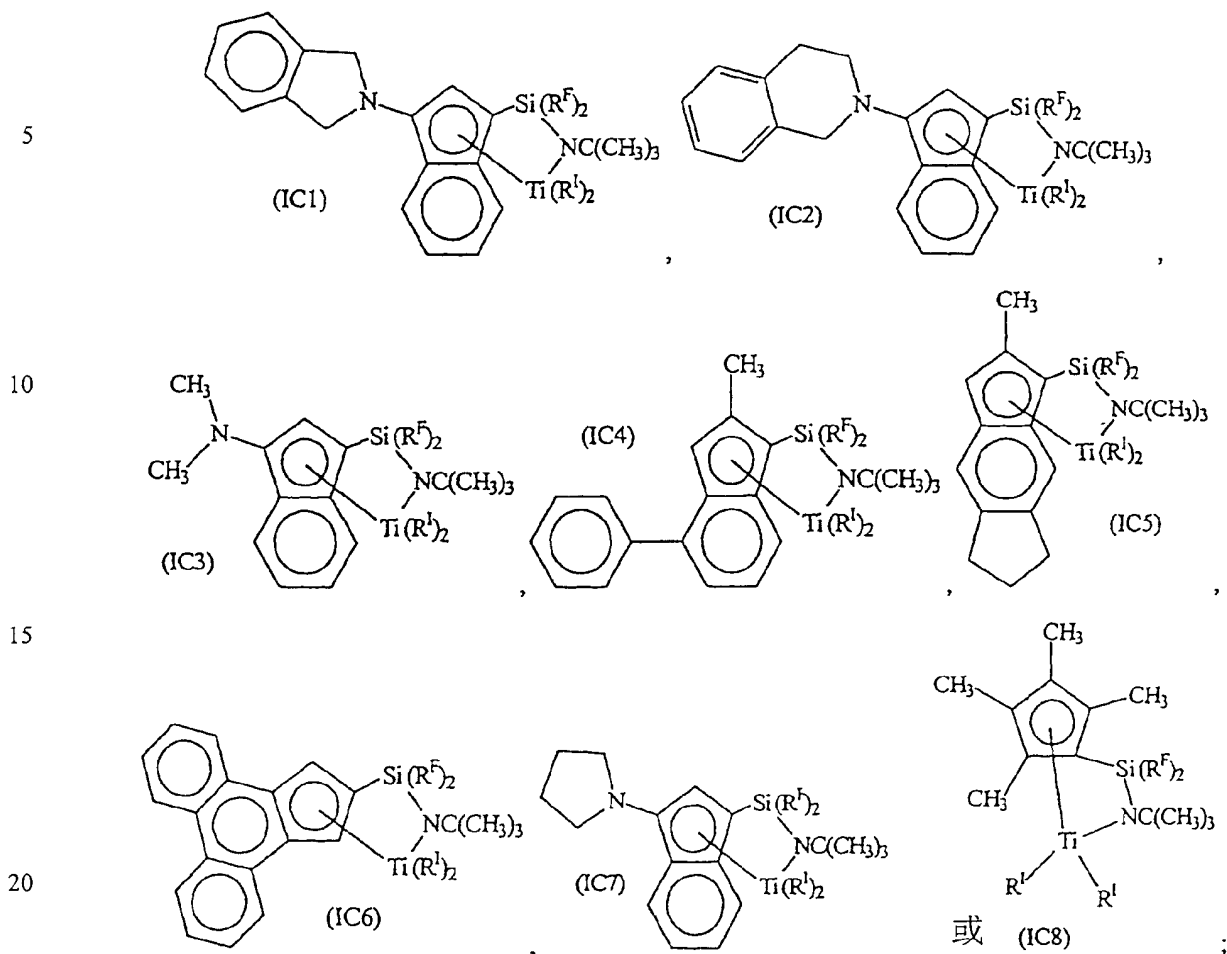
p 为 1 或 2, 且比 M 的形式氧化态小 2; 和

q 为 0、1 或 2。

25 25. 根据权利要求 24 的金属配合物, 其中, 两个或更多个 R^A 基团
 连接, 借此形成含有稠环的 π 键合配基。

26. 根据权利要求 25 的金属配合物, 其中, π 键合配基为茛基、茛
 30 基、四氢茛基、四氢茛基、八氢茛基、吲达省基和环戊(1)菲基和它们
 的 C_{1-10} 烃基取代的, C_{1-10} 酰氨基-取代的, 或 C_{1-10} 烃基甲硅烷基-取代的
 衍生物。

27. 根据权利要求 24 的金属配合物, 所述配合物对应于下式:



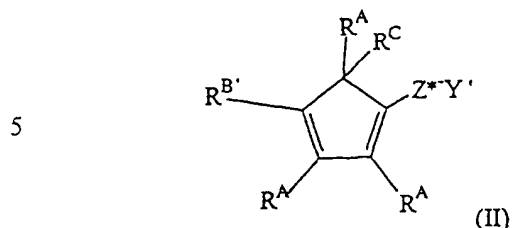
其中, R^F 为甲基、苯基、甲苯基或丁基苯基; 和

R^I 每种情况下为三甲基甲硅烷基甲基, 或者两个 R^I 基团一起形成二甲基硅烯基双(亚甲基)。

28. 一种催化剂组合物, 其包含(A)权利要求 24-27 的金属配合物和(B)活化助催化剂, 或其反应产物, 其中, (A)与(B)的摩尔比为1:10,000-100:1。

29. 一种用于聚合一种或多种可加聚单体的方法, 所述方法包括在聚合反应条件下使该单体或这种单体的混合物与权利要求 28 的催化剂组合物接触。

30. 下式的化合物



其中, Y' 为 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NR^C R^E$ 、 $-PR^C R^E$;

R^A 和 R^E 如前述权利要求 1 定义

10 $R^{B'}$ 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二
 烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷
 基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 且可选择地, 两个或更多个来自不
 同金属配合物的 $R^{B'}$, 或者来自相同或不同金属配合物的 $R^{B'}$ 和 R^A 可共
 价连接在一起;

15 Z^* 为 SiR^G_2 、 CR^G_2 、 $SiR^G_2SiR^G_2$ 、 $CR^G_2CR^G_2$ 、 $CR^G=CR^G$ 、 $CR^G_2SiR^G_2$ 、
 $CR^G_2SiR^G_2CR^G_2$ 、 $SiR^G_2CR^G_2SiR^G_2$ 、 $CR^G_2CR^G_2SiR^G_2$ 、 $CR^G_2CR^G_2CR^G_2$ 、
 BR^G_2 或 GeR^G_2 ;

其中每个 R^C 基团为氢, 碱金属阳离子, 或卤化镁阳离子, 或者两
 个 R^C 基团一起形成碱土金属二价阳离子; 和

20 R^G 在每种情况下独立地为氢或选自以下的成员: 烃基、烃氧基、
 甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基, 及它们的组合, 所述的 R^G 具有至多
 20 个非氢原子, 且可选择地, 两个 R^G 连接在一起,

附带条件是存在一种或两种的以下情况:

25 1) $R^{B'}$ 对应于式 $N(R^B)_2$, 其中, R^B 在每一种情况下为芳烷基, 或者两
 个 R^B 基团一起形成二价烃部分, 或它们的卤-或甲硅烷基-取代的衍生
 物, 所述基团含有不计算氢的 4-40 个原子, 并包含至少一个芳香取代
 基, A^R ;

2) Z^* 为 $-(R^D)_2Si-$, 其中, R^D 在每种情况下独立地为 C_{6-20} 芳基或两
 个 R^D 基团一起形成 C_{6-20} 亚芳基。

取代的第4族金属配合物, 催化剂和烯烃聚合方法

5 相关申请的交叉引用

本申请要求临时申请 60/170,178, 60/170,177 和 60/170,175 的优先权利益, 所有申请均在 1999 年 12 月 10 日提交。

发明领域

10 本申请涉及一类金属配合物, 用于制备这些金属配合物的配基, 来源于它们的聚合反应催化剂和最终使用它们的聚合方法。更为具体而言, 这种金属配合物的特征在于被一种或多种芳基取代的含氮脂肪或环脂肪部分, 芳基取代的硅烷桥基, 或者在此金属上的一种或多种第 14 族有机准金属取代的烃基取代基。

15

背景技术

EP-A-923,589, 等同于 WO98/06727, 1998 年 2 月 19 日公布, 公开了在环戊二烯基的 3 位含有杂原子取代基, 尤其是茚基, 配基的第 4 族金属配合物。具体的含有杂原子的取代基包括二烷基氨基取代基, 包括
20 二甲基氨基、二乙基氨基、甲基乙基氨基、甲基苯基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、哌啶基、吗啉基、吡咯烷基、六氢-1H-氮杂蒽-1-基、六氢-1(2H)-吡辛因基、八氢-1H-偶氮宁-1-基、和八氢-1(2H)-吡辛宁基。

EP-A-577,581 公开了含有茚基配基和杂原子取代基的不对称双-Cp 金属茂。E. Barsties; S. Schaible; M.-H. Prosenc; U. Rief; W. Roll; O.
25 Weyland; B. Dorerer; H.-H. Brintzinger J. Organometallic Chem. 1996, 520, 63-68, and H. Plenio; D. Birth J Organometallic Chem. 1996, 519, 269-272 公开了这样一种体系: 其中, 在用于形成定型聚合的聚丙烯和聚乙烯的非桥接和 Si 桥接的双-茚基配合物上, 茚基的环戊二烯环被二甲基氨基取代。

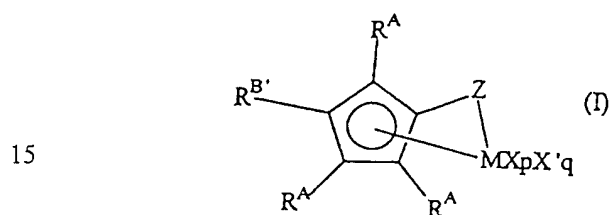
30 在 EP-A-416,815、WO 95/07942、WO 96/13529 和 US5,096,867 和 5,621,126 中发现关于在单-Cp 金属茂上的随机杂原子取代的说明。在

WO98/06727 和 WO/98/06728 中分别公开了第 4 族金属的茚基配合物的 3-和 2-位的具体的杂原子取代。

尽管由前述参考资料公开的现有技术金属配合物获得了技术进步,尤其是较高的使用温度,仍然需要能进一步增大使用温度的改进的金属配合物,这种金属配合物仍能形成用于生产具有高分子量的聚合物;且对于乙烯/较高的 α -烯烃共聚物而言,具有高共聚单体结合的催化剂组合物。本发明的的主题组合物在这些目标特征方面表现出意外的改进。

10 发明简述

本发明提供了对应于下式的金属配合物:



其中, M 为+2、+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 或还可选择地, 两个或更多个来自相同或不同金属配合物的 R^A 基团, 或者来自相同或不同金属配合物的 R^A 和 $R^{B'}$ 可共价连接在一起;

$R^{B'}$ 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 且可选择地, 两个或更多个来自不同金属配合物的 $R^{B'}$ 基团, 或者来自相同或不同金属配合物的 $R^{B'}$ 和 R^A 可共价连接在一起;

Z 为二价部分, 通过共价键或配位/共价键结合到 M 上, 包括硼, 或元素周期表的第 14 族成员, 且还包括氮、磷、硫或氧;

X 为除了环状离域 π 键合配基种类之外的具有至多 60 个原子的阴

离子或双阴离子配基;

X'在每种情况下独立地为具有至多 40 个原子的中性配位体;

p 为 0、1 或 2, 在 X 为阴离子配基时, 比 M 的形式氧化态小 2, 且当 X 为双阴离子配基时, p 为 1; 而

5 q 为 0、1 或 2;

附带条件是存在一种或多种以下的情况 A)、B)或 C):

A)R^{B'}对应于式 N(R^B)₂, 其中, R^B在每种情况下为芳烷基, 或两个 R^B基团一起形成二价烃部分或其卤-或甲硅烷基-取代的衍生物, 所述基团含有不计算氢的 4-40 个原子, 并包括至少一种芳香取代基, A^R;

10 B)Z为(R^D)₂Si-Y-, 其中, R在每种情况下独立地为 C₆₋₂₀芳基或两个 R基团一起形成 C₆₋₂₀亚芳基; 和

Y键合到M上并选自: -O-、-S-、-NR^E-和-PR^E-; 其中, R^E在每种情况下独立地为氢或选自以下的成员: 烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基, 或它们的组合, 所述 R^E具有至多 20 个非氢原子; 或

15 C)X在至少一种情况下选自: 三(烃基)甲硅烷基烃基、三(烃基)甲锆烷基烃基, 及它们的混合物, 或两个 X基团一起形成式(ER'₂)x'的二价配基, 其中, E为硅、锆或碳, 但在至少一种情况下为硅或锆, 且 R'在每种情况下独立地为氢或选自以下的基团: 甲硅烷基、烃基、烃氧基及它们的组合, 所述的 R'具有至多 30 个碳或硅原子, 而 x'为 1-8 的整数。

20 上述的配合物可以可选择的纯形态的单独晶体或与其它配合物的混合物存在, 作为溶剂化加合物的形式, 可选择处在溶剂中, 特别是有有机液体中; 作为它们的二聚物或螯合衍生物的形式, 其中, 此螯合剂为有机物质, 优选路易斯碱, 特别是二烷基醚, 环脂肪醚, 三烷基胺, 三烷基磷化氢或它们的卤代衍生物, 或作为聚合或交联聚合产物, 其中一种或多种 R^A基团与彼此聚合或与烯属不饱和共聚单体共聚。

而且, 本发明提供了用于一种聚合可加聚单体的催化剂组合物, 所述组合物包含以下组分或它们的反应产物:

(A)一种或多种式(I)的金属配合物; 和

30 (B)一种活化助催化剂, 其中(A)与(B)的摩尔比为 1:10,000-100:1。

发明的另一实施方案为前述的催化剂组合物, 其中, 该金属配合

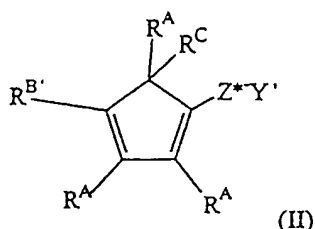
物为自由基正离子的形式。

进一步地,本发明提供了一种聚合方法,所述方法包括在聚合反应条件下使一种或多种可加聚单体与一种前述的催化剂组合物接触。

本发明的一个优选的方法是高温溶液聚合方法,所述方法包括在聚合反应条件下使一种或多种可加聚单体与上述的一种催化剂体系反应,反应温度为 50°C-250°C,优选为 150°C-250°C,最优选为 175 °C-220°C。由上述方法生产的聚合产物在本发明的保护范围之内。

本发明还包括含有离域电子的,式 I)的金属配合物的环部分的前体,所述前体对应于下式:

10



15

其中, Y'为-OR^C、-SR^C、-NR^CR^E、-PR^CR^E;

R^A和R^E如前述权利要求1定义;

R^B在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基,不计算氢包含 1-80 个原子,且可选择地,两个或更多个来自不同金属配合物的 R^B,或者来自相同或不同金属配合物的 R^B和 R^A可共价连接在一起;

Z*为 SiR^G₂、CR^G₂、SiR^G₂SiR^G₂、CR^G₂CR^G₂、CR^G=CR^G、CR^G₂SiR^G₂、CR^G₂SiR^G₂CR^G₂、SiR^G₂CR^G₂SiR^G₂、CR^G₂CR^G₂SiR^G₂、CR^G₂CR^G₂CR^G₂、BR^G₂、或 GeR^G₂;

其中每个 R^C基团为氢、碱金属阳离子或卤化镁阳离子,或者两个 R^C基团一起形成碱土金属二价阳离子;和

R^G在每种情况下独立地为氢或选自以下的成员:烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基,及它们的组合物,所述的 R^G具有至多 20 个非氢原子,且可选择地,两个 R^G连接在一起,

附带条件是存在一种或两种的以下情况:

1) $R^{B'}$ 对应于式 $N(R^B)_2$, 其中, R^B 在每一种情况下为芳烷基, 或者两个 R^B 基团一起形成二价烃部分, 或它们的卤-或甲硅烷基-取代的衍生物, 所述基团含有不计算氢的 4-40 个原子, 并包含至少一个芳香取代基, A^R ;

5 2) Z^* 为 $-(R^D)_2Si-$, 其中, R^D 在每种情况下独立地为 C_{6-20} 芳基或两个 R^D 基团一起形成 C_{6-20} 亚芳基。

应该理解, 前述的式(II)描述许多等同的环间、双键异构体中的一种, 而所有这些异构体结构被式(II)包含。

本发明的最后的实施方案为一种前述的式(II)的化合物在生产式(I)的第 4 族金属配合物的合成中的应用。

本发明的催化剂和方法特别适用于在宽范围的聚合反应条件, 特别是在高温下生产烯烃单体的高分子量聚合物, 同时具有意外的高催化剂效率。它们具体用于乙烯均聚物, 乙烯与除了乙烯以外的 α -烯烃的共聚物(乙烯/ α -烯烃共聚物)和乙烯/丙烯/双烯互聚物(EPDM 聚合物)的溶液聚合, 其中, 该双烯为亚乙基降冰片烯, 1,4-己二烯或类似的非共轭双烯。使用高温明显地增加了这些方法的生产力, 这是因为高温下增大的聚合物溶解度允许在不超出聚合反应装置的溶液粘度极限情况下增加转化率(较高浓度的聚合产物), 并降低反应产物的脱挥发分所需的能量消耗。具体在乙烯和至少一种 α -烯烃共聚单体的共聚物的制备中, 本发明的催化剂组合物与包含常规金属的催化剂相比, 加入了较大量的非乙烯共聚单体。特别地, 乙烯/1-辛烯共聚物由于其 1-辛烯加入的增加而使密度降低, 而它可以使用本发明的催化剂组合物制备。

本发明的金属配合物还可以被负载在载体物质上, 并用于在浆液或气相中的烯烃聚合方法。此外, 其中的 R^A 为烯属不饱和的配合物可以用于通过 R^A 部分的烯属不饱和共聚反应的聚合作用而形成聚合反应产物。这些产物可以用于浆液或气相聚合, 无需额外的载体物质。可以通过以下方法形成这种聚合物催化剂: 将官能化的金属配合物, 可以选择地与一种或多种烯属不饱和单体, 在聚合反应器或单独的反应器中聚合, 并在主要聚合工艺之前回收预聚合的催化剂。

附图的简要说明

图 1 显示了由 X-射线分析(ORTEP)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-钛二甲基(实施例 2)而得到的单晶结构。

图 2 显示了由 X-射线分析(ORTEP)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-钛二甲基(实施例 4)而得到的单晶结构。

图 3 显示了由 X-射线分析(ORTEP)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-[(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)]钛(实施例 18)而得到的单晶结构。

图 4 显示了由 X-射线分析(ORTEP)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基)(实施例 19)而得到的单晶结构。

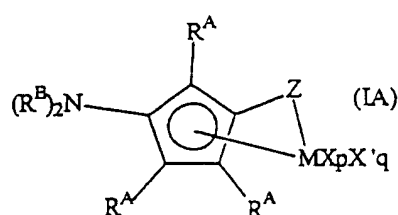
图 5 显示了由 X-射线分析(ORTEP) [1[(1,2,3,3a,11b-η)-1H-环戊[1]菲-2-基]-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-[双(三甲基甲硅烷基甲基)]钛(实施例 25)而得到的单晶结构。

发明详述

本文参考的元素周期表是指由 CRC 出版公司于 1977 年出版并拥有版权的元素周期表。而且,任何所指的族应该是在此元素周期表中采用 IUPAC 体系进行族编号所反映的族。本文所用的术语“包含”意指不排除任何附加的组分,添加剂或步骤。为了实施美国专利,全部引用本文参考的任何专利、专利申请或公开作为参考,尤其是关于现有技术中关于合成技术和一般公知常识的内容。

前述的金属配位物优选再分成如下优选的实施方案 A)、B)和 C)。

A)对应于下式的金属配合物:



其中, M 为处于+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二
 烷基氨基烃基、二烷基氨基、烃氧基、烃基甲硅烷基或三烷基甲硅烷
 基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 或还可选择地, 两个或更多个来
 5 自相同或不同金属配合物的 R^A 基团可共价连接在一起;

R^B 在每种情况下独立地为芳烷基, 或者两个 R^B 基团一起形成二价
 烃部分或其卤-或甲硅烷基-取代的衍生物, 所述基团含有不计算氢的
 4-40 个原子, 并包括至少一个芳香取代基, A^R ;

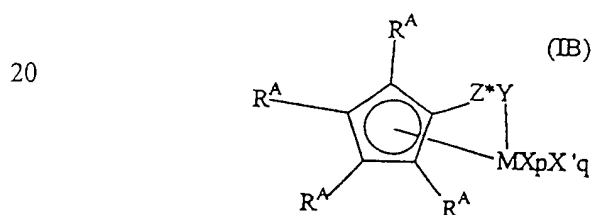
10 Z 为二价部分, 通过共价键或配位/共价键结合到 M 上, 包括硼,
 或元素周期表的第 14 族成员, 且还包括氮、磷、硫或氧;

X 为除了环状离域 π 键合配基种类之外的具有至多 60 个原子的阴
 离子或双阴离子配基;

X' 在每种情况下独立地为具有至多 40 个原子的中性配位体;

15 p 为 0、1 或 2, 且当 X 为阴离子配基时, 比 M 的形式氧化态小 2, 而
 当 X 为双阴离子配基时, p 为 1; 和
 q 为 0、1 或 2。

B) 对应于下式的金属配合物:



其中, M 为+2、+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

25 R^A 在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二
 烷基氨基烃基、二烷基氨基、烃基甲硅烷基或三烷基甲硅烷基烃基, 不
 计算氢包含 1-80 个原子, 或还可选择地, 两个或更多个来自相同或不
 同金属配合物的 R^A 基团共价结合在一起;

Z^* 为 SiR^D_2 ;

30 R^D 在每种情况下独立地为 C_{6-20} 芳基或两个 R^D 基团一起形成 C_{6-20}
 亚芳基;

Y is-O-、-S-、-NR^E-、-PR^E-; 和

R^E 在每种情况下独立地为氢或选自以下的成员: 烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基, 及它们的组合物, 所述 R^E 具有至多 20 个非氢原子;

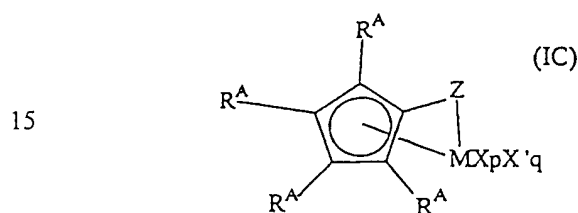
5 X 为除了环状离域 π 键合配基种类之外的具有至多 60 个原子的阴离子或双阴离子配基;

X'在每种情况下独立地为具有至多 40 个原子的中性配位体;

p 为 1 或 2, 且当 X 为阴离子配基时, 比 M 的形式氧化态小 2, 而当 X 为双阴离子配基时, p 为 1; 和

10 q 为 0、1 或 2。

C)对应于下式的金属配合物:



其中, M 为处于+3 或+4 形式氧化态的第 4 族金属;

20 R^A在每种情况下独立地为氢或烃基、卤代烃基、烃氧基烃基、二烃基氨基烃基、二烃基氨基、烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基, 不计算氢包含 1-80 个原子, 或还可选择地, 两个或更多个来自相同或不同金属配合物 R^A基团可共价连接在一起;

Z 为二价部分, 通过共价键或配位/共价键结合到 M 上, 包括硼, 或元素周期表的第 14 族成员, 且还包括氮、磷、硫或氧;

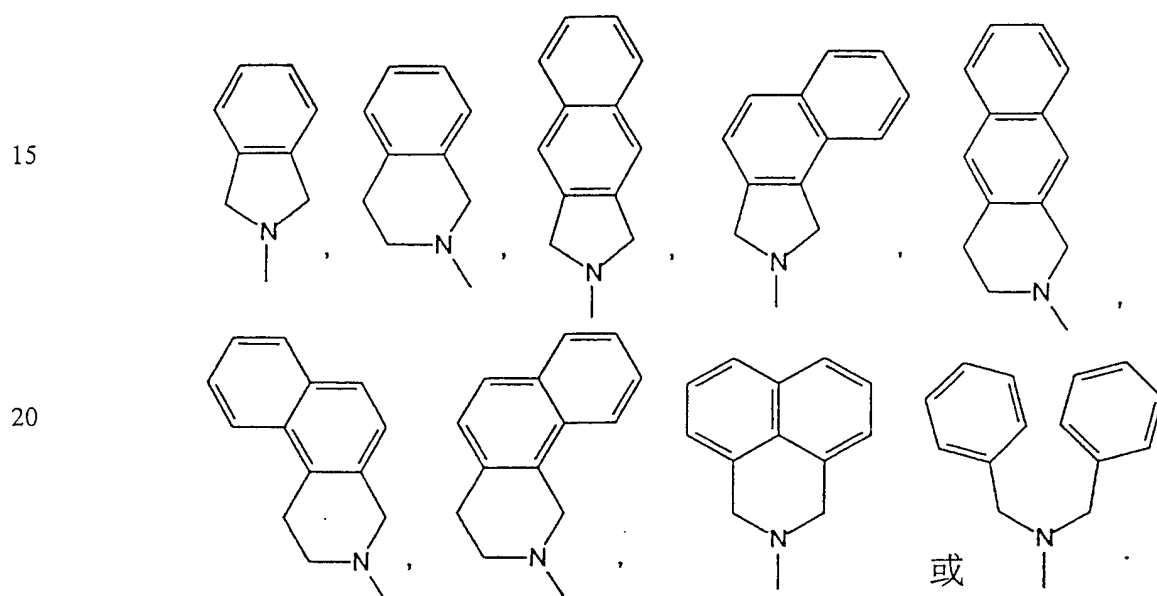
25 X 为阴离子配基, 附带条件是在至少一种情况下, X 为三烷基甲硅烷基甲基, 在每一个烷基中具有 1-4 个碳, 或者两个 X 基团一起形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

X'在每种情况下独立地为配位至金属配合物并具有至多 40 个原子的中性路易斯碱化合物;

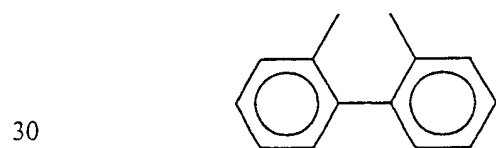
30 p 为 1 或 2; 和

q 为 0、1 或 2。

在所有的前述优选的实施方案 A、B)和 C)中, $N(R^B)_2$ 优选为二苄基氨基, 或者两个 R^B 基团与氮原子一起形成环脂肪基和至少一种包含 R^B 的 A^R 基团为单环或多环芳基。更优选的是, 在两个 R^B 基团与氮原子一起形成环脂肪基的实施方案中, 作为 C_{6-20} 的芳香烃基的单 A^R 基团
5 稠合到环脂肪基上。最优选, $-N(R^B)_2$ 为多环形式的, 稠合的, 氮杂环基团。前述的 $-N(R^B)_2$ 基团的实施例包括: 1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-异喹啉-2-基、1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基、1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[g]异喹啉-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[f]异喹啉-2-基、1,2,3,4-四氢-2H-苯并[h]异喹啉-2-基、1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基和二苄基氨基, 它们对应于下式:



25 而且, 在本发明的前述优选的实施方案 A)、B)和 C)中, $-Z^*$ -优选为 $Si(R^G)_2-$, 其中, R^G 在每一种情况下为苯基、甲苯基、苄基、正丁基苯基、萘基, 或者两个 R^G 一起形成:



最优选, R^G 在每一种情况下为苯基、4-甲基苯基或 4-正丁基苯基。

所有本发明金属配合物的优选的第4族金属为钛。

最后,对于前述优选的实施方案A)和B),优选的X基团为氯、甲基、三甲基甲硅烷基甲基,或者两个X基团一起形成(二甲基亚甲硅基)双-(亚甲基),最优选三甲基甲硅烷基甲基,或者两个X基团一起形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)。在其中的X为三甲基甲硅烷基甲基的实
5 施方案中,该配合物具有改进的催化活性。在两个X基团一起形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)的实施方案中,该金属配合物在典型的储藏和使用条件下还特别稳定。

实施方案A)、B)和C)中优选的 R^A 基团(除了前述在3位的 $-NR^B$ 基团)为氢或至多10个碳的烷基、芳基或芳烷基。
10

优选在本发明的所有实施方案中,Y为 $-NR^E$ -,其中, R^E 为 C_{1-6} 烷基或环烷基,优选为异丙基、环己基或叔丁基。

在前述的本发明的所有实施方案中,优选的X'基团为一氧化碳;磷,尤其是三甲磷、三乙磷、三苯磷和双(1,2-二甲基磷基)乙烷; $P(OR^K)_3$,
15 其中, R^K 在每种情况下独立地为烃基、甲硅烷基或甲硅烷基烃基;醚,特别是四氢呋喃;胺,特别是吡啶、联吡啶、四甲基乙二胺(TMEDA)或三乙胺;烯烃;和具有4-40个碳原子的共轭双烯。包含后者的X'基团,特别是末端烃基取代的1,3-丁二烯的配合物,包括其中的金属处于+2形式氧化态的配合物。

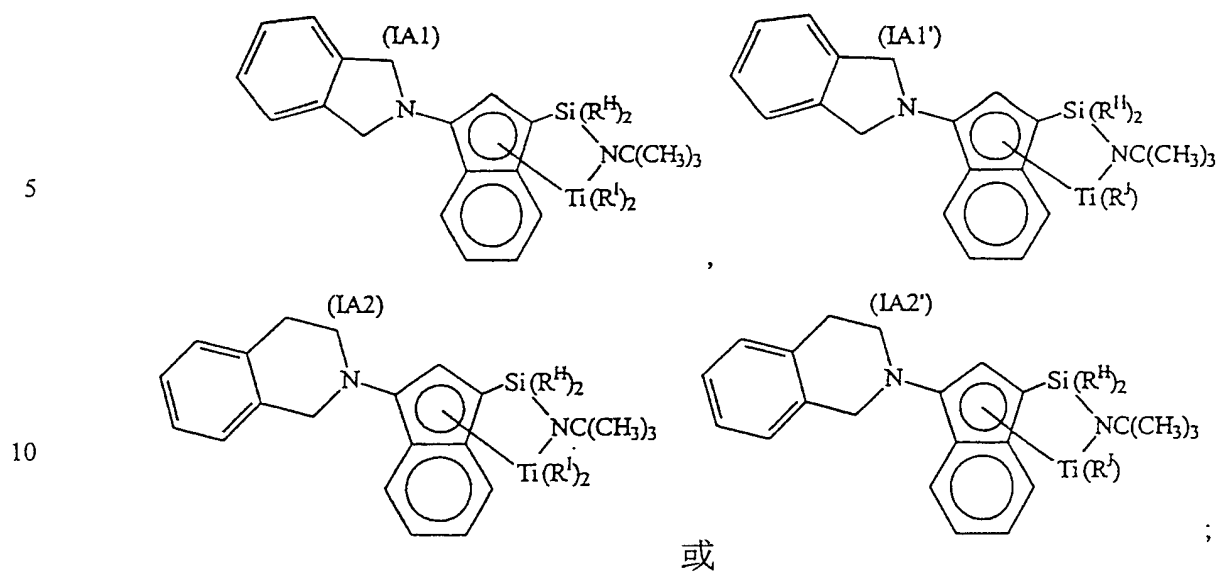
在前述优选的实施方案A)和B)中,当p为2时,q为0,M为处于+3或+4形式氧化态,而X为在每种情况下独立地优选为氯化物,甲基、苄基、三甲基甲硅烷基甲基、烯丙基、吡咯基,或者两个X基团一起形成1,4-丁烷-二基、2-丁烯-1,4-二基、2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基、2-甲基-2-丁烯-1,4-二基、二甲苯基二基或(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)。
20

在优选的实施方案A)和B)中,当p为1时,q为0,M处在+3形式氧化态,而X优选为2-(N,N-二甲基)氨基苄基、2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基、烯丙基或甲代烯丙基。
25

在优选的实施方案A和B)中,当p为0时,q为1,M处于+2形式氧化态,而X'为1,4-二苯基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯或2,4-己二烯。

30

实施方案A)的非常优选的配合物对应于下式:



其中, R^H 为甲基、苯基、甲苯基或正丁基苯基;

15 R^I 为氯、甲基、苄基、三甲基甲硅烷基甲基或者两个 R^I 基团一起形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基); 和

R^J 为烯丙基、2-(二甲基氨基)苄基、1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

20 在式 IA 1'和 IA2'的配合物中, 当 R^J 为为烯丙基或 2-(二甲基氨基)苄基时, 钛金属形式上处于+3 氧化态; 而当 R^J 为 1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯时, 钛金属形式上处于+2 氧化态。

对于优选的实施方案 A), 本发明的例举性的金属配合物包括:

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

10 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

5 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛

(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

5 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

20 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢

-2(I H)-异喹啉基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-
5 丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛
30 (III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-

(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

5 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-7j)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

5 二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛

(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

5 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基双(三甲基甲硅烷基甲基));

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二

甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基双(三甲基甲硅烷基甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

20 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-

苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲

基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

- 5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)(2-N,N 二甲基氨基)苄基;

- 10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

- 15 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

- 20 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

- 25 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-1,1-二甲基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

- 30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-BIS(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

25 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]

异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

25 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-

苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

15 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

25 (N-(环己基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

30 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

20 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

25 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

30 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

- 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- 5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- 10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- 15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 20 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 25 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- 30

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

10 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
20 和

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)

双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

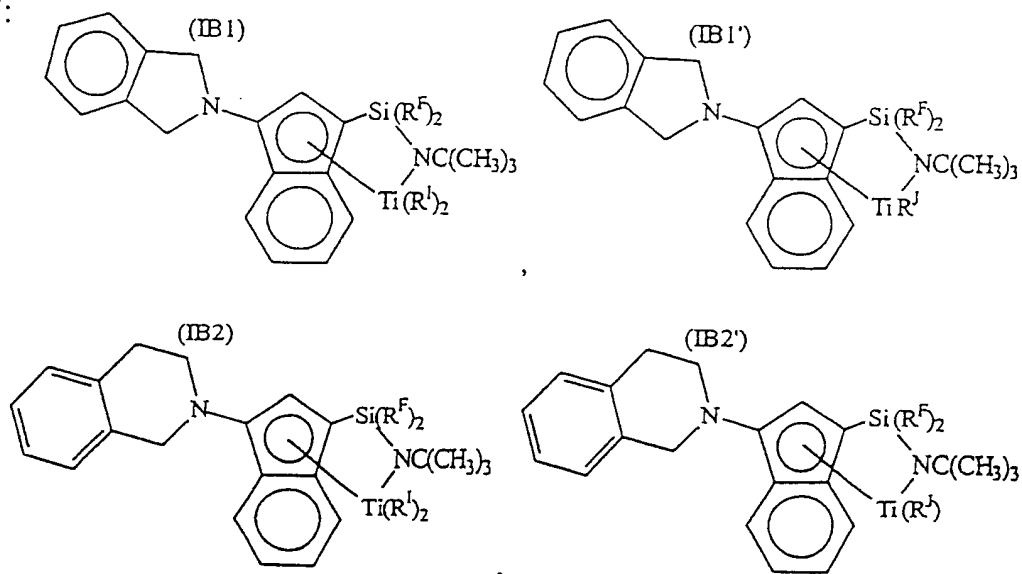
(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

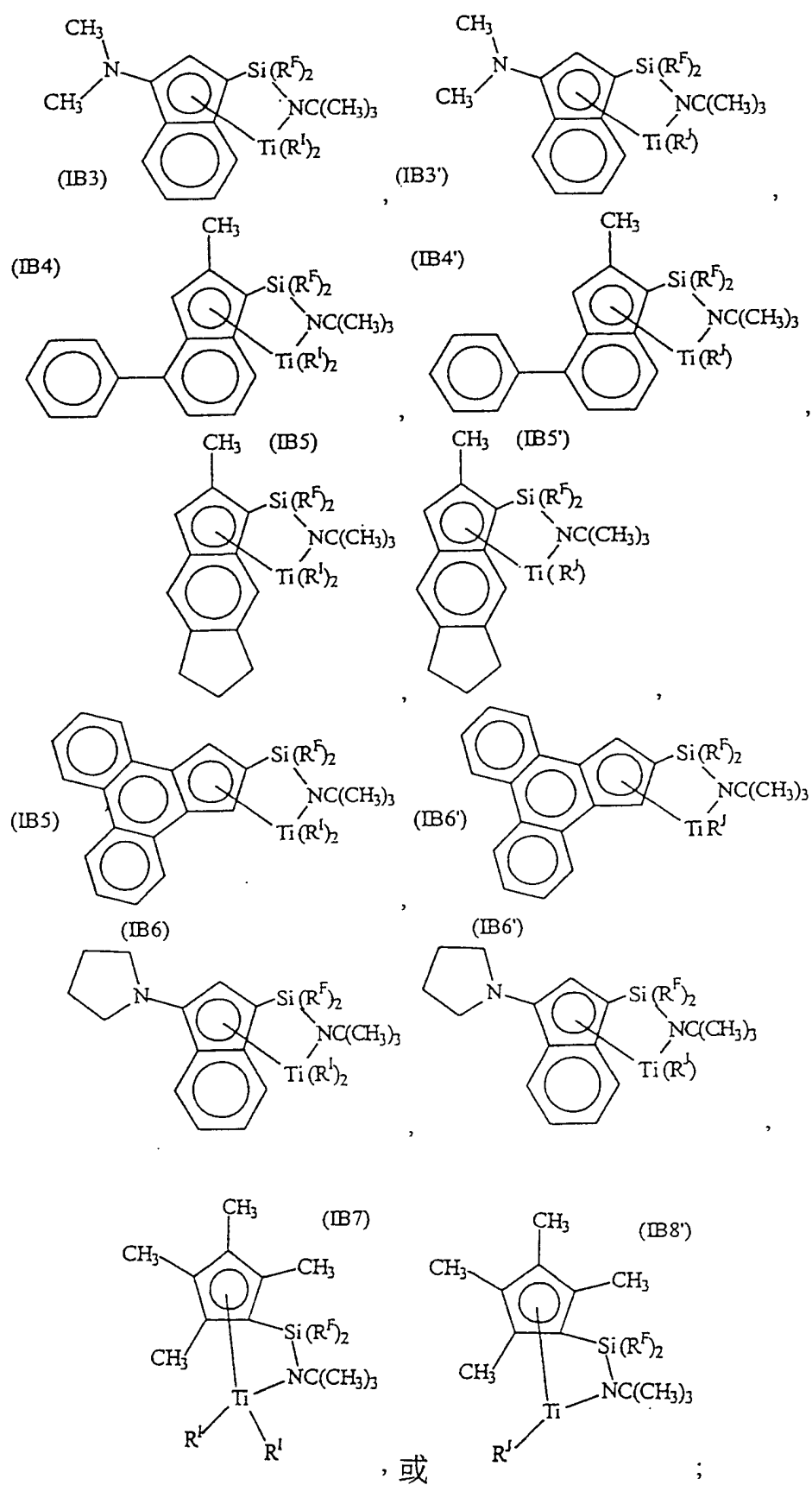
15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
和

20 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

对于优选的实施方案 B), 例举性的金属配合物包括对应于下式的配合物:





其中, R^F 为苯基、甲苯基或丁基苯基, 特别是 4-甲苯基或 4-正丁基苯基;

R^I 为甲基或三甲基甲硅烷基甲基, 或者两个 R^I 基团一起形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基); 和

5 R^J 为烯丙基、2-(二甲基氨基)苄基、1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

在式 IB1'、IB2'、IB3'、IB4'、IB5'、IB6'、IB7'和 IB8'的配合物中, 当 R^J 为烯丙基或 2-(二甲基氨基)苄基时, 钛金属形式上处于+3 氧化态; 当 R^J 为 1,4-戊二烯或 1,4-二苯基-1,3-丁二烯时, 钛金属形式上处于+2 氧化态。

本发明实施方案 B)的列举性的金属配合物包括以下配合物(它们可以与实施方案 A 的配合物部分重复):

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

25 二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

30 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基

- (2-)-N-)- 钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨基
- (2-)-N-)- 钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨基
5 - (2-)-N-)- 钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二
烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛;
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)
硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛二甲基;
10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)
硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯
基)-硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)
15 硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)
硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅
烷氨基-(2-)-N-)- 钛;
20 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨
基(2-)-N-)- 钛二甲基;
(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨
基(2-)-N-)- 钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨
25 基(2-)-N-)- 钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨
基-(2-)-N-)- 钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨
基(2-)-N-)- 钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
30 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基-η-环戊
二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)- 钛;

- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- 5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)-硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 10 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛二甲基;
- 15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- 20 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- 25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基

- 1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
5 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
10 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
15 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
30 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 10 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- 15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- 20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- 25 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 30 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

- 基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
二氯(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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
5 (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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
(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-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
10 (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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(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-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
(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-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
15 二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
20 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
25 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 5 (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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (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-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 10 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(环己基)-1,1-双((4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- 15 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 20 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-7j)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- 25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- 30 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-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

15 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

30 二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶

- 基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 5 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 10 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- 15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- 20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- 25 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- 30 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

10 二氯(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

25 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

30 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

10 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

30 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

5 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

25 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚

甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基
10 -(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基
15 甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚
甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-
20 (1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛
(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-
(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二
苯基-1,3-丁二烯;

25 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-
二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-
2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-
30 -2H-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢

- 2H-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢
 -2H-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢
 5 -2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-
 丁二烯;
 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-
 四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢
 10 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢
 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基
 基甲基);
 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢
 15 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)
 双(亚甲基);
 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢
 -2(1H)-异喹啉基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基
 氨基)苄基;
 20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢
 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-
 丁二烯;
 二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢
 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
 25 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异
 喹啉基)1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异
 喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异
 30 喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异

喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-
5 ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-
((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-
3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲
15 基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-
3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛
(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-
20 3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-
四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-
25 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-
-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基
甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-
30 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)
双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

25 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四

氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-1-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

5 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

10 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

30 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-

苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

30 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

10 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

30 二氯(N-(环己基)-1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-1-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]

异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-

苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)-2-(N,N 二甲
10 基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-
15 3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)- 3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)- 3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲
20 基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-
25 3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N 二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

30 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(11)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基苯基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基苯基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基苯基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基苯基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹

啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基苯基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并

[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双((4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛

(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

- (N-(环己基)-1,1-二苄基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- (N-(环己基)-1,1-二苄基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- 5 (N-(环己基)-1,1-二苄基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-二苄基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(环己基)-1,1-二苄基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯;
- 10 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- 15 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯;
- 25 二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;
- 30 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
5 和

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
10 ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
15

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
20

(4-正丁基苯基)-1-((1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛;
25

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛二甲基;

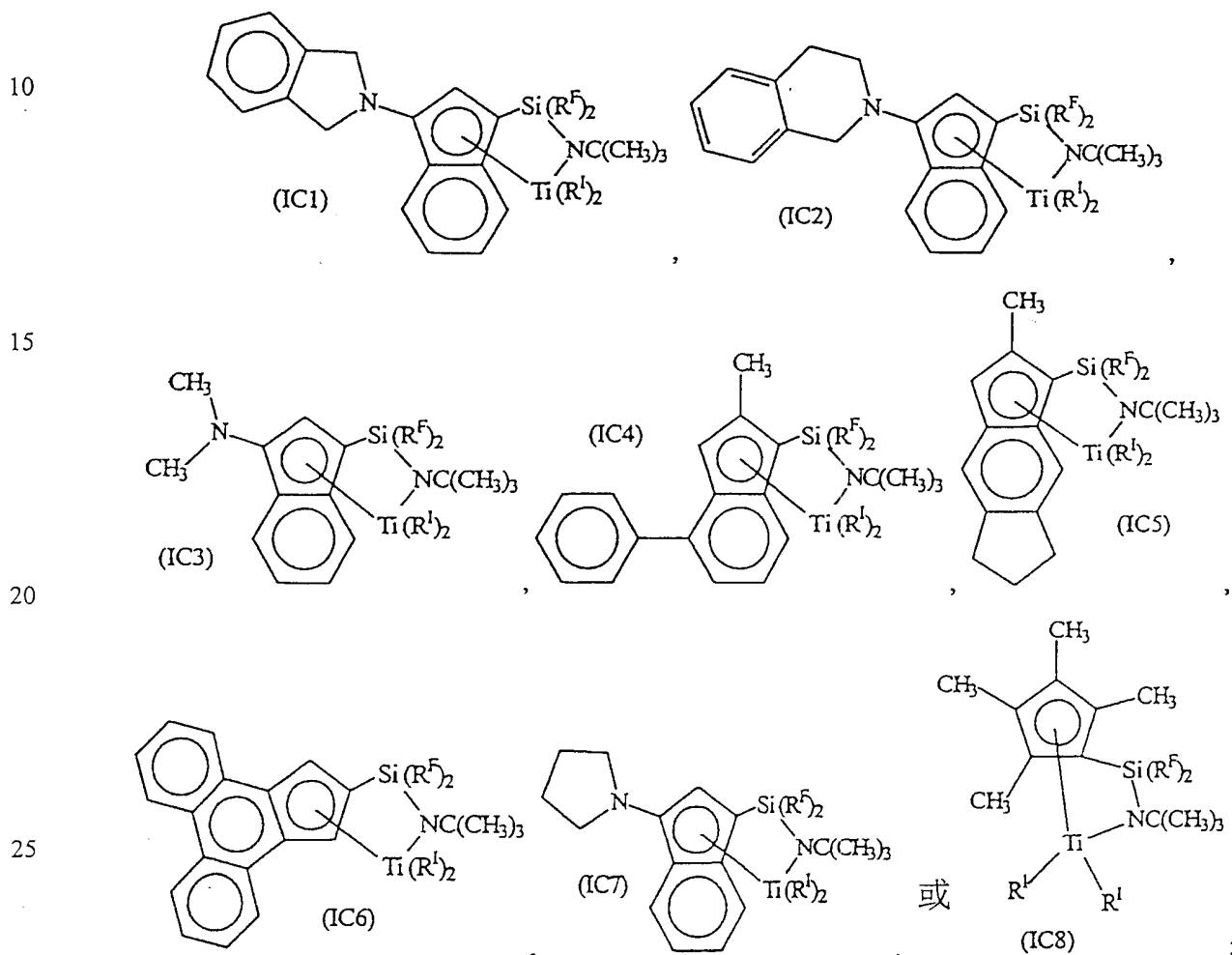
(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
30

(N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄

基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基
 氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;
 和

5 (N-(环己基)-1,1-双(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基
 氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

优选实施方案 C)的配合物的实施例对应于下式:



其中, R^F 为甲基、苯基、甲苯基或正丁基苯基; 和

R^I 在每一种情况下为三甲基甲硅烷基甲基, 或者两个 R^I 基团一起
 30 形成(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)。

实施例 C)的例举性的金属配合物包括(除了前面关于实施方案 A)
 和 B)所公开的配合物以外):

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨

- 基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-
基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)
5 硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(环己基)-1,1-二甲基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-
-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-
-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
10 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-
基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-
-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-
15 -1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-
-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-
基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
20 (N-(环乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-
基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-
-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(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
25 基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(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-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η))-3-(1-吡
咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);
30 (N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-
基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

25 (N-(1,1-二甲基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-

异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异

吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[f]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

15 (N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

30 (N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基);

(N-环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基)。

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基-η-环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

- (N-(环己基)-1,1-二甲基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 5 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-(四甲基- η -环戊二烯基)硅烷氨基(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 15 (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 20 (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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1-吡咯烷基]-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 25 (N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1-吡咯烷基]-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1-吡咯烷基]-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);
- 30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(2,3,4,5-四氢

-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2,3,4,5-四氢-1-吡啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

10 (N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-四氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

20 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[f]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛双(三甲基甲硅烷基甲基)双(三甲基甲硅烷基甲基);

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

10 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

15 (N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

20 (N-环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-苯并[e]异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

25 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

30 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉

-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-苯并[de]异喹啉-2(3H)-基]-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-环己基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基);

(N-(环己基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基); 和

(N-(环己基)-1,1-双(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(N,N-二苄基氨基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)。

可使用已知的合成技术制备这些配合物。反应在适宜的不干扰的

溶剂中进行,反应温度为-100至300℃,优选-78至100℃,最优选0至50℃。用于形成配合物的适宜的反应介质包括脂肪烃和芳烃,醚和环醚,特别是支链烃,如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及它们的混合物;环和脂环烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及它们的混合物;芳香化合物和烃基取代的芳香化合物,如苯、甲苯和二甲苯, C₁₋₄二烷基醚, (聚)亚烷基二醇的 C₁₋₄二烷基醚衍生物和四氢呋喃。前述的混合物也是合适的。

可以使用可选择的还原剂以生产低氧化态配合物。本文的术语“还原剂”指在还原条件下导致金属 M 从高氧化态降低到低氧化态的金属或化合物。适宜的金属还原剂的实施例包括碱金属、碱土金属、铝和锌、碱金属或碱土金属的合金,如钠/汞齐和钠/钾合金。适宜还原剂化合物的实例为萘基钠、石墨钾、烷基锂、链二烯锂或钾;和格氏试剂。最优选的还原剂是碱金属或碱土金属,特别是锂和镁金属。用于制备本发明配合物的适宜技术对本领域技术人员来说是已知的,并可以容易地根据前述的出版物, WO98/06727(USSN 230,185, 1997 年 7 月 28 日申请)中的技术教导而获得。

通过与活化助催化剂混合或使用活化技术使配合物具有催化活性,例如现有技术已知,与第4族金属烯烃聚合配合物一起使用。本发明所用的适宜的活化助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷,特别是甲基铝氧烷,三异丁基铝改性的甲基铝氧烷,或异丁基铝氧烷;中性路易斯酸,如 C₁₋₃₀ 烃基取代的第13族化合物,特别是三(烃基)铝-或三(烃基)硼化合物和它们的卤代(包括全卤代)衍生物,该卤代衍生物在每一个烃基或卤代烃基上具有1-10个碳;更特别是全卤代三(芳基)硼化合物,且最特别是三(五氟苯基)硼烷;非聚合的,可配伍的,非配位的,离子形成化合物(包括在氧化条件下使用这些化合物),特别是使用可配伍的,非配位的阴离子的铵-、磷-、氧鎓-, 碳鎓-, 甲硅烷基鎓-或铈盐,或者可配伍的,非配位的阴离子的铁铈齐盐;本体电解(下文更为详细地解释);和前述活化助催化剂和技术的组合。已在以下参考文献中公开了关于不同金属配合物的前述的活化助催化剂和活化技术: EP-A-277,003、 US-A-5,153,157、 US-A-5,064,802、 US-A-5,321,106、 US-A-5,721,185、 US-A-5,350,723、 US-A-5,425,872、 US-A-5,625,087、 US-A-5,883,204、

US-A-5,919,983、US-A-5,783,512、WO 99/15534 和 USSN 09/251,664, 1999 年 2 月 17 日申请。

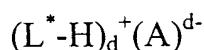
特别理想的活化助催化剂是中性路易斯酸的组合,特别是在各个
烃基上具有 1-4 个碳的三烷基铝化合物和在各个烃基上具有 1-20 个碳
5 的卤代三(烷基)硼化合物,特别是三(五氟苯基)硼烷的组合;进一步是
这些中性路易斯酸混合物和聚合或低聚铝氧烷的组合,以及单一的中
性路易斯,特别是三(五氟苯基)硼烷与聚合或低聚铝氧烷的组合。第 4
族金属配合物:三(五氟苯基)硼烷:铝氧烷的优选的摩尔比为
1:1:1-1:10:30,更优选为 1:1:1.5-1:5:10。

10 适宜的用作本发明的一个实施方案中的助催化剂离子形成化合物
包括作为能够给出质子的布忍斯特酸的阳离子和可配伍的,非配位的
阴离子。A-. 本文所用的术语“非配位的”指不与含有前体配合物和
它们的催化衍生物的第 4 族金属配位,或者仅与这些配合物微弱地配
位从而保持足够的被中性路易斯碱代替的不稳定性的阴离子或物质。

15 非配位的阴离子具体指这样一种阴离子:当它用作阳离子金属配合物
中的电荷平衡阴离子时,不会将它的阴离子取代基或部分转移到该阳
离子上而形成中性配合物。“可配伍的阴离子”指这样的阴离子:当最
初形成的配合物分解时,它不会降解至中性;并且不干扰此配合物的
随后的预期聚合反应或其它应用。

20 优选的阴离子是含有单一配位配合物的阴离子,它包括带电金属
或半金属核心,能够平衡活性催化剂种类(金属阳离子)的电荷,该活性
催化剂种类可以在两种组分混合时形成。而且,这些阴离子应该足够不
稳定至被烯烃,二烯烃和炔烃不饱和化合物或其它中性路易斯碱如醚
或腈代替。适宜的金属包括但不限于铝、镓、铟或铊。适宜的半金属
25 包括但不限于硼、磷和硅。当然,已知含有阴离子的化合物,包括含有
单一金属或半金属原子的配位配合物,而且可以商购得到具体的这种
在阴离子部分含有单一硼原子的化合物。

优选的这种助催化剂可以由以下通式表示:



30 其中:

L*为中性路易斯碱;

$(L^*-H)^+$ 为 L^* 的共轭布忍斯特酸;

A^d 为具有电荷 d -的非配位的,可配伍的阴离子,而
 d 为 1-3 的整数。

更优选的 A^d 对应于式 $[M'Q_4]$; 其中:

5 M' 为处于+3 价氧化态的硼或铝; 和

Q 在每种情况下独立地选自氢化物、二烷基酰氨基、卤化物、烷基、烷基氧化物、卤代烷基、卤代烷氧基和卤代甲硅烷基烷基(包括全卤代烷基-全卤代烷氧基-和全卤代甲硅烷基烷基), 所述 Q 具有至多 20 个碳, 附带条件是在不超过一种情况下 Q 为卤化物。在美国专利
10 5,296,433 中公开了适宜烷基氧化物 Q 基团的实施例。

在更为优选的实施方案中, d 为 1, 即此反荷离子具有单一负电 A^- 。活化助催化剂包括硼, 对本发明催化剂的制备特别有用, 并可以由以下通式表示:

$(L^*-H)^+(BQ_4)$;

15 其中:

L^* 如前面定义;

B 为处于 3 价氧化态的硼; 和

Q 为烷基-、烷氧基-、氟代烷基-、氟代烷氧基-、羟基氟代烷基-、二烷基铝氧化氟代烷基-或至多 20 个非氢原子的氟代甲硅烷基烷基, 附带条件是在不超过一种情况下 Q 为烷基。最优选, Q 为在每一种情况下为氟代芳基, 特别是五氟苯基。
20

优选的路易斯碱盐为铵盐, 更优选含有一种或多种 C_{12-40} 的三烷基铵盐。

可以用作制备本发明改进的催化剂的硼化合物的例举性, 而非限定性的实施例为
25

三取代铵盐, 如:

四(五氟苯基)硼酸三甲基铵,

四(五氟苯基)硼酸三乙基铵,

四(五氟苯基)硼酸三丙基铵,

30 四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵,

四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)铵,

- 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵,
正丁基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵,
苄基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵,
四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟代苯基)硼酸 N,N-二甲
5 基苯基铵,
四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟代苯基)硼酸 N,N-二甲基苯
基铵,
五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙苯基铵,
10 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯基铵,
四(五氟苯基)硼酸二甲基十四烷基铵,
四(五氟苯基)硼酸二甲基十六烷基铵,
四(五氟苯基)硼酸二甲基十八烷基铵,
四(五氟苯基)硼酸甲基双十四烷基铵,
15 (羟基苯基)三(五氟苯基)硼酸甲基双十四烷基铵,
(二乙基铝氧基苯基)三(五氟苯基)硼酸甲基双十四烷基铵,
四(五氟苯基)硼酸甲基双十六烷基铵,
(羟基苯基)三(五氟苯基)硼酸甲基双十六烷基铵,
(二乙基铝氧基苯基)三(五氟苯基)硼酸甲基双十六烷基铵,
20 四(五氟苯基)硼酸甲基双十八烷基铵,
(羟基苯基)三(五氟苯基)硼酸甲基双十八烷基铵,
(二乙基铝氧基苯基)三(五氟苯基)硼酸甲基双十八烷基铵,
前述的混合物;

25 二烷基铵盐, 如:
四(五氟苯基)硼酸二-(1-丙基)铵,
四(五氟苯基)硼酸甲基十八烷基铵,
四(五氟苯基)硼酸甲基十二烷基铵,
和四(五氟苯基)硼酸双十八烷基铵;
30 三取代磷盐, 如:
四(五氟苯基)硼酸三苯基磷,

四(五氟苯基)硼酸甲基双十八烷基磷盐,
和四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基) 磷;

二取代氧鎓盐, 如:

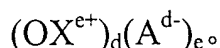
- 5 四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓,
四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)氧鎓,
和四(五氟苯基)硼酸二(十八烷基)氧鎓;

二取代硫盐, 如:

- 10 四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)硫,
和四(五氟苯基)硼酸甲基十八烷基硫。

优选的 $(L^*-H)^+$ 阳离子为甲基双十八烷基铵和二甲基十八烷基铵。
现有技术中已知使用以上的布忍斯特酸盐作为加聚反应催化剂的活化
15 助催化剂, 并公开在美国专利 5,064,802, 5,919,983, 5,783,512 和别处。

其它适宜的离子形成, 活化助催化剂包括下式表示的阴离子氧化
剂和非配位的, 可配伍的阴离子的盐:



其中:

- 20 OX^{e+} 为具有电荷 e^+ 的阳离子氧化剂;
 e 为 1-3 的整数; 和
 A^{d-} 和 d 如前面定义。

阳离子氧化剂的实例包括:

- 25 二茂铁鎓, 烃基取代的二茂铁鎓, Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{d-} 的优选实施方案
为前面关于含有活化助催化剂的布忍斯特酸所定义的阴离子, 特别是
四(五氟苯基)硼酸盐。现有技术中已知将上述的盐用作加聚反应的活化
助催化剂, 并已公开在 US-A-5,321,106 中。

其它适宜的离子形成, 活化助催化剂包括下式表示的作为碳鎓离
子和非配位的, 可配伍的阴离子的盐:

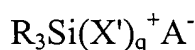
- 30 $\textcircled{C}^+A^-$

其中:

©⁺为 C₁₋₂₀ 碳鎓离子; 和

A⁻如前面定义。优选的碳鎓离子为三苯甲基阳离子, 即三苯基甲基鎓。使用以上碳鎓盐作为加聚反应催化剂的活化助催化剂在现有技术中是已知的, 并公开在 US-A-5,350,723。

5 进一步的离子形成, 活化助催化剂包括由下式表示的作为甲硅烷基鎓离子和非配位的, 可配伍的阴离子的盐的化合物:



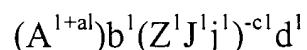
10 其中:

R 为 C₁₋₁₀ 烃基, 且 X', q 和 A⁻如以上定义。

优选的甲硅烷基鎓盐活化助催化剂为四五氟苯基硼酸三甲基甲硅烷基鎓盐, 四五氟苯基硼酸三乙基甲硅烷基鎓盐和它们的醚取代的加合物。使用上述甲硅烷基鎓盐作为加聚反应催化剂的活化助催化剂在现有技术中是已知的, 并公开在 US-A-5,625,087 中。

15 某些醇、硫醇、甲硅烷醇和脞与三(五氟苯基)硼烷的配合物还是有效的催化剂活化剂, 并可以根据本发明使用。这些助催化剂公开在 US-A-5,296,433。

20 另外一类适宜的催化剂活化剂是根据下式的扩充的阴离子化合物:



其中:

25 A¹ 为电荷+a¹ 的阳离子,

Z¹ 为不计算氢原子的 1-50 个, 优选 1-30 个原子的阴离子基团, 还包含两个或更多个路易斯碱部位,

30 J¹ 在每种情况下独立地为与至少一个 Z¹ 的路易斯碱部位配位的路易斯酸, 且可选择地, 两个或更多个这样的 J¹ 基团可一起结合到具有多路易斯酸官能团的部分,

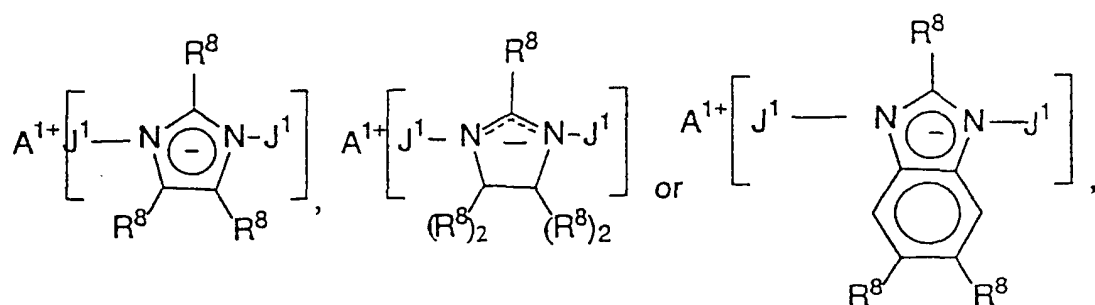
J¹ 为 2-12 数字, 而

a^1, b^1, c^1 和 d^1 为 1-3 的整数, 附带条件是 $a^1 \times b^1$ 等于 $c^1 \times d^1$ 。

前述的助催化剂(例如具有咪唑铵、取代的咪唑铵、咪唑啉铵、取代的咪唑啉铵、苯并咪唑铵或取代的苯并咪唑铵阴离子的物质)可以如下图所示:

5

10



其中:

A^{1+} 为前面定义的单价阳离子, 且优选为三烷基铵阳离子, 含有一个或两个 C_{10-40} 烷基, 特别是甲基双(十四烷基)铵-或甲基双(十八烷基)铵-阳离子,

R^8 , 在每种情况下独立地为氢或卤素、烃基、卤代二价碳基、卤代烃基、甲硅烷基烃基或甲硅烷基(包括单-、双-和三(烃基)甲硅烷基)不计算氢的至多 30 个原子的基团, 优选为 C_{1-20} 烷基, 而

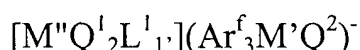
J^1 为三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)铝烷。

这些催化剂活化剂的实例包括以下物质的三烷基铵-, 特别是甲基双(十四烷基)铵-或甲基双(十八烷基)铵盐:

- 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑啉铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑啉铵,
- 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉铵,

- 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉胺,
 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯并咪唑铵,
 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑铵,
 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑铵,
 5 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十一烷基咪唑铵,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十七烷基咪唑铵,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑铵,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑铵,
 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑啉胺,
 10 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十一烷基咪唑啉胺,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十七烷基咪唑啉胺,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉胺,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉胺,
 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-二甲基苯并咪唑铵,
 15 和双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑铵。

另一类适宜的活化助催化剂包括对应于下式的第 13 族阳离子盐:



20 其中:

M''为铝、镓、或铟;

M¹为硼或铝;

25 Q¹为 C₁₋₂₀ 烷基,可选择被一种或多种基团取代,这些基团在每种情况下独立地为烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二(烃基甲硅烷基)氨基、烃基氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基或烃基硫基,具有 1-20 个除了氢之外的原子,或者可选择地,两个或更多个 Q¹ 基团可彼此共价连接以形成一种或多种稠环或环体系;

Q²为烷基,可选择被一种或多种环烷基或芳基,所述的 Q²具有 1-30 个碳;

30 L'为单齿或多齿路易斯碱,优选 L'与金属配合物可逆地配位,以使其可被烯烃单体代替,更优选 L'为单齿路易斯碱;

l' 为大于0的数字,表示路易斯碱部分的数目和

Ar^f 在每种情况下独立地为阴离子配基;优选 Ar^f 选自:卤化物, C_{1-20} 卤代烃基和 Q^1 配基,更优选 Ar^f 为1-30个碳原子的氟代烃基部分,更优选 Ar^f 为6-30个碳原子的氟代芳烃部分,最优选 Ar^f 为6-30个碳原子的全氟代芳烃部分。

前述第13族金属盐的实例为对应于下式的三(氟代芳基)硼酸铝盐或三(氟代芳基)硼酸镓盐: $[M''Q^1_2L'_{1-l'}]^+(Ar^f_3BQ^2)^-$, 其中, M'' 为铝或镓; Q^1 为 C_{1-20} 烃基, 优选 C_{1-8} 烷基; Ar^f 为全氟代芳基, 优选五氟苯基; 而 Q^2 为 C_{1-8} 烷基, 优选 C_{1-8} 烷基。更优选的是, Q^1 和 Q^2 为相同的 C_{1-8} 烷基, 最优甲基、乙基或辛基。

前述的活化助催化剂还可以组合使用。特别优选的组合是在每一个烃基上具有1-4个碳的三(烷基)铝或三(烷基)硼烷化合物,或者硼酸铵与具有低聚或聚合铝氧烷化合物的混合物。

所用的催化剂/助催化剂的摩尔比范围为1:10,000-100:1,更优选为1:5000-10:1,最优选为1:1000-1:1。铝氧烷在本身用作活化助催化剂时,大量使用,一般按摩尔计算至少为金属配合物数量的100倍。三(五氟苯基)硼烷在用作活化助催化剂时,与其金属配合物的使用摩尔比为0.5:1-10:1,更优选为1:1-6:1,更优选为1:1-5:1。剩余的活化助催化剂以大约与金属配合物等摩尔的量使用。

不管是不是以任何适宜的方式负载,所述催化剂可以单独或组合用于聚合具2-100,000个碳原子的烯属不饱和单体。用于本发明的优选的可加聚单体包括烯烃、二烯烃及其混合物。优选的烯烃为含有乙烯不饱和的脂肪或芳香化合物和含有烯属不饱和的环化合物。后者的实施例包括环丁烯、环戊烯、降冰片烯和在5-和6-位被 C_{1-20} 烃基取代的降冰片烯衍生物。优选的二烯烃为 C_{4-40} 二烯烃化合物,包括亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、降冰片二烯等。本文的催化剂和方法特别适合用于制备乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/苯乙烯、乙烯/丙烯、乙烯/1-戊烯、乙烯/4-甲基-1-戊烯和乙烯/1-辛烯共聚物,以及乙烯,丙烯和非共轭双烯的三元共聚物如EPDM三元共聚物。

最优选的单体包括 $C_{2-20}\alpha$ -烯烃,特别是乙烯、丙烯、异丁烯、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、长链大分子 α -烯烃，及它们的混合物。其它优选的单体包括苯乙烯、 C_{1-4} 烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、乙烯基环己烷、4-乙烯基环己烯、二乙烯基苯，及它们与乙烯的混合物。长链大分子 α -烯烃为在连续的溶液聚合反应期间现场形成的乙烯基封端的聚合剩余物。在适宜的处理条件下，这些长链大分子单元与乙烯和其它短链烯烃单体一起容易地聚合成聚合产物，得到所得聚合物中的少量长链分枝。

优选的单体包括乙烯和一种或多种选自以下的共聚单体的组合：单乙烯基芳香单体、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基-降冰片烯、 C_{3-10} 脂肪族 α -烯烃(特别是丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯)和 C_{4-40} 双烯。最优选的单体是乙烯和苯乙烯的混合物；乙烯、丙烯和苯乙烯的混合物；乙烯、苯乙烯和非共轭双烯，特别是亚乙基降冰片烯或1,4-己二烯的混合物和乙烯、丙烯和非共轭双烯，特别是亚乙基降冰片烯或1,4-己二烯的混合物。

一般来说，可以在现有技术中已知的条件下完成 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 类型的聚合反应，即反应温度为 0-250℃，优选 30-200℃和压力为大气压至 10,000 大气压。如果需要，可以使用悬浮液、溶液、浆液、气相、固相粉末聚合或其它工艺条件。可以使用载体，特别是二氧化硅、氧化铝或聚合物(特别是聚(四氟代乙烯)或聚烯烃)，且期望在催化剂用于气相聚合方法时使用。优选的载体用量提供的催化剂(以金属计)：载体的重量比为 $1:10^6$ - $1:10^3$ ，更优选 $1:10^6$ - $1:10^4$ 。

在大部分的聚合反应中，所用的催化剂：可聚合化合物的摩尔比为 10^{-12} : $1-10^{-1}$:1，更优选为 10^{-9} : $1-10^{-5}$:1。

适宜的用于溶液聚合的溶剂为在其使用的工艺条件下基本上惰性的液体。实例包括直链和支链烃，如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷，及它们的混合物；环和脂环烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷，及它们的混合物；全氟代烃如全氟代 C_{4-10} 烷烃和烷基-取代的芳香化合物如苯、甲苯、二甲苯和乙苯。适宜的溶剂还包括可以用作单体或共聚单体的液体烯烃。

可以在相同的反应器或串联或平行连接的单独反应器中将催化剂

与至少一种附加的均匀或不均匀聚合催化剂组合使用,以制备具有目标性质的聚合物混合物。这些方法的实施例公开在 WO 94/00500 中。

本发明的催化剂的特别的优点在于生产具有高水平长链分枝的乙烯均聚物和乙烯/ α -烯烃共聚物。在连续聚合方法中,特别是在连续的溶液聚合方法中使用本发明的催化剂允许高反应器温度,而这种高反应器温度有利于形成可以被引到生长的聚合物中的乙烯基封端的聚合物链,借此得到长链分枝。使用本发明催化剂组合物有利于经济地生产具有类似于高压,自由基生产的低密度聚乙烯的加工性能的乙烯/ α -烯烃共聚物。

本发明的催化剂组合物可以有利地用于通过聚合单独的乙烯或乙烯/ α -烯烃混合物与低水平的“H”分枝诱导双烯,如降冰片二烯、1,7-辛二烯或 1,9-癸二烯,而制备具有改进加工性能的烯烃聚合物。高反应温度,高反应温度下的高分子量(或低熔解指标)和高共聚单体活性的独特组合有利于允许经济地生产具有优良物理性能和加工性能的聚合物。优选这种聚合物包含乙烯, $C_{3-20}\alpha$ -烯烃和“H”分枝的共聚单体。优选地,在溶液方法中,最优选在连续的溶液方法中生产这种聚合物。

可以通过将所需组分加到将进行聚合反应的溶剂或稀释剂中而将所述的催化剂组合物制备成为均匀的催化剂。还可以通过在无机或有机粒化固体中吸附、沉积或化学结合所需组分而将所述催化剂组合物作为不均匀的催化剂进行制备和使用。这些固体的实施例包括,二氧化硅、硅胶、氧化铝、粘土、膨胀的粘土(气凝胶)、硅铝酸盐、三烷基铝化合物和有机或无机聚合物质,特别是聚烯烃。在优选的实施方案中,通过无机化合物,优选三(C_{1-4} 烷基)铝化合物,与活化助催化剂,特别是羟基芳基(三五氟-苯基)硼酸铵盐,如(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)三-(五氟苯基)硼酸铵盐或(4 羟基苯基)-三(五氟苯基)硼酸铵盐反应而制备不均匀的催化剂。通过共沉淀、浸渗、喷雾或类似的技术,然后除去任何溶剂或稀释剂而将此活化助催化剂沉积到载体上。还通过在加入活化助催化剂之后,同时或之前而将金属配合物吸附,沉积或化学结合到载体上,从而将其加到此载体上。

当以不均匀或负载的形式制备时,在浆液或气相聚合反应中使用此催化剂组合物。作为一种实际的限制,浆液聚合发生在聚合产物基本

上不溶的液体稀释剂中。优选地，用于浆液聚合的稀释剂是一种或多种不少于 5 个碳原子的烃。如果需要，可以将饱和烃如乙烷、丙烷和丁烷全部或部分用作稀释剂。类似地，可以将 α -烯烃单体或不同 α -烯烃单体的混合物全部或部分用作稀释剂。更为优选的是，至少主要部分的稀释剂包括烯烃单体或被聚合的单体。如果需要，可以采用现有技术将分散剂，特别是高弹体溶于稀释剂。

在所有时候，必须保护个别成分和加入的催化剂组分抵御氧和湿气。因此，必须在不含氧和湿气气氛下制备和回收催化剂组分和催化剂。因此，优选在干燥，惰性气体如氮存在下进行反应。

可以间歇或连续聚合方法进行聚合反应。连续方法为优选，在这种情况下，将催化剂，乙烯，共聚单体和可选择的溶剂连续地提供给反应区，并从中不断地移出聚合产物。

在不以任何方式限定本发明保护范围的情况下，一种进行这种聚合方法如下：在搅拌槽式反应器中，将要被聚合的单体与溶剂和可选择的链转移剂一起连续地加入。所述反应器包含基本上包括单体和任何溶剂或附加稀释剂和溶解的聚合物的液相。如果需要，还可以加入少量“H”-分枝诱导双烯如降冰片二烯、1,7-辛二烯或 1,9-癸二烯。将催化剂和助催化剂连续地加到反应器液相。可以通过调节溶剂/单体比率，催化剂加入速率，以及通过冷却或加热线圈，夹套或二者而控制反应器温度和压力。由催化剂的加入速率控制聚合反应速率。由反应器中乙烯与共聚单体的比率确定聚合物的乙烯含量，而这一比率是通过控制这些组分各自进入反应器的速率来控制的。现有技术已知，可选择通过控制其它聚合反应变量如温度，单体浓度或通过前述链转移剂如加到反应器中的氢气流来控制聚合物产物的分子量。使反应器流出物与催化剂终止剂如水接触。可选择将聚合物溶液加热，并通过在减压下闪蒸出气体单体和剩余溶剂或稀释剂回收聚合物产物，而且如果需要，进一步在装置如脱挥发分挤出机中进行脱挥发分。在连续的方法中，反应器中的催化剂和聚合物的平均剩余时间一般约为 5 分钟到 8 小时，优选为 10 分钟到 6 小时。

乙烯均聚物和乙烯/ α -烯烃共聚物特别适于本发明的制备。一般这种聚合物的密度为 0.85-0.96g/ml。聚合反应中使用的典型的 α -烯烃共

聚单体与乙烯的摩尔比可以改变,以调节所得聚合物的密度。当生产密度范围为 0.91-0.93 的物质时,共聚单体与单体的比率小于 0.2,优选小于 0.05,更优选小于 0.02,更进一步优选小于 0.01。在上述的聚合反应方法中,发现氢有效地控制所得聚合物的分子量。一般来说,氢与单体的摩尔比约小于 0.5,优选小于 0.2,更优选小于 0.05,更进一步优选小于 0.02 和再进一步优选小于 0.01。

实施例

应该认识到本发明可以在不存在任何未被具体公开的组分下实施。提供以下实施例的目的在于进一步例举本发明,但不要将其解释为进行限定。除非另指,所有的部分和百分率是在重量的基础上表述的。可使用的术语“过夜”指大约 16-18 小时的时间,可使用的“室温”指大约 20-25°C 的温度,而“混合烷烃”指氢化丙烯低聚物的混合物,大部分为 C₆₋₁₂ 异烷类,可以根据商标 Isopar ETM 从 Exxon 化学公司商购得到。HRMS 指高分辨质谱。

采用由 Pangborn 等人, Organometallics(有机金属), 15, 1518-1520,(1996)公开的技术纯化所有的溶剂。所有的化合物,溶液和反应物在惰性气氛(干燥箱)中处理。¹H 和 ¹³CNMR 位移指内部溶剂的共振并相对于 TMS 进行报道。

以以下方式进行 X-射线分析:

数据采集:将适宜的大小的单晶浸入油, Paratone NTM, 可以从 Exxon 化学公司购得,并安装在细玻璃纤维上。将晶体转移到配有石墨单色晶体, MoK α 放射源($\lambda=0.71073\text{\AA}$)和 CCD(电荷耦合设备)面积检测器的 Bruker SMART PLATFORM 衍射表上。在数据采集期间,在冷氮气流中沐浴晶体(-100°C)。

用程序 SMART(购自 Bruker AXS 公司, Madison, Wisconsin, USA)进行衍射表控制,帧扫描,标引,取向矩阵计算,晶格参数的最小平方精算,晶面测定和实际数据采集。程序 ASTRO(购自 Bruker AXS 公司, Madison, Wisconsin, USA)用于设置数据采集策略。

通过程序 SAINT(购自 Bruker AXS 公司, Madison, Wisconsin, USA)读取原始数据帧并用 3D 建模算法进行集成。将所得的数据还原产生

hk1 反射和它们的强度和估算的标准偏差。将数据进行关于洛仑兹和极化效果的校正。采集到足够的反射代表 1.51-2.16 冗余水平范围, 其中 R_{sym} 值范围在最低的 2θ 反射层为 2.5%, 在最高的 2θ 反射层(55°)为 3.0%。应用晶体衰变校正, 且它小于 1%。由反射安装角的最小平方精算单元晶格参数。

通过标引测定面的集成而应用吸收校正。采用程序 XPREP(购自 Bruker AXS 公司, Madison, Wisconsin, USA)进行数据制备。由得到所有非氢原子位置的 SHELXTL5.1(购自 Bruker AXS 公司, Madison, Wisconsin, USA)的直接方法解析结构。还在 SHELXTL5.1 中, 采用全矩阵最小平方精算来精算结构。用各向异性热参数精算非氢原子, 并在理想的位置计算所有的氢原子并驾束在它们的母体原子上进行精算, 或者从差示傅里叶图得到并不加任何约束地进行精算。应用关于第二消光的校正。最终的精算采用 F^2 而非 F 的值进行, 并计算得到常规 R 值参照, 但不使其函数最小化。此外, wR_2 为最小化函数, 而不是 R_1 。

根据国际 X-射晶体表(1974).第五卷, 第 55 页, Birmingham: Kynoch 出版社(Present distributor,D. Reidel, Dordrecht.)中的值计算线性吸收系数, 原子散射因子和不规则散射校正。

相关函数:

$$R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$$

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

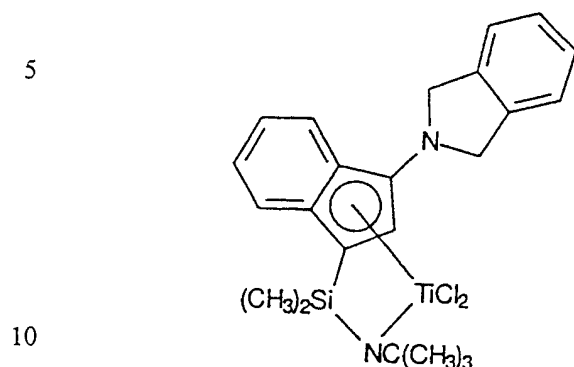
$$R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{平均值})|^2 / \sum F_o^2$$

$S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, 其中, n 为反射数, 而 p 为精算参数的总数

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0370 * p)^2 + 0.31 * p], p = [\max(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2] / 3$$

实施例 1

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基(硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备



(A)2,3-二氢-2-(1H-茛-3-基)-1H-异吲哚的制备

将 1-二氢茛酮(10.0 g, 75.1 mmol), 异二氢吲哚(isoindolene)(12.00 g, 100.7 mmol)和 150 mL 不含空气的无水甲苯装入处在干燥箱中的配有搅拌棒的 3 颈圆底烧瓶中。将封塞的烧瓶从箱中移出, 安装迪安-斯达克榻分水器并在 N₂ 下回流。GC 分析表明主要的转化在 7 小时内完成(大于 90%)。使反应物再回流 1 小时, 并在减压(至 80℃ 下 1mm)下用短路蒸馏头除去溶剂。应用高真空将瓶加热到 120℃ 以蒸馏出痕量的胺和二氢茛酮(0.3 mm)。

20 ¹H(C₆D₆) δ: 7.61(d, J=7.2 Hz, 1H), 7.32(d, J=7.0 Hz, 1H), 6.82-7.25(m, 6H), 5.01(t, J=2.2 Hz, 1H), 1H), 4.59(s, 4H), 3.14(d, J= 2.3 Hz, 2H)

¹³C {¹H}(C₆D₆) δ: 149.1, 145.9, 141.8, 138.6, 127.1,126.8, 124.9, 124.5 122.6, 121.1,120.2, 100.4,56.3, 35.8

25 HRMS: 计算值: C₁₇H₁₅N: 233.1204, 实测值: 233.1205。

(B)2,3-二氢-2-(1H-茛-3-基)-1H-异吲哚锂盐的制备

在 70ml 己烷中将 2,3-二氢-2-(1H-茛-3-基)-1H-异吲哚(2.60g, 1.15mmol)匀浆。搅拌加入甲苯(70 mL)形成溶液。5 分钟内加入 n-BuLi(2.5M, 在己烷中, 4.0 ml, 1.00 mmol)试剂并搅拌 20 分钟, 形成橄榄绿沉淀。将此固体从液体中倾出, 并在烧结物上用 70ml 己烷洗涤得到自由流动的橄榄绿粉末阴离子产物(1.78 g, 真空干燥后 74%产

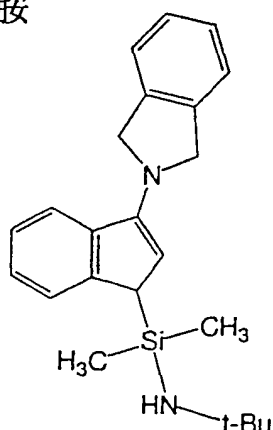
率)。 ^1H 和 ^{13}C 光谱表明每分子量存在大约 0.33 当量的己烷溶剂化物。

^1H (THF D_8) δ : 7.48(d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.12-7.28(m, 5H), 6.34(m, 2H), 6.25(d, $J=3.3$ Hz, 1H), 5.59(d, $J=3.4$ Hz, 1H), 4.57(s, 4H)

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (THF D_8) δ : 142.4, 128.0, 126.8, 123.4, 122.6, 120.4, 119.7,
5 118.4, 113.3, 111.8, 104.4, 83.9, 60.0(己烷 在 32.5, 23.5, 14.4 处)。

(C)[3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基]-N(1,1-二甲基乙基)二甲基-硅烷胺

10



15

将 2,3-二氢-2-(1H-茛-3-基)-1H-异吲哚锂盐(1.64g, 6.86 mmol)溶于
10 mL THF 中, 并将此溶液滴加到在 40mLTHF 中的 N-(叔丁基)-N-(1-
氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺试剂(1.47g, 8.91 mmol, 1.3 当量)。搅拌反应
20 物数小时, 并在减压下除去 THF 和过量的亲电子试剂。将粗油萃取至
己烷并通过中等孔隙率烧结物过滤。减压下除去溶剂得到目标产物, 为
一种翠绿色油(2.40g, 6.79 mmol, 96.5%)。

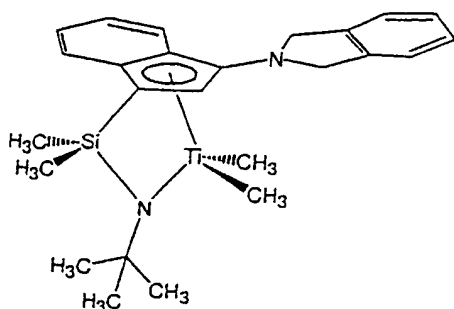
^1H (C_6D_6) δ : 8.10(m, 2H), 7.66(m, 1H), 7.48(m, 1H), 6.90-7.10(m,
25 5H), 5.37(s, 1H), 3.34(s, 4H), 0.56(s, 9H), -0.21(s, 6H)。

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 147.9, 147.2, 140.7, 139.0, 127.1, 124.8, 124.0,
122.6, 121.0, 104.8, 56.7, 49.5, 43.8, 34.0, 0.44, -0.98; APCI/LC/MS 在大
气压下用甲苯洗脱阳性离子, m/e (离子百分数)363.1 原始 M^+H^+ , 100%),
233.9(25%); 负离子:361.0, M^-H^+ (100%), 231.8(50%)。

30

(D)[3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基]-N-(1,1-二甲基乙基)二甲
基-硅烷胺, 二锂盐

5



10

15

在干燥箱内, 将 0.4g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛(1.1 mmol)溶于 35 mL Et₂O, 向此溶液滴加 1.45 mL(2.32 mmol)MeLi(1.6M, 在醚中), 同时搅拌 2 分钟。加入 MeLi 后, 将溶液搅拌 30 分钟。减压下除去 Et₂O, 用己烷/甲苯混合物(1/1)(2×20 ml)萃取剩余物, 过滤溶液, 并在减压下将滤液蒸发至干得到 0.268g 结晶状暗红色固体。产率为 75.5%。得到配合物的单晶 X-射线结构 (ORTEP), 并如本文的附图 1 进行再生。

20

¹H(C₆D₆) δ: 0.08(s, 3H), 0.54(s, 3H), 0.67(s, 3H), 0.73(s, 3H), 1.50(s, 9H), 4.62(d, 2H, ²J_{H-H}=11.7 Hz), 5.48(d, 2H, ²J_{H-H}=11.7 Hz), 5.46(s, 1H), 6.91(t, 1H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 6.98-7.13(m, 5H), 7.52(dd, 1H, ³J_{H-H}=9.0Hz, ⁴J_{H-H}=1.2 Hz), 7.75(dd, 1H, ³J_{H-H}=8.7, Hz, ⁴J_{H-H}=0.9 Hz)。

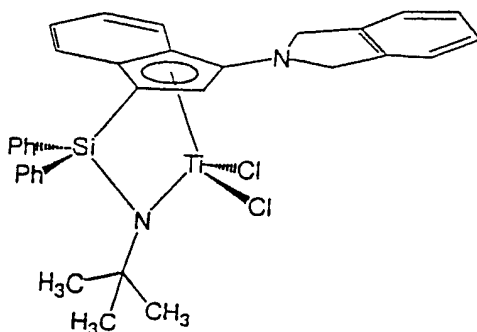
25

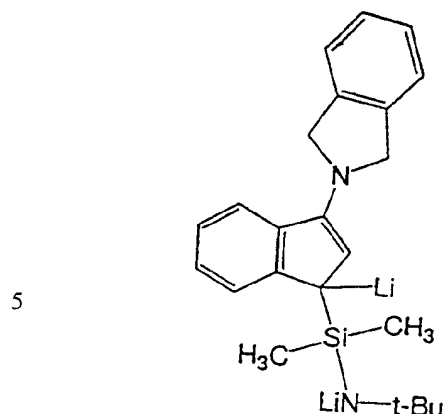
¹³C{¹H}(C₆D₆) δ: 2.37, 4.47, 34.65, 49.83, 54.54, 56.66, 58.01, 84.47, 104.34, 122.68, 124.10, 124.16, 125.11, 125.48, 127.36, 128.30, 133.42, 137.80, 142.99。 ¹³C(C₆D₆) δ: 49.83(q, ¹J_{C-H}=119.0Hz), 54.54(q, ¹J_{C-H}=119.8 Hz)。

实施例 3

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备

30





5 分钟内往含有 9.357 g(25.81 mmol)的[3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基]-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基-硅烷胺的 110 mL 己烷溶液
 10 中加入 33.9 mL 1.6M n-BuLi 溶液。在加入 n-BuLi 期间, 出现黄色沉淀。搅拌过夜后, 在烧结物上收集沉淀, 用 3×25 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 8.85 g 产物, 为黄色粉末。产率: 91.6%。

15 **(E)二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备**

在干燥箱中, 将 8.43g(22.7 mmol)TiCl₃(THF)₃ 悬浮在 150mL THF 中。5 分钟内将溶于 100ml THF 中的 8.51g(22.7 mmol)N-(叔丁基)-N-(1,1-二甲基)-1-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺, 二锂盐加到此溶液。然后搅拌此溶液 2 小时。随后, 加入 4.11g
 20 PbCl₂(14.8 mmol)并将溶液搅拌 2 小时。然后减压除去 THF。将一半的剩余物转移到套管中, 并用 130mL 二氯甲烷, 在干燥箱外进行连续萃取(9 小时)。以基本上相同的方式萃取另一半剩余物。减压下除去溶剂, 并加入 80 mL 己烷以研磨剩作物。在烧结物上收集暗绿色固体, 用 2×50 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得以 7.92 g 产物。产率: 72.7%。

25

¹H(THF-d₈) δ: 0.71(s, 3H), 0.81(s, 3H), 1.31(s, 9H), 5.09(d, ²J_{H-H}=13.2 Hz), 5.48(d, 2H, ²J_{H-H}= 13.2 Hz), 5.90(s, 1H), 7.18-7.42(m, 6H), 7.66(d, 1H, ³J_{H-H}= 8.4 Hz), 8.13(d, 1H, ³J_{H-H}=8.7 HZ)。

30

实施例 2

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛的制备

(A)[3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基]-N-(1,1-二甲基乙基)二苯基-硅烷胺的制备

将溶于 25ml THF 的 1.432 g(5.98 mmol)1-(1H-3-茛基)-1-(2,3-二氢-1H-异二氢吡啶基)锂盐加到溶于 25 mL THF 的 1.73g(5.98 mmol)N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二苯基)甲硅烷基胺。搅拌反应混合物过夜, 然后在减压下除去溶剂。用 40 mL 己烷萃取剩余物并过滤。减压除去溶剂得到 3.062g 不纯产物, 为黄绿色剩余物。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.07(s, 9H), 1.19(s, 1H), 5.09(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=1.8$ Hz), 4.36(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=11.4\text{Hz}$), 5.55(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=11.1$ Hz), 5.49(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=2.4$ Hz), 6.93-7.24(m, 12H), 7.5-7.6(m, 4H), 7.70(m, 2H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 33.69, 40.78, 50.03, 56.48, 103.88, 120.97, 122.50, 123.89, 124.66, 124.90, 127.00, 127.35, 127.63, 129.44, 129.48, 135.75, 135.86, 136.22, 137.00, 138.84, 141.17, 146.15, 148.54。

(B)[3(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基]N-(1,1-二甲基乙基)二苯基-硅烷胺, 二锂盐的制备

往含有 3.062 g(6.3 mmol)N(叔丁基)-N-(1,1-二苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基胺的 50 mL 己烷和 10 mL 甲苯溶液中加入 8 mL 1.6 M n-BuLi 溶液。此配体仅部分溶于己烷。在加入 n-BuLi 期间, 出现黄色沉淀。搅拌过夜后, 在烧结物上收集沉淀, 用 2×25 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 2.50 g 产物, 为黄色粉末。产率: 79.8%。

$^1\text{H}(\text{THF-d}_8)$ δ : 1.21(s, 9H), 4.51(4H), 6.17(s, 1H), 6.48(m, 2H), 7.07-7.27(m, 10H), 7.51(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.94(m, 4H), 8.10(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{THF-d}_8)$ δ : 38.83, 52.41, 59.78, 94.90, 112.62, 113.90, 116.25, 118.10, 121.69, 122.55, 124.36, 124.77, 126.02, 126.37, 126.91, 133.38, 137.22, 141.99, 151.82。

(C)二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η))-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备

在干燥箱中, 将 1.862 g(5.02 mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 悬浮在 20 mL THF

中。1 分钟内, 将溶于 30 mL THF 的 2.505 g(5.02 mmol) [3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基]-N(1,1-二甲基乙基)二苯基-硅烷胺, 二锂盐加到此溶液。然后搅拌溶液 45 分钟。然后, 加入 0.91g PbCl₂(3.3 mmol), 将溶液搅拌 45 分钟。然后减压下除去 THF。剩余物用 4×30 mL 二氯甲烷萃取并过滤。减压下除去溶剂留下黑色固体。烧结物上遗留的剩余物用另外 100 mL 二氯甲烷萃取。减压下除去溶剂。合并两种提取中得到的固体并加入 30 mL 己烷。搅拌 1 小时后, 在烧结物, 上收集固体, 用 30 mL 己烷洗涤并减压干燥得到 1.95g 目标产物, 为深紫色固体。产率为 64.2%。得到配合物的单晶 X 射线结构(ORTEP), 并如附图 2 进行再生。

¹H(C₆D₆) δ: 1.36(s, 9H), 1.74(m, 4H), 5.06(d, 2H, ³J_{H-H}=13.4 Hz), 5.47(d, 2H, ³J_{H-H}=12.9 Hz), 5.94(s, 1H), 6.87(d, 1H, ³J_{H-H}=9.0 Hz), 7.00(t, 1H, ³J_{H-H}=7.7 Hz), 7.1-7.36(m, 6H), 7.4-7.6(m, 6H), 7.89(m, 3H), 8.13(d, 1H, ³J_{HH}=8.4Hz)。

实施例 4 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛的制备

在干燥箱中, 将 0.46g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛(0.76 mmol)溶于 35 mL 二乙醚中。往此溶液滴加 1.1 mL(1.75 mmol)MeLi(1.6 M, 在醚中), 同时搅拌 2 分钟。在加入 MeLi 后, 搅拌溶液 50 分钟。然后减压下除去醚, 并用 30 mL 甲苯萃取剩余物, 并过滤溶液, 减压下将滤液蒸发至干。加入己烷(40 mL)并搅拌混合物 1 小时。在烧结物上收集红色固体, 用己烷洗涤, 并减压干燥得到包括 210mg 产物的第一部分。从滤液中除去溶剂得到 115 mg 第二部分产物。总产率为 78.1%。将第一部分溶于 3 mL 甲苯, 然后另加入 15 mL 甲苯。将溶液过滤, 放进冰箱(-27℃)过夜。倾出溶剂, 并用己烷洗涤所得的红色晶体, 并减压干燥得到 80 mg 目标产物。得到配合物的单晶 X 射线结构(ORTEP), 并如附图 2 进行再生。

¹H(C₆D₆) δ: 0.26(s, 3H, H13), 0.98(s, 3H, H12), 1.68(s, 9H, H11), 4.52(d, 2H, ²J_{H-H}= 11.7 Hz, H14), 4.82(d, 2H, ²J_{H-H}= 12.0 HZ, H14), 5.65(s,

将溶于 20ml THF 的 1.279 g(5.35 mmol)1-(1H-3-茚基)-1-(2,3-二氢-1H 异二氢吡啶基)锂盐加到溶于 1.70g(5.35 mmol)N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二(3-对甲苯基)甲硅烷基)胺。搅拌反应混合物 9 小时, 然后减压除去溶剂。用 40 mL 己烷萃取剩余物并过滤。减压除去溶剂得到 2.806g
5 产物, 为灰色固体。产率: 101.9%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.10(s, 9H), 2.01(s, 3H), 2.08(s, 3H), 4.12(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=1.5$ Hz), 4.39(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=11.1$ Hz), 4.57(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=11.7$ Hz), 5.55(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=2.1$ Hz), 6.9-7.22(m, 10H), 7.56(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.62(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz), 7.67(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.83(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz).
10

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 21.37, 21.43, 33.78, 41.09, 50.05, 56.56, 104.28, 120.98, 122.46, 123.84, 124.7, 124.84, 126.98, 128.29, 128.52, 129.05, 132.99, 133.68, 135.08, 135.90, 136.0, 138.89, 139.05, 139.09, 141.27, 146.39, 148.48。
15

(B)N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐的制备

往含有 2.726 g(5.61 mmol)N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺的 50 mL 己烷溶液中加入
20 7.4 mL 1.6 M n-BuLi 溶液。在加入 n-BuLi 期间, 出现黄色沉淀。搅拌 6 小时后, 在烧结物上收集黄色沉淀, 用 2×25 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 2.262g 产物, 为黄色粉末。产率: 76.6%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.17(s, 9H), 2.30(s, 6H), 4.51(s, 4H), 6.21(s, 1H), 6.47(m, 2H), 6.97(d, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz), 7.15(m, 2H), 7.23(m, 2H), 7.50(m, 1H),
25 7.81(d, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 8.07(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 21.65, 38.83, 52.46, 59.82, 95.33, 112.93, 114.15, 115.78, 118.29, 122.05, 122.60, 124.16, 124.78, 126.94, 127.30, 133.06, 134.75, 137.30, 141.98, 148.17。

(C)二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二-对甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备 30

在干燥箱中, 将 1.552 g(4.19 mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 悬浮在 20 mL THF 中。1 分钟内往此溶液中加入溶于 30ml THF 的 2.206 g(4.19 mmol)N-(叔

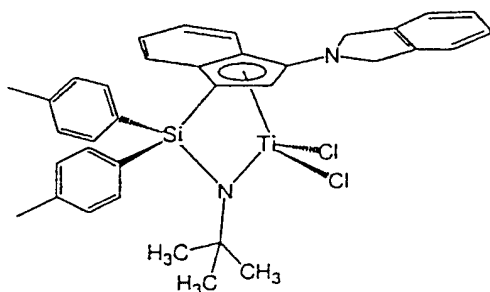
1H, H2), 6.70(t, 1H, $^3J_{H-H}=7.8$ Hz, C6), 6.92(dd, 2H, $^3J_{H-H}=5.4$ Hz, $^4J_{H-H}=3.3$ Hz, H15), 6.99(t, 1H, $^3J_{H-H}=7.7$ Hz, H5), 7.08(dd, 2H, $^3J_{H-H}=5.5$ Hz, $^4J_{H-H}=3.0$ Hz, H15), 7.19(d, 1H, $^3J_{H-H}=8.7$ Hz, H7), 7.22-7.32(m, 6H, H19, H20, H23, H24), 7.70(d, 1H, $^3J_{H-H}=8.7$ Hz, H4), 7.99(dd, 2H, $^3J_{H-H}=8.1$ Hz, $^4J_{H-H}=1.2$ Hz, H18), 8.15(m, 2H, H22)。

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 35.23(C11), 51.21(C12), 56.32(C13), 56.61(C14), 57.54(C10), 83.15(C1), 105.39(C2), 122.69(C15), 124.47(quat.), 124.62(C5), 125.18(C6), 125.36(C4), 127.35(C16), 128.22, 128.35, 128.82(C7), 130.00, 130.13, 133.49(quat.), 136.31(C19), 136.67(C22), 137.45(quat.), 137.61(quat.), 137.95(quat.), 143.93(quat.)。

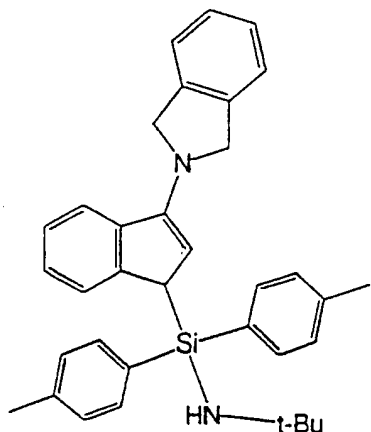
$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 51.21(q, $^1J_{C-H}=118.9$ Hz, C 12), 56.32(q, $^1J_{C-H}=119.9$ Hz, C13)。

实施例 5

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(对甲苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛的制备



(A)N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺的制备



丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺, 二锂盐。然后将溶液搅拌 60 分钟。随后, 加入 0.76 g PbCl_2 (2.75 mmol), 将溶液搅拌 60 分钟。然后减压下除去 THF。剩余物首先用 60 mL 二氯甲烷萃取并过滤。减压下除去溶剂, 留下黑色结晶状固体。

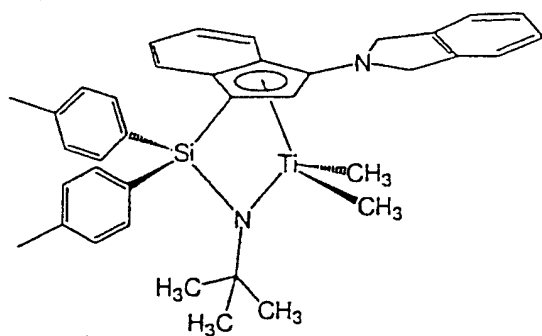
5 加入己烷并将黑色悬浮液搅拌 10 小时。在烧结物上收集固体, 用 30 mL 己烷洗涤并减压干燥得到 2.23 g 目标产物, 为深紫色固体。产率为 88.2%。

^1H (THF- d_8) δ : 1.40(s, 9H), 2.46(s, 3H), 2.48(s, 3H), 5.07(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=12.3$ Hz), 5.45(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=12.6$ Hz), 5.93(s, 1H), 6.95(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=9.0$ Hz), 7.08(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.15-7.4(m, 9H), 7.76(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.82(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 8.05(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.7$ Hz)。

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) δ : 21.71, 21.76, 33.38, 56.87, 61.41, 94.5, 107.95, 122.86, 125.77, 126.68, 127.84, 127.92, 128.40, 128.49, 129.36, 129.79, 131.23, 131.29, 135.79, 136.43, 136.73, 141.02, 141.22, 150.14。

实施例 6

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二-甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛的制备



在干燥箱中, 将 0.50 g 二氯(N-(1,1-二甲基)-1,1-二-对甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛配合物(0.79 mmol)溶于 30 mL 二乙醚。1 分钟内向此溶液滴加 1.14 mL (1.6 mmol) MeLi (1.6 M, 在醚中)。加入 MeLi 后, 将溶液搅拌 1.5 小时。减压下除去二乙醚, 并用 45 mL 己烷萃取剩余物。减压下除去己烷得到红色结晶状物质。将此固体溶于大约 7 mL 甲苯和 25 mL

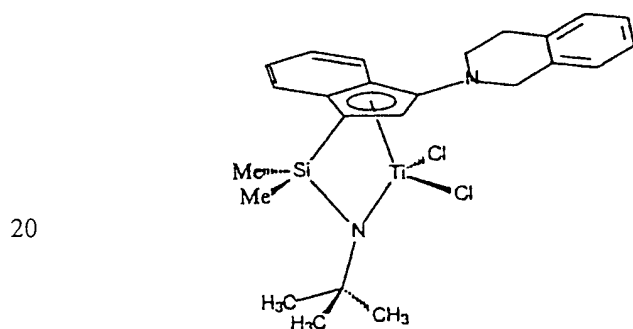
己烷, 过滤, 将溶液在冰箱(-27℃)里放置 2 天。然后倾出溶剂, 用冷己烷洗涤所得晶体并减压干燥得到 156 mg 产物。产率为 33.3%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 0.25(s, 3H), 0.99(3H), 1.72(s, 9H), 2.12(s, 3H), 2.15(s, 3H), 4.53(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=11.7$ Hz), 4.83(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=11.7$ Hz), 5.68(s, 1H),
5 6.72(dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}}=6.6\text{Hz}$), 6.9-7.2(m, 1H), 7.30(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.6$ Hz).7.71(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.5$ Hz), 7.93(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 8.11(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 21.45, 21.52, 35.30, 50.83, 56.03, 56.66, 57.65, 83.80, 105.64, 122.69, 124.5, 124.56, 125.06, 125.35, 127.33, 128.98,
10 129.06, 129.22, 133.5, 134.02, 134.62, 136.49, 136.84, 137.69, 139.72, 139.87, 143.84。

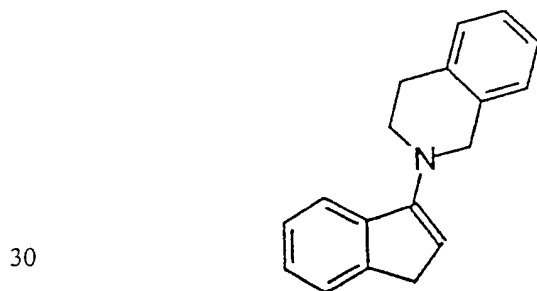
实施例 7

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[3,4 二氢
15 -2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基]硅烷氨基-(2-)-N-)-钛



(A)1,2,3,4-四氢-2-(1H-茚-3-基)-异喹啉的制备

25



在氮气氛下搅拌在 150 mL 甲苯中的四氢异喹啉(Aldrich Chemical, 18.0g, 135.1 mmol), 1-二氢茚酮(10.0 g, 75.1 mmol)和

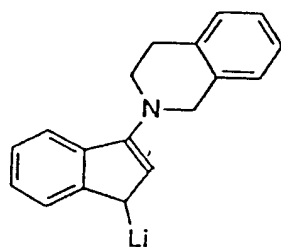
P205(2.30g, 16.1 mmol), 并回流 10 小时, 并通过迪安-斯达克装置除去水。在冷却时, 沉淀出大量细白色粉末(为磷酸胺盐)。在 N_2 下通过中等孔隙率的烧结物过滤暗绿色溶液, 并在除去甲苯后用 NMR 分析(产物与酮摩尔比大约为 85:15)。蒸发溶剂, 并真空下除去二氢茚酮/胺(大约 3.0g) (90-160 $^{\circ}C$, 在 0.5 mm Hg, 76 Pa 下)。停止处理, 在惰性气氛下回收粗烯胺剩余物, 得到 18.0g 暗红绿色油, 95%产率。用 ^1H 和 ^{13}C NMR 分析粗产物表明酮摩尔数少于 2%。

$^1H(C_6D_6)$ δ : 7.50(d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.29(d, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.85-7.20(m, 6H), 5.36(t, $J=2.3$ Hz), 1H), 4.11(s, 2H), 3.20(t, $J=5.9$ Hz, 2H), 3.14(d, $J=2.3$ Hz, 2H) 2.74(t, $J=5.9$ Hz, 2H)。

$^{13}C\{^1H\}(C_6D_6)$ δ : 153.2(q), 144.8(q), 142.1(q), 135.1(q), 134.8(q), 129.1, 126.8, 126.4, 126.2, 126.1, 125.2, 124.4, 120.2, 109.1, 53.5, 48.7, 35.9, 29.5

HRMS: 计算值: $C_{18}H_{17}N$: 247.1361, 实测值: 247.1334。

(B) 1,2,3,4-四氢-2-(1H-茚-3-基)-异喹啉锂盐的制备



将粗 1,2,3,4-四氢-2-(1H-茚-3-基)-异喹啉(15.0g, 60.6 mmol)溶于 80 mL 甲苯, 并搅拌加入 150 mL 己烷(翠绿色溶液)。15 分钟内滴加 38 mL 1.6 M n-BuLi, 溶液变为暗红色。10 分钟内形成砖红色沉淀, 停止搅拌棒, 此时絮状固体变成树胶。静置 1 小时后, 倾出橙黄色溶剂, 并与 100 mL 己烷一起研磨该树胶到细褐色粉末, 将其容易地过滤并用己烷(60 mL)洗涤得到 12.5 g 真空干燥的物质。从液体中得到第二次收取的橙色粉末, 用 20 mL 己烷洗涤, 并在真空干燥后与第一产物合并得到总量为 13.65g 的锂盐(89%产率)。起始烯胺的估计纯度约为 90%。

$^1H(THF-D_8)$ δ : 7.34(m, 1H), 7.22(m, 1H), 6.99-7.14(m, 4H), 6.34-6.44(m, 3H), 5.585(d, $J=3.4$ Hz, 1H), 4.16(s, 2H), 3.29(t, $J=5.8$ Hz,

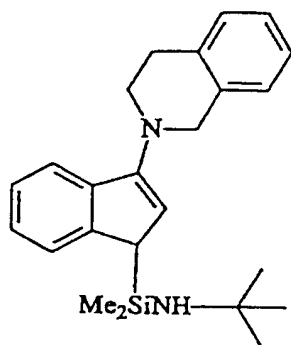
2H), 3.01(t, J=5.8Hz, 2H)。

^{13}C { ^1H APT}(THF D_8) δ : 138.5(q), 136.1(q), 129.3, 127.7(q), 126.9, 126.0, 125.8, 125.4(q), 119.6, 117.3, 113.7, 112.2, 105.8, 84.0, 57.9(CH_2), 53.7(CH_2), 31.5(CH_2)。

5

(C) N-(叔丁基)-N-(1,1-二甲基-1-(3-(3, 4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺的制备

10



15

10 分钟内将在 80 mL THF 中的 1,2,3,4-四氢-2-(1H-茚-3-基)异喹啉锂盐(4.0 g, 15.8 mmol)加到在 60 mL THF 中的 N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺(2.6 g, 15.8 mmol)溶液。加入完成后, 搅拌反应混合物过夜。然后减压下除去溶剂。用己烷萃取剩余物并将溶液过滤。减压下除去溶剂, 留下 5.85g 产物。产率为 99%。

20

^1H (CDCl_3) δ : -0.5(s, 3H), 0.0(s, 3H), 1.2(s, 9H), 3.05(m, 2H), 3.4(m, 2H), 3.4(m, 1H, 苈型), 4.25(m, 2H), 5.8(s, 1H), 7.2(m, 6H), 7.5(m, 2H)

25

^{13}C { ^1H }(CDCl_3) δ : -1.1, -0.1, 29.2, 33.9, 44.0, 49.3, 49.5, 53.7, 113.1, 119.4, 123.5, 123.8, 124.2, 125.7, 126.1, 126.5, 128.9, 134.4, 134.8, 140.4, 145.8, 150.6。

(D) N-(叔丁基)-N-(1,1-二甲基-1-(3-(2-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐的制备

30

在干燥箱中, 将 5.85 g(15.5 mmol) of N-(叔丁基)-N-(1,1-二甲基-1-(3-(2-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺与 150 mL 己烷合并。在大约 10 分钟内, 将 19.5 mL(31.2 mmol) n-BuLi(1.6 M)滴加到此溶液。在完成 n-BuLi 加入进, 搅拌溶液过夜。过滤收集所得沉淀,

用 50 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 5.1g 偏橙色的粉末。产率为 85%。

(E)二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛的制备

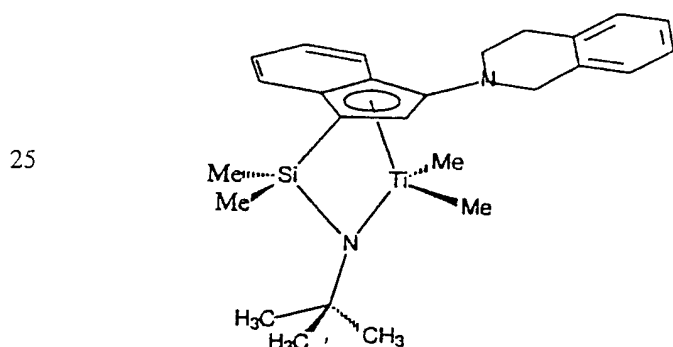
5 将 N-(叔丁基)-N-(1,1-二甲基-1-(3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺, 二锂盐(10.0 g, 25.74 mmol)溶于 120 mL THF。将此溶液加到处在 200 mL THF 中的 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (9.54 g, 25.74 mmol)悬浮液中。1 小时后, 加入固体 PbCl_2 (4.65 g, 16.7 mmol)。然后再将反应混合物搅拌 1 小时。减压下除去溶剂。用 100 mL 甲苯萃取剩余物, 加入 150
10 mL 己烷, 并最后过滤混合物。用 3×60 mL 甲苯-己烷=1/3 混合物洗涤剩余物。真空干燥剩余物得到 5.0 g 细黑粉末。将过滤的母液置于冰箱, 并收集第二收取物 3.75g。产率为 71%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 0.5(s, 3H), 0.6(s, 3H), 1.4(s, 9H), 2.6(m, 2H), [3.6(m, 1H), 3.8(m, 1H)], [4.2(d, 1H), 4.9(d, 1H)], 6.0(s, 1H), 6.7(d, 1H), 6, 9(d, 1H), 7.0(m, 4H), 7.6(dd, 2H)

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.2, 3.8, 29.6, 32.7, 48.7, 51.8, 61.4, 92.7, 110.8, 125.4, 126.3, 126.7, 126.8, 128.5, 129.3, 133.7, 135.0, 135.4, 150.3。

实施例 8

20 **(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基钛的制备**



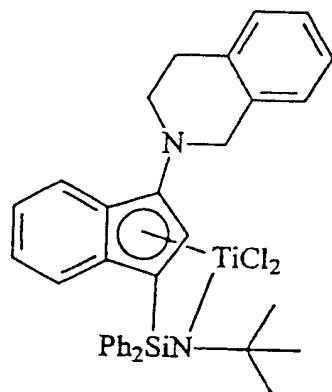
将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2-(1,2,3,4-四氢异喹啉))-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(10.6 g,

21.5 mmol)溶于 500 mL 醚。然后在 5 分钟内加入 28.2 mL(45.1 mmol) MeLi(1.6 M, 醚)。混合物的温度从 25℃升至 28℃, 且混合物由深紫色变为深棕红色, 并搅拌 1 小时。然后真空除去挥发物, 用己烷(3×100 mL)萃取剩余物, 并通过硅藻土床过滤。减压干燥滤液, 再溶于 250 mL 己烷和过滤, 留下 1g 暗色剩余物。使溶液在冰箱中静置过夜。形成晶体并倾出溶液, 用冷己烷洗涤得到大量橙红色晶体(4.9g)。得到第二次收取的 0.95g 高质量物质。产率为 4.9 g+0.95g=5.85 g(60%)。

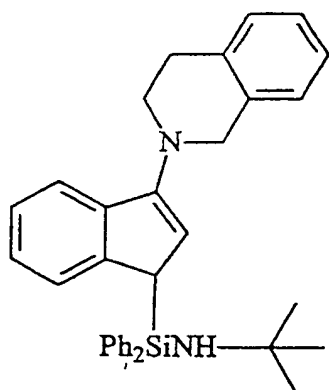
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.0(s, 3H), 0.5(s, 3H), 0.7(s, 3H), 0.9(s, 3H), 1.5(s, 9H), 2.6(m, 1H), 2.8(m, 1H), 3.4(m, 1H), 3.6(m, 1H), 4.4(dd AB, 2H), 5.9(s, 1H), 6.8(m, 1H), 6.9(m, 1H), 7.1(m, 1H), 7.5(d, 1H), 7.7(d, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 2.1, 4.5, 29.9, 34.5, 49.0, 51.7, 53.0, 55.1, 58.2, 84.9, 108.8, 124.6, 124.8, 125.2, 126.0, 126.2, 126.6, 126.7, 129.0, 133.2, 134.5, 134.9, 144.9。

15 实施例 9

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛的制备



(A)N-(叔丁基-N-(1,1-二苯基-1-(3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺的制备



10 分钟内将在 20 mL THF 中的 1-(1H-3-茚基)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)锂盐(1.0 g, 3.95 mmol)溶液加到在 20 mL THF 中的 N-(叔丁基)-N-(1 氯-1,1-二苯基甲硅烷基)胺(1.14 g, 3.95 mmol)溶液。加入完成后, 搅拌反应混合物过夜。然后减压下除去溶剂。用己烷萃取剩余物, 并通过硅藻土将溶液过滤。然后减压下除去溶剂, 留下 1.75 g 产物。产率为 86%。

(B)N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐的制备

在干燥箱中, 1.7 g(3.4 mmol)N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺溶于 60 mL 己烷。在大约 5 分钟内向此溶液滴加 4.35 mL(7 mmol)n-BuLi(1.6 M)。在完成 n-BuLi 加入时, 将溶液搅拌过夜。过滤收集所得的沉淀, 用 40 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 1.5 g 产物。产率为 86%。

(C)二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛的制备

将 N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐(1.5 g, 2.9 mmol)溶于 40 mL THF。将此溶液加到在 40 mL THF 中的 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.08 g, 2.9 mmol)悬浮液中。1 小时后, 加入固体 PbCl_2 (0.53 g, 1.9 mmol)。然后将反应混合物再搅拌 1 小时。减压下除去溶剂。用 60 mL 甲苯萃取剩余物, 并通过硅藻土过滤

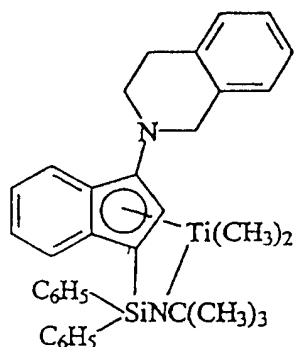
混合物。真空干燥滤液，剩余物与己烷一起研磨。然后过滤剩余物，用己烷洗涤，并真空干燥得到 1.4 g 深暗紫色产物。产率为 77%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.6(s, 3H), 2.6(m, 2H), [3.5(m, 1H), 3.8(m, 1H)], [4.1(d, 1H)], 4.9(d, 1H)], 6.2(s, 1H), 6.6(d, 1H), 6.8(m, 3H), 7.0(m, 4H), 7.3(m, 6H), 7.4(d, 1H), 7.6(d, 1H), 8.0(d, 2H), 8.1(d, 2H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 29.5, 33.5, 48.8, 51.8, 61.1, 112.2, 125.3, 126.3, 126.8, 128.1, 128.6, 128.7, 129.6, 130.78, 130.84, 133.5, 134.9, 136.5, 151.1。

10 实施例 10

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛的制备



将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(0.25g, 0.4 mmol)溶于 30 mL 醚。然后加入 0.5 mL(0.8 mmol)MeLi(1.6 M, 醚)。接着将混合物搅拌 1 小时。减压下除去挥发物，并将剩余物再次溶于 10 mL 甲苯并过滤。真空干燥滤液，并将所得的剩余物再次溶于己烷，并过滤。浓缩滤液至亮橙色固体开始沉淀的点。过滤收集固体，并干燥得到 0.11 g 产物。产率为 47%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.2(s, 3H), 1.2(s, 3H), 1.7(s, 9H), 2.6(m, 1H), 2.8(m, 1H), 3.25(m, 1H), 3.6(m, 1H), 4.2(d, 1H), 4.5(d, 2H), 5.9(s, 1H), 6.6(m, 2H), 7.0(m, 4H), 7.25(m, 6H), 7.6(d, 1H), 7.8(d, 2H), 8.2(m, 2H)。

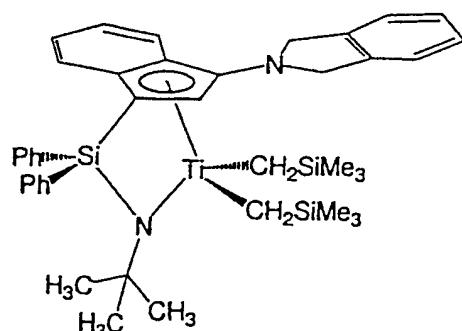
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 29.9, 35.2, 49.0, 52.7, 57.7, 109.8, 124.4, 125.16, 125.24, 126.11, 126.28, 126.53, 126.79, 128.2, 128.4, 128.88, 128.9

77.12, 85.60, 100.79, 122.6 1,123.90, 124.24, 125.04, 125.20, 127.55, 128.45, 133.80, 137.52, 144.66.

实施例 12

- 5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2N-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)双(三甲基甲硅烷基甲基)钛的制备

10



15

在干燥箱中, 将 0.466 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛配合物(0.77 mmol, 实施例 4)部分溶于 25 mL 二乙醚。向此溶液滴加 1.62 mL(1.62 mmol)of $\text{MgClCH}_2\text{TMS}$ (1 M, 在醚中), 同时搅拌 2 分钟。加入格利雅试剂后, 将溶液搅拌 2 小时。然后搅拌加入 20ml 甲苯持续另外 2 小时。减压下除去溶剂混合物并用 40 mL 己烷萃取剩余物。将溶液过滤并在减压下将滤液蒸发至干。用己烷重复萃取一次。除去溶剂得到 0.334g 红色固体。将一半此物质溶于大约 4 mL 己烷, 并将不瓶放入-27℃下冰箱过夜。冷却后, 将溶液倾出, 并用冷己烷洗涤所得的结晶状红色固体, 并减压干燥。

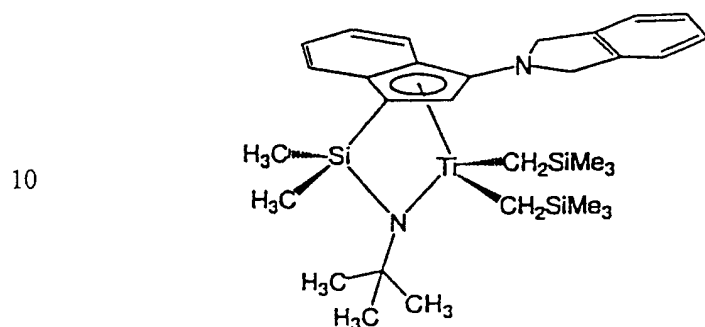
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 0.67(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 0.14(s, 9H), 0.19(s, 9H), 1.10(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 1.32(s, 2H), 1.68(s, 9H), 4.75(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 4.89(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 5.74(s, 1H), 6.71(dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 6.94-7.10(m, 5H), 7.22-7.36(m, 7H), 7.77(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 8.02(m, 2H), 8.12(m, 2H)。

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 2.51, 3.29, 35.10, 56.81, 58.40, 69.31, 80.94, 84.08, 101.82, 122.39, 124.30, 124.65, 124.70, 125.06, 127.49, 127.90, 128.05,

1,130.04, 130.14, 134.35, 134.8, 136.26, 136.6, 137.1, 137.8, 145.9。

实施例 11

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-W-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-EN-)双(三甲基甲硅烷基甲基)钛的制
备



在干燥箱中，将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛配合物(1.0 g, 2.1 mmol, 实施例 1)部分溶于 40 mL 甲苯。向此溶液滴加 4.38 mL(4.38 mmol)三甲基甲硅烷基甲基氯化镁(MgClCH₂TMS)(1 M, 在醚中)，同时搅拌 2 分钟。加入格利雅试剂后，将溶液搅拌 4 小时。该溶液的质子 NMR 光谱表明到二烷基配合物的转化不完全。将另一用量的 MgClCH₂TMS 溶液(2.0 mL)加到此反应混合物中，并将反应混合物搅拌过夜。¹H NMR 分析显示基本上完全转化为二烷基配合物和反应混合物中剩余量的格利雅试剂。减压下除去甲苯，将剩余物溶于 20 mL 己烷并过滤。将混合物容积减小到 14 mL，将容器放置到冰箱中，在-27℃下放置 48 小时。倾出溶液，并用 3ml 冷己烷洗涤剩余的暗红色结晶状物质。减压干燥得到 0.32 g 纯配合物。

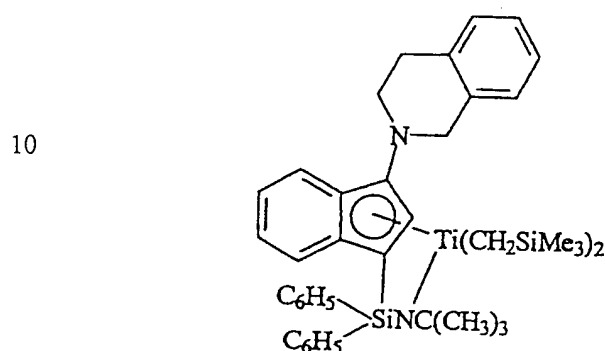
¹H(C₆D₆) δ: -0.89(d, 1H, ²J_{H-H}= 12.0 Hz), 0.09(s, 9H), 0.18(s, 9H), 0.59(s, 3H), 0.69(s, 3H), 0.87(d, 1H, ²J_{H-H}= 11.7 Hz), 0.95(d, 1H, ²J_{H-H}= 10.5 Hz), 1.35(d, 1H, ²J_{H-H}= 10.8 Hz), 1.50(s, 9H), 4.85(s, 4H), 5.49(s, 1H), 6.85(ddd, 1H, ³J_{H-H}= 8.6 Hz, ³J_{H-H}=6.6 Hz, ⁴J_{H-H}=0.9 Hz), 7.07.1(m, 5H), 7.56(d, 1H, ³J_{H-H}= 8.7 Hz), 7.79(d, ³J_{H-H}= 8.7 Hz)。

¹³C {¹H}(C₆D₆) δ: 2.63, 3.14, 3.72, 4.71, 34.18, 57.00, 58.91, 69.59,

129.15, 129.83, 129.90, 133.87, 136.29, 136.72, 137.19, 137.55, 137.77, 145.99.

实施例 13

5 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η³-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双(三甲基甲硅烷基甲基)钛的制备



将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η³-(3,4-二氢-2(1H)-异喹啉基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(0.25 g, 0.4 mmol, 实施例 9)溶于 30 mL 甲苯。然后加入 0.8 mL(0.8 mmol) MgClCH₂TMS(1.0 M, 二乙醚)。将混合物搅拌 48 小时。减压下除去溶

20 剂, 将剩余物再溶于己烷, 并过滤。真空干燥滤液得到 0.2 g 暗红色物质。产率为 69%。

¹H(C₆D₆) δ: -0.9(d), 0.12(s, 9H), 0.25(s, 9H), 0.88(m), 1.2(m), 1.6(s, 9H), 2.7(m), 2.8(m), 3.5(m), 3.6(m), 4.4(d), 4.6(d), 6.0(s, 1H), 6.6(m), 6.9(m), 7.0(m), 7.2(m), 7.3(d), 7.7(d), 7.9(d), 8.2(d).

25 ¹³C{¹H}(C₆D₆) δ: 2.3, 2.5 [Si(CH₃)₃], 3.1, 3.4 [Si(CH₃)₃], 29.6, 35.0, 49.5, 53.4, 58.4, 70.0, 87.0, 107.8, 124.4, 124.9, 125.3, 126.4, 126.5, 126.7, 129.0, 129.5, 130.1, 133.4, 134.3, 134.7, 136.4, 136.6, 137.2, 137.7, 147.4.

乙烯/1-辛烯聚合反应条件

30 所有的液体和气体原料在加到反应器前通过氧化铝柱和净化剂(Q-STM 催化剂, 购自 Englehardt 化学公司)。在含有氩或氮气氛的手套箱内处理催化剂组分。使搅拌的 2.0 升反应器装入约 740 g 混合的烷

烃溶剂和 118g 1-辛烯共聚单体。通过量压力扩张从 25psi(0.2 MPa)下的 75ml 添加槽中加入氢作为分子量控制剂。将反应器加热到期望的聚合反应温度,并在 500 psig(3.4 MPa)下用乙烯饱和。将作为稀释的甲苯溶液的金属配合物和作为在甲苯或甲基环己烷中的稀释溶液的助催化剂以 1:1 摩尔比混合,转移到催化剂添加槽中,并注入反应器。除了 9-11 次的所有运转的助催化剂为四(五氟苯基)硼酸甲基二(十八烷基)铵(由受的混合物得到的铵阳离子由商购甲基双(牛油)胺得到)。用于 9-11 次运转的助催化剂为三(五氟苯基硼烷)。加入所需的乙烯保持聚合反应条件 15 分钟。从反应器中除去所得的溶液,用异丙醇猝灭,并加入含有约 67mg/100g 受阻酚抗氧化剂的聚合物(购自 Ciba Geigy 公司的 Irganoxrm 1010)和大约 133 mg/100g 磷稳定剂的聚合物(购自 Ciba Geigy 公司的 Irgafos 168)的甲苯溶液将其稳定。

在聚合反应运转之间,进行洗涤循环,其中,将 850 g 混合的烷烃加到反应器,并将反应器加热至 150℃。然后在开始新的聚合反应运转之前立即清空反应器中的加热的溶剂。

在设定在 140℃的真空烘箱内干燥约 20 小时将聚合物回收。通过测定在空气中和浸在甲基乙基酮中的聚合物的质量而得到密度值。采用 190℃下的 Custom Scientific Instrument Inc.Model(定制科学仪器公司模型)CS-127MF-015 装置得到微熔指数值(MMI),并为如下的单元较小值: $MMI=1/(0.00343 t-0.00251)$, 其中, t =仪器测得的以秒计的时间。

结果包含在表 1 中

表 1

运转	催化剂(μmol)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	产量 (g)	Eff. ¹	密度(g/ml)	Mw ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn	MMI ²
1*	TiDM ₃ (0.4)	140	93.1	4.9	0.896	-	-	8.5
2*	TiPI ⁴ (0.4)	"	33.5	1.7	0.906	-	-	-
3	实施例 2(0.4)	"	33.9	1.8	0.900	-	-	-
4	实施例 2(0.4)	"	55.2	2.9	0.900	271	1.92	<0.1
5	实施例 2(0.5)	"	88.7	3.7	0.895	-	-	-
6	实施例 4(0.4)	"	65.1	3.4	0.896	-	-	-
7	实施例 4(0.3)	"	62.0	4.3	0.895	242	1.99	<0.1
8	实施例 4(0.3)	"	61.9	4.3	0.895	-	-	-
9*	TiDM ₃ (1.5) ⁵	"	58.2	0.8	0.898	-	-	-
10	实施例 8(0.75) ⁵	"	26.6	0.7	-	-	-	-
11	实施例 8(1.0) ⁵	"	49.5	1.0	-	-	-	-
12	实施例 8(0.5)	"	24.6	1.0	0.901	-	-	-
13	实施例 8(0.75)	"	51.0	1.4	0.901	216	2.15	-
14	实施例 8(1.0)	"	65.3	1.4	0.901	-	-	-
15	实施例 8(0.4)	160	27.1	1.4	0.904	163	2.10	<0.1
16	实施例 8(0.5)	160	37.4	1.6	0.904	-	-	-
17*	TiDM ₃ (0.4)	160	26.7	1.4	0.902	46	2.47	2.47
18	实施例 10(0.5)	140	44.5	1.9	0.898	-	-	-
19	实施例 10(0.5)	"	41.8	1.5	0.898	-	-	-
20	实施例 10(0.5)	"	49.0	2.0	0.896	235	3.28	-
21	实施例 11(0.1)	"	87.6	18.3	0.898	-	-	-
22	实施例 11(0.25)	"	98.6	8.24	0.895	-	-	-
23	实施例 11(0.1)	"	92.6	19.3	0.896	198	2.37	-
24	实施例 11(0.1)	160	57.2	11.9	0.904	170	2.85	-
25	实施例 12(0.3)	140	71.3	6.0	0.895	-	-	-
26	实施例 12(0.25)	"	72.1	6.0	0.892	220	2.16	0.1
27	实施例 12(0.3)	160	35.9	2.5	0.897	181	1.87	<0.1
28	实施例 12(0.4)	"	43.0	2.3	0.897	-	-	-
29	实施例 13(0.15)	140	12.1	1.7	0.897	-	-	-
30	实施例 13(0.5)	"	50.3	2.1	0.896	-	-	-

*比较, 而不是本发明的实施例,

1.效率, g 聚合物/ μg 钛

2.微熔指数 190℃(溶解标引测定的比较技术)

3.(叔丁基酰氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷钛二甲基

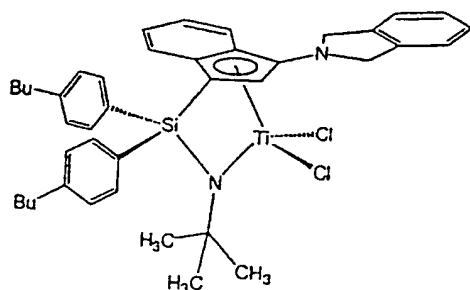
4.(叔丁基酰氨基)二甲基-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷钛二甲基, 根据 WO98/06728 制备

5 5.助催化剂为三(五氟苯基)硼烷

实施例 14

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备

10



15

A) 四甲基硅烷[MgCl]₂(THF)₆

20 将 0.851 g, 35.0 mmol Mg 切屑加到 40mL 2.5g, 15.9 mmol Me₂Si(CH₂Cl)₂ 的二乙醚溶液。搅拌过夜后, 可见大量白色固体。减压下除去溶剂, 并用 40 mL 四氢呋喃(THF)代替。在加入 THF 时, 将所有的白色固体溶解。再搅拌 24 小时后, 加入大约 20ml 的己烷, 并将溶液过滤。将滤液放进冰箱(-27℃)过夜。倾出溶剂, 并用冷己烷(2×20 mL)洗涤大量无色晶体。然后将固体减压干燥得到 2.753g 产物, 为 THF 六加合物。产率为 27.1%。

25

¹H NMR(THF-d₈): δ -1.81(s, 4H), -0.21(s, 6H), 1.77(m, 28H, THF), 3.66(m, 28H, THF)

¹³C {¹H} NMR(THF-d₈): δ -2.50, 9.14, 26.37(THF), 68.46(THF)。

30 B) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛

i)(p-Bu-Ph)₂SiCl₂ 的制备

在氮气氛下，往配备回流冷凝口器和250ml滴液漏斗的三颈250ml圆底烧瓶加入 4.87g Mg 切屑(0.200 摩尔)。然后将 1-溴-4-丁基苯(42.6g, 0.200 摩尔)和 80 mL THF 加到此滴液漏斗。此时，将 10 mL 溴苯/THF 溶液和少量溴乙烷一起加到 Mg 切屑。然后搅拌溶液直到最初反应发生。随后滴加剩余的溴苯/THF 溶液以使回流发生。在加入溴苯/THF 溶液后，回流加热混合物直至镁被消耗。

接着将所得的格利雅溶液转移到与处在氮气氛下，配备回流冷凝口器的三颈 250ml 圆底烧瓶相连的 250 mL 滴液漏斗中。往圆底烧瓶中加入 100 mL 庚烷，然后加入 SiCl_4 (15.3g, 0.090 摩尔)。向此溶液滴加格利雅溶液。在加入完成后，将所得的混合物回流 2 小时，并冷却至室温。在惰性气氛下，将溶液过滤。再用庚烷(3×40 mL)洗涤所得的盐，过滤和并与最初的庚烷溶液合并。

然后在大气压下通过蒸馏除去庚烷。接着真空蒸馏所得的粘性油，并在 1mm Hg(133 Pa)和 210°C 下收集产物，得到 19.3g(58%)目标产物。

15

ii)双(4-正丁基苯基)(叔丁基酰氨基)氯硅烷的制备

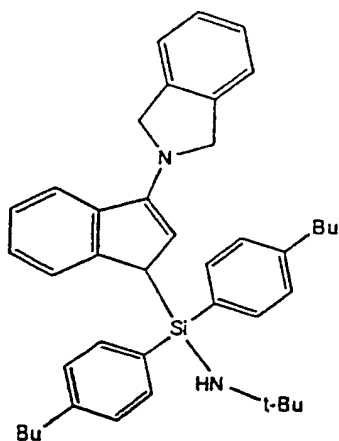
将二氯-二(4-正丁基苯基)硅烷(4.572 g, 12.51 mmol)溶于 45 mL 二氯甲烷。将 1.83 g, 25.03 mmol $t\text{-BuNH}_2$ 加到此溶液。搅拌过夜，然后减压下除去溶剂。用 45 mL 己烷萃取剩余物并过滤。减压下除去溶剂，留下 4.852 g 目标产物。

20

iii)(4-n-Bu-Ph)₂Si(3-异二氢吲哚基-茚基)(NH-t-Bu)的制备

25

30



将溶于 30 mL THF 的 2.744g(8.37mmol)1-异二氢吲哚基-茛基锂加到溶于 20ml THF 中的 4.612g(11.47 mmol) 的 (4-n-Bu-Ph)₂Si(Cl)(NH-t-Bu)。搅拌反应混合物过夜, 然后减压下除去溶剂。用 50 mL 己烷萃取剩余物并过滤。除去溶剂得到 6.870 g 产物, 为极粘的红棕色油。产率为 91.0%。

iv) (4-n-Bu-Ph)₂Si(3-异二氢吲哚基-茛基)(NH-t-Bu)二锂盐的制备

将 13.5 mL 1.6 M n-BuLi 溶液加到含有 6.186 g(10.33 mmol) (4-n-Bu-Ph)₂Si(3-异二氢吲哚基-茛基)(NH-t-Bu)的 50 mL 己烷溶液中。在加入 n-BuLi 的几分钟后, 出现黄色沉淀。搅拌过夜, 然后在烧结物上收集黄色沉淀, 用 4×20 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 4.42g 目标产物, 为一种黄色粉末。产率为 70.0%。

v) 二氯(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基-苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛的制备

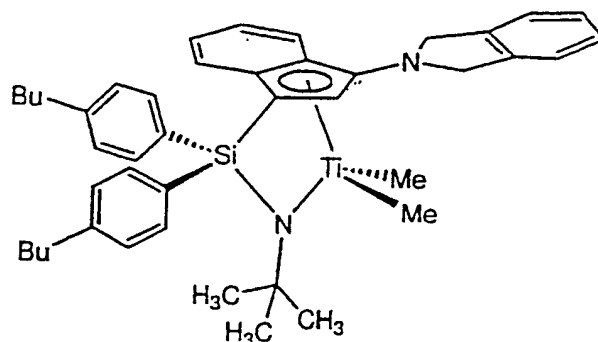
在干燥箱中, 将 2.62 g(7.10 mmol) TiCl₃(THF)₃ 悬浮在 40 mL THF 中。2 分钟内向此溶液加入溶于 60 mL THF 的 4.32 g(7.07 mmol) (4-n-Bu-Ph)₂Si(3-异二氢吲哚基(isoindolino)-茛基)(NH-t-Bu)二锂盐。然后, 加入 1.28 g PbCl₂(4.60 mmol), 并将溶液搅拌 60 分钟。然后减压下除去 THF。用 50 mL 甲苯萃取剩余物, 并过滤。减压下除去溶剂, 留下黑色结晶状固体。加入己烷(35 mL), 并将黑色悬浮液搅拌 0.5 小时。在烧结物上收集固, 用 2×30 mL 己烷洗涤, 并减压干燥得到 4.68 g 目标产物, 为黑绿色, 结晶状固体。产率为 92.4%。

实施例 15

(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基钛的制备

5

10



15

将二氯(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(1.61 g, 2.25 mmol, 实施例 14)悬浮在 35 mL 甲苯中。向此悬浮液中加入 3 mL(4.75 mmol)1.6 M MeLi 醚溶液。反应物颜色一度由暗绿黑色变成暗红色。搅拌 1 小时后, 减压下除去溶剂。用 55 mL 己烷提取剩余物 并过滤。除去溶剂, 留下 1.46 g 目标产物, 为红色固体。

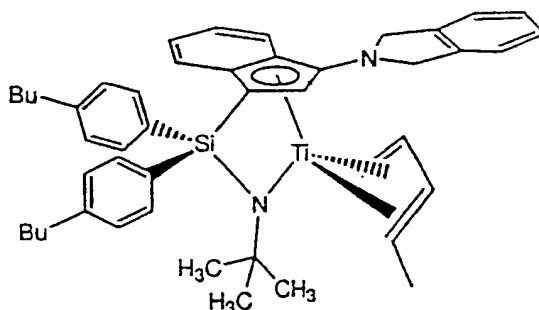
20

实施例 16

(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(LI)1,3-戊二烯的制备

25

30

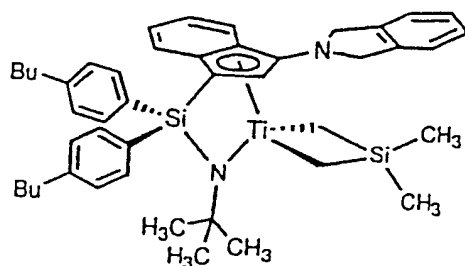


将二氯(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛(1.266 g,

1.77 mmol, 实施例 14) 悬浮在 60 mL 己烷中。将混合物轻微回流, 然后加入 0.9 mL (0.89 mmol) 1,3-戊二烯, 随后加入 1.86 mL (3.72 mmol) BrMgBu (2 M, 在 THF 中)。将反应混合物回流 2.5 小时。冷却至室温后, 将溶液过滤, 并在减压下除去溶剂, 留下 1.30 g 目标产物, 为黑色玻璃状固体。

实施例 17

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基]硅烷氨基-(2-)-N)-[(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)]钛的制备



往含有 2.33 g, (3.26 mmol) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-正丁基-苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-钛(实施例 14)的 50 mL 甲苯溶液中加入 3.62 g, 4.23 mmol 的固体 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{MgCl})_2(\text{THF})_9$ 。室温下搅拌过夜后, 溶液颜色由绿黑色变成红色。减压下除去溶剂。用 40 mL 己烷萃取剩余物, 并过滤。减压下除去溶剂得到红色玻璃状固体。将此物质溶于 40 mL 己烷, 并通过细烧结物过滤。除去溶剂得到 2.16g 产物, 为红色玻璃状固体。产率为 89.0%。

^1H NMR(C_6D_6): δ -0.03(s, 3H), 0.44(s, 3H), 0.62(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=12.6$ Hz), 0.83(q, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.9 Hz), 1.24(m, 4H), 1.52(m, 4H), 1.54(s, 9H), 2.34(s, 2H), 2.45(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=13.4$ Hz), 2.52(t, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 4.61(m, 4H), 5.84(s, 1H), 6.74(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.7$ Hz), 6.89(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}$ 8.7 Hz), 6.94(m, 2H), 7.05(m, 2H), 7.15(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 7.26(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.8 Hz), 7.31(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=9.0$ Hz), 7.57(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.7$ Hz), 8.13(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 8.17(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.8 Hz)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(C_6D_6): δ -1.08, -0.28, 14.11, 14.15, 33.70, 33.78, 35.91, 36.06, 56.63, 56.88, 80.31, 84.35, 85.24, 103.8, 1,122.6, 1,122.8, 1,122.82, 124.27, 124.36, 127.34, 128.47, 128.5, 1,129.72, 131.03, 134.87, 135.00, 136.66, 137.16, 137.79, 143.36, 144.66, 144.85。

5 HRMS(EI): 计算值: $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}(\text{M})^+$ 646.2679, 实测值: 646.2640。

分析: 计算值: $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$: C, 72.42; H, 7.17; N, 4.33。实测值: C, 72.78; H, 7.53; N, 4.13。

乙烯/辛烯聚合

10 采用催化剂和助催化剂的甲苯溶液, 四(五氟苯基)硼酸甲基(二(C_{14-18} 烷基)铵基本上重复反应条件运转 1-3 次。结果包含在表 2 中。

表 2

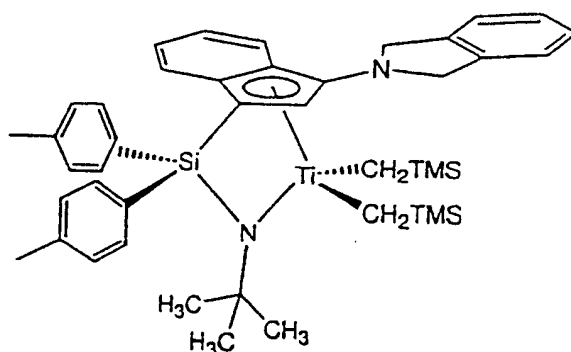
运转	催化剂	催化剂/助催化 剂(μmol)	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	产率(g)	效率 (g/ $\mu\text{g Ti}$)	密度 (g/ml)	MMI
31*	DSAT**	0.9/0.9	11	19.9	0.46	0.898	3.3
32	实施例 14	0.3/0.3	17	40.9	2.85	0.892	<0.1
33	实施例 8	0.3/0.3	12	18.8	131	0.897	<0.1

*比较, 而不是本发明的实施例,

15 **二甲基(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)-硅烷氨基钛

实施例 18

20 (N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-双[(三甲基甲硅烷基)甲基]-钛的制备



在干燥箱中, 将 3.42 g 二氯(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛(5.42 mmol)(基本上按照实施例 5 制备)部分溶于 70 mL 甲苯。往此溶液滴加 11.6mL(11.6 mmol) LiCH₂TMS(1 M, 在戊烷中), 同时搅拌 1 分钟。在加入锂试剂后, 将溶液在室温下搅拌 15 小时。将反应混合物过滤, 并在减压下除去溶剂。将所得固体溶于 15 mL 甲苯, 然后加入 45 mL 己烷。将溶液过滤, 并在减压下除去溶剂, 留下红棕色结晶状固体。加入己烷(25 mL), 并将混合物搅拌 10 分钟, 然后将其在冰箱中放置 24 小时。过滤收集红色结晶状固体, 用 2×8 mL 冷己烷洗涤, 然后减压干燥得到 2.722 g 目标产物。

¹H NMR(C₆D₆): δ-0.67(d, 2H, ²J_{H-H}=11.7 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 0.14(s, 9H, CH₂Si(CH₃)₃), 0.20(s, 9H, -CH₂Si(CH₃)₃), 1.10(d, 2H, ²J_{H-H}=12.0 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 1.31(m, 2H, -CH₂Si(CH₃)₃), 1.71(s, 9H, C(CH₃)₃), 2.13(s, 6H), 4.77(d, 2H, ²J_{H-H}=12.0 Hz), 4.91(d, 2H, ²J_{H-H}=12.0 Hz), 5.78(s, 1H), 6.73(t, 1H, ³J_{H-H} 7.7 Hz), 6.98(m, 3H), 7.05(m, 2H), 7.13(d, 2H, ³J_{H-H}=7.8 Hz), 7.20(d, 2H, ³J_{H-H}=7.8 Hz), 7.33(d, 1H, ³J_{H-H}=8.4 Hz), 7.78(d, 1H, ³J_{H-H}=9.0Hz), 7.98(d, 2H, ³J_{H-H}=7.5 Hz), 8.06(d, 2H, ³J_{H-H}=7.8 Hz)。

¹³C{¹H}NMR(C₆D₆):δ 2.74, 3.52, 21.47, 21.50, 35.33, 57.03, 58.74, 69.08, 80.50, 84.92, 102.34, 122.57, 124.42, 124.78, 124.92, 125.12, 127.55, 128.92, 129.09, 129.49, 133.99, 134.30, 134.60, 136.65, 137.09, 137.43, 139.72, 139.83, 146.11。

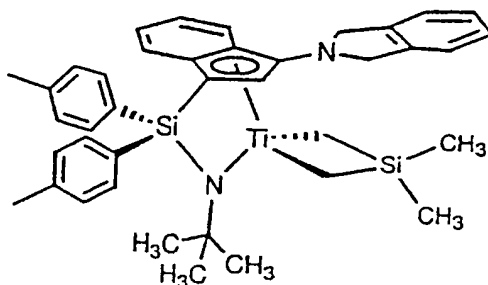
HRMS(EI): 计算 C₄₃H₅₈N₂Si₃Ti(M)⁺ 735.3465, 实测值: 735.3461。

分析计算 C₄₃H₅₈N₂Si₃Ti:C, 70.26; H, 7.95; N, 3.81。实测值: C, 65.96; H, 8.74; N, 2.11。

图 3 提供了化合物的 X 射线结构(ORTEP)。

实施例 19

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-[(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)]钛的制备



A) 四甲基硅烷 $[\text{MgCl}]_2(\text{THF})_6$

将 0.851 g, 35.0 mmol Mg 切屑加到 2.5 g, 15.9 mmol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 的 40 mL 二乙醚溶液。搅拌过夜后, 可见大量白色固体。减压下除去溶剂和并用 40 mL 四氢呋喃(THF)代替。在加入 THF 时, 所有的白色固体溶解。搅拌另外 24 小时后, 加入大约 20 mL 己烷, 并将溶液过滤。将滤液放到冰箱(-27℃)过夜。倾出溶剂, 用冷己烷(2×20 mL)洗涤大量无色晶体。然后减压干燥固体得到 2.753g 产物, 为 THF 六加合物。产率为 27.1%。

¹H NMR(THF-d₈): δ-1.81(s, 4H), -0.21(s, 6H), 1.77(m, 28H, THF), 3.66(m, 28H, THF)。

 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR(THF- d_8): δ -2.50, 9.14, 26.37(THF), 68.46(THF).

B)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二((4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-I(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)钛的制备

往含有 0.60 g, 0.95 mmol 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基-苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吡啶-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛(基本上根据实施例 5 的技术制备)的 50 mL 甲苯溶液, 加入 0.667 g, 1.05 mmol 固体 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{MgCl})_2(\text{THF})_6$ 。室温下搅拌 2 小时后, 质子 NMR 分析表明大约 70% 转化为产物。再搅拌 2 天后, ^1H

NMR 光谱没有改变。再加入 0.25 g diGrignard。数分钟内, 反应混合物由绿黄色变成红色。再搅拌 6 小时后, 减压下除去溶剂。用 40 mL 己烷萃取剩余物并过滤。减压下除去溶剂 得到红色玻璃状固体。将此固体溶解回 15 mL 己烷。室温下静置过夜后, 倾出溶剂, 用冷己烷(2×2 mL)洗涤红色结晶。将这些结晶减压干燥得到 0.448 g 目标产物。产率为 72.9%。

^1H NMR(C_6D_6): δ -0.04(s, 3H), 0.44(s, 3H), 0.63(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=12.9$ Hz), 1.52(s, 9H), 2.15(s, 6H), 2.34(m, 2H), 2.45(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=12.9$ Hz), 4.61(m, 4H), 5.81(s, 1H), 6.74(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 6.88(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=6.6$ Hz), 6.92(m, 2H), 7.05(m, 2H), 7.15(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz), 7.21(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz), 7.37(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.4$ Hz), 7.56(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.4$ Hz), 8.09(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz), 8.11(d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz)。

$^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ NMR(C_6D_6): δ -1.10, -0.30, 21.50, 21.56, 35.87, 56.62, 56.88, 80.27, 84.40, 85.15, 103.75, 122.6 1, 122.8 1, 123.83, 124.29, 124.37, 127.35, 129.12, 129.68, 130.98, 134.58, 134.6 1, 136.65, 137.14, 137.78, 139.66, 139.86, 143.33。

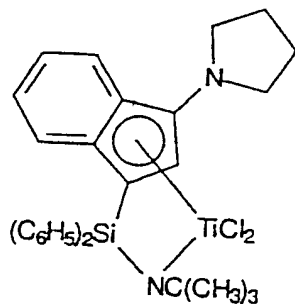
HRMS(EI): 计算 $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}(\text{M})^+$ 646.2679, 实测值: 646.2640。

分析: 计算: $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}:\text{C}$, 72.42; H, 7.17; N, 4.33。实测值: C, 72.78; H, 7.53; N, 4.13。

在图 4 中提供了化合物的 X 射线结构(ORTEP)。

实施例 20

二氯(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)硅烷氨基-(2)-N)-钛的制备

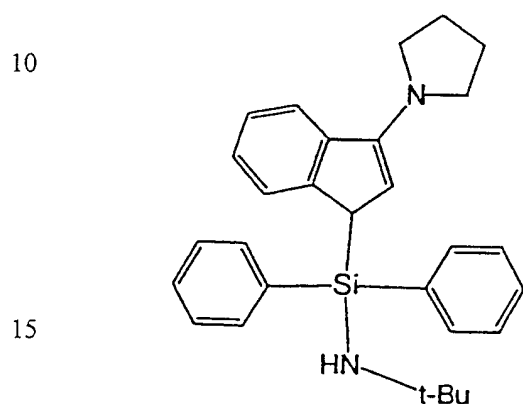


(A)N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二苯基基甲硅烷基)胺的制备

将 7.38 g(101 mmol)叔丁基胺加到在 300 mL 己烷中的 12.66 g(50.0 mmol)二氯二苯基硅烷溶液。搅拌反应混合物过夜, 然后过滤。减压下除去己烷得到产物, 为粘性无色油。产率为 13.55g(94% 产率)。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.10(s, 9H), 1.51(s, 1H), 7.14(m, 6H), 7.85(m, 4H).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{\text{C}_6\text{D}_6\}$ δ : 33.2, 50.8, 128.22, 130.67, 134.9, 135.81。

(B)N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺的制备



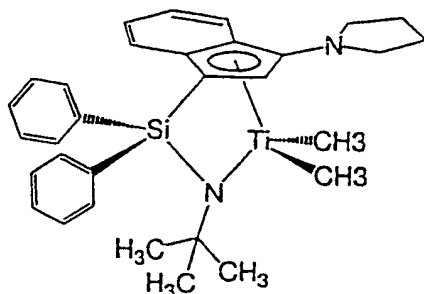
将在 40 mL THF 中的 1-(1H-3-茚基)吡咯烷, 锂盐(2.00 g, 10.46 mmol)溶液滴加到 80mL THF 溶液 N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二苯基二甲基硅烷基)胺(3.03 g, 10.46 mmol)。加入完成后, 搅拌反应混合物过夜。然后在减压下除去溶剂。用己烷萃取剩余物, 并将溶液过滤。然后减压入除去溶剂, 留下 4.57 g 产物。产率为 99%。

$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.17(s, 9H), 1.83(m, 4H), 2.85(m, 2H), 3.20(m, 2H), 5.25(s, 1H), 7.00-7.84(m, 14H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$: 25.03, 33.43, 33.63, 40.39, 46.44, 49.92, 50.53, 104.36, 120.23, 123.28, 124.06, 124.27, 126.91, 127.10, 127.42, 127.69, 128.86, 129.00, 134.97, 135.13, 135.34, 135.50, 141.20, 145.23, 149.59。

(C)N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐的制备

实施例 21

(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)硅烷氨基-(2-)-N-)-二甲基-钛的制备



将 40 mL Et₂O 加到 0.50 g 二氯(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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛 (0.90 mmol)。往此悬浮液中搅拌滴加 1.12 mL MeLi(1.6 M, 在 Et₂O 中)。完成加入以后, 将 MeLi 溶液搅拌 30 分钟。然后, 减压下除去 Et₂O, 用己烷萃取剩余物, 将溶液过滤, 减压下蒸发滤液至干, 得到 0.31 g 产物。产率为 66%。

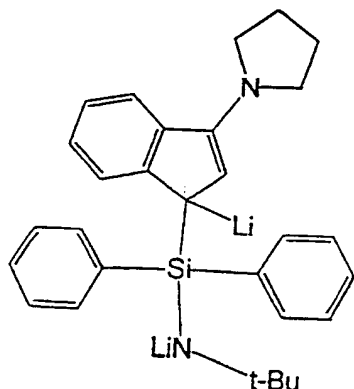
¹H(C₆D₆) δ: 0.14(s, 3H), 0.87(s, 3H), 1.32(bs, 4H), 1.57(s, 9H), 2.99(bs, 2H), 3.22(bs, 2H), 5.44(s, 1H), 6.75(t, 1H), 6.95(t, 1H), 7.02-7.32(bs, 4H), 7.54(d, 1H), 7.83(d, 2H), 8.05(d, 2H)。

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ: 25.81, 35.30, 50.24, 50.43, 55.83, 57.36, 82.73, 105.09, 124.37, 124.86, 125.12, 125.51, 128.32, 128.73, 129.87, 130.03, 133.63, 136.29, 136.65, 137.55, 138.13, 144.96。

实施例 22

(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)硅烷氨基-(2+N-)-双(三甲基甲硅烷基甲基)钛的制备

在干燥箱中, 将 0.4 g 二氯(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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛配合物(实施例 1, 0.72 mmol)溶于 30 mL 甲苯。向此溶液滴加 1.51 mL(1.51 mmol)MgClCH₂TMS(1 M, 在醚中), 同时搅拌 2 分钟。加入格利雅试剂后, 将溶液搅拌 90 分钟。减压下除去溶剂, 用 30 mL 己烷萃取剩余物, 并过滤。除去己烷, 留下 0.419 g 红色固体, 将此固体溶于约 10 mL 己



在干燥箱中, 将 4.57 g (10.42 mmol) N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-四氢-1H-I-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺与 80 mL 己烷合并。往此溶液滴加 13.0 mL (20.83 mmol) n-BuLi (1.6 M, 在己烷中)。加入 n-BuLi 后, 将此溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀, 用己烷洗涤, 并减压干燥得到 3.37 g 产物。产率为 72%。

(D) 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)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛的制备

将固体 N-(叔丁基)-N-(1,1-二苯基-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐 (3.37 g, 7.47 mmol) 加到含有 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.77 g, 7.47 mmol) 的 80 mL THF 溶液中。45 分钟后, 加入固体 PbCl_2 (1.03 g, 3.73 mmol)。然后将反应混合物再搅拌 1 小时。减压下除去溶剂。用甲苯萃取剩余物并过滤。减压下除去甲苯, 并用己烷研磨剩余物。过滤收集固体, 用己烷洗涤, 然后减压干燥。得到 3.39 g 产物 (82% 产率)。

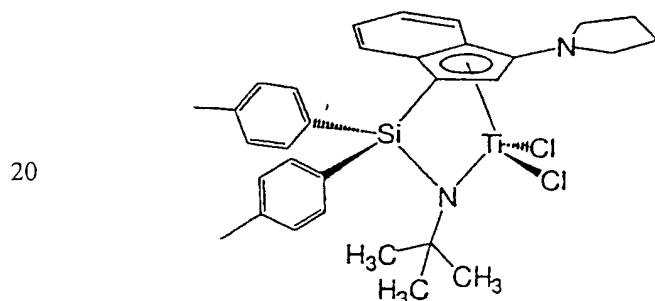
$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.47(s, 9H), 2.04(m, 4H), 3.78(br s, 2H), 4.05(br s, 2H), 5.80(s, 1H), 6.95(m, 1H), 7.05(m, 1H), 7.21-7.26(m, 2H), 7.57(m, 5H), 7.95(m, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ δ : 25.71, 33.36, 50.71, 60.78, 93.14, 107.76, 125.63, 126.82, 127.34, 128.13, 128.19, 128.99, 129.24, 130.31, 130.51, 134.66, 134.74, 135.48, 135.99, 136.28, 150.48。

烷并在 27℃ 的冰箱中放置。两天后, 减压下缓慢地除去溶剂, 然后加入大约 4 mL 己烷, 导致仅有部分固体溶解。将小瓶置于冰箱中过夜。倾出溶剂, 用 2 mL 己烷洗涤暗红色晶体, 并减压干燥得到 124 mg 目标产物。

- 5 $^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : -0.69(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz), 0.15(s, 9H), 0.29(s, 9H), 1.07(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz), 1.23(s, 2H), 1.50(m, 4H), 1.67(s, 9H), 3.33(m, 2H), 3.43(m, 2H), 5.61(s, 1H), 6.68(t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 6.96(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.20-7.34(m, 7H), 7.70(d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 7.98(m, 2H), 8.10(m, 2H)
- 10 ^{13}C $\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 2.68, 3.59, 25.62, 35.32, 50.70, 58.42, 68.57, 79.80, 83.97, 101.19, 124.16, 125.06, 127.98, 128.17, 129.22, 129.88, 129.98, 134.10, 136.43, 136.88, 137.89, 138.10, 147.38。

实施例 23

- 15 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)-钛的制备



- 25 (A)N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1, -二-对甲苯基甲硅烷基)胺的制备

往在 300 mL 己烷中的 10.0 g(35.6 mmol)二氯-对二甲苯基硅烷溶液加入 5.20g(71.1 mmol)叔丁基胺。搅拌反应混合物过夜, 然后过滤。减压下除去己烷得到产物, 为粘性, 无色油。产率为 10.83 g(96%)。

- 30 $^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 1.12(s, 9H), 2.04(s, 6H), 7.01(d, 4H), 7.82(d, 2H). ^{13}C $\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ : 21.4, 33.2, 50.80, 129.06, 132.67, 135.09, 140.46.

(B)N-(叔丁基)-N-(1,1-二(4-甲基苯基)-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺的制备

将在 40 mL THF 中的 1-(1H-3-茚基)吡咯烷, 锂盐(1.00 g, 5.23 mmol) 的溶液滴加到 N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二-对甲苯基甲硅烷基)胺(1.66 g, 5.23 mmol)的 80 mL THF 溶液。加入完成后, 搅拌反应混合物过夜。然后减压下除去溶剂。用己烷萃取剩余物, 并将溶液过滤。然后在减压下
5 除去溶剂, 留下 2.41 g 产物。产率为 99%。

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.07(s, 9H), 1.52(bs, 4H), 2.04(s, 3H), 2.09(s, 3H), 3.00(bs, 2H), 3.14(bs, 2H), 4.07(s, 1H), 5.52(s, 1H), 7.00-7.84(m, 12H)。

10 (C)N-(叔丁基)-N-(1,1-二(4-甲基苯基)-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐的制备

在干燥箱中, 将 2.41 g(5.16 mmol)N-(叔丁基)-N-(1,1-二(4-甲基苯基)-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺与 80 mL 己烷合并。往此溶液滴加 6.45 mL(10.33 mmol)n-BuLi(1.6 M, 在己烷中)。在 n-BuLi 加入完成时, 将溶液搅拌过夜。过滤收集所得的沉淀, 用己烷洗
15 涤, 并减压干燥得到 1.52 g 产物。产率为 61%。

(D)二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N)-钛

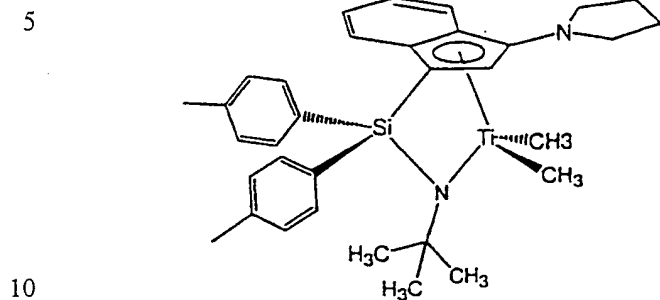
将固体 N-(叔丁基)-N-(1,1-二(4-甲基苯基)-1-(3-四氢-1H-1-吡咯基-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺, 二锂盐(1.52 g, 3.26 mmol)加到含有
20 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.21 g, 3.26 mmol)的 80mL THF 溶液。45 分钟后, 加入固体 PbCl_2 (0.45 g, 1.63 mmol)。然后将反应混合物再搅拌 1 小时。减压下除去溶剂。用甲苯萃取剩余物并过滤。减压下除去甲苯, 并剩余物与己烷一起研磨。过滤收集固体, 用己烷洗涤, 然后减压干燥。得到 1.40 g
25 产物。产率为 73%。

$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.33(s, 9H), 1.99(br s, 4H), 2.36(s, 3H), 2.39(s 3H), 3.65(br s, 2H), 3.87(br s, 2H), 5.74(s, 1H), 7.10(m, 1H), 7.25(bs, 5H), 7.60(m, 2H), 7.77(s, 2H)7.82(d, 1H)。

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$ δ : 21.01, 21.68, 25.73, 333.35, 50.70, 60.86, 83.69,
30 107.9 1, 125.58, 126.8 1, 127.23, 127.98, 128.95, 128.99, 129.37, 131.23, 135.48, 136.08, 136.36, 140.33, 140.53, 150.38。

实施例 24

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)二甲基钛的制备



在干燥箱中, 将 0.444 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基-(2-)-N-)钛配合物(0.76 mmol)溶于 30 mL 二乙醚。往此溶液滴加 1.00 mL(1.6 mmol)MeLi(1.6M, 在醚中), 同时搅拌 2 分钟。加入 MeLi 后, 将溶液搅拌 1.5 小时。减压下除去 Et₂O, 用 45 mL 己烷萃取剩余物。减压下除去己烷, 得到 0.348 mg 红色, 结晶状物质。将此红色固体溶于大约 5 mL 己烷(使用加热), 然后将小瓶放进冰箱, 在-27℃过夜, 得到 75 mg 红色晶体。

¹H(C₆D₆) δ: 0.26(s, 3H), 1.01(s, 3H), 1.44(m, 4H), 1.72(s, 9H), 2.01(s, 3H), 2.14(s, 3H), 3.12(m, 2H), 3.36(m, 2H), 5.60(s, 1H), 6.70(ddd, 1H, ³J_{H-H}= 8.7 Hz, ³J_{H-H}= 6.6 Hz, ⁴J_{H-H}= 0.9 Hz), 6.96(ddd, 1H, ³J_{H-H}=8.6 Hz, ³J_{H-H}= 6.6 Hz, ⁴J_{H-H}= 0.9 Hz), 7.12(m, 4H), 7.68(d, 1H, ³J_{H-H}= 8.7 Hz), 7.68(d, 1H, ³J_{H-H}=9.0 Hz), 7.89(d, 2H, ³J_{H-H}= 7.8 Hz), 8.11(d, 2H, ³J_{H-H}= 7.8 Hz)。

¹³C {¹H}(C₆D₆) δ: 21.43, 21.50, 25.82, 35.31, 49.87, 50.45, 55.53, 57.45, 83.28, 105.28, 124.31, 124.86, 125.00, 125.50, 128.86, 128.96, 129.20, 133.65, 134.08, 134.77, 136.46, 136.81, 139.57, 139.76, 144.86。

乙烯 1-辛烯共聚反应

基本上重复运转 1-33 的反应条件。将作为稀释的甲苯溶液的金属配合物和作为在甲苯或甲基环己烷中的稀溶液的助催化剂以 1:1 的摩

尔比混合，将其转移到催化剂添加槽中，并将其注入到反应器中。所有运转的催化剂为四(五氟苯基)硼酸甲基二(十八烷基)铵。结果包含在表3中。

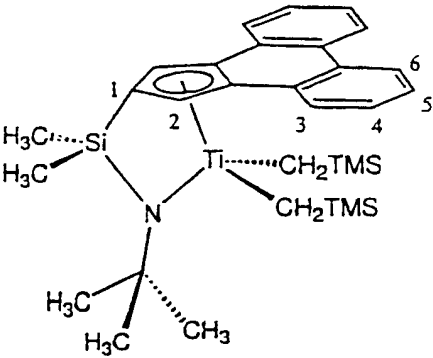
表 3

运转	催化剂(μmol)	温度 (°C)	产量 (g)	Eff. ¹	密度 (g/ml)	Mw (×10 ³)	Mw/Mn	MMI ²
34*	TiDM ³ (0.4)	140	93.1	4.9	0.896	-	-	8.5
35*	TIPI ⁴ (0.4)	"	33.5	1.7	0.906	-	-	-
36*	TiDM ³ (0.4)	160	26.7	1.4	0.902	46	2.47	2.47
37	实施例 21(0.5)	140	56.6	2.4	0.898	320	1.93	-
38	实施例 21(0.3)	"	55.2	3.84	0.902	305	2.0	-
39	实施例 22(0.15)	"	71.5	10.0	0.900	-	-	-
40	实施例 22(0.1)	"	65.6	13.7	0.901	280	2.13	-
41	实施例 22(0.15)	160	39.4	5.5	0.905	-	-	-
42	实施例 24(0.15)	"	19.5	2.7	0.901	331	1.96	-
43	实施例 24(0.25)	"	46.7	3.9	0.902	-	-	<0.1
44*	TiDM ₃ (0.4)	"	76.1	4.0	0.897	67	2.23	8.9

- 5
- *比较，而不是本发明的实施例，
- 1.效率, g 聚合物/μg 钛
- 2.微熔指数 190℃(熔解标引测定的比较技术)
- 3.(叔丁基酰氨基)二甲基(四甲基-η⁵-环戊二烯基)硅烷钛二甲基
- 4.(叔丁基酰氨基)二甲基(-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1-吡咯烷基)-1H-茚-1-
- 10 基]硅烷钛二甲基，根据 WO98/06728 制备

实施例 25

[1-[(1,2, 2a, 10b, 11-η-1H-环戊[*f*]菲-2-基]-N-(1,1 二甲基乙基)-1,1-二甲
基硅烷氨基(2-)-N]-双[(三甲基甲硅烷基)甲基]-钛的制备



在干燥箱中, 将 1.893g 二氯 [1-[(1,2,3,3a,11b-η)-1H-环戊[1]菲-2-基]-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-钛(4.09 mmol)(根据 1998 年 7 月 27 日申请的 EP-A-1,017,701, USSN 09/122958 制备)部分溶于 45 mL 甲苯。1 分钟内往此溶液搅拌加入 8.4 mL(8.4 mmol) 三

5 甲基甲硅烷基甲基锂(LiCH₂TMS)(1M 溶液, 在戊烷中)。加入后, 将反应混合物搅拌 2 小时, 并在减压下除去溶剂。用 40 mL 热己烷萃取黄色剩余物并过滤。将溶液冷却至室温(晶体开始形成), 并在冰箱(-27°C)中将其放置 18 小时。倾出溶剂, 用冷己烷(2×10 mL)洗涤大量黄色晶体, 然后减压干燥得到 1.82 g 目标产物。产率为 67.5%。得到配合物的单

10 晶 X 射线结构(ORTEP), 并如附图 5 进行再生。

¹H NMR(C₇D₈): δ-0.19(s, 18H, -CH₂Si(CH₃)₃), 0.50(s, 6H, -Si(CH₃)₂), 0.78(d, 2H, ²J_{H-H}=10.8 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 0.94(d, 2H, ²J_{H-H}= 10.8 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 1.55(s, 9H, -C(CH₃)₃), 6.71(s, 2H), 7.33(td, 2H, ³J_{H-H}=6.9 Hz, ⁴J_{H-H}=1.5 Hz), 7.39(td, 2H, ³J_{H-H} 6.9 Hz, ⁴J_{H-H}=1.2 Hz), 7.98(dm, 2H,

15 ³J_{H-H}=7.8 Hz), 8.24(dm, 2H, ³J_{H-H}= 8.1 Hz)。

¹³C(门控偶合)NMR(C₇D₈): δ 1.34(q, ¹J_{C-H}=120.0 Hz, -Si(CH₃)₂), 2.59(q, ¹J_{C-H}= 118.0 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 34.04(q, ¹J_{C-H}=125.1 Hz, -C(CH₃)₃), 60.87(s, -C(CH₃)₃), 76.89(t, ¹J_{C-H}=106.8 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 108.70(s), 112.11(dd, ¹J_{C-H}=171.2 Hz, J_{c,H}=9.1 Hz), 124.11(dd,

20 ¹J_{C-H}=155.6 Hz, ³J_{C-H}=7.0 Hz), 125.83(dd, ¹J_{C-H}=157.7 Hz, ³J_{C-H}=6.6 Hz), 127.49(dd, ¹J_{C-H}=160.2Hz, ³J_{C-H}=8.1Hz), 128.36, 130.31(m), 130.87(m)。

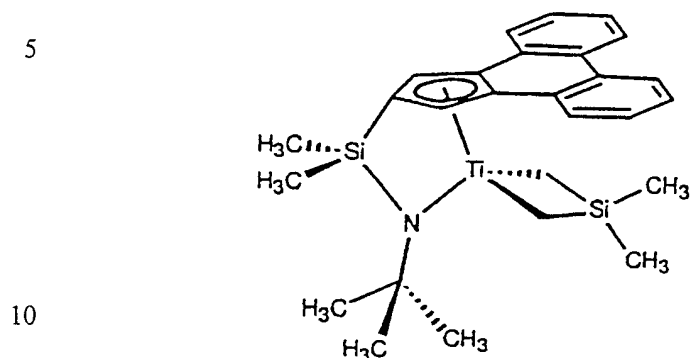
HRMS(EI): 计算 C₃₀H₄₄NSi₃Ti(M-CH₃)⁺ 550.2261, 实测值: 550.2252。

分析计算 C₃₁H₄₇NSi₃Ti:C, 65.80 ; H, 8.37 ; N, 2.48。实测值: C,

25 65.96 ; H, 8.74 ; N, 2.11。

实施例 26

[1-[(1,2, 2a, 10b, 11-η)-1H-环戊[f]菲-2-基]-(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)-[(二甲基亚甲硅基)-双(亚甲基)]钛的制备



往含有 0.624 g, 1.35 mmol 二氯 [1-[(1,2,3,3a,11b-η)-1H-环戊[f]菲-2-基]-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-钛衍生物的 50 mL 甲苯悬浮液, 加入 1.294g, 2.03mmol 固体晶体 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{MgCl})_2(\text{THF})_6$ 。搅拌过夜, 然后减压下除去溶剂。用 40ml 己烷萃取剩余物, 并过滤。将溶液于冰箱中放置过夜。倾出溶剂, 用 5ml 冷己烷洗涤黄色晶体, 然后减压干燥得到 350 mg 产物。倾出溶液, 减压下除去挥发物, 并将剩余固体热溶于 5ml 己烷并过滤。随后将溶液放进冰箱过夜。用冷己烷洗沉淀的固体, 并减压干燥得到 165mg 产物。合并的产量为 515 mg, 57.8%。

^1H NMR(C_6D_6): δ -1.27(s, 3H), 0.19(s, 3H), 0.56(s, 6H), 1.33(s, 9H), 1.81(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz), 2.37(d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz), 6.89(s, 1H), 7.31(m, 4H), 7.89(m, 2H), 8.21(m, 2H)。

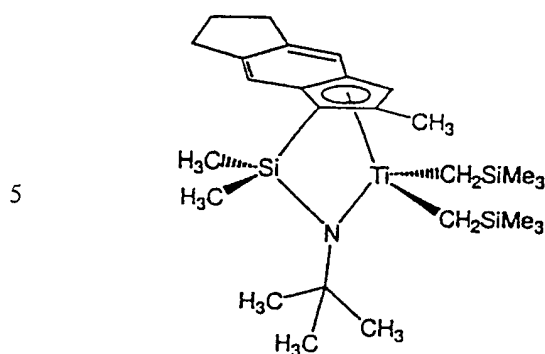
^{13}C { ^1H } NMR(C_6D_6): δ -3.68, -1.08, 1.39, 35.06, 58.45, 84.45, 109.15, 111.07, 123.91, 125.23, 127.16, 127.64, 128.51, 128.59, 130.52。

HRMS(EI): 计算 $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{Si}_2\text{NTi}(\text{M})^+ 477.1787$, 实测值: 477.1792。

分析计算 $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{Si}_2\text{NTi}$: C, 67.90; H, 7.39; N, 2.93, 实测值: C, 67.89; H, 7.64; N, 2.52。

实施例 27

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-eta)1,5,6,7-四氢-2-甲基-对称吡达省-1-基)硅烷氨基(2-)-N)-双[(三甲基甲硅烷基)甲基]钛的制备



10 在干燥箱中, 将 0.710g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-eta)1,5,6,7-四氢-2-甲基-对称吲达省-1-基)硅烷氨基(2-)-N)-钛(根据 US-A-5, 965, 756 制备)(1.71 mmol)部分溶于 20 mL 甲苯。向此溶液滴加 3.6mL(3.58 mmol)LiCH₂TMS(1 M, 在戊烷中), 同时搅拌 1 分钟。溶液颜色立即由红色变为黄色。在加入锂试剂后, 将溶液

15 搅拌 1 小时。将溶液过滤, 并在减压下除去溶剂, 留下黄色, 结晶状固体。将所得固体溶于 20 mL 己烷, 并将溶液过滤。将溶液放进冰箱过夜。倾出溶液, 并用 2×10 mL 冷己烷洗涤大量黄色晶体, 然后减压干燥得到 565 mg 产物。产率为 63.7%。

¹H NMR(C₆D₆): δ-0.78(d, 2H, ²J_{H-H}=11.4 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 0.03(s, 9H, -CH₂Si(CH₃)₃), 0.23(s, 9H, -CH₂Si(CH₃)₃), 0.52(s, 3H, -Si(CH₃)₂), 0.66(d, 2H, ²J_{H-H}= 11.7 Hz, CH₂Si(CH₃)₃), 0.67(s, 3H, -Si(CH₃)₂), 1.29(d, 2H, ²J_{H-H}=11.1 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 1.42(d, 2H, ²J_{H-H}= 11.1 Hz, -CH₂Si(CH₃)₃), 1.47(s, 9H, C(CH₃)₃), 1.85(m, 2H), 2.10(s, 3H), 2.73(m, 2H), 2.82(m 2H), 6.94, 7.40, 7.49.

25 ¹³C {¹H} NMR(C₆D₆): S 2.93, 3.18, 6.25, 6.50, 19.29, 26.50, 32.71, 32.77, 34.08, 58.39, 71.84, 78.85, 89.82, 113.26, 119.53, 122.11, 131.45, 134.65, 140.95, 143.47, 144.01.

HRMS(EI): 计算 C₂₇H₄₉NSi₃Ti(M)⁺ 519.2652, 实测值: 519.2616。

分析计算 C₂₇H₄₉NSi₃Ti: C, 62.39; H, 9.50; N, 2.69, 实测值: C, 62.46; H, 9.84; N, 3.82.

30

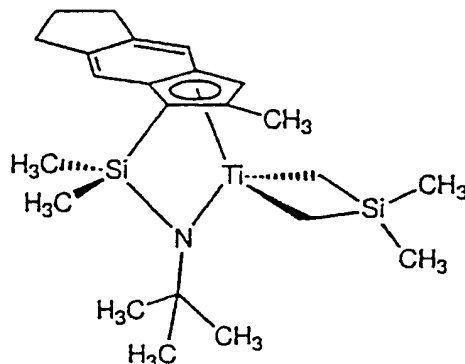
实施例 28

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-eta)1,5,6,7-四氢-2-甲基-

对称唛达省-1-基)硅烷氨基(2-)-N)[(二甲基亚甲硅基)双(亚甲基)钛的制备

5

10



15

在干燥箱中, 将 0.632 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-eta)1,5,6,7-四氢-2-甲基-对称唛达省-1-基)硅烷氨基(2-)-N)-钛(1.52 mmol)溶于 30 mL 甲苯。往引溶液加入 0.538g(1.67 mmol)固体 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{MgCl})_2(\text{THF})_2$ 。搅拌溶液 15 小时后, 减压下除去溶剂。将所得固体溶于 35 mL 己烷并过滤。将溶液放进冰箱 2 天。倾出溶剂, 用冷己烷洗涤黄色晶体。减压干燥固体得到 0.357g 产物。产率为 54.5%。

20

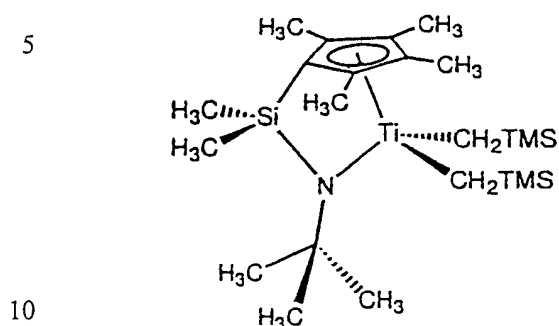
^1H NMR(C_6D_6): δ 0.14(s, 3H), 0.42(s, 3H), 0.50(dm, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=12.9$ Hz), 0.59(s, 3H), 0.77(s, 3H), 1.31(s, 9H), 1.76(p, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz), 2.00(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=11.9$ Hz), 2.03(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=11.9$ Hz), 2.03(d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=12.6$ Hz), 2.17(s, 3H), 2.62(m, 2H), 2.72(m, 2H), 2.89(dm, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=12.9$ Hz), 6.39(s, 1H), 7.18(s, 1H), 7.65(s, 1H)。

25

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(C_6D_6): δ -0.71, 0.03, 6.15, 6.81, 18.72, 26.71, 32.52, 32.79, 34.93, 56.43, 78.08, 84.96, 90.50, 114.43, 119.12, 121.79, 130.25, 132.78, 138.81, 142.86, 143.38。

实施例 29

(四甲基环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-双[(三甲基甲硅烷基)甲基]-钛的制备



在干燥箱中, 将 1.500 g 二氯(四甲基环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-钛(4.07 mmol)部分溶于 30 mL 己烷。1 分钟内往此混合物搅拌滴加 8.4 mL(8.4 mmol)LiCH₂TMS(1 M, 在戊烷中)。加入锂试剂后, 将溶液搅拌 2 小时。减压下除去溶剂, 留下黄绿色结晶状固体。将此固体溶于 30 mL 己烷, 并将溶液过滤。减压下除去溶剂, 留下 1.47 g 目标产物, 为黄色固体。

¹H NMR(C₆D₆): δ 0.19(s, 18H), 0.46(s, 6H), 0.93(s, 4H), 1.52(s, 9H), 1.94(s, 6H), 2.03(s, 6H)。

¹³C{¹H} NMR(C₆D₆): δ 3.10, 6.44, 12.67, 15.86, 33.88, 58.58, 72.08, 98.74, 129.29, 132.98。

HRMS(EI): 计算 C₂₃H₄₉NSi₃Ti(M-CH₃)456.2418, 实测值: 456.2418

分析计算 C₂₃H₄₈NSi₃Ti:C, 58.68; H, 10.28; N, 2.98. 实测值: C, 58.71; H, 10.47; N, 3.04。

乙烯/苯乙烯共聚反应

基本上重复前述聚合反应的反应条件, 除了使用苯乙烯(445g)代替 1-辛烯, 使用甲苯(445 g)代替混合的己烷, 在压力 200 psig(1.4 MPa)下加入乙烯, 氢分压为 50 psig(0.4 MPa), 反应器温度设定在 90℃, 而反应时间为 30 分钟。所有运转的助催化剂为四(五氟-苯基)硼酸甲基二(十八烷基)铵。结果包含在表 4 中。

表 4							
运转	催化剂	催化剂/助催 化剂(μmol)	C ₂ H ₄ (g)	产率(g)	效率 (g/μg Ti)	密度 (g/ml)	MMI
45*	CDDT**	3/3	31	112	1.46	0.898	3.3
46	实施例 25	3/3	77	218	2.85	0.892	<0.1

*比较, 而不是本发明的实施例,

5 **[1-[(1,2, 2a, 10b, 11-η)]-1H-环戊[1]菲-2-基]-N-(1,1-二甲基乙
基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N]-二甲基钛

图 3

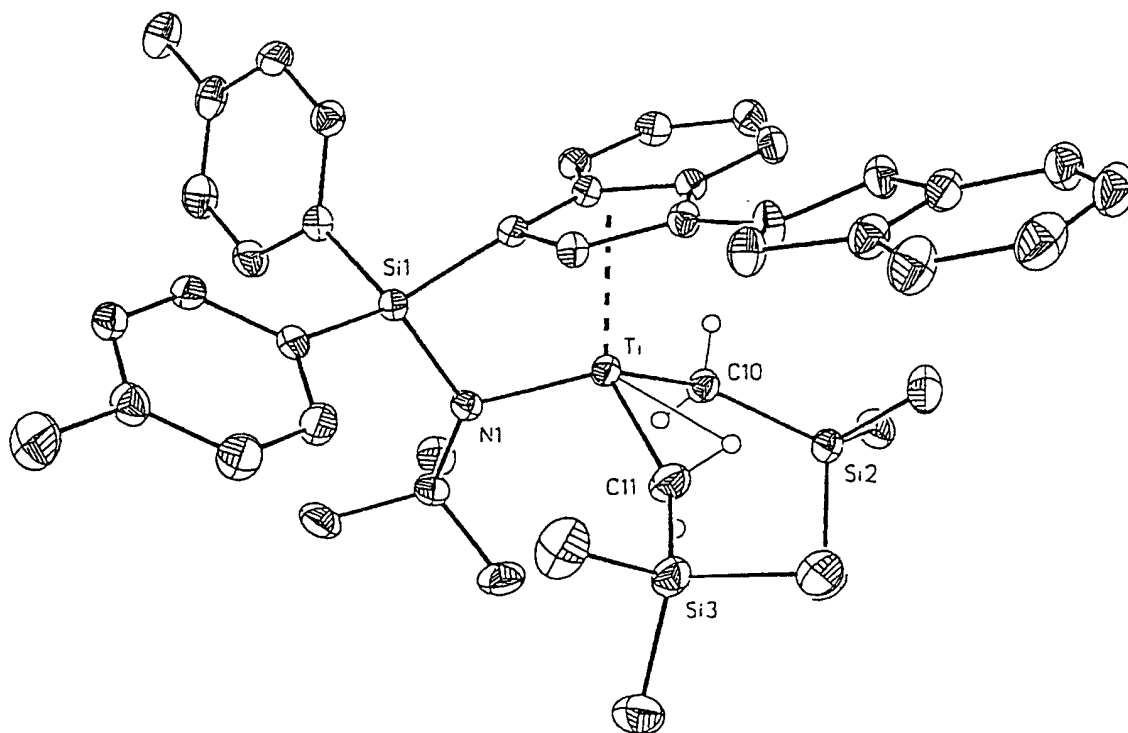


图 4

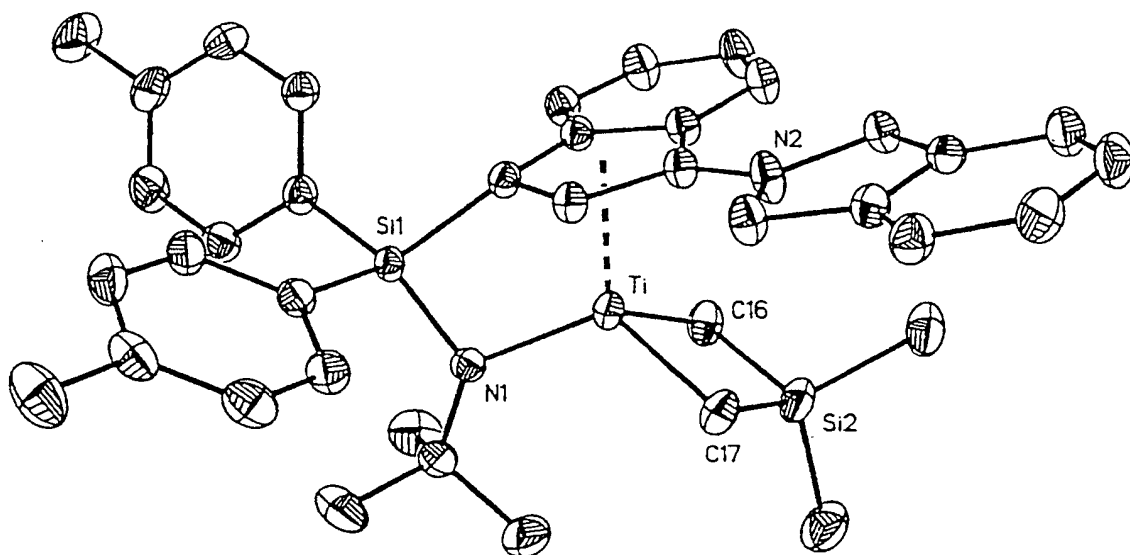


图 5

