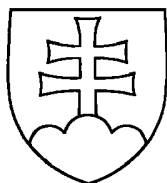


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 28.07.97
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 60/023 768
(32) Dátum priority: 08.08.96
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 13.03.2000
(86) Číslo PCT: PCT/US97/13171, 28.07.97

(21) Číslo dokumentu:

152-99

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C 07F 17/00

C 07F 7/10

C 08F 10/00

(71) Prihlasovateľ: The Dow Chemical Company, Midland, MI, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Klosin Jerzy, Midland, MI, US;
Kruher William J. Jr., Sanford, MI, US;
Nickias Peter N., Midland, MI, US;
Patton Jasson T., Midland, MI, US;
Wilson David R., Midland, MI, US;

(74) Zástupca: Patentservis Bratislava, a. s., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **2-Heteroatómom substituované cyklopentadienyl obsahujúce kovové komplexy a olefinový polymerizačný proces**

(57) Anotácia:

Sú opísané 2-heteroatómom substituované cyklopentadienyl obsahujúce kovové komplexy, ligandy, kovové komplexy obsahujúce tieto ligandy a katalytický systém na prípravu katalyzátorových zlúčenín obsahujúcich tieto kovové komplexy. Kovové komplexy obsahujú väzbu heteroatóm-Cp alebo kruhový heteroatóm-Cp v pozícii 2 Cp. Výhodne kovovým komplexom je ligand 2-heteroatómom substituovaná indenyllová skupina. Katalytický systém na olefinovú polymerizáciu môže byť použitý pri vyšších teplotách, je vysoko účinný a získa sa ním polymér s vysokou molekulovou hmotnosťou.

2-HETEROATÓMOM SUBSTITUOVANÉ CYKLOPENTADIENYL OBSAHUJÚCE KOVOVÉ KOMPLEXY A OLEFÍNOVÝ POLYMERIZAČNÝ PROCES

ODKAZY NA PRÍBUZNÉ PRIHLÁŠKY

Táto prihláška si uplatňuje podporu dočasnej prihlášky č. 60/023,768 zaregistrovanej 8.8.1996 v USA.

Oblasť vynálezu

Tento vynález sa vzťahuje k triede kovových komplexov, ligandov používaných na prípravu týchto kovových komplexov a k olefinovým polymerizačným katalyzátorom z nich odvodených, ktoré sú zvlášť vhodné na použitie v polymerizačnom procese pre prípravu polymérov polymerizáciou α -olefinov a zmesí z α -olefinov.

Doterajší stav techniky

Ohraničená geometria kovových komplexov a metódy na ich prípravu sú zverejnené v prihláške č. 545.403, zaregistrovanej 3.8.1990 v USA (EP-A-416.8150); prihlášky č.547.718, zaregistrovanej 3.8.1990 v USA (EP-A-468.651); prihlášky č.702.475, zaregistrovanej 20.5.1991 v USA (EP-A-514.828); prihlášky č.676.268, zaregistrovanej 1.5.1992 v USA (EP-A-520.732) a prihlášky č.8.003, zaregistrovanej 21.1.1993 v USA (WO 93/19104) ako aj U.S.-A-5.055.438, U.S.-A-5.057.475, U.S.-A-5.096.867, U.S.-A-5.064.802, U.S.-A-5.132.380 a WO-95/00526. Všetky predchádzajúce patenty alebo odpovedajúce americké prihlášky patentov sú tu uvedené ako odkaz.

U.S. patent č. s 5.350.817 a 5.304.614 zverejňuje komplexy zirkónia s mostíkovými metalocénnymi ligandami, v ktorých sú dve indenylové skupiny kovalentne spojené spolu mostíkom obsahujúcim uhlík alebo kremík, ktoré sú užitočné pre polymerizáciu propylénov.

EP-A-577.581 zverejňuje nesymetrický bis-Cp metalocén obsahujúci fluorénový ligand s heteroatómovými substituentmi.

E.Barsties, S. Schaible, M.H.Proseno, U.Rier, W.Roll, O Wezland, B. Dorerer, H.H. Brintzinger, J. *Organometallic Chem.* 1996, 520, 63-68 a H. Penio, D. Birth J. *Organometallic Chem.* 1996, 519, 269- 272 zverejňujú systémy, v ktorých cyklopentadienylový kruh indenyllov je nahradený dimetylamínovou skupinou v nepremostenom a Si-premostenom bis-indenyle užitočnom pre tvorbu izotaktických polypropylénov a polyetylénov.

R. Leino, H.J.K. Luttikhedde, P. Lehmus, C. E. Wilen, R. Sjöholm, A. Lehtonen, J. Seppala, J.H. Nasman *Macromolecules*, 1997,30, 3477-3488 zverejňujú C₂- mostíkový bis-indenyllové metalocény s kyslíkom v 2-pozícii indenyllovej skupiny a I.M. Lee, W.J. Gauthier, J.M. Ball, B. Iyengar, S. Collins *Organometallic*, 1992, 11, 2115-2122 zverejňujú C₂-premostené bis-indenyllové metalocény s kyslíkom v 5,6-pozícii indenyllovej skupiny, zatiaľ čo N. Piccolravazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret *Organometallics*, 1990, 9, 3098-3105 zverejňujú nepremostené bis-indenyllové metalocény s kyslíkom v 4 a 7 pozícii indenyllovej skupiny.

Doteraz sa predpokladalo, že heteroatómové substitúcie oproti uhlíkovým a vodíkovým substitúciám v akejkoľvek pozícii indenyllového systému metalocénového komplexu, keď sa použijú v olefinovom polymerizačnom katalyzátore, poskytujú katalyzátor menej aktívny, teda je tam nižšia činnosť katalyzátora pre polymerizáciu s α -olefinmi a vytvorený polymér má nižšiu molekulárnu hmotnosť s nižšou takticitou. Bolo naznačené, že znižujúca sa činnosť tejto širokej triedy katalyzátorov je zapríčinená interakciou heteroatómových voľných elektrónových dvojíc s Lewisovým kyselinovým kokatalyzačným polymerizačným aktivátorom spôsobujúcim viac elektronicky deaktivovaný Cp kruh, ktorý je tiež viac stericky rušený. Vid' P. Foster, M.D. Rausch, J.C. Chien, *J. Organometallic Chem.* 1996, 519, 269-272.

Zverejnenie náhodných heteroatómových substitúcií v mono-Cp metalocénoch sa nachádza v EP-A-416.815, WO 95/07942, WO 96/13529, USA Patent č. s 5.096.867 a 5.621.126 a v príbuzných prípadoch.

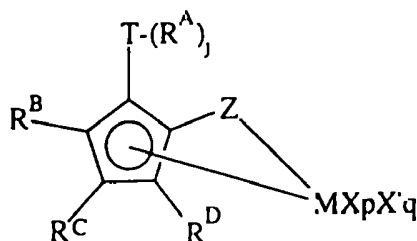
Doposiaľ sa predpokladalo, že heteroatómové substitúcie v metalocénových komplexoch, keď sú použité ako olefinový polymerizačný katalyzátor, by mohli mať nevýhody v dôsledku neočakávaných interakcií voľných dvojíc elektrónov heteroatómu buď s

prechodom kovového atómu tej istej alebo rozdielnej metalocénovej molekuly alebo s inými zložkami katalyzačného systému.

Urobilo sa mnoho vylepšení v rozličných metalocénových komplexoch použitých ako olefinové polymerizačné katalyzátory. Avšak problémy s účinnosťou katalyzátora a deaktivizáciou katalyzátora pri vysokých teplotných katalyzačných podmienkach stále zostali. Bolo by vhodné, keby bolo možné vyrobiť polyolefiny s vyššou molekulovou hmotnosťou. Tiež by bolo vhodné vylepšiť iné fyzikálne charakteristiky polymérov vyrábaných zmenou substitúcie pri cyklopentadienyllovej skupine metalocénových komplexov použitých v olefinových polymerizačno-katalyzačných systémoch. Nová trieda metalocénových komplexov pre použitie v olefinových polymerizačno-katalyzačných systémoch môže poskytnúť alternatívne riešenie uvedených problémov, čo má výhody oproti iným riešeniam.

Zhrnutie vynálezu

Podľa predloženého vynálezu sú poskytnuté kovové komplexy odpovedajúce vzorcu:



kde M je kov zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov, lantanid alebo aktinid, ktorý je v +2, +3 alebo +4 formálnom oxidačnom stave a ktorý je π -viazaný k jednej cyklopentadienyllovej skupine (Cp), ktorá je cyklická delokalizačná π -vázobná ligandová skupina, ktorá má 5 substituentov: $(R^A)_j$ -T kde j je nula, 1 alebo 2; R^B ; R^C ; R^D a Z, kde R^A , R^B , R^C a R^D sú R skupiny; a kde

T je heteroatóm, ktorý je kovalentne viazaný k Cp kruhu a k R^A , keď j je 1 alebo 2 a keď j je 0, T je F, Cl, Br, alebo J; keď j je 1, T je O alebo S alebo N alebo P a R^A má dvojitú väzbu k T; keď j je 2, T je N alebo P; a kde

R^A je nezávisle vodík alebo skupina, ktorá má 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorými sú hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl,

hydrokarbylsilylhydrokarbyl, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, hydrokarbyloxy, každý R^A je voliteľne substituovaný s jednou alebo viac skupinami, ktorá nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfán, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu, ktorá má 1 až 20 nevodíkových atómov; a každý z R^B , R^C a R^D je vodík alebo je skupina, ktorá má 1 až 80 nevodíkových atómov, ktoré sú hydrokarbyl, halosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každé R^B , R^C alebo R^D môže byť voliteľne substituované s jednou alebo viacerými skupinami, z ktorých nezávisle každý je hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfán, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu, ktorá má 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo voliteľne dva alebo viac z R^A , R^B , R^C a R^D sú kovalentne spojené navzájom, takže tvoria jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov, ktoré majú 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov nesubstituovaných alebo substituovaných s jednou alebo viac skupinami, ktoré nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfán, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčná skupina, ktorá má 1 až 20 nevodíkových atómov;

Z je dvojmocný podiel viazaný k obom Cp a M cez σ -väzby, kde Z obsahuje bór alebo prvok zo 14. skupiny periodickej tabuľky prvkov a tiež obsahuje dusík, fosfor, síru alebo kyslík;

X je aniónová alebo dianiónová ligandová skupina, ktorá má až 60 atómov výlučnej triedy ligandov, ktoré sú cyklické, delokalizované π -viazané ligandové skupiny;

X' nezávisle od seba je neutrálna Lewisova zásaditá spájajúca zlúčenina, ktorá má viac ako 20 atómov;

p je 0, 1 alebo 2 a je o dva menšie ako formálny oxidačný stav M, kde X je aniónový ligand; keď X je dianiónová ligandová skupina p je 1; a

q je 0, 1 alebo 2.

Vyššie uvedené komplexy môžu existovať ako izolované kryštály voliteľne v čistej forme alebo ako zmesi s inými komplexami vo forme solvatačného aduktu, výhodne v rozpúšťadle, najmä organickej kvapaline, ako aj vo forme diméru alebo jeho chelátového derivátu, vtedy chelátové činidlo je organickou látkou, prednostne neutrálnou Lewisovou zásadou, no najmä trihydrokarbylamín, trihydrokarbylfosfán alebo ich halogénovaný derivát.

Taktiež podľa predkladaného vynálezu je poskytnutý katalyzačný systém pre olefinovú polymerizáciu pripravený z katalyzačného systému zložiek obsahujúcich:

- (A) katalyzačnú zložku obsahujúcu kovový komplex jedného z už uvedených komplexov a
- (B) kokatalyzačnú zložku obsahujúcu aktivačný kokatalyzátor, v ktorom mólový pomer (A) ku (B) je od 1: 10,000 do 100:1; alebo aktiváciu (A) použitím aktivačnej techniky.

Ďalším predmetom vynálezu je katalyzačný systém pre olefinovú polymerizáciu pripravený zo zložiek katalyzačného systému obsahujúceho:

- (A) katalyzačnú zložku obsahujúcu kovový komplex jedného z už uvedených kovových komplexov a
 - (B) kokatalyzačnú zložku obsahujúcu aktivačný kokatalyzátor, v ktorom mólový pomer (A) ku (B) je od 1: 10 000 do 100:1,
- v ktorom kovový komplex je vo forme radikáloveho katiónu.

Ďalej podľa predloženého vynálezu je poskytnutý proces pre polymerizáciu olefinov obsahujúci jeden alebo viac C₂₋₂₀ α-olefinov za polymerizačných podmienok s jedným už vyššie uvedeným katalyzačným systémom.

Preferovaný proces vynálezu je vysoko tepelný kvapalný polymerizačný proces pre polymerizáciu olefinov obsahujúci jeden alebo viac C₂₋₂₀ α-olefinov za polymerizačných

podmienok s jedným už vyššie uvedeným katalyzačným systémom pri teplote 100 až 250° C.

V rozsahu tohto vynálezu sú polyolefinové výrobky vyrábané už uvedenými procesmi. Preferované výrobky majú dlhý rozvetvený reťazec a opačnú molekulárnu stavbu.

Tento vynález tiež poskytuje cyklopentadienyl obsahujúci ligand jedného z vyššie uvedených kovových komplexov, kde ligand je vo forme:

- (A) voľnej zásady s 2 protónmi schopnej byť deprotonovanou
- (B) soľ dilitia
- (C) soľ horčíka alebo
- (D) mono alebo disilylovaný dianión.

V rozsahu vynálezu je aj použitie jedného z týchto ligandov na syntézu výroby kovových komplexov podľa vynálezu alebo na syntézu výroby kovových komplexov obsahujúcich kov z jednej zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov, lantanidov alebo aktinidov a z 1 až 4 ligandov.

Predkladané katalyzátory a procesy umožňujú vysokoúčinnú výrobu olefinových polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou v širokom rozsahu polymerizačných podmienok a zvlášť pri zvýšených teplotách. Najmä sú užitočné pre roztoky alebo nákladnú polymerizáciu etylén/ propylénov (EP polymérov), etylén/ oktánov (EO polymérov), etylén/ styrénov (ES polymérov), propylén a etylén/ propylén/ styren/ diénov (EPDM polymérov), kde dién je etylidénbornen, 1,4 hexadién alebo podobný nekonjugovaný dién. Použitie zvýšených teplôt významne zvyšuje produktivitu takýchto procesov v dôsledku faktu, že zvýšená polymerizačná rozpustnosť pri zvýšených teplotách umožňuje použitie zvýšených konverzií (vyššia koncentrácia polymérneho výrobku) bez nadmernej viskozity roztoku obmedzení polymerizačných zariadení ako aj zníženia energetických nákladov potrebných odplyníť reakčný výrobok.

Katalyzátory podľa tohto vynálezu môžu tiež slúžiť ako pomocné látky a môžu byť použité pri olefinovom polymerizačnom procese v suspenznej alebo plynnej fáze. Katalyzátor môže byť predpolymerizovaný s jedným alebo viacerými olefinovými monomérmi *in situ* v

polymerizačnom reaktore alebo v osobitnom procese s prechodnou regeneráciou prepolymerizovaných katalyzátorov prioritne k primárnemu polymerizačnému procesu.

Doteraz sa predpokladalo, že heteroatómová substitúcia priamo v cyklopentadienylovej (Cp) skupine, ktorá je cyklická nelokalizačná π - viazaná ligandová skupina metallocénových komplexov, by nemala mať významný efekt na užitočnosť komplexu v olefinovom polymerizačno-katalyzačnom systéme. Avšak teraz bolo zistené, že preferované metallocénové komplexy vynálezu s heteroatómovou substitúciou priamo na jednoduchú π - viazanú Cp skupinu majú mimoriadne vlastnosti ako olefinové katalyzátory, umožňujúce výrobu polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou s požadovanými charakteristikami pri vysokých aktivitách katalyzátora. Vysoko sú preferované metallocénové komplexy s heteroatómovou substitúciou na 2- pozícii .

Stručný opis obrázkov

Obr. 1 zobrazuje kryštalickú štruktúru dichloro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimetyl-amino-1H-inden-1-yl) silanaminato-(2)-N-)-titánu.

Obr. 2 zobrazuje kryštalickú štruktúru (N-(1,1 -dimetyletyl)- 1,1-dimetyl- 1-((1,2,3,3a,7a- η)-2- etoxy-1H-inden-1-yl) silanaminato-(2)-N-)-dimetyl-titánu.

Podrobný opis

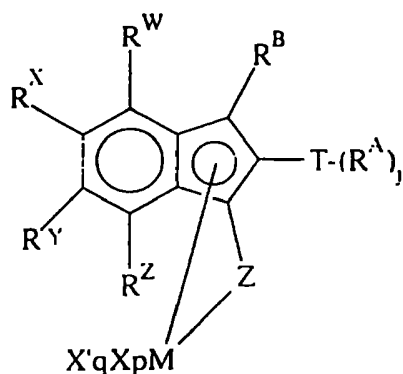
Všetky odkazy na periodickú tabuľku prvkov sa ďalej budú vzťahovať na periodickú sústavu prvkov publikovanú a chránenú autorským právom v CRC Press. Inc., 1989. Tiež všetky odkazy na skupinu alebo skupiny budú na skupinu alebo skupiny uvádzané v periodickej sústave prvkov pri použití IUPAC systému pre číslovanie skupín.

Olefiny, ktoré sú tu používané, sú C_{2-20} alifatické alebo aromatické zlúčeniny obsahujúce nenasýtené vinyly, ako aj cyklické zlúčeniny, také ako cyklobután, cyklopentán a norbornen včítane norbornenu substituovaného v 5 a 6 pozícii s C_{1-20} hydrokarbylovými skupinami. Tiež sú tu zahrnuté zmesi takýchto olefinov ako aj zmesi takýchto olefinov s C_{4-40} diolefinovými zlúčeninami. Príklady posledných zlúčenín obsahujú etylidén norbornen, 1,4-hexadién, norbornadién a podobne. Katalyzátory a procesy, ktoré sú tu skúmané, je obzvlášť

vhodné použiť na prípravu etylén/1-butén, etylén/1-hexén, etylén/styrén, etylén/propylén, etylén/1-pentén, etylén/4-metyl-1-pentén a etylén/1-octan kopolymérov, ako aj terpolymérov etylénu, propylénu a nekonjugovaných diénov, tak ako napríklad EPDM terpolyméry.

Preferované X' skupiny sú oxid uhoľnatý, fosfány najmä trimetylfosfán, trietylfosfán, trifenyľfosfán a bis(1,2- dimetylfosfán)etán $P(OR^i)_3$, kde R^i je hydrokarbyl, silyl alebo ich kombinácia; étery najmä tetrahydrofurán; amíny najmä pyridín, bipyridín, tetrametyletyléndiamín (TMEDA) a trietylamin; olefiny; konjugované diény, ktoré majú od 4 do 40 uhlíkových atómov. Komplexy obsahujúce posledne uvedené X' skupiny zahŕňujú tie, u ktorých je kov v +2 formálnom oxidačnom stave.

Navrhované koordinačné komplexy podľa predkladaného vynálezu sú komplexy zodpovedajúce vzorcu:



kde R^W , R^X , R^Y a R^Z sú R skupiny, z ktorých každá nezávisle je vodík alebo je skupina majúca 1 až 80 nevodíkových atómov ako sú hydrokarbyl, halo- substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino- substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každá z R^W , R^X , R^Y a R^Z môže byť voliteľne nahradená s jednou alebo viac skupinami, ktoré nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamin, di(hydrokarbylsilyl)amin, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amin, di(hydrokarbyl)fosfán, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy- substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo voliteľne dva alebo viac z R^W , R^X , R^Y , R^Z . R^A a R^B sú kovalentne spojené jeden s druhým tak, aby tvorili jeden alebo viac kruhov alebo kruhových systémov, ktoré pre každú R skupinu majú 1 až 80 nevodíkových atómov, jeden alebo viac kruhov alebo

kruhových nesubstituovaných systémov alebo substituovaných s jednou alebo viac skupinami, ktorými sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxo, hydrokarbylsilyl amín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfán, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino- substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov.

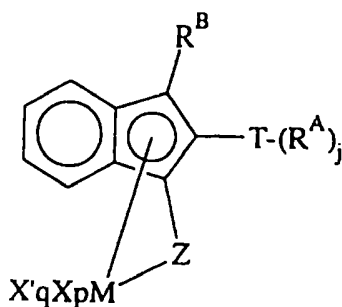
Preferované R^A skupiny sú tie, kde R^A je hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbyloxy- substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino- substituovaný hydrokarbyl a T je O alebo N, preferovanejšie sú tie, kde R^A je hydrokarbyl alebo hydrokarbylsilyl a T je O alebo N a ešte viac sú preferovanejšie tie, kde R^A je hydrokarbyl alebo hydrokarbylsilyl a T je O.

Preferované substituenty obsahujúce heteroatóm na 2-pozícii z Cp sú tie, kde $(R^A)_j$ -T skupina je dimetylamín, dietylamín, metyletylamín, metylfenylamín, dipropylamín, dibutylamín, piperidiny, morfoliny, pyrrolidiny, hexahydro-1H-azepin-1-yl, hexahydro-1(2H)-azociny, oktahydro-1H-azonin-1-yl, oktahydro-1(2H)-azeciny, metoxy, etoxy, propoxy, metyletyloxy, 1.1-dimetyletyloxy, trimetylsiloxo alebo 1.1-dimetyletyl(dimetylsilyl)oxy.

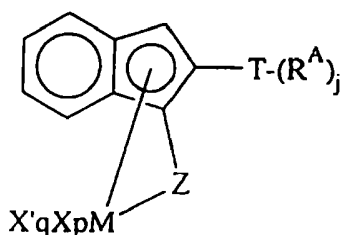
Preferovanejšie sú tie, kde $(R^A)_j$ -T skupina je metoxy, etoxy, propoxy, metyletyloxy, 1.1-dimetyletyloxy, trimetylsiloxo alebo 1.1-dimetyletyl(dimetylsilyl)oxy.

Z iného aspektu vynálezu buď ligand alebo kovový komplex má jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov okrem Cp alebo indenylu, kde jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov obsahuje jeden alebo viac kruhových heteroátomov, ktorými sú N, O, S alebo P. Preferované kruhové heteroatómy sú N alebo O, kde N je preferované najviac.

Iné vysoko uprednostňované komplexy zodpovedajú vzorcu:



kde symboly sú definované ako prv, alebo preferovanejšie zodpovedajú vzorcu:



kde symboly sú definované už vyššie.

Vysoko preferované sú kovové komplexy a heteroatóm obsahujúci ligandy, kde –

Z- je $-Z^*-Y-$ so Z^* ohraňeným s Cp a Y ohraňeným s M a

Y je $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$;

Z^* je SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ alebo GeR^*_2 ; a

R^* nezávisle od seba je vodík alebo prvok vybraný z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu a ich kombinácií, uvažované R^* , ktoré má až 20 nevodíkových atómov a voliteľne dve R^* skupiny zo Z (kde R^* je nie vodík) alebo R^* skupinu zo Z a R^* skupinu z Y, tvoria jadrový systém;

kde p je 2, q je 0, M je v +4 formálnom oxidačnom stave a X je nezávisle od seba výskytu metyl, benzyl, trimetylsilylmetyl, alyl, pyrolyl, alebo dve X skupiny spolu sú 1,4-butan-diyl, 2-buten-1,4-diyl, 2,3-dimetyl-2-buten-1,4-diyl, 2-metyl-2-buten-1,4-diyl alebo xylyldiyl.

Tiež vysoko preferované sú kovové komplexy a heteroatóm obsahujúce ligandy, kde –

Z- je $-Z^*-Y-$, so Z^* viazaným s Cp a Y viazaným s M a

Y je $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$;

Z^* je SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ alebo GeR^*_2 ; a

R^* nezávisle od seba je vodík alebo prvok vybraný z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu a ich kombinácií, uvažované R^* má až 20 nevodíkových atómov a voliteľne dve R^* skupiny zo Z (kde R^* je nie vodík) alebo R^* skupinu zo Z a R^* skupinu z Y, tvoria jadrový systém;

kde p je 1, q je 0, M je v +3 formálnom oxidačnom stave a X je 2-(N,N-dimetyl)aminobenzyl, 2-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl, alyl, metaly, trimetylsilylaly.

Tiež vysoko preferované sú kovové komplexy a heteroatóm obsahujúce ligandy, kde -Z- je - Z^*-Y^- , so Z^* viazaním s Cp a Y viazaním s M a

Y je -O-, -S-, -NR⁻-, -PR⁻-;

Z^* je SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ alebo GeR^*_2 ; a

R^* nezávisle od seba je vodík alebo prvok vybraný z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu a ich kombinácií, uvažované R^* má až 20 nevodíkových atómov a voliteľne dve R^* skupiny zo Z (kde R^* je nie vodík) alebo R^* skupinu zo Z a R^* skupinu z Y, tvoria jadrový systém;

kde p je 0, q je 1, M je v +2 formálnom oxidačnom stave a X' je 1,4-difenyl-1,3-butadién, 1,3-pentadién alebo 2,4-hexadién.

Rôznosť kovov môže byť použitá na prípravu kovových komplexov z vynálezu, vhodný kov zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov sú lantanidy alebo aktinidy v +2, +3 alebo +4 formálnom oxidačnom stave, ešte vhodnejší kov je zo skupín 3 až 13. Kovové komplexy z tohto vynálezu, ktoré majú trochu odlišné charakteristiky sú tie, kde M je kov z jednej zo skupín 3-6, z jednej zo skupín 7-9 alebo z jednej zo skupín 10-12. Preferované sú tie, kde M je kov zo skupiny 4, vhodné sú Ti, Zr alebo Hf, preferovanejšie sú Ti a Zr. Najpreferovanejší kov je Ti najmä pre použitie v komplexoch, ktoré obsahujú len jeden Cp obsahujúci ligand, ktorý je heteroatóm obsahujúci ligand z tohto vynálezu, zatiaľ čo Zr je vysoko preferovaný pre použitie v komplexoch, ktoré obsahujú dva Cp obsahujúce ligandy, z ktorých aspoň jeden je ligand obsahujúci heteroatóm.

V jednom uskutočnení je preferované také Ti, ktoré je v +4 formálnom oxidačnom stave, alternatívne je tiež preferované také Ti, ktoré je v +3 formálnom oxidačnom stave a preferovanejšie je také Ti, ktoré je v +2 formálnom oxidačnom stave.

V inom prípade je preferované také Zr, ktoré je v +4 formálnom oxidačnom stave alebo alternatívne v +2 formálnom oxidačnom stave.

Z iného aspektu vynálezu je preferované také Y, ktoré je -NR^{*} s viac preferovaným takým -NR^{*}, kde R^{*} je skupina, ktorá má primárny alebo sekundárny uhlíkový atóm viazaný na N. Vysoko preferované sú tie, kde R^{*} je cyklohexyl alebo izopropyl.

Ilustratívne deriváty kovov, ktoré môžu byť využité v praxi predkladaného vynálezu obsahujú:

2-N-[heteroatóm]t-Butylamido-indenylové komplexy

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(hexahydro-1(2H)-azociny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

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

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

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(metyl(fenylmetyl)amín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-((1,1-dimetyletyl)metylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(metyl(1-metyletyl)amín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(difenylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dimetylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(metylfenylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dietylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(bis(1-metyletyl)fosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-propoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-butoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-metyletoxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-fenoxy-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(féniltio)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(metyltio)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

3-metyl-2-N-[heteroatóm]t-Butylamido-indenyl komplexy

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(hexahydro-1(2H)-azociny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(oktahydro-1(2H)-azeciny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dietylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dipropylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dibutylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(etylmetylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metyl(fenylmetyl)amin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-((1,1-dimetyletyl)metylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metyl(1-metyletyl)amin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(difenylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dimetylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dietylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(bis(1-metyletyl)fosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-etoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-propoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-butoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-((1,1-dimetyletyloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(1-metyletoxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-fenoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(fenyltio)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metyltio)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

2-N-heteroatóm[amido]-indenylové komplexy

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahrádza N-cyklohexyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dietylamín)-1H-inden-1-yl)(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahradzuje N-metyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

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

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

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

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

(N-Metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxý-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahradzuje N-etyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

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

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahrádza N-fenyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dietylamín)-1H-inden-1-yl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahrádza N-fenylmetyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

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

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

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahradzuje N-cyklododecyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dietylamín)-1H-inden-1-yl)(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklodecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde N-(1,1-dimetyletyl) skupinu nahrádza N-metyletyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,1-Dimetyl-N-(metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

2-N-[heteroatóm][amid]TiX₂-indenylové komplexy

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené chloridmi ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

Dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dietylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Dichloro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené s fenylmetyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

(N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dietylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-etyl-1,1-Dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamin)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(fenylmetyl)titan

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

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené s (trimetylsilyl)metyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

(N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dimetylamin)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dietylamin)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(trimetylsilyl)metyl)titan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis((trimetylsilyl)metyl)titan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis((trimetylsilyl)metyl)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis((trimetylsilyl)metyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis((trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis((trimetylsilyl)metyl)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis((trimetylsilyl)metyl)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené s 2,2-dimetylpropylom, ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

(N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dietylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)bis(2,2-dimetylpropyl)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené jedným 2-((dimetylamín)metyl) ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

(2-((Dimetylamin)metyl)fenyl)(N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl(2-((dimetylamin)metyl)fenyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamin)metyl)fenyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamin)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)metyl)fenyl)(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl(2-((dimetylamín)metyl)fenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)metyl)fenyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)metyl)fenyl)(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metoxyl-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)metyl)fenyl)(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené jedným 2-((dimetylamín)fenyl)metyl ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách:

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl(2-((dimetylamín)fenyl)metyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl(2-((dimetylamín)fenyl)metyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxyl-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(2-((Dimetylamín)fenyl)metyl)(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dva metyly viazané na titan sú nahradené s π -viazaným 1,4 difenyl-1,3 butadiénom ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dietylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzen))(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín sú také kde dva metyly viazané na titan sú nahradené π -viazaným 1,3-pentadiénom ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-Etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-l-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(hexahydro-1(2H)-azocynyl)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(oktahydro-1H-azonin-1-yl)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(oktahydro-1(2H)-azeciny)-1H-inden-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-(silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dietylamín)-1H-inden-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-l-(silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dipropylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dibutylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(metyl(fenylmetyl)amín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1,1-dimetyletyl)metylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(metyl(1-metyletyl)amín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(difenylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(metylfenylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dietylfosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(bis(1-metyletyl)fosfán)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-propoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-butoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(trimetylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-metyletoxo)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-fenoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(fenyltio)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-pentadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(metyltio)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín sú také kde dva metyly viazané na titan sú nahradené π -viazaným 2,4-hexadiénom ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dietylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(N-Etyl-1,1-Dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(etylmetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(1,1-Dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(1,1-Dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(N-Cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(metylfenylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-(silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-hexadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-hexadién)titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-hexadién)titan

2-N [heteroatómové]-amido-[premostené]-indenylové komplexy

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premostovacia skupina je nahradená difenylsilylovou premostovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premostovacia skupina je

nahradená s diizopropoxysilylovou premostovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Butyl-1,1-bis(1-metyletoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Butyl-1,1-bis(1-metyletoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Butyl-1,1-bis(1-metyletoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Butyl-1,1-bis(1-metyletoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Butyl-1,1-bis(1-metyletoxy))-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premostovacia skupina je nahradená s dimetoxysilylovou premostovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetoxi)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetoxi)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-cyklohexyl-1,1-dimetoxi)-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetoxi)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino

(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1,1-dimetoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená etoxymetylsilylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-Cyklohexyl-1-etoxy-1-metyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1-etoxy-1-metyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetylamin)-1H-inden-1-yl)(N-cyklohexyl-1-etoxy-1-metyl)-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1-etoxy-1-metyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-metoxy-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-Cyklohexyl-1-etoxy-1-metyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená metylfenylsilylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-(silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená etylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-1-yl)etanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)etanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)etanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená tetrametyletylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)tetrametyletanamino (2-)-N)dimetyltitan

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)tetrametyletanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)tetrametyletanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená propylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)etanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)propanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)propanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená metylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-1-yl)metanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)metanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)metanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená dimetylmetylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyroridiny)-1H-inden-1-yl)dimetylmetylamino(2-)-N)dimetyltitan

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)dimetylmetanamino
(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)dimetyl
metanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premostovacia skupina je nahradená dimetylgermanylovou premostovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)dimetylgerminato(2)-
N)dimetyltitan

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

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

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl) dimetylgerminato
(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)
dimetylgerminato(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená tetrametyldisilylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)tetrametyldisilan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)tetrametyldisilan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-(tetrametyldisilan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl) tetrametyldisilan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)
tetrametyldisilanamino(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená (dimetylsilyl)metylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)(N-(1,1-dimetyletyl)metan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)dimetylsilyl)metan
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-
yl)dimetylsilyl)metanaminato(2-)-N)dimetyltitan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde dimetylsilylová premost'ovacia skupina je nahradená (metyl)dimetylsilylovou premost'ovacou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)dimetylsilyl
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)metyl)dimetylsilyl
amino(2-)-N)dimetyltitan

(1,2,3,3a,7a-η)-2-(Dimetylamín)-1H-inden-1-yl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)metyl)dimetylsilyl
amino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-
yl)metyl)dimetylsilylamino(2-)-N)dimetyltitan

2-N-heteroatóm-amido-[indenylové] komplexy

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde 2-heteroatóm-indenylová skupina je nahradená alkylovou alebo arylovou substituovanou 2-heteroatóm-indenylovou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách.

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-etyl-6-metyl-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-etyl-6-metyl-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-Etyl-6-metyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-etyl-6-metyl-3-metyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-etyl-6-metyl-3-metyl-2-(trimetylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,6-dimetyl-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,6-dimetyl-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,6-Dimetyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3,4,6-trimetyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3,4,6-trimetyl-2-(trimetylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-fenyl-2-(1-pyrolidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-fenyl-2-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-Fenyl-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-fenyl-2-metoxo-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-fenyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a- η)-5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,8,8-pentametyl-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,9a- η)-5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,8,8-tetrametyl-2-(1-pyrolidinyl)-1H-benz(f)inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-3-metyl-2-(1-pyrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanamino(2-)-N-dimetyl-titan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-(1-pyrolidinyl)-s-indacen-1-yl)silanamino(2-)-N-dimetyl-titan

Vo vyššie uvedených názvoch sú stanovené 2-heteroatóm-indenylové komplexy, podobný rozsah zlúčenín tvoria také, kde 2-heteroatóm-indenylová skupina je nahradená alkylovou alebo arylovou substituovanou cyklopentadienylovou skupinou ako je demonštrované v nasledujúcich zlúčeninách

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-(1-piperidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-(dimetylamín)-1H-inden-1-yl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-metyl-2-metoxi-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-metyl-2-(trimetylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Dimetylamín)-3-metyl-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Dimetylamín)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Dimetylamín)-3-metyl-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Dimetylamín)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Metoxi)-3-metyl-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Metoxi)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Metoxi)-3-metyl-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

(1-((1,2,3,4,5-η)-2-Metoxi)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-cyklohexyl-1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-2-(Dimetylamín)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-2-(metoxy)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

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

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-2-(Trimetylsiloxy)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-cyklohexyl)1,1-dimetylsilanamino(2-)-N)dimetyltitan

Komplexy môžu byť pripravované použitím dobre známych syntetických techník. Voliteľné redukčné činidlo môže byť použité na výrobu nižších oxidačných stavových komplexov. Takýto proces je riešený v USSN 8/241,523 zaregistrovaný 13.5.1994, publikovaný ako WO 95/00526, na ktorý sú odvolávky priložené v prílohe. Reakcie sú vedené vo vhodnom neinterferenčnom rozpúšťadle pri teplote od -100 po 300° C. Termínom redukčné činidlo je tu označený kov alebo zlúčenina, ktoré za redukčných podmienok spôsobia, že kov M je redukovaný z vyššieho na nižší oxidačný stupeň. Príkladmi vhodných kovových redukčných činidiel sú alkalické kovy alebo kovy alkalických zemín, hliník a zinok, zliatiny alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, ako sú sodík/ortuť amalgámové a sodík/draslíkové zliatiny. Príkladmi vhodných redukčných činidiel zlúčenín sú naftalenid sodný, grafit draselný, alkyly lítia alebo draselné alkadienyly; a Grignardove činidlá. Najviac preferované redukčné činidlá sú alkalické kovy alebo kovové alkalické zeminy, zvlášť kovy lítia a horčíka.

Vhodné reakčné médiá na utváranie komplexov zahŕňujú alifatické a aromatické uhl'ovodíky, étery a cyklické étery, obzvlášť rozvetvené reťazce uhl'ovodíkov ako sú izobután, bután, pentán, hexán, heptán, oktán a ich zmesi; cyklické a alicyklické uhl'ovodíky ako sú cyklohexán, cykloheptán, metylcyklohexán, metylcykloheptán a ich zmesi; aromatické

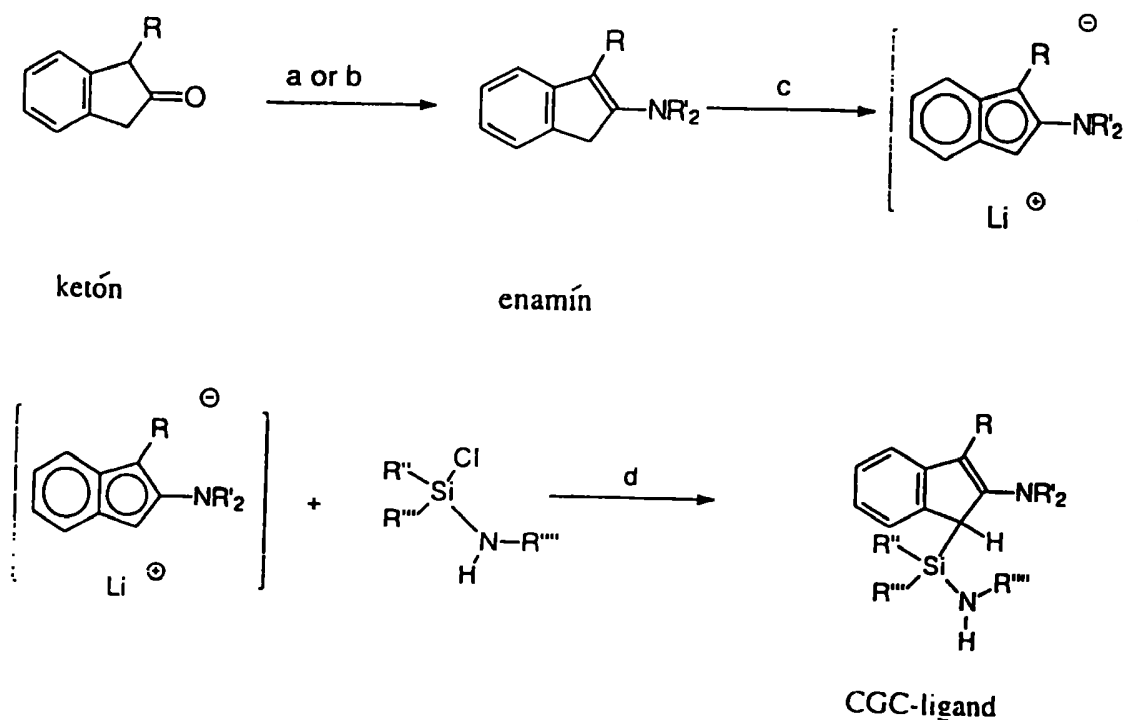
a hydrokarbylové substituované aromatické zlúčeniny ako sú benzén, toluén a xylén, C₁₋₄ dialkylétery. C₁₋₄ dialkyléterové deriváty (poly)alkylénových glykolov a tetrahydrofuran. Tiež sú vhodné aj ich zmesi.

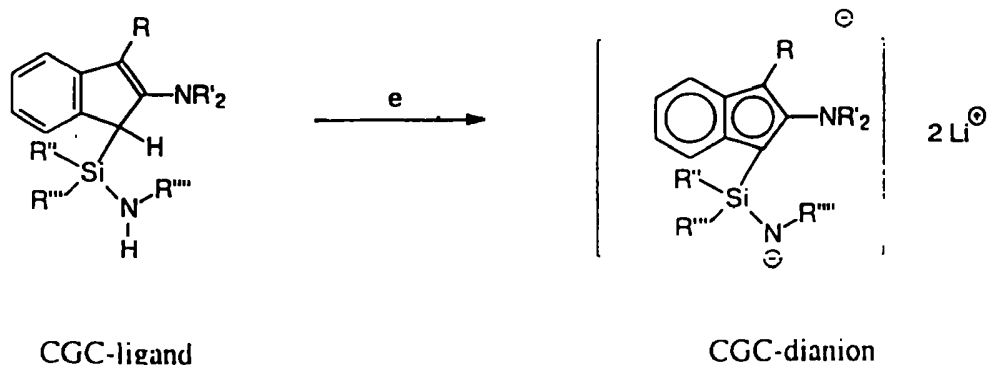
Syntéza heteroatómového substituovaného cyklopentadienylového systému, ktorý je užitočný ako prekursor na ohraničenie geometrie katalyzačných systémov (CGC) je zobrazená nižšie v schéme 1, kde :

- a.) nadbytočný amín , MeOH, 25° C (-H₂O);
- b.) nadbytočný amín (8 eq), TiCl₄ (1 eq) v CH₂Cl₂, 0° C, potom pridať ketón a zahriať na 25° C;
- c.) 1.05 eq n-BuLi/hexán pri 25 °C; d.) 1.0-1.5 eq Cl-silan/THF pri 25 °C; e.) 2.05 eq n-BuLi/hexán pri 25 °C; a

R, R', R'', R''', R'''' nezávisle vybrané v každom prípade sú H (s výnimkou dusíka priamo viazaného na cyklopentadienylové jadro), alkyl, cykloalkyl, aryl, alkylaryl, aralkyl a nie sú limitované len týmito skupinami.

Schéma 1





Substituent obsahujúci heteroatóm má v 2-pozícii indenylového systému dusík. 2-Indanon je vhodná prvotná látka na konverziu na odpovedajúci enamín, hoci jeho tvorba je nie obmedzená použitím len tejto zlúčeniny. Enamíny indanónu sú typicky vytvárané metódami známymi v technike, vrátane kondenzácie druhotných amínov s ketónom v bezvodý alkohol (U. Edlund *Acta Chemica Scandinavica*, 1974, 27, 4027-4029). Obyčajne sú enamíny 2-indanónu oveľa ľahšie utvárané aminovou kondenzáciou než 1-indanónovým analógom. S viac stéricky blokovanými ketónmi ako sú 1-metyl-2-indanón alebo viac prchavými amínmi, ako dimetylamin, môžu byť prednostne použité silnejšie dehydratačné činidlá ako chloramidy titanu (generované *in situ* z tetrachloridu titanu a kondenzačného amínu) (R. Carlson, A. Nilsson *Acta Chemica Scandinavica B* 38, 1984, 49-53). Tieto dve metódy boli použité na výrobu enamínov nahradených v 2-pozícii indenu (1- pozícia je obyčajne viazaná na kremík alebo iné spojovacie skupiny v neskorších zlúčeninách). Iné metódy na prípravu enamínov zahŕňujú elektrofilné aminácie karbaniónov ako indenid lítia (E. Erdik; M. Ay *Chem. Rev.* 1989, 89, 1947-1980).

Na postupnú tvorbu vysoko čistých CGC- ligandov, enamíny pripravené týmito cestami musia byť vysoko čisté a neobsahujúce ketón. Vedľajší produkt aldol a vysoko hmotnostné reakčné dechty sú typickým sprievodným produktom výroby. Žiadna zo zmienených ciest jednoznačne neposkytuje výrobok, ktorý môže byť použitý bez nejakého ďalšieho spôsobu čistenia. Zistili sme, že chromatografické čistenie používajúce vrstvomite triedený silikagél alebo oxid hlinitý podstatne podporuje hydrolýzu enamínu, ako neželateľný dôsledok je uvoľňovanie amínu a ketónu. Hoci tieto zlúčeniny sú vysoko vodnaté a citlivé na vzduch, enamíny s týmito vlastnosťami môžu byť čistené frakčnou destiláciou alebo príležitostne rekryštalizáciou. Najmä je vyžadovaná rýchla destilácia indanových enamínov, aby sa zabránilo tepelnej polymerizácii v destilačnom prístroji pri zvyšovanej teplote. Vhodná

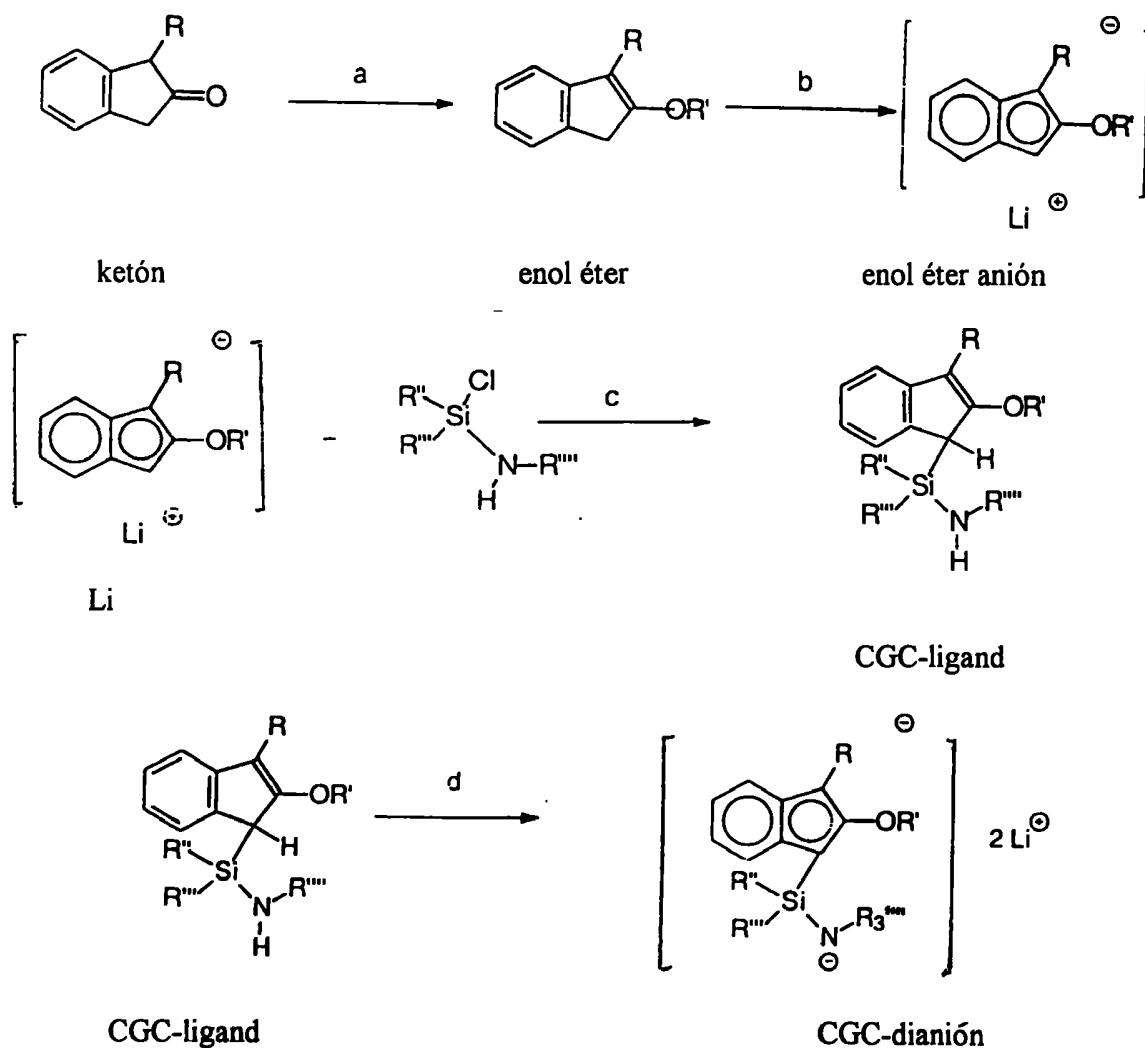
konverzia čistého amínu na jemu odpovedajúcu aniónovú soľ si vyžaduje získať vysoko čistý CGC-ligand, pretože enamíny môžu tiež byť fotochemicky citlivé.

2-Indanon je tiež preferovaný základný materiál pre CGC-ligandy nahradené v 2-pozícii kyslíkom ako je to ukázané v schéme 2, kde je

- a.) alkohol, benzén, reflux (H_2O);
- b.) eq n-BuLi/hexán pri 25 °C;
- c.) 1.0-1.5 eq Cl-silan/THF pri 25 °C;
- d.) d.) 2.05 eq n-BuLi/hexán 25 °C; a

$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}''', \text{R}''''$ nezávisle vybrané pre každý prípad sú H (s výnimkou kyslíka), alkyl, cykloalkyl, aryl, alkylaryl a nie sú limitované len na tieto skupiny.

Schéma 2



Zvlášť enol étery v tejto pozícii môžu byť vyrobené dehydratáciou vhodných hemiketalov, ktoré sú utvorené *in situ* z indanonu a alkoholu za prítomnosti kyslých katalyzátorov (L.A. Paquette; A. Varadarajan; E. Bey *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6702-6708; W. E. Parham; C. D. Wright *J. Org. Chem.* 1957, 22, 1473-77). Silyl enol étery môžu byť vyrábané tvorením enolátu z 2-indanonu a ochladením napríklad t-butyl-dimetylsilylchloridom (R. Leino; H. Luttikhedde; C.E. Wilen; R. Sillanpa; J. H. Nasman, *Organometallics*, 1996, 15, 2450-2453). Enolové étery indanonov podobne ako enamínové analógy sú tiež citlivé na hydrolýzu a veľmi citlivé na kyslík. Prečistené sú najvhodnejšie konvertovateľné na im odpovedajúce aniónové soli.

Keď sú vysoko prečistené, konverzia enamínu na jemu odpovedajúcu aniónovú soľ sa môže uskutočniť reakciou s vhodnou zásadou primeranej sily vo vhodnom neinterferenčnom rozpúšťadle. Pri vhodných anaeróbných bezvodých podmienkach, často tuhá aniónová soľ môže byť filtrovaná, umytá a usušená s takmer kvantitatívnym výnosom. Podobne enol étery z 2-indanonu môžu byť deprotonované na odpovedajúcu aniónovú soľ. Výber vhodnej zásady v prípade silyl enol éterov je viac obmedzený, pretože určité zásady ako n-butyllítium, ako bolo zistené, spôsobujú desilyláciu s generovaním enolátových aniónov (základný útok na silylové skupiny).

Vytváranie ohraničenej geometrie ligandov (CGC-ligand) založených na heteroatóm-substituovaných indénoch sa zakladá na aniónovej alkylačnej metóde popísanej Nickiasom a spolupracovníkmi (Nickias, Peter N.; Devore, David D.; Wilson, David R. PCT Int. Appl., WO 9308199 A1 930429. CAN 119:160577; Carpenetti, Donald W.; Kloppenburg, Lioba; Kupec, Justin T.; Petersen, Jeffrey L. *Organometallics* 1996, 15(6), 1572-81), v ktorej cyklopentadienylový anión reaguje s elektrofilmi, akým je halogenovaný sekundárny alkylamín alebo halogenovaný sekundárny silylamín, pričom vzniká zodpovedajúci cyklopentadienylový alkylamín alebo cyklopentadienylový silylamín. Halogenovaným sekundárnym alkylamínom alebo halogenovaným sekundárnym silylamínom sú napríklad (t-butyl)(chlorodimetylsilyl)amín, (t-butyl) (chlorodimetylsilylmetyl)amín, (t-butyl)(bromometyldimetylsilyl)amín, (t-butyl)(2-chloroetyl)amín, (chlorodimetylsilyl)(fenyl)amín, (adamantyl)(chlorodifenylsilyl)amín, (chlorodimetylsilyl)(cyklohexyl)amín, (benzyl) (chlorodimetylsilyl)amín a (t-butyl)(chlorometylfenylsilyl)amín. Napríklad, pridávanie po kvapkách derivátu lítia aniónovej soli v THF k mólovému prebytku (t-butyl)(chlorodimetylsilyl)amínu v THF nasledované štandardným odstránením chloridu

lítneho a prebytočného elektrofilu, často poskytuje vysoko čistý ligand, ktorý môže byť následne použitý bez ďalšieho čistenia. Tento takzvaný CGC-ligand môže byť konvertovaný na nerozpustnú dianiónovú soľ reakciou voľných zásad s dvoma ekvivalentami zásady dostatočnej koncentrácie vo vhodnom neinterferenčnom rozpúšťadle.

Vhodným neinterferenčným rozpúšťadlom v kontexte tohto vynálezu sa myslí rozpúšťadlo, ktoré neovplyvňuje tvorbu žiadaného výrobku alebo nereaguje s ním nepriaznivo. Takéto rozpúšťadlá vhodné na prípravu aniónových a dianiónových solí vynálezu zahŕňujú, ale nie sú nimi obmedzené, alifatické a aromatické uhl'ovodíky, zvlášť s lineárnym a rozvetveným reťazcom uhl'ovodíkov, ako bután, pentán, hexán, heptán, oktán, dekán, ich rozvetvené izoméry a ich zmesi; cyklické a acyklické uhl'ovodíky ako cyklohexán, cykloheptán, metylcyklohexán, metylcykloheptán, a ich zmesi; aromatické a hydrokarbyl-substituované aromatické zlúčeniny ako benzén, toluén, xylén, etylbenzén, dietylbenzén a ich zmesi; étery a cyklické étery, najmä C_{1-6} dialkyl étery ako dietyléter, dibutyléter a metyl-t-butyléter, C_{1-6} dialkyl éterové deriváty (poly)alkylénglykolov, ako dimetoxyetán, dioxan a THF a ich zmesi. Tiež sú vhodné aj zmesi predchádzajúcich.

Zásady vhodnej koncentrácie na prípravu dianiónových solí vynálezu zahŕňujú hydrokarbylové soli kovov skupiny 1 a skupiny 2, najmä alkylové alebo arylové soli lítia alebo horčíka ako metyllítium, etyllítium, n-butyllítium, s-butyllítium, t-butyllítium, fenyllítium, metylchlorid horečnatý, etylbromid horečnatý, i-propylchlorid horečnatý, dibutylmagnézium, (butyl)(etyl)magnézium, dihexylmagnézium; kovy skupiny 1 a skupiny 2 ako lítium, sodík, draslík a horčík; hydridy kovu skupín 1, 2 alebo 13 ako hydrid lítia, hydrid sodíka, hydrid draslíka, alebo hydridohlinitan lítny; komplexy amidu kovu ako diizopropylamid lítia, dimetylamid lítia, hexametyldisilazid lítia, sodamid a diizopropylamid horčíka.

Zásady vhodnej koncentrácie na prípravu aniónových solí vynálezu zahŕňujú predchádzajúce zásady, ako aj komplexy alkoxidu kovu, ako etoxid sodíka, t-butoxid sodíka, butoxid draselný a amylát draselný.

Metalizácia dianiónovej soli môže byť uskutočnená metódami citovanými v doterajšom stave techniky. Reakcia dianiónovej soli v THF s $TiCl_3$ $(THF)_3$, nasledovaná oxidáciou metylénchloridom alebo dichloridom olovnatým je dobre definovaná procedúra (J.

Okuda, S.Verch, T.P. Spaniol, R. Sturmer *Chem. Ber.*, 1996, 129, 1429-1431, D.D. Devore EP 514,828), ktorá poskytuje komplex dichloridu titanu (IV). Dichlorid môže byť silylovaný alebo hydrokarbylovaný ligandami výmenou s vhodným silylačným alebo hydrokarbylačným činidlom ako metyllítium, metylchlorid horečnatý, benzyl draselný, alyl lítia, trimetylsilylmetyl lítia, neopentylbromid horečnatý a fenyllítium. Kompletnejší zoznam vhodných silylačných a hydrokarbylačných činidiel je uvedený nižšie.

Všeobecná metóda na výrobu komplexu diénu titanu (II) z odpovedajúceho chloridu titanu (IV) bola popísaná Devorom a spolupracovníkmi (D.D.Devore, F.J.Timmers, D.L. Hasha, R.K.Rosen, T.J. Marks, P.A. Deck, C.L. Stern, *Organometallics*, 1995, 14, 3132-3134; D.D.Devore, F.J.Timmers, J.C. Stevens, R.D. Mussell, L.H. Crawford, D.R. Wilson, US 5,556,928). Tak výskum dichloridov s n-butyl lítiom v prítomnosti vhodných diénov produkuje analogické komplexy diénu titanu pre heteroatómom substituované systémy.

Tvorba CGC kovových (III) komplexov podľa vynálezu môže byť uskutočnená akoukoľvek z rozličných syntetických metód, medzi ktoré patria nasledujúce: Reakcia môže byť vykonaná za anaeróbných a bezvodých podmienok dianiónových solí s trojmocnými soľami kovu ako sú komplexy halogenidov alebo alkoxidov kovu (III) skupiny 4, voliteľne nasledovaná silyláciou alebo hydrokarbyláciou s vhodnými silylačnými alebo hydrokarbylačnými činidlami, čím sa podľa vynálezu vytvorí odpovedajúci CGC komplex halogenidu, alkoxidu, silylu alebo hydrokarbylu kovu (III).

Ďalšia metóda syntézy zahŕňa redukciu vhodného CGC komplexu dihalogenidu alebo dialkoxidu kovu (IV) alebo jej predchádza monosilylácia alebo monohydrokarbylácia odpovedajúceho CGC (IV) silyl alebo hydrokarbyl monohalogenidového alebo monoalkaloxidového komplexu s vhodným redukčným činidlom na odpovedajúci CGC komplex halogenidu, alkoxidu, silylu alebo hydrokarbylu kovu (III).

Bolo zistené, že zvlášť vhodné metódy na syntézu CGC kovových (III) komplexov podľa predkladaného vynálezu sú metódy popísané Wilsonom (D.R. Wilson US 5,504,224, 1996), ktoré sú tu uvedené ako odkaz. Napríklad, cyklopentadienylové činidlá môžu byť nahradené dianiónovými soľami a/alebo (stabilizačným) hydrokarbylačným činidlom zo skupiny 4 kovových komplexov obsahujúcich cyklopentadienyl v +3 oxidačnom stave na získanie CGC kovových komplexov podľa vynálezu.

Vhodné redukčné činidlá na redukcii oxidačného stavu z +4 na +3 kovov z CGC kovových komplexov (IV) boli už popísané vyššie najmä zahrňajú najmä zinok, hliník a horčík.

Vhodné silylačné a hydrokarbylačné činidlá pre CGC kovové komplexy (III) a CGC kovové komplexy (IV) vynálezu zahrňujú alkyl ako metyl, etyl, propyl, butyl, neopentyl a hexyl; aryl ako fenyl, naftyl a bifenyl; aralkyl ako benzyl, tolylmetyl, difenylmetyl; alkaryl ako tolyl a xylyl; alyl; silyl- alebo alkyl-substituovaný alyl ako metylalyl, trimetylsilylalyl, dimetylalyl a trimetylalyl; trialkysilyl ako trimetylsilyl a trietylsilyl; trialkylsilylalkyl ako trimetylsilylmetyl; pentadienyl; alkyl- alebo silyl-substituovaný pentadienyl ako metylpentadienyl, dimethylpentadienyl, trimetylsilylpentadienyl, bis(trimetylsilyl)pentadienyl, cyklohexadienyl a dimetylcyklohexadienyl; dialkylaminoalkaryl ako o-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl; a dialkylaminoaralkyl ako o-(N,N-dimetylamino)benzyl; soli kovov skupín 1, 2 alebo 13, prednostne soli lítia, sodíka, draslíka, horčíka a hliníka. Preferované silylačné a hydrokarbylačné činidlá zahrňujú trimetylaluminium, metyllítium, metylchlorid horečnatý, neopentyllítium, trimetylsilylmetylchlorid horečnatý a fenyllítium. Tiež je tu zahrnutá stabilizačná skupina obsahujúca hydrokarbylačné činidlá, najmä stabilizačná skupina obsahujúca hydrokarbylačné činidlá a soli stabilizačnej skupiny obsahujúcej hydrokarbylove skupiny popísané v US 5,504,224, ktoré obsahujú napríklad soli ako benzyl draslíka, 2-(N,N-dimetylamino)benzyllítium, alyllítium a dimethylpentadienyl draslíka. Stabilizačné skupiny sú ďalej popísané v US Ser. No. 8003, zaregistrovanom 21. 1. 1993 (zodpovedá WO 93/19104), uvedenom tu ako odkaz.

Výhodné halogenidy alebo alkoxidy halogenidových alebo alkoxidových komplexov kovu (III) a CGC halogenidových alebo alkoxidových komplexov kovu (III) zahrňujú fluorid, chlorid, bromid, jodid, metoxid, etoxid, i-propoxid, n-propoxid, butoxid a fenoxid. Výhodné halogenidové alebo alkoxidové komplexy kovu (III) obsahujú chlorid titanatý (III), etoxid titanu (III), bromid titanu (III), izopropoxid titanu (III), (dichloro)(izopropoxid) titanu (III), ako aj Lewisove zásadité komplexy z predchádzajúcich, z nich najmä komplexy éteru, zvlášť dietyléter, tetrahydrofuran a etylénglykoldimetyléterové komplexy. Preferované sú komplexy kovov skupiny 4 obsahujúce cyklopentadienyl v +3 oxidačnom stave a zahrňujúce triscyklopentadienyl titanu, biscyklopentadienylchlorid titanu, biscyklopentadienylbromid titanu, biscyklopentadienylizopropoxid titanu, cyklopentadienyldichlorid titanu,

cyklopentadienyldifenoxid titanu, cyklopentadienyldimetoxid titanu a bis(trimetylsilyl)(t-butyl) cyklopentadienyl)zirkoniumchlorid.

Ligandy tohto vynálezu sú 2-heteroatómom substituované cyklopentadienyly obsahujúce ligandy, kde ligand je vo forme :

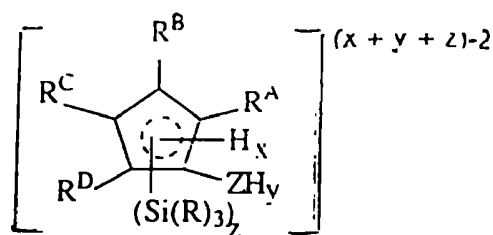
- (A) voľná zásada s 2 protónmi schopná byť deprotonovanou
- (B) dilitium soli
- (C) magnézium soli; alebo
- (D) mono alebo disilylovaný dianión.

V rozsahu tohto riešenia je aj použitie ligandov podľa vynálezu na syntézu výroby kovových komplexov alebo na syntézu výroby kovových komplexov obsahujúcich kov zo skupín 3 až 13 periodickej sústavy prvkov, lantanidov alebo aktinidov a z 1 až 4 ligandov.

Ligandy podľa vynálezu môžu byť použité v rôznych formách vrátane solí s rozličnými skupinami pripojenými k Z pozícii v syntézach smerujúcich ku kovovým komplexom, v ktorých kov je zo skupín 3-16 periodickej sústavy, alebo lantanidov a v ktorých jeden až štyri z ligandov samotných alebo v kombinácii s inými ligandami je prítomných v kovovom komplexe. Metódy syntézy môžu byť podobné alebo analogické s tými, ktoré tu boli diskutované pre komplexy kovu zo skupiny 4, ako aj rozličné iné procedúry syntézy známe v technike. Kovové komplexy sú užitočné ako katalyzátory v rozličných reakciách, vrátane olefinových polymerizačných reakcií.

Zrejme, názvoslovie týchto kovových komplexov ako aj neutrálnych ligandov a rôznych medziproduktov je komplikované a náročné a pravidlá pre tvorbu názvov v rozličných systémoch sú vo vývoji. Preto je doporučená referencia na štrukturálne reprezentácie. Všeobecne, s pripojením mostíka ohraničenej geometrie komplexu alebo premostením bis-Cp komplexu k 1 pozícii, je potom heteroatóm v 2 pozícii. Tu nemusí byť daná prísne presná interpretácia štrukturálnej reprezentácie so zreteľom na väzbové stupne, väzbové dĺžky alebo sily. Napríklad, röntgenové údaje ukazujú, že N-Cp väzby niektorých komplexov sú kratšie ako by sa očakávalo pre jednoduché väzby, čo indikuje aspoň nejaký dvojité väzbový znak v N-Cp väzbe.

V rozsahu predchádzajúcej diskusie vzťahujúcej sa na ligandy, preferované ligandy podľa tohto vynálezu odpovedajú vzorcu:



kde x je 0 alebo 1, z je 0 alebo 1, y je 0 alebo 1, x+y je 0 alebo 1, x+z je 0 alebo 1 a ostatné symboly sú definované už vyššie, kde čiarkovaná kružnica v Cp jadre implikuje rozličné možnosti charakteru dvojitej väzby, charakter čiastočnej dvojitej väzby alebo vhodný aromatický charakter závisiaci od hodnôt x, y a z.

Komplexy sa ukazujú byť katalyticky aktívne v kombinácii s aktivačným kokatalyzátorom alebo s použitím aktivačnej techniky. Vhodný aktivačný kokatalyzátor pre toto použitie obsahuje polymérne alebo oligomérne alumoxany, najmä metylalumoxan, triizobutylalumínium, modifikovaný metylalumoxan alebo izobutylalumoxan; neutrálna Lewisova kyselina ako C₁₋₄₅ hydrokarbyly substituované zlúčeninami skupiny 13, najmä tri(hydrokarbyl)alumíniové alebo tri(hydrokarbyl)bórové zlúčeniny a ich halogénové deriváty (vrátane perhalogénových), ktoré majú 1 až 15 uhlíkov v každej hydrokarbylovej alebo halogénohydrokarbylovej skupine, častejšie perfluorovú tri(aryl)bórovú zlúčeninu a najčastejšie tris(ononanafluorobifenyl)bór, tris(pentafluorofenyl)bór; nepolymérne zlučiteľné nekoordináčne zlúčeniny tvoriace ión (vrátane použitia týchto zlúčenín pri oxidačných podmienkach), najmä použitie amóniových, fosfóniových, oxoniových, karboniových, silyliových alebo sulfónových solí, nekoordináčnych aniónov alebo ferocéniových solí zlučiteľných nekoordináčnych aniónov; objemové elektrolýzy (podrobnejšie vysvetlené neskôr); a kombinácie predchádzajúcich kokatalyzátorov a techník. Predchádzajúce aktivačné kokatalyzátory a aktivačné techniky boli skôr vysvetľované vzhľadom na rôzne kovové komplexy v nasledujúcich odkazoch : EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064.802, EP-A-468,651 (ekvivalent k US Ser. č. 07/547.718), EP-A-520.732 (ekvivalent k US Ser. č. 07/876.268) a EP-A-520.732 (ekvivalent k US Ser.č. 07-884.966 registrovaný 1.5.1992), ktoré sú tu uvedené ako odkaz.

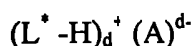
Kombinácie neutrálnych Lewisových kyselín, najmä kombinácie zlúčenín trialkylu hliníka, ktoré majú 1 až 4 hliníky v každej alkylovej skupine a halogénovú tri(hydrokarbyl)bórovú zlúčeninu majúcu 1 až 20 uhlíkov v každej hydrokarbylovej skupine, najmä tris(pentafluorofenyl)bór, tris(ononanafluorobifenyl)bór, ďalej kombinácie takých neutrálnych Lewisových kyselinových zmesí s polymérnym alebo oligomérnym alumoxanom a kombinácie jednoduchkej neutrálnej Lewisovej kyseliny, najmä tris(pentafluorofenyl)bóru s polymérnym alebo oligomérnym alumoxanom a najmä žiadateľné aktivačné kokatalyzátory. Prínosom podľa predkladaného vynálezu je objav, že najefektívnejšia katalyzačná aktivácia s použitím takej kombinácie zmesi tris(pentafluorofenyl)bóru/alumoxanu sa vyskytne pri redukovaných hladinách alumoxanu. Preferované mólové pomery skupiny 4 kovový komplex: tris(pentafluorofenyl)bóralumoxan sú od 1:1:1 po 1:5:5, viac preferované od 1:1:1.5 po 1:5:3. Prekvapujúco účinné je použitie nižších hladín alumoxanu ako v súčasnom výskume, umožňujúce výrobu olefinových polymérov s vysokou katalyzačnou účinnosťou pri použití menej nákladného kokatalyzátora alumoxanu. Následne sú získané polyméry s nižšou hladinou hliníkových rezíduí a teda vyššej čistoty.

Vhodný ión tvoriaci zlúčeniny užitočný ako kokatalyzátor v zmysle predkladaného vynálezu, obsahuje kation, ktorým je Bronstedova kyselina schopná uvoľniť protón a zlučiteľný nekoordinovaný anión A^- . Tu použitý termín „nekoordinovaný“ znamená anión alebo substanciu, ktorá buď nekoordinuje so skupinou 4 kovu obsahujúcou prekurzorový komplex a z neho odvodené katalytické deriváty, alebo ktorá je len slabo koordinovaná s takými komplexami a tým zostane dostatočne labilnou na to, aby bola nahradená neutrálnou Lewisovou zásadou. Nekoordinovaný anión sa špecificky vzťahuje k aniónu, ktorý keď pôsobí ako nábojovo vyvážený anión v kationových komplexoch kovu netransformuje aniónový substituent alebo z neho fragment na spomínaný kation, tým tvoriac neutrálne komplexy. „Zlučiteľné anióny“ sú anióny, ktoré nie sú degradované na neutrálne, keď je dekomponovaný počiatočne utváraný komplex a sú neinterferenčné so žiadanou následnou polymerizáciou alebo iným použitím komplexu.

Preferované anióny sú také, ktoré obsahujú jednoduchý koordinačný komplex obsahujúci kov nesúci náboj alebo kovové jadro, ktorého anión je schopný vyvážiť náboj aktívnej katalyzačnej triedy (kovový kation), ktorý môže byť vytvorený kombinovaním dvoch zložiek. Spomínaný anión by mal byť tiež dostatočne labilný tak, aby mohol byť nahradený olefinickými, diolefinickými a acetylenickými nenasýtenými zlúčeninami alebo inými

neutrálnymi Lewisovými zásadami ako sú étery a nitrily. Vhodné kovy sú hliník, zlato a platina, ale nie sú nimi limitované. Vhodnými kovmi sú bór, fosfor a kremík, ale nie sú nimi obmedzené. Zlúčeniny obsahujúce anióny, ktoré zahrňujú koordinačné komplexy obsahujúce jednoduchý kov alebo kovový atóm sú komerčne dostupné a sú samozrejme dobre známe, zvlášť také zlúčeniny, ktoré obsahujú jednoduchý bórový atóm v aniónovej časti.

Preferované takéto kokatalyzátory môžu byť reprezentované nasledovným všeobecným vzorcom:



kde:

L^* je neutrálna Lewisova zásada;

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

$(A)^{d-}$ je nekoordinačný zlučiteľný anión, ktorý má náboj $d-$ a d je celé číslo 1 až 3.

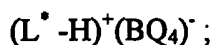
Preferovanejšie $(A)^{d-}$ zodpovedá vzorcu: $[M'Q_4]$;

kde:

M' je bór alebo hliník v +3 formálnom oxidačnom stave; a

Q je vybrané nezávisle od seba z hydridu, dialkylamidu, halidu, hydrokarbylu, hydrokarbyloxidu, halosubstituovaného hydrokarbylu, halosubstituovaného hydrokarbyloxy a halo-substituovaného silylhydrokarbylového radikálu (vrátane perhalogenovaného hydrokarbyl- perhalogenovaného hydrokarbyloxy- a perhalogenovaného silylhydrokarbylového radikálu), čo potvrdzuje, že Q , ktoré má do 20 uhlíkov s podmienkou, že nie vo viac ako v jednom výskyte je Q halid. Príklady vhodných hydrokarbyloxidových Q skupín sú zverejnené v US patente 5,296,433, ktorý je tu ako referencia.

Vo výhodnom uskutočnení d je jedna, t.j. opačný ión má jednoduchý záporný náboj a je A^- . Aktivačný kokatalyzátor obsahujúci bór, ktorý je zvlášť vhodný pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu, môže byť reprezentovaný nasledujúcou všeobecným vzorcom:



kde:

L^* je už definované;

B je bór v normálnom oxidačnom stave 3; a

Q je hydrokarbyl-, hydrokarbyloxy-, fluorovaný hydrokarbyl-, fluorovaný hydrokarbyloxy- alebo fluorovaná silylhydrokarbylová skupina až do 20 nevodíkových atómov s podmienkou, že nie vo viac ako v jednom prípade je Q hydrokarbyl.

Najvýhodnejšie je, keď Q je pre každý výskyt fluorovaná arylová skupina, najmä pentafluorfenylová skupina.

Ilustratívne, ale nie vyčerpávajúce príklady iónov tvoriacich zlúčeniny obsahujúce protónové dvojmocné kationy, ktoré môžu byť použité ako aktivačný kokatalyzátor pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu, sú tri-substitučné amóniové soli ako:

trimetylamónium tetrafenylborát,

metyldioktadecylamónium tetrafenylborát,

trietylamónium tetrafenylborát,

tripropylamónium tetrafenylborát,

tri(n-butyl)amónium tetrafenylborát,

metyltetradecyloktadecylamónium tetrafenylborát,

N,N-dimetylanilín tetrafenylborát,

N,N-dietylanilín tetrafenylborát,

N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilín) tetrafenylborát,

trimetylamónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

trietylamónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

tripropylamónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

tri(n-butyl)amónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

tri(sec-butyl)amónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

N,N-dimetylanilín tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

N,N-dietylanilín tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilín tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

trimetylamónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát,

trietylamónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát,

tripropylamónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát,

tri(n-butyl)amónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát,

dimetyl(t-butyl)amónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát,

N,N-dimetylanilín tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát,

N,N-dietylanilín tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borat a

N,N-dimetyl-(2,4,6-trimetylanilín tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorfenyl)borát.

Dialkyl amóniové soli ako:

di-(i-propyl)amónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

dicyklohexylamónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

Tri-substitučné fosfoniové soli ako:

trifenylfosfonium tetrakis(pentafluorfenyl)borát,

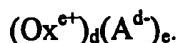
tri(o-tolyl)fosfonium tetrakis(pentafluorfenyl)borát a

tri(2,6-dimetylfenyl)fosfonium tetrakis(pentafluorfenyl)borát.

Preferované sú tetrakis(pentafluorfenyl)borátové soli dlhého reťazca alkyl mono- a disubstituovaných amóniových komplexov, najmä C_{14} - C_{20} alkylamóniové komplexy, zvlášť metyl-di(oktadecyl)amónium, tetrakis(pentafluorfenyl)borát a metyl-di(tetradecyl)amónium tetrakis(pentafluorfenyl)borát.

Zvlášť preferovaná skupina aktivačných kokatalyzátorov je tris(pentafluorfenyl)boran, $N-R_3$, $N-R_4$ anilín tetrakis(pentafluorfenyl)borát, kde R_3 a R_4 nezávisle od každého výskytu sú substitučne alebo nesubstitučne nasýtené hydrokarbylové skupiny, ktoré majú 1 až 8 uhlíkových atómov, $(R_1R_2NHCH_3)^+ (C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ alebo $(R_1R_2NHCH_3)^+ B(C_6F_5)^-$, kde R_1 a R_2 nezávisle od každého výskytu sú substitučne alebo nesubstitučne satureované hydrokarbylové skupiny majúce 12 až 30 uhlíkových atómov.

Iné vhodné aktivačné kokatalyzátory tvoriace ión a obsahujúce soľ kationového oxidačného činidla a nekoordinálny zlučiteľný anión sú reprezentované vzorcom:



kde:

Ox^{e+} je kationové oxidačné činidlo s nábojom $e+$;

e je celé číslo 1 až 3; a

A^{d-} a d sú definované vyššie.

Príklady kationových oxidačných činidiel zahŕňujú: ferocénium, hydrokarbyl-substituovaný ferocénium, Ag^+ alebo Pb^{+2} . Preferovanými A^{d-} sú tie anióny, ktoré boli definované vyššie vzhľadom na Bronstedovu kyselinu obsahujúcu aktivačný kokatalyzátor, najmä tetrakis(pentafluorfenyl)borát.

Iný vhodný ión tvoriaci aktivačný kokatalyzátor obsahuje zlúčeninu, ktorá je soľou karbóniového iónu a nekoordináčnym zlučiteľným aniónom reprezentovaným vzorcom:

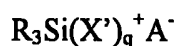


kde:

C^+ je C_{1-20} karbóniový ión; a

A^- je definované vyššie. Výhodným karbóniovým iónom je tritylový kation, t.j. trifenylmetyl.

Ďalší vhodný ión tvoriaci aktivačný kokatalyzátor obsahuje zlúčeninu, ktorá je soľou silylového iónu a nekoordináčnym zlučiteľným aniónom reprezentovaným vzorcom:



kde:

R je C_{1-20} hydrokarbyl a X', q a A^- boli definované vyššie.

Preferované aktivačné kokatalyzátory silylovej soli sú trimetylsilyl tetrakis(pentafluorfenyl)borát, trietylsilyl tetrakis(pentafluorfenyl)borát a éterom substituovaný addukt. Silyliové soli boli skôr všeobecne zverejnené v J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, ako aj Lambert, J. B., a kol. Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Použitie silyliových soli ako aktivačných kokatalyzátorov pre adičné polymerizačné kokatalyzátory je uvedené v US patentovej prihláške s názvom „Silyliové kationové polymerizačné aktivátory pre metalocénne komplexy“ registrovanej pod menami David Neithamer, David Devore, Robert LaPointe a Robert Musell dňa 12.9.1994.

Určité komplexy alkoholov, merkaptanov, silanov a oximov s tris(pentafluorfenyl)boranom sú tiež účinné katalyzačné aktivátory a môžu byť použité podľa predkladaného vynálezu. Takéto kokatalyzátory sú predmetom US 5,296,433, ktorý je tu uvedený ako odkaz.

Technika objemných elektrolýz zapríčiňuje elektrochemickú oxidáciu kovových komplexov v elektrolyzačných podmienkach v prítomnosti podporného elektrolytu obsahujúceho nekoordináčny inertný anión. Podľa tejto techniky, rozpúšťadlá podporujúce elektrolyzačné a elektrolytické potenciály pre elektrolýzu sú použité tak, že elektrolyzačné vedľajšie splodiny, ktoré by mohli spôsobiť, že kovový komplex je katalyticky neaktívny, nie sú podstatnejšie tvorené počas reakcie. Častejšie, vhodnými rozpúšťadlami sú látky ako:

kvapaliny pri elektrolyzačných podmienkach (obvykle teploty 0 až 100° C) schopné rozpustiť podporný elektrolyt a sú inertné. „Inertné rozpúšťadlá“ sú také, ktoré nie sú redukovateľné a oxidačné pri reakčných podmienkach použitých pre elektrolýzu. Obvykle je možné so zreteľom na žiadanú elektrolyzačnú reakciu vybrať rozpúšťadlo a podporný elektrolyt, ktoré sú neovplyviteľné elektrickým potenciálom použitým na požadovanú elektrolýzu. Preferované rozpúšťadlá zahrňujú difluórbenzén (všetky izoméry), dimetoxyetán (DME) a ich zmesi.

Elektrolýza môže byť uskutočňovaná v štandardných elektrolytických elektrolýzéroch obsahujúcich anódu a katódu (tiež nazývané ako pracovná elektróda a čítacia elektróda). Vhodné konštrukčné materiály pre elektrolýzer sú sklo, plasty, keramika a sklom pokryté kovy. Elektródy sú zhotovované z inertných vodivých materiálov, ktoré sú neovplyviteľné reakčnou zmesou alebo reakčnými podmienkami. Platina alebo paládium sú preferované inertné vodivé materiály. Zvyčajne membrána prepúšťajúca ión, taká ako jemná sklenená fritá rozdeľuje elektrolýzer na oddelené diely, diel pracovnej elektródy a diel čítacej elektródy. Pracovná elektróda je ponorená do reakčného média obsahujúceho aktivovaný kovový komplex, rozpúšťadlo, podporný elektrolyt a akékoľvek iné látky potrebné na zmiernenie elektrolýzy alebo stabilizujúce výsledný komplex. Čítacia elektróda je ponorená v zmesi rozpúšťadla a podporného elektrolytu. Požadované napätie môže byť určené teoretickým výpočtom alebo experimentálne vychýlením elektrolýzera použitím referenčnej elektródy ako je strieborná elektróda ponorená do elektrolytu elektrolýzera. Tiež je určovaný základný prúd elektrolýzera, prúd vyvolaný neprítomnosťou požadovanej elektrolýzy. Elektrolýza je ukončená, keď prúd poklesne zo žiadanej úrovne na základnú. Takýmto spôsobom môže byť ľahko určená úplná konverzia východiskových kovových komplexov.

Vhodné podporné elektrolyty sú soli obsahujúce kation a zlučiteľný nekoordinovaný anión A^- . Preferované podporné elektrolyty sú soli odpovedajúce vzorcu $G^+ A^-$; kde: G^+ je nereakčný kation vzhľadom na východiskový a výsledný komplex a A^- je definované vyššie.

Príklady kationov G^+ zahrňujú tetrahydrokarbyl substituovaný amóniovými alebo fosfóniovými kationmi majúcimi až do 40 nevodíkových atómov. Preferované kationy sú tetra(n-butylamónium)- a tetraetylamóniové kationy.

Počas aktivácie komplexov podľa predkladaného vynálezu objemnými elektrolyzami, kation podporného elektrolytu prechádza do čítacej elektródy a A^+ sa presídli do pracovnej elektródy a stáva sa aniónom výsledného oxidačného výrobku. Bud' rozpúšťadlo alebo kation podporného elektrolytu je redukovaný v čítacej elektróde na mólové množstvo rovné množstvu oxidačných kovových komplexov vytvorených v pracovnej elektróde. Preferované podporné elektrolyty sú tetrahydrokarbylamóniové soli z tetrakis(perfluoraryl)borátu, ktoré majú 1 až 10 uhlíkov v každej hydrokarbylovej alebo perfluorarylovej skupine, najmä tetra(n-butylamónium)tetrakis(pentafluorfenyl)borát.

Ďalšia nedávno objavená elektrochemická technika na generovanie aktivačných kokatalyzátorov je elektrolyza disilanovej zlúčeniny v prítomnosti zdroja nekoordináčného zlučiteľného aniónu. Táto technika je plne zverejnená a potvrdená vo vyššie uvedenom US patente s názvom „Silyliové kationové polymerizačné aktivátory pre metalocénne komplexy“, registrovanom 12.9.1994.

Predchádzajúca elektrochemická aktivačná technika a aktivačné kokatalyzátory môžu byť použité aj v kombinácii. Výhodnou kombináciou je najmä zmes tri(hydrokarbyl)alumínovej alebo tri(hydrokarbyl)boranovej zlúčeniny, ktorá má 1 až 4 uhlíky v každej hydrokarbylovej skupine s oligomérou alebo polymérou alumoxanovou zlúčeninou.

Mólový pomer katalyzátor/kokatalyzátor sa výhodne pohybuje od 1:10,000 po 100:1, preferovanejšie je od 1:5000 po 10:1, najvýhodnejšie od 1:1000 po 1:1. Keď je samotný alumoxan použitý ako aktivačný kokatalyzátor, tak je použitý vo veľkom množstve, všeobecne aspoň 100 krát väčšom ako množstvo kovového komplexu na mólovom základe. Keď je použitý tris(pentafluorfenyl)boran ako aktivačný kokatalyzátor, tak je použitý v mólovom pomere ku kovovému komplexu 0.5:1 až 10:1, preferovanejší pomer je 1:1 až 6:1, najvýhodnejší 1:1 až 5:1. Zbývajúce aktivačné kokatalyzátory sú všeobecne používané v približne v ekvimolárnom množstve s kovovým komplexom.

Spôsob môže byť použitý pri polymerizácii etylenicky nenasýtených monomérov, ktoré majú 2 až 20 uhlíkových atómov bud' samotných alebo v kombinácii. Preferované monoméry zahŕňujú monovinylidénové aromatické monoméry, najmä styrén, 4-vinylcyklohexán, vinylcyklohexán, norbornadién a C_{2-10} alifatické α -olefiny, najmä etylén,

propylén, izobutylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén, 1-heptén a 1-oktén, C₄₋₄₀ diény a ich zmesi. Najvýhodnejšími monomérmi sú etylén, propylén, 1-butén, 1-hexén, 1-oktén a zmesi etylénu, propylénu a nekonjugovaného diénu, najmä etylidénnorbornen.

Polymerizácia môže byť uskutočnená pri podmienkach dobre známych v technike pre typy polymerizačných reakcií Ziegler-Natta alebo Kaminsky-Sinna pri teplotách 0 až 250 °C výhodne 30 až 200 °C a atmosferickom tlaku do 10.000 atmosfér. Suspenzná, kvapalná, kalová, plynová, perličková, prášková polymerizácia alebo iná podmienka spôsobu môže byť použitá ak je požadovaná. Podporné látky, najmä oxid kremičitý, oxid hlinitý alebo polymér (najmä poly(tetrafluoretylén) alebo polyolefin) môžu byť použité a sú výhodné, keď sú katalyzátory použité v plynnej fáze alebo v suspenznom polymerizačnom procese. Podporná látka je prednostne použitá v množstve poskytnutom vo váhovom pomere katalyzátor (založený na kove):podporné látky 1:100,000 až 1:10, výhodne 1:50,000 až 1:20 a najvýhodnejšie 1:10.000 až 1:30. Takýto polymerizačný proces obsahuje: kontakt, voliteľne v rozpúšťadle, jedného alebo viac α -olefinov s katalyzátorom podľa predkladaného vynálezu v jednej alebo viacerých súvislých miešacích nádržiach alebo trubicových reaktoroch spojených do série alebo paralelne, alebo bez rozpúšťadla, voliteľne v reaktore s tekutým palivom v plynnej fáze a regenerujúcim výsledný polymér. Kondenzovaný monomér alebo rozpúšťadlo môžu byť pridané do reaktora v plynnej fáze, čo je to dobre známe v technike.

Vo väčšine polymerizačných reakcií mólový pomer katalyzátor : použité polymerizovateľné zlúčeniny je 10^{-12} :1 až 10^{-1} :1 alebo výhodne 10^{-9} :1 až 10^{-5} :1.

Vhodné rozpúšťadlá pre polymerizáciu sú inertné kvapaliny. Príklady zahrňujú uhľovodíky s priamym alebo rozvetveným reťazcom, ako bután, pentán, hexán, heptán, oktán a ich zmesi; cyklické a alicyklické uhľovodíky ako cyklohexán, cykloheptán, metylcyklohexán, metylcykloheptán a ich zmesi; perfluorované uhľovodíky ako perfluorované C₄₋₁₀ alkány a podobné, a aromatické a alkyl-substituované aromatické zlúčeniny ako benzén, toluén, xylén, etylbenzén, a podobné. Vhodné rozpúšťadlá tiež zahrňujú kvapalné olefiny, ktoré môžu pôsobiť ako monoméry alebo komonoméry zahrňujúce etylén, propylén, butadién, 1-butén, cyklopentén, 1-hexén, 1-heptén, 4-vinylcyklohexén, vinylhexán, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén, 1,4-hexadién, 1-oktén, 1-decén, styren,

divinylbenzén, alylbenzén, vinyltoluén (zahrňujúce všetky izoméry samotné alebo v zmesiach) a podobne. Vhodné sú tiež zmesi predchádzajúcich.

Katalytický systém môže byť použitý v kombinácii s aspoň jedným prídavným homogénnym alebo heterogénnym polymerizačným katalyzátorom v osobitných reaktoroch spojených do série alebo paralelne na prípravu zmesí, ktoré majú požadované vlastnosti. Príklad takéhoto procesu je zverejnený vo WO 94/00500, ekvivalent US č. 07/904,770 a tiež US č. 08/10958, zaregistrovaného 29.1.1993, ktoré sú tu uvedené ako odkaz.

Používanými katalytickými systémami v predkladanom vynáleze sú kopolyméry, ktoré majú vysokú komonomérnu miešateľnosť a odpovedajúcu nízku hustotu, tiež nízky index tavenia a môžu byť ľahko pripravené. To znamená, polyméry s vysokou molekulárnou hmotnosťou sú ľahko získané použitím predkladaných katalyzátorov práve pri zvýšených teplotách reaktora. Tento výsledok je veľmi žiadúci, pretože molekulárna hmotnosť α -olefinových kopolymérov môže byť ľahko redukovaná použitím vodíka alebo podobného reťazového prenosného činidla, avšak zvýšenie molekulárnej hmotnosti α -olefinových kopolymérov je obyčajne dosiahnuté len redukciou polymerizačnej teploty reaktora. Nevýhodou je, že činnosť polymerizačného reaktora pri redukovaných teplotách významne zvyšuje náklady operácie, pretože teplota musí byť z reaktora odoberaná tak, aby bola udržiavaná redukovaná reakčná teplota, zatiaľ čo v tom istom čase musí byť pridaná teplota na výtok z reaktora, aby sa rozpúšťadlo odparilo. Okrem toho je zvýšená produktivita v dôsledku zlepšenej polymerizačnej rozpustnosti, zníženej viskozity roztoku a vyššej polymerizačnej koncentrácie. Používanými predkladanými katalyzátormi sú α -olefinové homopolyméry a kopolyméry, ktoré majú hustotu 0.85 g/cm^3 až 0.96 g/cm^3 a prietokovú rýchlosť tavenia 0.001 až 10.0 dg/min a môžu byť ľahko získané pri vysokotepeľnom procese.

Katalytické systémy predkladaného vynálezu sú zvlášť vhodné na výrobu etylénových homopolymérov a etylén/ α -olefinových kopolymérov, ktoré majú vysoké úrovne rozvetvených dlhých reťazcov. Použitie katalytických systémov podľa predkladaného vynálezu v súvislých polymerizačných procesoch najmä nepretržitých kvapalných polymerizačných procesoch dovoľuje zvyšujúcou sa teplotou reaktora, ktorá podporuje vytváranie reťazcov polyméru končiacich vinylom možnosť pripojenia do vznikajúceho

polyméru a tak vzniká dlhý rozvetvený reťazec. Použitie predkladaného katalyzačného systému výhodne dovoľuje ekonomickú výrobu etylén/ α -olefinových kopolymérov, ktoré majú spracovateľnosť podobnú ako pri vysokom tlaku, voľný radikál je produkovaný nízkou hustotou polyetylénu.

Podľa iného aspektu procesu vynálezu, výhodným spôsobom je vysoko tepelný kvapalný polymerizačný proces polymerizácie olefinov obsahujúcich kontakt jedného alebo viacerých C_{2-20} α -olefinov za polymerizačných podmienok s katalytickým systémom podľa vynálezu pri teplote približne $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výhodnejším tepelným rozsahom pre tento spôsob je teplota približne $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ešte viac výhodnejší je tepelný rozsah približne $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Predkladaný katalytický systém môže byť výhodne využitý na prípravu olefinových polymérov, ktoré majú zlepšené procesné vlastnosti polymerizáciou etylénu samotného alebo etylén/ α -olefinovými zmesmi s nízkymi hladinami „H“ rozvetvených indukovaných diénov ako norbornadién, 1,7-oktadién, alebo 1,9-dekadién. Jednoznačná kombinácia rastúcich teplôt reaktora, vysokých molekulárnych hmotností (alebo nízkych indexov tavenia) pri vysokých teplotách reaktora a vysokej komonomérnej reaktivite výhodne umožňuje ekonomickú výrobu polymérov, ktoré majú vynikajúce fyzikálne vlastnosti a spracovateľnosť. Prednostne takéto polyméry obsahujú C_{3-20} α -olefiny zahrňujúce etylén a „H“-rozvetvený komonomér. Prednostne sú takéto polyméry vyrábané v kvapalnom procese, prednostnejšie v nepretržitom kvapalnom procese. Alternatívne takéto polyméry môžu byť vyrábané v plynnej alebo v suspenznej fáze.

Ako sme už vyššie uviedli, predkladaný katalytický systém je zvlášť vhodný na prípravu EP a EPDM kopolymérov s vysokým ziskom a produktivitou. Použitý proces môže byť buď kvapalný alebo suspenzný, pričom oba sú už známe. Kaminsky, *J. Poly.Sci.*, Vol 23. str. 2151-64(1985) popisuje použitie rozpustných bis(cyklopentadienyl)zirkonium dimetylalumoxan katalytických systémov pre kvapalnú polymerizáciu EP a EPDM elastomérov. US 5,229,478 zverejňuje suspenzný polymerizačný proces používajúci podobný katalytický systém založený na bis(cyklopentadienyl)zirkóniu..

Obvykle je požadované vyrobiť také EP a EPDM elastoméry za podmienok zvyšujúcej sa reaktivity diénových monomérnych zložiek. Dôvod na to bol vysvetlený v už uvedenom patente '478 spôsobom, ktorý stále ostáva v platnosti napriek postupom dosiahnutým v takomto odkaze.. Hlavný faktor ovplyvňujúci výrobné náklady a teda aj prospešnosť EPDM sú náklady na diénový monomér. Dién je drahší monomérny materiál ako etylén alebo propylén. Ďalej, reaktivita diénových monomérov s už známymi metalocénnymi katalyzátormi je nižšia ako s etylénom a propylénom. A preto, aby sa dosiahol potrebný stupeň vmiešateľnosti diénu s prípustne veľkou vulkanizačnou rýchlosťou pri výrobe EPDM je potrebné použiť koncentráciu diénového monoméru, ktorá v percentuálnom vyjadrení k úplnej koncentrácii monomérov predstavuje podstatný nadbytok v porovnaní k percentuálnemu vyjadreniu diénu požadovanému pre finálny EPDM výrobok. Pretože podstatné množstvo nezreagovaného diénového monoméru musí byť obnovené na výtok polymerizačného reaktora recykláciou, náklady na výrobu sa nutne zvyšia.

Ďalšie zvýšenie nákladov výroby EPDM spôsobuje fakt, že všeobecne vystavením vplyvu olefinového polymerizačného katalyzátora na dién, najmä vysokých koncentrácií diénového monoméru požadovaného vyrobiť finálny EPDM výrobok s potrebnou úrovňou hladiny diénu, často redukuje rýchlosť alebo aktivitu, pri ktorej katalyzátor spôsobí pokračovanie polymerizácie etylénových a propylénových monomérov. Bol požadovaný nižší čas trvania a dlhšie reakčné časy v porovnaní s výrobou etylén-propylénového kopolymérneho elastoméru alebo iného α -olefin kopolymérneho elastoméru.

Predkladaný katalytický systém výhodne umožňuje zvýšenou reaktivitou diénu prípravu EPDM polymérov s vysokým výnosom a produktivitou. Ďalej, katalytický systém predkladaného vynálezu dosahuje ekonomickú produkciu EPDM polymérov s obsahom diénu 20 alebo viac hmotn. %, čím polyméry získajú vysoko požadované rýchlosti vulkanizácie.

Nekonjugovaný diénový monomér môže mať lineárny reťazec, rozvetvený reťazec alebo cyklický uhl'ovodíkový dién, ktorý má približne 6 až 16 uhlíkových atómov. Príkladmi vhodných nekonjugovaných diénov sú lineárny reťazec acyklických diénov ako 1,4-hexadién a 1,6-oktadién; rozvetvený reťazec acyklických diénov ako 5-metyl-1,4-hexadién; 3,7-dimetyl-1,6-oktadién; 3,7-dimetyl-1,7-oktadién a zmes izomérov dihydromyricénu a dihydroocinénu; jednoduché kruhové alicyklické diény, ako 1,3-cyklopentadién; 1,4-cyklohexadién; 1,5-cyklooktadién a 1,5-cyklodekadién; a viackruhové alicyklické fúzované

diény a diény s rozvetveným jadrom, ako tetrahydroindén, metyl tetrahydroindén, dicyklopentadién; bicyklo-(2,2,1)-hepta-2,5-dién; alkenyl, alkylidén, cykloalkenyl a cykloalkylidén norbornen, ako 5-metylén-2-norbornen (MNB); 5-propenyl-2-norbornen, 5-izopropylidén-2-norbornen, 5-(4-cyklopentenyl)-2-norbornen, 5-vinyl-2-norbornen a norbornadién.

Z diénov obyčajne používaných na prípravu EPDM sú zvlášť preferované diény ako 1,4-hexadién (HD), 5-etylidén-2-norbornen (ENB), 5-vinylidén-2-norbornen (VNB), 5-metylén-2-norbornen (MNB) a dicyklopentadién (DCPD). Zvlášť preferované diény sú 5-etylidén-2-norbornen (ENB) a 1,4-hexadién (HD).

Preferované EPDM elastoméry môžu obsahovať asi 20 až 90 hmotn. % etylénu, výhodne asi 30 až 85 hmotn. % etylénu, najvýhodnejšie asi 35 až 80 hmotn. % etylénu.

α -olefiny vhodné na prípravu elastomérov s etylénom a diénmi sú výhodne C_{3-16} α -olefiny. Ilustratívnymi, ale nie vyčerpávajúcimi príkladmi takýchto α -olefinov sú propylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén, 1-heptén, 1-oktén, 1-decén a 1-dodecén. α -olefin je všeobecne začlenený do EPDM polymérov asi 10 až 80 hmotn. %, výhodne asi 20 až 65 hmotn. %. Nekonjugované diény sú vo všeobecnosti začlenené do EPDM asi 0.5 až 20 hmotn. %; výhodne asi 1 až 15 hmotn. % a najvýhodnejšie asi 3 až 12 hmotn. %. Ak sa to vyžaduje, môže byť začlenený súčasne viac ako jeden dién, napríklad HD a ENB s úplnou miešateľnosťou diénu v hraniciach špecifikovaným vyššie.

Katalytický systém môže byť pripravený ako homogénny katalyzátor pridaním potrebných zložiek do rozpúšťadla, v ktorom sa polymerizácia bude uskutočňovať kvapalnými polymerizačnými procedúrami. Katalytický systém môže byť tiež pripravený a použitý ako heterogénny katalyzátor adsorbovaním potrebných zložiek katalytickej podpornej látky, ako gélu kyseliny kremičitej (silikagél), oxidu hlinitého alebo inej vhodnej anorganickej podpornej látky. Keď je pripravený v heterogénnom alebo podpornom tvare, je výhodné použiť ako podpornú látku oxid kremičitý. Anorganické podporné látky, tak ako napríklad oxid kremičitý, môžu byť spracované s alkylmi hliníka alebo inými chemickými zmierňujúcimi činidlami na redukciiu povrchu hydroxylového obsahu nosiča. Heterogénny tvar katalytického systému môže byť použitý v plynnej fáze alebo v suspenznej polymerizácii.

Ako praktické ohraničenie, suspenzná polymerizácia má opodstatnenie v kvapalnom riedidle za podmienok, keď polymérny výrobok je silne nerozpustný. Prednostným riedidlom pre suspenznú polymerizáciu je jeden alebo viac uhlíkovodíkov s menej ako 5 uhlíkovými atómami. Ak sa vyžaduje, ako riedidlo môžu byť použité úplne alebo čiastočne nasýtené uhlíkovodíky ako etán, propán alebo bután. Podobne môže byť úplne alebo čiastočne ako riedidlo použitý α -olefinový monomér alebo zmesi rôznych α -olefinových monomérov. Najviac uprednostňované riedidlo obsahuje aspoň z väčšej časti polymerizovaný α -olefinový monomér alebo monoméry .

Katalytický systém vynálezu môže obsahovať hliníkovú organokovovú zložku, ktorá obsahuje alumoxan, alkyl hliníka alebo ich kombináciu. Táto zložka môže byť prítomná v neaktivačnom množstve a jej základná funkcia je preplachovanie alebo môže vzájomne pôsobiť s kokatalyzačnou zložkou a tým zvyšovať jej činnosť alebo môže robiť oboje.

Pod vhodnou funkčnosťou sa chápe, že katalyzátor alebo kokatalyzátor katalytického systému môže byť kovalentne alebo iónovo pripojený na nosič podpornej zložky, ktorá obsahuje podpornú látku, ktorou je polymér, anorganický oxid, kovový halid alebo ich zmesi.

Výhodné nosiče na použitie v predkladanom vynáleze zahŕňujú vysoko pórovité oxidy kremičité, oxidy hlinité, hlinitokremičitany a ich zmesi. Najvýhodnejším nosičom je oxid kremičitý. Nosič môže byť granulovaný, aglomerovaný, peletizovaný alebo v akejkoľvek inej fyzikálnej forme. Vhodné materiály zahŕňujú, ale nie sú tým limitované, oxidy kremičité dostupné od Grace Davidsona (division W.R.Grace & Co.) pod označeniami SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 a Davison 952 a od Crossfielda pod označením ES70 a od Degussa AG pod označením Aerosil 812; a oxidy hlinité sú dostupné od Akzo Chemicals Inc. pod označením Ketzen Grade B.

Nosiče vhodné pre predkladaný vynález majú výhodne plochu povrchu 10 až 1000 m²/g, ako bolo stanovené dusíkovým porozimetrom použitím BET metódy a výhodne 100 až 600 m²/g. Pórový objem nosiča, ako bol stanovený dusíkovou adsorpciou, je výhodne 0.1 až 3 cm³/g, výhodnejšie 0.2 až 2cm³/g. Priemerná veľkosť častíc závisí od použitého spôsobu, ale obyčajne je 0.5 až 500 μ m, výhodne 1 až 100 μ m.

Oxid kremičitý a oxid hlinitý sú známe ako prirodzení vlastníci malých množstiev hydroxylovej funkčnosti. Keď sú tu použité ako nosiče, tieto látky sú prednostne vystavené tepelnému spracovaniu a/alebo chemickému spracovaniu tak, aby sa u nich redukoval hydroxylový obsah. Typické tepelné spracovanie sa uskutočňuje pri teplote 30 °C až 1000 °C (prednostne 250 °C až 800 °C v čase 5 hodín alebo dlhšie) v čase od 10 minút po 50 hodín v inertnom prostredí alebo pri redukovanom tlaku. Typické chemické spracovanie obsahuje kontaktné alkylačné činidlá s Lewisovou kyselinou ako trihydrokarbylové hliníkové zlúčeniny, trihydrokarbylchlórsilanové zlúčeniny, trihydrokarbylalkoxysilanové zlúčeniny alebo podobné činidlá. Reziduálne hydroxylové skupiny sú potom odobraté prostredníctvom chemického spracovania.

Nosič môže byť sfunkčnený so silanovým alebo chlórsilanovým činidlom s pripojením dopĺňajúcej silanovej $-(\text{Si-R})=$ alebo chlórsilanovej $-(\text{Si-Cl})=$ funkčnosti, kde R je C_{1-10} hydrokarbylová skupina. Vhodnými činidlami sú zlúčeniny, ktoré reagujú s povrchovými hydroxylovými skupinami alebo reagujú s kremikom alebo hliníkom základnej látky. Príklady takýchto vhodných funkčných činidiel obsahujú fenylsilan, hexametyldisilazan difenylsilan, metylfenylsilan, dimetylsilan, dietylsilan, dichlórsilan a dichlórdimetylsilan. Spôsob tvorby takýchto kremíkových alebo hliníkových zlúčenín boli už zverejnené v US patentoch 3,687,920 a 3,879,368, ktoré sú tu uvedené ako odkaz.

Nosič môže byť tiež spracovaný so zložkou hliníka vybranou z alumoxanovej alebo hliníkovej zlúčeniny vzorca $\text{AlR}^1_x \cdot \text{R}^2_{y'}$, kde R^1 nezávisle od seba je hydrid, alebo R , R^2 je hydrid, R alebo OR , x' je 2 alebo 3, y' je 0 alebo 1 a súčet x' a y' je 3. Príklady vhodných R^1 a R^2 skupín obsahujú metyl, metoxy, etyl, etoxy, propyl, (všetky izoméry), propoxy (všetky izoméry), butyl (všetky izoméry), butoxy (všetky izoméry), fenyl, fenoxi, benzyl a benzyloxy. Prednostne, hliníková zložka je vybraná zo skupiny obsahujúcej aluminoxany a tri(C_{1-4} hydrokarbyl)aluminiové zlúčeniny. Najvýhodnejšie hliníkové zložky sú aluminoxany, trimetylaluminium, trietylaluminium, tri-izobutylaluminium a ich zmesi.

Alumoxany (tiež nazývané ako aluminoxany) sú oligoméne alebo polymérne aluminium-oxy-zlúčeniny obsahujúce reťazce alternatívnych atómov hliníka alebo kyslíka, pričom hliník nesie substituent, výhodne alkylovú skupinu. Štruktúra alumoxanu je vierohodne reprezentovaná nasledujúcim všeobecným vzorcom $(-\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m$, pre cyklický alumoxan a $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}(-\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m$, $-\text{AlR}$ pre lineárnu zlúčeninu, kde R je už definované vyššie

a m' je celé číslo od 1 do 50, výhodne aspoň okolo 4. Alumoxany sú typické reakčné produkty vody a alkylu hliníka, ktoré po pripojení k alkylovej skupine môžu obsahovať halidové alebo alkoxydové skupiny. Reakcia niekoľko rôznych alkylhliníkových zlúčenín ako napríklad trimetyl hliníka a tri-izobutyl hliníka s vodou poskytuje tzv. modifikované alebo zmiešané alumoxany. Preferované alumoxany sú metylalumoxan a metylalumoxan modifikovaný s malým množstvom C₂₋₄ alkylových skupín, najmä izobutylom. Všeobecne, alumoxany obsahujú menej substančných množstiev štartovacej alkylovej zlúčeniny.

Osobitné spôsoby na prípravu zlúčenín typu alumoxanu spojením alkylhliníkovej zlúčeniny s anorganickou soľou obsahujúcou vodu kryštalizáciou sú zverejnené v US 4,542,119. Vo zvlášť výhodnom uskutočnení alkylhliníková zlúčenina je daná do kontaktu s regenerovateľnou vodou obsahujúcou látkou akou je hydratovaný oxid hlinitý, oxid kremičitý alebo iné látky. Toto je zverejnené v EP-A-338.044. Teda alumoxan môže byť začlenený do nosiča reakciou hydratovaného oxidu hlinitého alebo oxidu kremičitého, ktorý bol voliteľne sfunkčnený silanovými, siloxanovými, hydrokarbyloxysilanovými alebo chlórorganickými skupinami s tri(C₁₋₁₀ alkyl)alumíniovou zlúčeninou podľa známych techník.

Spracovanie podpornej látky, aby voliteľne zahrňovala alumoxanové alebo trialkylalumíniové zložky, zahrňuje ich spojenie pred, po alebo súčasne s pridaním komplexného alebo aktivačného katalyzátora s alumoxanovou alebo trialkylalumíniovou zlúčeninou, najmä trietylalumíniom alebo triizobutylalumíniom. Voliteľne môže byť zmes tiež zahrievaná v inertnom prostredí počas jednej periódy a pri teplote dostatočnej na fixovanie alumoxanovej a trialkylalumíniovej zlúčeniny komplexného alebo katalytického systému na nosič. Voliteľne spracovávaná podporná zložka obsahujúca alumoxanovú alebo trialkylalumíniovú zlúčeninu môže byť vystavená jednému alebo viacerým premývacím krokom tak, aby alumoxan alebo trialkylalumínium nebol fixovaný na nosič.

Okrem spojenia nosiča s alumoxanom, môže byť alumoxan generovaný *in situ* spojením nehydrolyzovaného oxidu kremičitého alebo oxidu hlinitého alebo vlhčeného oxidu kremičitého alebo oxidu hlinitého s trialkylovou hliníkovou zlúčeninou voliteľne v prítomnosti inertného riedidla. Takýto proces je dobre známy v technike a bol zverejnený v EP-A-250.600; US-A-4.912.075; a US-A-5.008.228; ktoré alebo odpovedajúce US prihlášky sú tu vložené ako odkaz. Vhodné alifatické uhľovodíkové riedidlá zahrňujú pentán, izopentán, hexán, heptán, oktán, izooktán, nonan, izononan, dekán, cyklohexán,

metylcyklohexán a kombinácie dvoch alebo viacerých takýchto riedidiel. Vhodné aromatické uhl'ovodíkové riedidlá sú benzén, toluén, xylén a iné alkylom alebo halogénom substituované aromatické zlúčeniny. Najvýhodnejším riedidlom je aromatický uhl'ovodík, najmä toluén. Po príprave horeuvedeným spôsobom zvyškový hydroxylový obsah je žiadateľne redukovaný na úroveň menšiu než 1.0 meq OH na gram nosiča ktoroukoľvek z vyššie zverejnených techník.

Kokatalyzátory vynálezu môžu byť tiež použité v kombinácii s tri(hydrokarbyl)alumíniovou zlúčeninou, ktorá má 1 až 10 uhlíkov v každej hydrokarbylovej skupine, oligoméru alebo polyméru alumoxanovú zlúčeninu, di(hydrokarbyl)(hydrokarbyloxy)alumíniovú zlúčeninu, alebo ak je potrebné, zmesi predchádzajúcich zlúčenín. Tieto hliníkové zlúčeniny sú úspešne použité pre ich blahodarnú schopnosť odstrániť nečistoty ako kyslík, vodu a aldehydy z polymerizačnej zmesi. Preferované hliníkové zlúčeniny obsahujú C_{2-6} trialkyl hliníkové zlúčeniny, najmä tie, v ktorých alkylové skupiny sú etyl, propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, pentyl, neopentyl alebo izopentyl a metylalumoxan, modifikovaný metylalumoxan a diizobutylalumoxan. Mólový pomer hliníkovej zlúčeniny ku kovovému komplexu je výhodne 1:10.000 až 1000:1, výhodnejšie 1:5000 až 100:1 a najvýhodnejšie 1:100 až 100:1.

Kvapalná polymerizácia sa uskutočňuje za podmienok, pri ktorých riedidlo pôsobí ako rozpúšťadlo príslušných zložiek reakcii, zvlášť EP alebo EPDM polyméru. Preferované rozpúšťadlá obsahujú minerálne oleje a rozličné uhl'ovodíky, ktoré sú tekuté pri reakčných teplotách. Ilustratívne príklady vhodných rozpúšťadiel obsahujú alkány ako pentán, izopentán, hexán, heptán, oktan a nonan, ako aj zmesi alkánov vrátane kerosenu a Izopar ETM dostupné od Exxon Chemicals Inc.; cykloalkány, ako cyklopentán a cyklohexán; a aromatické ako benzén, toluén, xylén, etylbenzén a dietylbenzén.

V každom prípade, jednotlivé zložky, ako aj izolované katalytické komponenty musia byť chránené pred kyslíkom a vlhkosťou. Preto katalytické komponenty a katalyzátor musia byť pripravované a izolované v prostredí bez kyslíka a vlhkosti. Z toho dôvodu sa musia reakcie vykonať v prítomnosti suchého inertného plynu, akým je napríklad dusík.

Etylén je pridaný do reakčnej nádoby v množstve udržiavajúcom diferenciu tlaku v prebytku kombinovaného tlaku pary α -olefinových a diénových monomérov. Obsah etylénu v polyméri je určený pomerom rozdielného tlaku etylénu k úplnému tlaku v reaktore.

Obyčajne sa polymerizačný proces uskutočňuje rozdielnym tlakom etylénu 70 až 7000 kPa, najvýhodnejšie 30 až 300 kPa. Polymerizácia sa vo všeobecnosti uskutočňuje pri teplotách 25 až 200 °C, výhodne 75 až 170 °C a najvýhodnejšie viac ako 95 až 140 °C.

Polymerizácia môže byť uskutočnená ako dávkovací alebo spojitý polymerizačný proces. Výhodný je kontinuálny spôsob, v ktorom katalyzátor, etylén, α -olefín a voliteľné rozpúšťadlo a dién sú kontinuálne dodávané do reakčnej zóny a polymerizačný produkt je z nej kontinuálne vyberaný. V tomto zmysle termíny „kontinuálny“ a „kontinuálne“ sú použité v kontexte takých spôsobov, v ktorých je prerušované pridávanie reaktantov a odoberanie produktov v malých pravidelných intervaloch tak, aby v priebehu času bol celý spôsob kontinuálny.

V každom prípade bez ohraničenia rozsahu vynálezu pod uskutočňovaním polymerizačného spôsobu sa myslí nasledovné: Do miešacej nádoby reaktora sa kontinuálne vkladá monomér propylénu spolu s rozpúšťadlom a monomér diénu a etylénu. Reaktor obsahuje tekutú fázu zloženú najmä z etylénových, propylénových a diénových monomérov spolu s ktorýmkoľvek rozpúšťadlom alebo dodatočným riedidlom. Ak sa požaduje, je tiež pridané malé množstvo „H“-rozvetveného indukčného diénu ako norbornadién, 1,7-oktadién alebo 1,9-dekadién. Katalyzátor a kokatalyzátor sú kontinuálne vkladané do tekutej fázy reaktora. Teplota a tlak reaktora sú riadené nastavením pomeru rozpúšťadlo/monomér, rýchlosti dodávania katalyzátora ako aj chladiacimi alebo ohrievacími cievkami, izoláciami alebo obidvoma. Polymerizačná rýchlosť je riadená rýchlosťou pridávania katalyzátora. Obsah etylénu v polymerizačnom výrobku je určený pomerom etylénu ku propylénu v reaktore a je riadený ovládaním zodpovedajúcich rýchlostí prísunu týchto zložiek do reaktora. Molekulová hmotnosť polymerizačného výrobku je riadená voliteľne riadením iných polymerizačných premenných, ako teplota, koncentrácia monoméru alebo tok vodíka do reaktora, ako je to dobre známe v technike. Výtok z reaktora je skontaktovaný s katalytickým upokojujúcim činidlom ako voda. Polymérny roztok je voliteľne zohrievaný a polymérny výrobok je obnovený pri redukovanom tlaku vzplanutím plynného etylénu a propylénu ako aj prebytočného rozpúšťadla alebo riedidla, a ak je to nutné, zavedením ďalšieho odplyňovania do zariadenia ako odplyňovacím extrudérom. V kontinuálnom spôsobe je priemerná doba oneskorenia katalyzátora a polyméru v reaktore obvykle asi od 5 minút do 8 hodín a výhodne 10 minút až 6 hodín.

Vo výhodnom spôsobe je polymerizácia uskutočňovaná v kontinuálnom polymerizačnom systéme obsahujúcom dva reaktory spojené do série alebo paralelne. V prvom reaktore sa tvorí výrobok s relatívne vysokou molekulárnou hmotnosťou (M_w od 300,000 do 600,000, preferovanejšie 400,000 do 500,000), zatiaľ čo v druhom reaktore sa tvorí výrobok s relatívne nízkou molekulárnou hmotnosťou (M_w 50,000 do 300,000). Koncový výrobok je zmes dvoch výtokov reaktora, ktoré sú kombinované pred odplyním, výsledkom čoho je homogénna zmes dvoch polymérnych výrobkov. Takýto duálny reaktorový proces umožňuje prípravu výrobkov, ktoré majú zlepšené vlastnosti. V preferovanej verzii sú reaktory spojené do série, to znamená že výtokom z prvého reaktora sa plní druhý reaktor a ďalší monomér, rozpúšťadlo a vodík sú pridané do druhého reaktora. Podmienky v reaktore sú nastavené tak, že hmotnostný pomer polyméru vyrobeného v prvom reaktore k polyméru vyrobenému v druhom reaktore je 20:80 až 80:20. Okrem toho teplota v druhom reaktore je riadená tak, aby sa vyrobil výrobok s nižšou, molekulárnou hmotnosťou. Tento systém prospešne dovoľuje výrobu EPDM výrobkov, ktoré majú veľký rozsah Mooneyho viskozít, ako aj vynikajúcu koncentráciu a procesnú schopnosť. Prednostne je Mooneyho viskozita (ASTM D1646-94, ML1+4@125° C) výsledného výrobku nastavená v rozsahu 1 až 200, výhodne 5 až 150 a najvýhodnejšie 10 až 110.

Spôsob predkladaného vynálezu môže byť použitý s výhodou v plynnej fáze kopolymerizácie olefinov. Plynová fáza spôsobu polymerizácie olefinov, najmä homopolymerizácia a kopolymerizácia etylénu a propylénu a kopolymerizácia etylénu s vyššími α -olefinmi, tak ako napríklad 1-butén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén, sú dobre známe v technike. Takéto procesy sú komerčne používané vo veľkom rozsahu na výrobu vysoko hustých polyetylénov (HDPE), stredne hustých polyetylénov (MDPE), lineárnych polyetylénov nízkej hustoty (LLDPE) a polypropylénov.

Použitá plynová fáza spôsobu môže byť napríklad typu, ktorý používa mechanicky miešanú vrstvu alebo plynnú fluidizovanú vrstvu ako polymerizačnú reakčnú zónu. Výhodný je spôsob, v ktorom sa vykonáva polymerizačná reakcia vo vertikálnom cylindrickom reaktore obsahujúcom fluidizovanú vrstvu polymérnych častíc uložených alebo zavesených nad perforovanou doskou, fluidizovanou mriežkou prúdením fluidizovaného plynu.

Použitý plyn na fluidizáciu vrstvy obsahuje polymerizovaný monomér alebo monoméry a tiež slúži ako médium výmenníka tepla, ktoré odberá teplo reakcie z vrstvy.

Horúce plyny vystupujú z vrcholu reaktora normálne cez ustaľovaciu zónu, tiež známu ako zónu redukcie rýchlosti, ktorá má širší priemer než fluidná vrstva a kde jemné častice vstupujúce do prúdu plynu môžu byť gravitáciou vťahnuté späť do vrstvy. Výhodné môže byť tiež použitie vírivého odlučovača pre odoberanie ultrajemných častíc z horúceho prúdu plynu. Plyn je potom normálne recyklovaný vo vrstve prostredníctvom ventilátora alebo kompresora a jedného alebo viac tepelných výmenníkov tak, aby bol plyn zbavený polymerizačného tepla.

Výhodný spôsob chladenia vrstvy okrem chladenia poskytovaného chladiacim recyklačným plynom je presunúť prchavý roztok na vrstvu poskytujúcu odparovací chladiaci efekt, často nazývanú ako operácia kondenzačného módu. Prchavý roztok použitý v tomto prípade môže byť napríklad prchavý inertný roztok, napríklad nasýtený uhl'ovodík, ktorý má asi 3 až asi 8, preferovane 4 až 6 uhlíkových atómov. V prípade, keď monomér alebo komonomér samotný je prchavý roztok alebo môže byť kondenzovaný a tým sa takýto roztok vytvorí, tento môže byť výhodne privedený na vrstvu, čím vznikne odparovací chladiaci efekt. Príkladmi olefinových monomérov, ktoré môžu byť použité týmto spôsobom, sú olefiny obsahujúce asi tri až osem, prednostne tri až šesť uhlíkových atómov. Prchavý roztok sa odparuje na horúcej fluidizovanej vrstve a tvorí plyn, ktorý sa zmiešava s fluidizovaným plynom. Ak je prchavý roztok monomér alebo komonomér, bude na vrstve podliehať polymerizácii. Odparený roztok sa dostane z reaktora ako časť horúceho recyklačného plynu a vstúpi do kompresnej/tepelnej výmenníkovej časti recyklačného cyklu. Recyklačný plyn je vo výmenníku tepla ochladený a ak teplota, na ktorú je plyn ochladený, je nižšia ako rosný bod, roztok sa v plyne zrazí. Tento roztok je podľa želania recyklovaný kontinuálne na fluidnej vrstve. Je možné recyklovať zrazený roztok na vrstve ako roztok nesúci kvapôčky v recyklačnom plynom prúde. Tento typ spôsobu je popísaný, napríklad v EP 89691; US 4,543,399; WO 94/25495 a US 5,352,749, ktorý je tu vložený ako referencia. Obzvlášť preferovaná metóda recyklácie roztoku vo vrstve je oddelenie roztoku od recyklačného prúdu plynu a znovu vstreknutie roztoku priamo do vrstvy, výhodne použitím metódy, ktorá generuje jemné kvapky roztoku na vrstve. Tento typ procesu je popísaný v BP Chemicals' WO 94/28032, ktorý je tu vložený ako odkaz..

Polymerizačná reakcia vyskytujúca sa na plynnej fluidnej vrstve je katalyzovaná kontinuálnym alebo polokontinuálnym pridávaním katalyzátora. Takýto katalyzátor môže byť podporovaný anorganickým alebo organickým podporným materiálom ako bolo popísané

vyššie. Katalyzátor môže byť tiež vystavený predpolymerizačným krokom, napríklad polymerizáciou malého množstva olefinových monomérov v roztoku inertného riedidla a tým poskytuje zloženie katalyzátora obsahujúceho častice katalyzátora vložené do olefinových polymérnych častíc.

Polymér je vyrábaný priamo na fluidnej vrstve katalyzovanou kopolymerizáciou monoméru a jedným alebo viac komonomérmi na fluidných časticiach katalyzátora, podporného katalyzátora alebo predpolyméru na vrstve. Štart polymerizačnej reakcie sa dosiahne použitím vrstvy predformovaných polymérnych častíc, ktoré sú výhodne podobné cieľovému polyolefínu a upravením vrstvy vysušením inertným plynom alebo dusíkom pred vložením katalyzátora, monomérov a akýchkoľvek iných plynov, ktoré sú vyžadované v recyklačnom prúde plynu, tak ako plyné riedidlo, vodíkový reťazec prenosného činidla alebo inertný kondenzovateľný plyn, keď pôsobí v plynnej fáze kondenzačného módu. Vyrábaný polymér je uvoľňovaný kontinuálne alebo diskontinuálne z fluidizačnej vrstvy tak ako sa to požaduje.

Plynné fázy spôsobu vhodné z praktického hľadiska vynálezu sú výhodne kontinuálne spôsoby, ktoré poskytujú kontinuálnu dodávku reaktantov do reakčnej zóny reaktora a odberanie výrobkov z reakčnej zóny reaktora, čím pripravujú stabilný stav prostredia v makrostupnici reakčnej zóny reaktora.

Obyčajne je fluidné lôžko plynnej fázy spôsobu funkčné pri teplotách vyšších než 50° C, prednostne asi 60° C až 110° C, najvýhodnejšie pri 70° C až asi 110° C.

Obyčajne mólový pomer komonoméru k monoméru použitý v polymerizácii závisí od požadovanej hustoty vyrábaného zloženia a je okolo 0.5 alebo menej. Požaduje sa, aby vyrobené látky s hustotou v rozsahu asi od 0.91 do 0.93 mali pomer komonoméru k monoméru menej než 0.2, výhodne menej než 0.05, ešte viac výhodne menej než 0.02 a môže byť ešte menší než 0.01. Obyčajne pomer vodíka k monoméru je menej ako asi 0.5, výhodne je menej ako 0.2, výhodnejšie menej ako 0.05, ešte viac výhodnejšie menej ako 0.02 a môže byť ešte menší ako 0.01.

Hore popísané rozsahy premenných spôsobu sú vhodné v plynnej fáze procesu tohto vynálezu a môžu byť vhodné pre iné procesy adaptovateľné na praktické využitie vynálezu.

Množstvo patentov a prihlášok patentov popisuje plynné fázy spôsobov, ktoré sú prispôsobiteľné na použitie v procesoch vynálezu, zvlášť US patenty 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; a EP prihlášky 659,773; 692,500; a PCT prihlášky WO 94/29032; WO 94/25497; WO 94/25495; WO 94/28032; WO 95/13305; WO 94/26793; a WO 95/07942, ktoré sú tu vložené ako referencia.

Katalyzátory buď podporované alebo nie ktoroukoľvek z predchádzajúcich metód môžu byť použité na polymerizáciu etylenicky a/alebo acetylenicky nenasýtených monomérov, ktoré majú 2 až 100,000 uhlíkových atómov buď samotných alebo v kombinácii. Preferované monoméry obsahujú C_{2-20} α -olefiny, najmä etylén, propylén, izobutylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén, 1-oktén, 1-decén, dlhý reťazec makromolekulárnych α -olefinov a ich zmesi. Iné preferované monoméry zahŕňujú styren, C_{1-4} alkyl substituovaný styren, tetrafluoretylén, vinylbenzocyklobután, etylidenbornen, 1,4-hexadién, 1,7-oktadién, vinylcyklohexán, 4-vinylcyklohexán, divinylbenzén a ich zmesi s etylénom. Dlhým reťazcom makromolekulárnych α -olefinov sú vinylom ukončené polymérne zvyšky tvorené *in situ* počas spojitého riešenia polymerizačných reakcií. Za vhodných podmienok spôsobu dlhý reťazec makromolekulárnych jednotiek je ľahko polymerizovateľný do polymérneho výrobku spolu s etylénom a inými krátkymi- reťazovými olefinovými monomérmi tak, aby výsledný polymér mal malé množstvo dlhého rozvetveného reťazca.

Katalyzátory môžu byť tiež použité v kombinácii s aspoň jedným prídavným homogénnym alebo heterogénnym polymerizačným katalyzátorom v tých istých alebo oddelených reaktoroch spojených do série alebo paralelne na prípravu polymérnych zmesí majúcich požadované vlastnosti. Príklad takéhoto spôsobu je zverejnený vo WO 94/00500, ekvivalent k US sériové číslo 07/904,770 ako aj US sériové číslo 08/10958 zaregistrovaného 29.1.1993, náuka ktorých je tu umožnená vloženou referenciou.

Pre preferované polyolefinové polymérne zmesi vynálezu, ktoré môžu byť vyrábané polymerizačnými procesmi vynálezu s použitím katalytických systémov vynálezu, dlhý rozvetvený reťazec je dlhší než krátky rozvetvený reťazec, čo vyplýva z vloženia jedného alebo viacerých α -olefinových komonomérov do polymérneho hlavného reťazca. Empirický

efekt prítomnosti dlhého rozvetveného reťazca v kopolyméroch vynálezu je dokázaný ako zlepšenie reologických vlastností, ktoré sú indikované vyšším tokom aktivačných energií a väčším I_{21}/I_2 než sa očakáva z iných štrukturálnych vlastností kompozícií.

Ďalšie veľmi uprednostňované polyolefinové kopolymérne zmesi vynálezu majú opačnú molekulárnu štruktúru, to znamená existuje molekulárna hmotnosť maximum, ktorá sa vyskytuje v tých 50 percentách hmotnosti zmesi, ktorá má vyššie hmotnostné percento obsahu komonoméru. Dokonca viac výhodné sú polyolefinové kopolymérne zmesi, ktoré tiež majú dlhý rozvetvený reťazec pozdĺž hlavného polymérneho reťazca, najmä keď sú vyrábané podľa katalytického systému vynálezu a ktoré majú jednoduchý organokovový komplex tohto vynálezu v spôsobe polymerizácie α -olefinového monoméru s jedným alebo viacerými olefinovými komonomérmi v jednoduchom reaktore najmä keď je tento proces spojitý.

Meranie obsahu komonoméru proti log molekulárnej hmotnosti s GPC/FTIR

Obsah komonoméru ako funkcia molekulárnej hmotnosti môže byť meraný spojením Fourierovho transformačného infračerveného spektrometra (FTIR) s Watersovým 150° C gélovým permeačným chromatografom (GPC). Nastavenie kalibrácie a činnosti tohto systému spolu s metódou na spracovanie údajov bolo popísané prv (L.J. Rose a kol. „Charakterizácia polyetylénových kopolymérov spojením GPC/FTIR“ v „Characterisation of Copolymers“, Rapra Technology, Shawbury UK, 1995, ISBN 1-859757-048-86). Aby bolo možné charakterizovať stupeň koncentrácie komonoméru pri vysokej molekulárnej hmotnosti časti polyméru je použité GPC/FTIR na výpočet parametra nazývaného komonomérny rozdeľovací faktor C_{pf}. Tiež sú určené M_n a M_w použitím štandardných techník z GPC údajov.

Komonomérený rozdeľovací faktor (GPC/FTIR)

Komonomérený rozdeľovací faktor C_{pf} sa vypočíta z GPC/FTIR údajov. Charakterizuje pomer priemeru obsahu komonoméru vyšších molekulárnych hmotnostných zlomkov k priemeru obsahu komonoméru nižších molekulárnych hmotnostných zlomkov. Vyššia a nižšia molekulárna hmotnosť sú definované ako nad alebo pod strednou molekulárnou hmotnosťou, to znamená, že molekulárne váhové rozloženie je rozdelené na dve časti rovnakej hmotnosti. C_{pf} sa vypočíta podľa nasledujúcej rovnice:

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

kde c_i je mólová frakcia obsahu komonoméru a w_i je normalizovaná hmotnostná frakcia určená podľa GPC/FTIR pre n FTIR údajové body nad strednou molekulárnou hmotnosťou, c_j je mólová frakcia obsahu komonoméru a w_j je normalizovaná hmotnostná frakcia určená podľa GPC/FTIR pre m FTIR údajové body pod strednou molekulárnou hmotnosťou. Len tie hmotnostné frakcie w_i alebo w_j sú použité, ktoré majú asociované mólové frakcie obsahu komonomérnych hodnôt na výpočet C_{pf} . Pre platný výpočet sa vyžaduje, aby n a m boli väčšie alebo rovné ako 3. FTIR údaje odpovedajúce molekulárnym hmotnostným frakciám pod 5.000 nie sú zahrnuté do výpočtu v dôsledku neurčitosti týchto údajov.

Pre polyolefinové kopolymérne zmesi vynálezu je C_{pf} podľa požiadavky rovné alebo väčšie ako 1.10, žiadúcejšie je rovné alebo väčšie ako 1.15, ešte viac žiadúce je rovné alebo väčšie ako 1.20, preferované je rovné alebo väčšie ako 1.30, viac preferované je rovné alebo väčšie ako 1.40, dokonca viac preferované je rovné alebo väčšie ako 1.50 a ešte viac preferované je rovné alebo väčšie ako 1.60.

ATREF-DV

ATREF-DV bolo popísané v US patente číslo 4,798,081, ktorý je tu uvedený ako odkaz a v „Determination of Short-Chain Branching Distributions of Ethylene copolymers by Automated Analytical Temperature Rising Elution Fractionation“ (Auto-ATREF). J. of Appl Pol Sci: Applied Polymer Symposium 45, 25-37 (1990). ATREF-DV je duálny detektor analytického systému, to znamená schopný frakcionalizácie polokryštalických polymérov ako funkcie kryštalizačnej hustoty, najmä lineárneho polyetylénu nízkej hustoty (LLDPE), zatiaľ čo súčasne odhaduje molekulárnu hmotnosť frakcií. Pokiaľ sa týka frakcionalizácie je

ATREF-DV analogický k zvýšeniu teploty elučnej frakčnej destilácie (TREF) analýzy, ktoré boli publikované vo verejnej literatúre za posledných 15 rokov. Základný rozdiel je, že táto analytická -TREF (ATREF) technika je robená v malom merítke a frakcie nie sú vlastne izolované. Vskutku, typický kvapalný chromatografický (LC) hmotnostný detektor, ako infračervený jednoduchý frekvenčný detektor, je použitý na kvantifikáciu kryštalinity rozloženia ako funkcie elučnej teploty. Toto rozloženie môže byť potom transformované na akýkoľvek počet alternatívnych oblastí ako krátka rozvetvená frekvencia, komonomérne rozloženie alebo možno hustota. Teda toto transformované rozloženie môže byť potom interpretované podľa nejakej štruktúrálnej premennej ako komonomérny obsah, hoci postup, ktorý je použitý v ATREF pre porovnania rozličných LLDPE je často robený priamo v elučnej tepelnej oblasti.

Aby sa získali ATREF-DV údaje, komerčne dostupný viskozimeter špeciálne prispôsobený pre LC analýzu je spojený s IR hmotnostným detektorom. Tieto dva detektory spolu môžu byť použité na výpočet vnútornej viskozity ATREF-DV eluenta. Viskózná priemerná molekulárna hmotnosť danej frakcie môže byť odhadnutá použitím vhodných Mark Houwinkových konštánt, odpovedajúca vnútorná viskozita a vhodné koeficienty odhadujú frakčnú koncentráciu (dl/g) ako prechádza cez detektory. Teda typický ATREF-DV protokol bude poskytovať hmotnostný frakčný polymér a viskóznou priemernú molekulárnu hmotnosť ako funkciu elučnej teploty. Mpf je potom vypočítané použitím danej rovnice.

Molekulárny hmotnostný rozdeľovací faktor

Molekulárny hmotnostný rozdeľovací faktor Mpf sa vypočíta z údajov TREF/DV. Charakterizuje pomer priemernej molekulárnej hmotnosti frakcií s vysokým komonomérnym obsahom ku priemernej molekulárnej hmotnosti frakcií s nízkym komonomérnym obsahom. Vyšší a nižší komonomérny obsah sú definované ako pod alebo nad strednou elučnou teplotou TREF diagramu koncentrácie, to znamená že TREF údaje sú rozdelené do dvoch častí rovnakej hmotnosti. Mpf sa vypočíta podľa nasledujúcej rovnice:

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j M_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}, \text{ kde } M_i \text{ je viskózna priemerná molekulárna}$$

hmotnosť a w_i je normalizovaná hmotnostná frakcia určená podľa ATREF-DV pre n údajových bodov pre frakciu pod strednou elučnou teplotou, M_j je viskózna priemerná molekulárna hmotnosť a w_j je normalizovaná hmotnostná frakcia určená podľa ATREF-DV pre m údajových bodov pre frakciu nad strednou elučnou teplotou. Len tie hmotnostné frakcie w_i a w_j , ktoré majú asociované viskózne priemerné molekulárne hmotnosti väčšie ako nula sú použité na výpočet M_{pf} . Pre platný výpočet sa vyžaduje, aby n a m boli väčšie alebo rovné ako 3.

Pre polyolefinové kopolymerné zmesi vynálezu je M_{pf} podľa požiadavky rovné alebo väčšie ako 1.15, žiadateľnejšie je rovné alebo väčšie ako 1.30 ešte viac žiadateľné je rovné alebo väčšie ako 1.40, preferované je rovné alebo väčšie 1.50, preferovanejšie je rovné alebo väčšie ako 1.60, ešte viac preferované je rovné alebo väčšie ako 1.70.

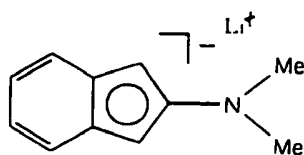
Príklady uskutočnenia vynálezu

Skúsený praktik ocení, že tu zverejnený vynález môže byť prakticky využitý bez absencie akejkoľvek komponenty, ktorá nebola špecificky zverejnená. Nasledujúce príklady sú poskytnuté ako ďalšia ilustrácia vynálezu a nie sú konštruované ako limitujúce. Ak nie je stanovené inak, všetky časti a percentá sú vyjadrené ako hmotnostné.

Všeobecné úvahy. Všetky experimenty obsahujúce organokovové zlúčeniny boli vykonané technikami s použitím vlhkotesných skriniek. Rozpúšťadlá (THF, hexán toluén, dietyléter) boli čistené prechodom cez oxid hlinitý a Q5 kolóny. C_6D_6 bol sušený pod nad Na/K zmesou a pred použitím bol vákuovo destilovaný. NMR spektrá boli merané na Varian XL-300(FT

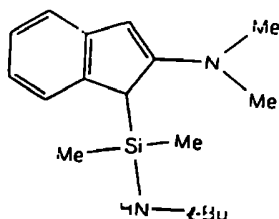
300 Mhz. ^1H : 75 Mhz. ^{13}C). ^1H NMR a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrá poukazujúce na reziduálne vrcholy rozpúšťadla sú uvedené v ppm relatívne k tetrametylsilanu. Všetky J hodnoty sú dané v Hz. Hmotnostné spektrá (EI) boli získané pre AutoSpecQFDP, 1-indanon, n-BuLi, Me_2SiCl_2 , NH_2 -t-Bu. Net_3 a MeMgl boli kúpené od Aldrich Chemical Co. Všetky zlúčeniny boli použité tak, ako boli získané.

N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimetylamin (*Acta Chem. Scand.*, 1973, 27,4027), 1-(H-2-indenyl)-pyrolidín (*Acta Chem. Scand.*, 1973, 27.4027), 2-etoxy-1H-inden (*J. Am. Chem. So.*, 1954, 106,14), a *terc*-butyl-(1H-2-indenyl-oxo)-dimetylsilan (*Organometallics.* 1996. 15, 2450) boli pripravené podľa postupu v literatúre.



(1)

Príprava N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimetylaminu, lítia soli, (1). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 11,93 g (75,92 mmol) N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimetylaminu v zmesi 200 ml éteru a 100 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 51,51 ml (82,42 mmol) n-BuLi (1.6 M). Po úplnom pridaní n-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná biela zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v 100 ml éteru a vysušená pri redukovanom tlaku s výťažkom 10,22 g výrobku, výťažok 83 %.



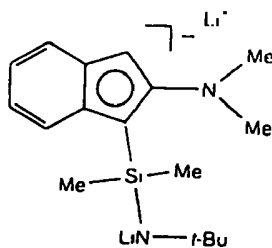
(2)

Príprava N2,N2-dimetyl-1-(1-(*terc*-butylamin)-1,1-dimetylsilyl)-1H-2-indenaminu, (2). Roztok N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimetylaminu, lítia soli (2.07g, 12.53 mmol) v 40 ml THF bol pridávaný počas 30 minút do 30 ml THF roztoku N-(*tert*-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimetylsilyl)aminu. Reakčná zmes bola miešaná počas 7 hodín a potom bol roztok odstránený vo vákuu. Produkt bol extrahovaný 30 ml hexánu a roztok bol filtrovaný cez sklenenú fritu

strednej veľkosti. Pri redukovanom tlaku bol odobratý hexán, pritom ostalo 3,48g produktu ako biela tuhá látka. Výťažok 96 %.

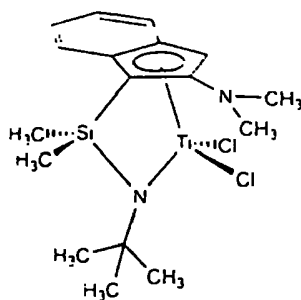
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ -0.01(s,3H), 0.11(s,3H), 1.00(s,1H), 1.09(s,9H), 2.43(s,6H), 3.40(s,1H), 5.63(s,1H), 7.08(t,1H, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.1 hHz), 7.23-7.32(m,2H), 7.40(d,1H $^3J_{\text{H-H}}$ =7.4 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C D})\delta$ -0.75, 0.89, 34.08, 42.44, 45.23, 49.47, 102.42, 118.31, 120.46, 122.63, 125.49, 140.45, 146.08, 161.75.



(3)

Príprava N2,N2-dimetyl-1-(1-(*tert*-butylamín)-1,1-dimetylsilyl)-1H-2-indenamíndilítiovej soli, (3). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 3,48g (12.06 mmol) N2,N2-dimetyl-1-(1-(*tert*-butylamín)-1,1-dimetylsilyl)-1H-2-indenamínu v 80 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 18,0 ml (28,8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M). Po úplnom pridaní *n*-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v 50 ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku s výťažkom 3,40 g bielej tuhej látky. Výťažok 94 %.



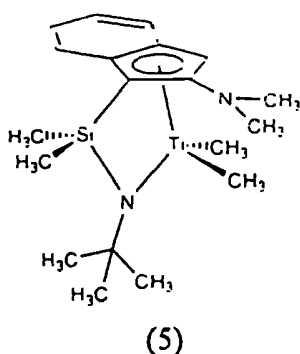
(4)

Príprava dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimetylamín-1H-inden-1-yl)silanamino-(2-*N*)-titanu (4). N2,N2-dimetyl-1-(1-(*tert*-butylamín)-1,1-dimetylsilyl)-1H-2-indenamíndilítiovej soli (3.40 g, 11.3 mmol) rozpustenej v 30 ml THF bolo pridávané počas 2 minút k suspenzii $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4,19 g, 11.3 mmol) v 60 ml THF. Po hodine miešania bol pridaný ako pevný materiál PbCl_2 (2,04 g, 7,34 mmol). Reakčná zmes

bola miešaná ďalšiu 1,5 hodinu. Roztok bol odobraný pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný so 70 ml toluénu a filtrovaný cez sklenenú fritu strednej veľkosti. Pri redukovanom tlaku bol odobraný toluén a zvyšok bol rozotretý s 50 ml hexánu. Filtráciou bol získaný hnedočervený roztok, ktorý bol premytý hexánom (2 x 30 ml), potom bol vysušený pri redukovanom tlaku s výťažkom 3,22 hnedočervenej tuhej látky. Výťažok 70 %.

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.48(s,3H), 0.64(s,3H), 1.28-1.5(br,6H), 1.38(s,9H), 3.19(m,2H), 3.58(m,3H), 5.92(s,1H), 6.98(t,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.09(t,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.52(d,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.63(d,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

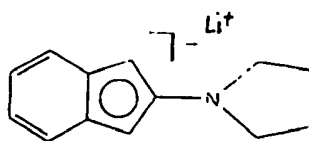
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C D})\delta$ 1.35, 4.15, 24.35, 26.14, 32.88, 51.62, 61.46, 92.92, 111.79, 125.08, 128.67, 128.92, 135.42, 151.09.



Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-dimetylamín-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-N)-)-dimetyl-titanu (5). V vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 0,60 g dichloro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-dimetylamín-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-N)-)-titanu (1,48 mmol) v 35 ml Et₂O. K tomuto roztoku bolo po kvapkách pridávané 1,00 ml (3,00 mmol) MeMgI (3,0 M) s miešaním počas 5 minútovej periódy. Roztok zmenil farbu z tmavohnedej na zelenožltú. Po ukončení pridávania MeMgI roztok bol miešaný 60 minút. Et₂O bolo odobrané pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný s hexánom (2 x 20 ml), roztok bol filtrovaný a filtrát bol odparený do sucha pri redukovanom tlaku s výťažkom 0,29 g (53 % výťažku) žltозелenej tuhej látky.

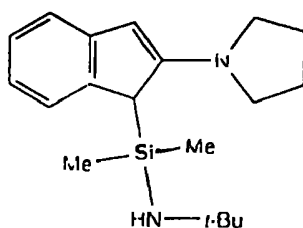
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.01(s,3H), 0.58 (s,3H), 0.63 (s,3H), 0.98(s,3H), 1.52(s,9H), 2.45(s,6H), 6.17(s,1H), 6.88(t,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.12(t,1H, 8.0 Hz), 7.40(d,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.50 (d,1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.32$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 5.55, 6.71, 34.65, 45.87, 51.00, 57.97, 58.29, 79.96, 95.64, 124.23, 124.96, 125.46, 126.95, 130.31, 131.87, 161.99.



(6)

Príprava 1-(1H-2-indenyl)pyrrolidínlítiovej soli (6). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 15,2g (82,2 mmol) 2-pyrrolidínindenu v zmesi 150 ml toluénu a 200 ml éteru. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 53,84 ml (86,16 mmol) n-BuLi (1.6 M) pri izbovej teplote. Po úplnom pridaní n-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná biela zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v 70 ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku s výťažkom 15,29 g výrobku. Výťažok 97,5 %.

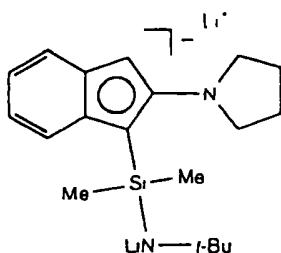


(7)

Príprava N-(*tert*-butyl)-N-(1,1-dimetyl-2-(2-tetrahydro-1H-1-pyrrolyl-1H-1-indenyl)silyl)amínu (7). Roztok 1-(1H-2-indenyl)pyrrolidínlítiovej soli (5,0 g, 26,15 mmol) v 50 ml THF bol pridávaný počas 10-15 minút do 50 ml THF roztoku N-(*tert*-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimetylsilyl)amínu (4,98 g, 30,07 mmol). Reakčná zmes bola miešaná počas celú noc a potom bol roztok odstránený vo vákuu. Produkt bol extrahovaný s 40 ml hexánu a roztok bol filtrovaný cez sklenenú fritu strednej veľkosti. Pri redukovanom tlaku bol odobratý hexán, pritom ostalo 7,81 g produktu ako biela tuhá látka. Výťažok 95 %.

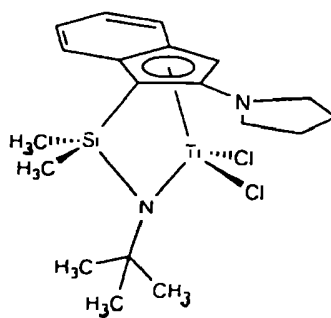
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ -0.01 (s,3H), 0.07(s, 3H), 1.02(s,1H), 1.10(s,9H), 1.55(m,4H), 2.77(m,2H), 3.06(m, 2H), 3.39(s,1H), 5.59(s,1H), 7.05(t,1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.4$ Hz), 7.27(m, 2H), 7.40(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ -0.38, 0.52, 25.21, 34.11, 46.35, 49.55, 50.43, 100.07, 117.89, 119.85, 122.46, 125.51, 139.99, 146.46, 159.04.



(8)

Príprava N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamíndilítiovej soli (8). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 4,56 g (14,51 mmol) N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamínu v 80 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 18,75 ml (30 mmol) n-BuLi (1,6 M). Po úplnom pridaní n-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v 50 ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku s výťažkom 4,50 g bielej tuhej látky. Výťažok 95 %.

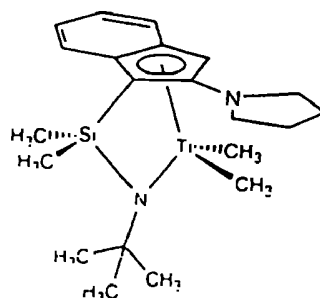


(9)

Príprava dichloro (N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino-(2-)-N)-titánu (9). N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminátdilítiovej soli (4,50 g, 13,79 mmol) rozpustenej v 50 ml THF bolo pridávané počas 2 minút k suspenzii $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5,11 g, 13,79 mmol) v 60 ml THF. Po hodine miešania je pridané ako pevná látka PbCl_2 (2,49 g, 8,96 mmol). Reakčná zmes bola miešaná ďalšiu 1 hodinu. Roztok bol odobraný pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný so 70 ml toluénu a filtrovaný cez sklenenú fritu strednej veľkosti. Pri redukovanom tlaku bol odobraný toluén a zvyšok bol rozotretý s 50 ml hexánu. Filtráciou bol získaný čiernošedý roztok, ktorý bol premytý hexánom (2 x 30 ml), potom bol vysušený pri redukovanom tlaku s výťažkom 4,3 g hnedočervenej tuhej látky. Výťažok 72 %.

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 0.51(s, 3H), 0.72(s, 3H), 1.29(m, 4H), 1.41(s, 9H), 2.99(m, 2H), 3.17(m, 2H), 5.99(s, 1H), 6.92(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$), 7.12(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7 \text{ Hz}$), 7.32(d, 1H $^3J_{\text{H-H}} = 8.2 \text{ Hz}$), 7.70(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 6.20, 6.77, 25.68, 32.89, 52.81, 61.61, 84.45, 96.57, 125.77, 125.89, 126.79, 127.80, 133.47, 134.13, 160.00.

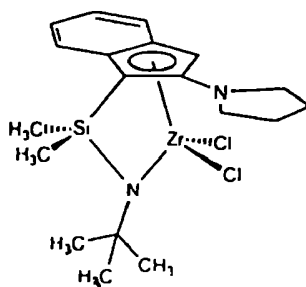


(10)

Príprava (N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino-(2-)-N-)-dimetyltitánu (10). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 0,60 g dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a-η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamino-(2-)-N-)-titánu (1,39 mmol) v 40 ml Et₂O. K tomuto roztoku bolo po kvapkách pridávané 0,975 ml (2,92 mmol) MeMgI (3,0 M) s miešaním počas 5 minútovej periódy. Roztok zmenil farbu z tmavohnedej na zelenožltú. Po ukončení pridávania MeMgI roztok bol miešaný 60 minút. Et₂O bolo odobrané pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný s hexánom (2 x 20 ml), roztok bol filtrovaný a filtrát bol odparený do sucha pri redukovanom tlaku s výťažkom 0,39 g (72 % výťažku) žltopomarančovej tuhej látky.

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.02 (s, 3H), 0.56 (s, 3H), 0.68 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.41 (m, 4H), 1.53 (s, 9H), 2.88 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 6.19 (s, 1H), 6.89 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.14 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.43 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 6.33, 7.17, 25.05, 34.72, 50.69, 53.75, 57.80, 58.01, 78.90, 94.44, 123.96, 124.87, 125.29, 126.67, 130.16, 131.79, 158.86.

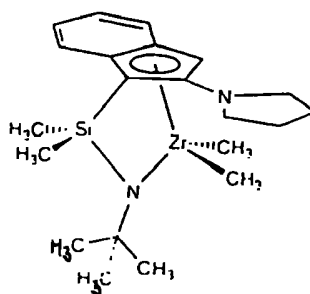


(11)

Príprava dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-zirkónia. (N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanamindilitiovej soli (3,00 g, 9,60 mmol) bolo pomaly pridávané ako tuhá hmota k suspenzii ZrCl_4 (2,24 g, 9,60 mmol) v toluéne (100 ml). Táto zmes bola potom miešaná celú noc. Po reakčnom čase zmes bola prefiltrovaná a prchavé látky boli odstránené, výsledkom čoho bol izolovaný žiadaný produkt ako zlatožltá mikrokryštalická tuhá látka (3,02 g, 68 % výt'azok).

^1H NMR (C_6D_6) δ 0.54 (s, 3H), 0.69 (s, 3H), 1.3-1.5 (m, 4H), 1.34 (s, 9H), 3.0-3.1 (m, 4H), 5.81 (s, 1H), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.16$ Hz), 7.10 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.01$), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.25$ Hz), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.49$ Hz).

^{13}C NMR (C_6D_6): δ 6.72, 7.09, 25.19, 33.35, 53.30, 56.04, 78.34, 90.38, 125.03, 126.31, 126.47, 128.50, 129.84, 131.71, 159.18.

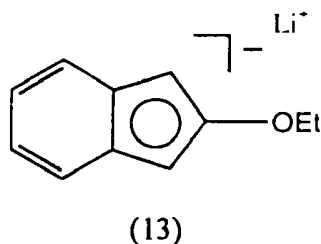


(12)

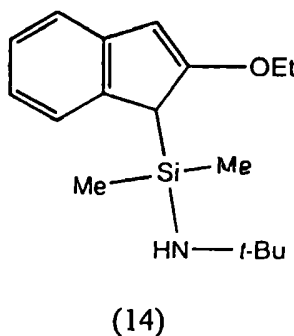
Príprava (N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-dimetyl-zirkónia (12). Dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a- η)-2-(1-pyrolidinyl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-zirkónium (0,86g, 1,81 mmol) bolo miešané v dietyléri (50 ml), zatiaľ čo bolo pomaly pridávané MeMgBr (3,98 mmol, 1,33 ml 3,0 M roztoku v dietyléri). Táto zmes bola potom miešaná celú noc. Po reakčnej perióde prchavé látky boli odobrané a zvyšok bol extrahovaný a filtrovaný pomocou hexánu. Odobranie hexánu malo za následok izolovaný žiadaný produkt ako svetložltá tuhá látka (0,51 g, 65 % výt'azku).

^1H NMR (C_6D_6) δ - 0.52 (s, 3H), 0.36 (s, 3H), 0.61 (s, 3H), 0.71 (s, 3H), 1.3-1.6 (m, 4H), 1.40 (s, 9H), 2.8-3.0 (m, 2H), 3.0-3.2 (m, 2H), 5.92 (s, 1H), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.10$ Hz), 7.10 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.98$ Hz), 7.36 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.19$ Hz), 7.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.25$ Hz).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 6.90, 7.45, 24.72, 34.51, 35.13, 40.83, 53.86, 54.61, 75.97, 88.62, 124.05, 124.45, 125.02, 127.26, 131.44, 159.02.



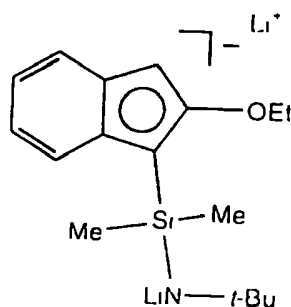
Príprava 2-etoxy-1H-indenlítiovej soli (1). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 3,85 g (24,03 mmol) 2-etoxy-1H-indenu v 100 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 19,5 ml (31,24 mmol) *n*-BuLi (1,6 M). Po úplnom pridaní *n*-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná biela zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v 50 ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku s výťažkom 3,91 g výrobku. Výťažok 98 %.



Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanamínu (14). Roztok 2-etoxy-1H-indenlítiovej soli (3,91 g, 23,5 mmol) v 40 ml THF bol pridávaný po kvapkách do 80 ml THF roztoku N-(*tert*-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimetylsilyl)amínu. Reakčná zmes bola miešaná počas celú noc a potom bol roztok odstránený vo vákuu. Produkt bol extrahovaný s 30 ml hexánu a roztok bol filtrovaný cez sklenenú fritu strednej veľkosti. Pri redukovanom tlaku bol odobraný hexán, pritom ostalo 6,45 g produktu ako žltého oleja. Výťažok 94,7 %.

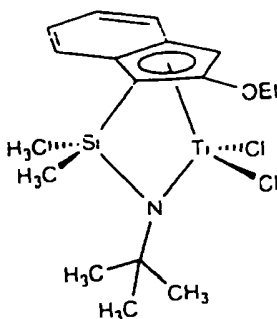
^1H (C_6D_6) δ 0.09(s, 3H), 0.14(s, 3H), 1.10(m, 1H), 1.09(s, 9H), 1.10(m, 3H), 3.39(s, 1H), 3.62(m, 2H), 5.59(s, 1H), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 7.27(m, 2H), 7.38(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.21, 0.41, 14.86, 34.08, 45.52, 49.61, 65.49, 98.11, 119.20, 121.75, 123.04, 125.51, 138.28, 144.80, 168.87.



(15)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanamíndilítiovej soli (15). Vo vlhkotesnej nádobe bolo zlúčených 6,45 g (22,28 mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanamínu so 120 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 32 ml (51,2 mmol) n-BuLi (1,6 M). Po úplnom pridaní n-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v hexáne (2x30 ml) s výťažkom 4,52 g, (67 %) bielej tuhej látky.



(16)

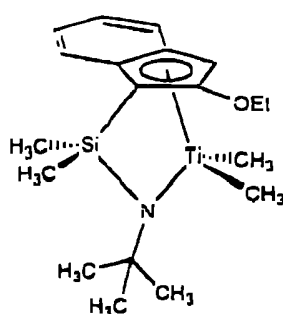
Príprava dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a-η)-2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)-titánu (16). N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminátdilítiovej soli (4,52 g, 15,0 mmol) rozpustené v 40 ml THF bolo pridávané počas 10 minút k suspenzii $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5,56 g, 15,0 mmol) v 70 ml THF. Po hodine miešania je pridané ako tuhá látka PbCl_2 (2,71 g, 9,75 mmol). Reakčná zmes bola miešaná ďalšiu 1 hodinu. Roztok bol odobraný pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný so 70 ml toluénu a filtrovaný cez sklenenú fritu strednej veľkosti. Pri redukovanom tlaku bol odobraný toluén a zvyšok bol rozotretý s 40 ml hexánu. Filtráciou bola získaná červenohnedá

tuhá látka, ktorá bola premytá hexánom (2 x 25 ml) potom bola usušená pri redukovanom tlaku. Bolo získané 2,65 g výrobku, výťažok 44 %.

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.58(s, 3H), 0.67(s, 3H), 1.02 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz), 1.38(s, 9H), 3.57(m, 1H), 4.19(m, 1H), 6.03(s, 1H), 6.96(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.11 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.25(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.55(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 4.19, 4.89, 14.46, 32.63, 62.41, 66.73, 83.88, 98.92, 125.92, 127.25, 127.36, 128.58, 129.58, 132.04, 164.08.

HRMS (EI.M): zistené 405.0565, nájdené 405.0563.

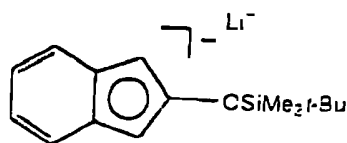


(17)

Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)N)-dimetyltitanu (17). Vo vlhkotesnej nádobe bolo rozpustené 0,40 g dichloro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)N)-titanu (0,98 mmol) v 50 ml Et₂O. K tomuto roztoku bolo po kvapkách pridávané 0,69 ml (3,00 mmol) MeMgI (3,0 M) s miešaním počas 5 minútovej periódy. Po ukončení pridávania MeMgI roztok bol miešaný 60 minút. Et₂O bolo odobrané pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný s hexánom (3 x 35 ml), roztok bol filtrovaný a filtrát bol odparený do sucha pri redukovanom tlaku s výťažkom 0,28 g (8 % výťažku) žltej tuhej látky.

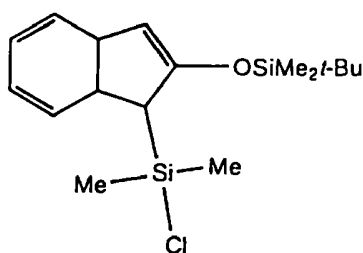
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 0.02(s, 3H), 0.59(s, 3H), 0.69(s, 3H), 0.89(s, 3H), 0.99(t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz) 1.52(s, 9H), 3.59(m 2H), 6.11(s, 1H), 6.92(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.14(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.41(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.46(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)\delta$ 5.22, 5.78, 14.65, 34.60, 50.03, 57.52, 58.18, 65.69, 77.18, 93.53, 124.66, 125.04, 125.39, 127.32, 126.89, 163.47.



(18)

Príprava *tert*-butyl(1H-2-indenyloxy)dimetylsilanlítiovej soli (6). Vo vlhkotesnej nádobe bolo zlúčených 5,0 g (20,2 mmol) *tert*-butyl(1H-2-indenyloxy)dimetylsilanu s 200 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané po kvapkách 10,1 ml (20,2 mmol) *n*-BuLi (2,0 M) pri izbovej teplote. Po úplnom pridaní *n*-BuLi roztok bol miešaný celú noc. Výsledná zrazenina bola získaná filtráciou, premytá v hexáne a vysušená pri redukovanom tlaku s výťažkom 4,20 g výrobku. Výťažok 82 %.

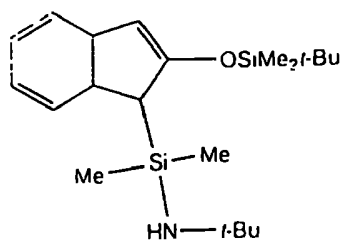


(19)

Príprava (2-((1-(*tert*-butyl)-1,1-dimetylsilyl)oxy-H-1-indenyl)(chloro)dimetyl-silanu, (19). Roztok *tert*-butyl(1H-2-indenyloxy)dimetylsilanlítiovej soli (4,20 g, 16,64 mmol) v 25 ml THF bol pridávaný v rozpätí 30 minút do 50 ml THF roztoku obsahujúcom SiMe₂Cl₂ (32,2 g, 249 mmol). Po ukončení pridávania bola reakčná zmes miešaná celú noc. Roztok bol odobraný pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný hexánom a roztok bol prefiltrovaný. Roztok bol potom odobraný pri redukovanom tlaku s výťažkom 5,44 g výrobku. Výťažok 96 %.

¹H(C₆D₆)δ 0.03(s, 3H), 0.15(s, 3H), 1.52(m, 4H), 3.43(s, 1H), 5.14(s, 1H), 7.24(m, 2H), 7.23(m, 2H), 7.60(m, 2H).

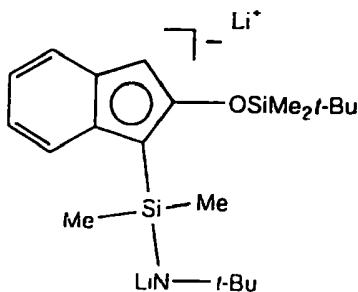
¹³C{¹H}(C₆D₆)δ-0.75, 0.48, 25.51, 42.72, 100.02, 103.77, 121.18, 121.29, 124.30, 124.70, 125.58, 141.61, 150.50.



(20)

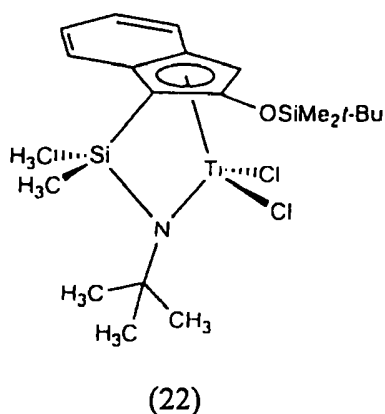
Príprava N-(*tert*-butyl)-N-(1-(2-((1-(*tert*-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1.indenyl)-1,1-dimethylsilyl)amínu (20). Vo vlhkotesnej nádobe bolo zlúčených 5,44 g (2-((1-(*tert*-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1.indenyl)(chloro)dimethylsilanu (15,92 mmol) s 150 ml hexánu. K tomuto roztoku bolo pridané Net_3 (1,95 g, 19,25 mmol) a $\text{NH}_2\text{-t-Bu}$ (1,41 g, 19,25 mmol) a miešané celú noc. Reakčná zmes bola prefiltrovaná a roztok bol odobraný pri redukovanom tlaku s výťažkom 5,31 g výrobku. Výťažok 88 %.

^1H (CDCl_3) δ 0.11(s, 3H), 0.14(s, 3H), 0.38(s, 6H), 1.08(s, 9H), 1.25(s, 9H), 3.43(s, 1H), 5.88(s, 1H), 7.14(m, 1H), 7.23(m, 2H), 7.58(m, 1H).



(21)

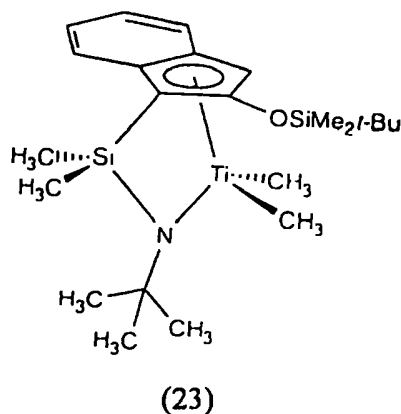
Príprava N-(*tert*-butyl)-N-(1-(2-((1-(*tert*-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1.indenyl)-1,1-dimethylsilyl)amindilítiovej soli (21). N-(*tert*-butyl)-N-(1-(2-((1-(*tert*-butyl)-1,1-dimethylsilyl)oxy)-1H-1.indenyl)-1,1-dimethylsilyl)amín (3,00 g, 8,63 mmol) bolo miešané v hexáne (100 ml), zatiaľ čo bolo pomaly pridávané *n*-BuLi (17,4 mmol, 8,70 ml z 2,0 M roztoku v cyklohexáne). Táto zmes bola miešaná celú noc počas čoho bola zrazená biela tuhá látka. Po reakčnej dobe bol žiadaný výrobok odobraný pomocou filtrácie, premytý v hexáne a vysušený vo vákuu, výsledkom čoho bola izolácia bielej pevnej látky, ktorá bola použitá bez ďalšieho čistenia alebo analýzy (1,58 g, 51 % výťažku).



Príprava dichloro (N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,3,3a,7a-η)-2-(Dimetyl-t-butylsiloxy)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-titánu (22). N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-dimetyl-t-butylsiloxy-1H-inden-1-yl)silanaminátdilítiovej soli (1,58 g, 4,40 mmol) v 30 ml THF bolo pridávané po kvapkách k suspenzii $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (1,63 g, 4,40 mmol) v 100 ml THF pri 0° C. Táto zmes bola potom miešaná pri izbovej teplote počas 2 hodín. Potom bola pridaná do zmesi ako pevná látka PbCl_2 (0,65 g, 2,35 mmol) s miešaním počas ďalšej hodiny. Po reakčnej dobe bola odobraná prchavá látka a zvyšok bol extrahovaný a prefiltrovaný za pomoci toluénu. Odstránenie toluénu malo za následok izolovanie červenopomarančového zvyšku, ktorý bol znovu rozpustený v hexáne a prefiltrovaný. Odobraním hexánu sa dosiahol izolovaný žiadaný výrobok ako pomarančová tuhá látka (1,27 g, 62 %).

^1H NMR(CDCl_3) δ 0.34(s, 3H), 0.44(s, 3H), 0.75(s, 3H), 0.87(s, 3H), 0.98(s, 9H), 1.40(s, 9H), 6.56(s, 1H), 7.21(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.68$ Hz), 7.35(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.95$ Hz, 1H), 7.56(d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.28$ Hz, 1H), 7.65(d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.73$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ -3.77, -3.38, 4.40, 5.14, 18.80, 25.84, 32.39, 62.53, 86.17, 104.41, 125.48, 126.78, 126.94, 128.11, 129.10, 131.26, 161.07.



Príprava (N-1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,,3,3a,7a- η)-2-(dimetyl-*t*-butylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-dimetyltitánu (23). Dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,,3,3a,7a- η)-2-(dimetyl-*t*-butylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-titán (0,35 g, 0,74 mmol) bolo miešané v dietyléri (75 ml), zatiaľ čo bolo pomaly pridávané MeMgBr (1,50 mmol, 0,50 ml z 3,0 M roztoku v dietyléri). Táto zmes bola potom miešaná 2 hodiny. Po reakčnej dobe boli odobraté prchavé látky a zvyšok bol extrahovaný a odfiltrovaný s použitím hexánu. Odstránením hexánu sa dosiahol žiadaný izolovaný výrobok ako žltý olej (0,21 g, 65 % výťažku).

^1H NMR (C_6D_6) δ 0.33(s, 3H), 0.21(s, 3H), 0.25(s, 3H), 0.65(s, 3H), 0.73(s, 3H), 0.99(s, 9H), 1.12(s, 3H), 1.59(s, 9H), 6.55(s, 1H), 6.94(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H), 7.19(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 1H), 7.47(d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 1H), 7.53(d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 3.61, -3.48, 5.62, 5.97, 18.84, 25.15, 34.60, 52.13, 57.79, 58.25, 80.38, 100.38, 124.70, 125.13, 125.56, 127.26, 128.56, 159.87.

Polymerizačné údaje katalytických systémov obsahujúcich kovové komplexy vynálezu sú uvedené v tabuľke, ktorá nasleduje.

Polymerizačné údaje

Názov zlúčeniny ^a	Hustota ^b	MI ^c	Účinnosť ^d
[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-[(1,2,3,4,5- η)-2,3,4,5-tetrametyl-2,4-cyklopentadién-1-yl]silanaminato(2-)-N-]dimetyl-titan	0.895	5	946,000
(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-(dimetyl- <i>t</i> -butylsiloxo)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)dimetyl-titan	0.884	3.56	2,351,000
(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)dimetyl-titan	0.894	0.74	162,000
(N-(1,1-Dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-dimetylamino-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)dimetyl-titan	0.913	0.63	271,000

a) kokatalyzátor je $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

b) g/cm^3

c) index rozpustnosti ($\text{g}/10$ min)

d) g polymér /g Ti

Určenie röntgenovej štruktúry dichloro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-dimetylamino-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-titanu.

Zber údajov:

Tmavopurpurový kryštál rozmerov $0.21 \times 0.17 \times 0.06$ mm bol ponorený do oleja, Paratone N, Exxon a pripevnený na tenké sklenené vlákno. Kryštál bol prenesený do SMART PLATFORM difraktometra firmy Siemens vybaveného grafitovým monochromatickým kryštálom, zdrojom radiácie $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073$ Å), CCD (integrovaný obvod s nábojovou väzbou) plošným detektorom, ktorý bol umiestnený 5,078 cm od kryštálu. Počas zberu údajov bol kryštál ponorený do chladného prúdu dusíka (-100°C). Boli vybrané tri množiny pozostávajúce z 20 rámcov pokrývajúce tri kolmé sektory priestoru s použitím ω rastrovacej metódy a s expozičným časom 10 sekúnd. Integrácia rámcov nasledovaná symetrickou indexáciou a zjemnením metódou najmenších štvorcov vytvorila maticu orientácie a monoklinickú mriežku.

Zber údajov bol stanovený na výber celkom 1631 rámcov v štyroch rozdielnych postupoch pokrývajúcich viac než jednu plnú pologuľu údajov. Rastrovacie parametre rámca sú sumarizované v nasledujúcej tabuľke:

					raster	raster	rámce	expozičia
postup	2 θ	ω	ϕ	χ	osi	šírka($^\circ$)	(#)	čas (sec.)
1	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	626	30
2	-29	-21.00	90.00	54.88	2	-0.3	455	30
3	-29	-23.00	180.00	54.68	2	-0.3	250	30
4	-29	-23.00	45.00	54.68	2	-0.3	250	30
5	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	50	30

Posledný postup (#5) je premeraním prvých 50 rámcov od postupu 1. Je to urobené kvôli monitorizácii kryštálu a stability difraktometra a pre korekciu akéhokoľvek rozpadu kryštálu.

Nastavenie difraktometra obsahuje 0,8 mm kolimátor zabezpečujúci priemer röntgenového lúča 0,8 mm. Generátor energie bol nastavený na 50 KV a 35 mA. Program SMART¹ bol použitý na riadenie difraktometra, rastovanie rámcov, indexovanie, výpočet matice orientácie, zjemnenie parametrov elektrolyzéra metódou najmenších štvorcov, meranie povrchu kryštálov a aktuálny zber údajov. Program ASTRO¹ bol použitý na určenie stratégie zberu údajov.

Príprava údajov:

Všetkých 1381 kryštalografických hrubých datových rámcov bolo načítané programom SAINT¹ a integrované s použitím 3D tvarovacími algoritmi. Výsledné údaje boli redukované tak, aby sa dali určiť hkl symetrie a ich hustoty a odhadnúť štandardná odchýlka. Údaje boli upravené pre Lorentzové a polarizačné efekty. Bolo zozbieraných celkovo 7842 symetrií reprezentujúcich rozsah od 2,55 po 1,70 úrovne nadbytku a majúce rozsah hodnôt pre R_{sym} od 2.9 percenta pri najnižšej 2 θ vrstve symetrií po 3.1 percent pri najvyššej 2 θ vrstve symetrií (55°). Bola aplikovaná korekcia rozpadu kryštálu, ktorá bola menšia ako 1 percento. Jednotkové parametre elektrolyzéra boli zjemnené metódou najmenších štvorcov nastavením uhlov 5415 symetrií. Jednotkové parametre elektrolyzéra sú:

$$\begin{aligned} a &= 8.3173(3)\text{\AA} & a &= 91.324(1)^\circ \\ b &= 9.1847(3)\text{\AA} & b &= 91.541(1)^\circ \\ c &= 13.2048(5)\text{\AA} & g &= 103.384(1)^\circ \\ V &= 980.54(6)\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

Korekcie absorpcie boli aplikované použitím programu SADABS² podľa Blessinga³. Absorbčný koeficient bol 0.77 mm⁻¹ a minimum resp. maximum transmisie boli 0.812 a 0.962.

Príprava údajov bola vykonávaná použitím programu XPREP¹. Priestorová skupina bola určená ako P1 (#2) na základe systematických absencií. XPREP poskytol nasledujúce kryštalografické parametre: 4362 jednotkových symetrií ($R_{\text{int}} = 1.94$ percent) s indexami $-11 \leq h \leq 10$, $-8 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 18$.

Riešenie štruktúry a zjemnenie:

Štruktúra bola riešená priamymi metódami v SHELXTL5⁴, pomocou ktorých boli získané pozície všetkých nevodíkových atómov. Štruktúra bola tiež zjemnená v SHELXTL5 s použitím plnej matice zjemnenia metódou najmenších štvorcov. Nevodíkové atómy boli zjemnené anizotropnými tepelnými parametrami a všetky H atómy boli určené diferenčným Fourierovým zobrazením a zjemnené bez akýchkoľvek ohraničení. V koncovom cykle zjemňovania bolo použitých 3639 pozorovaných symetrií s $I > 2s(I)$ na zjemnenie 313 parametrov a výsledné R_1 , wR_2 a S (základ vhodnosti) boli 2.93%, 7.40% a 1.061%. Korekcia pre sekundárnu extinkciu bola aplikovaná s $x = 0.0025(12)$. Maximálne a minimálne vrcholy reziduálnej elektrónovej hustoty v konečnom diferenčnom Fourierovom zobrazení boli 0.376 resp. -0.369. Zjemnenie bolo prevedené skôr s použitím hodnôt F^2 než s hodnotami F . Vypočítané bolo R_1 , aby poskytovalo referencie na konvenčné R hodnoty ale jeho funkcia je nie minimalizovaná. Dodatočne wR_2 je minimalizovaná funkcia a nie R_1 .

RIEŠENIE ŠTRUKTÚRY A ZJEMNENIE:

Štruktúra bola riešená priamymi metódami v SHELXTL5, pomocou ktorých boli získané pozície všetkých nevodíkových atómov. Štruktúra bola tiež zjemnená v SHELXTL5 s použitím plnej matice zjemnenia metódou najmenších štvorcov. Nevodíkové atómy boli zjemnené anizotropnými tepelnými parametrami a všetky H atómy boli určené diferenčným Fourierovým zobrazením a zjemnené bez akýchkoľvek ohraničení. V koncovom cykle zjemňovania bolo použitých 4838 pozorovaných symetrií s $I > 2\sigma(I)$ na zjemnenie 432 parametrov a výsledné R_1 , wR_2 a S (základ vhodnosti) boli 3.13%, 7.17% a 1.023%. Korekcia pre sekundárne zhášanie bola aplikovaná s $x = 0.0018(7)$. Maximálne a minimálne vrcholy reziduálnej elektrónovej hustoty v konečnom diferenčnom Fourierovom zobrazení boli 0.324 resp. -0.368. Zjemnenie bolo prevedené skôr s použitím hodnôt F^2 než s hodnotami F . Vypočítané bolo R_1 , aby poskytovalo referencie na konvenčné R hodnoty ale jeho funkcia je nie minimalizovaná. Dodatočne wR_2 je minimalizovaná funkcia a nie R_1 .

Lineárny absorpčný koeficient, atomové faktory rozptylu a anomálna disperzia korekcií boli vypočítané z hodnôt medzinárodných tabuliek pre röntgenovú kryštalografiu International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol. IV. str. 55, Birmingham: Kynoch Press. (Súčasný distribútor D.Reidel Dordrecht.).

Na obrázku 1 je štruktúra kryštálu dichloro(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-dimetylamín-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-titánu.

Odpovedajúce funkcie na určenie predchádzajúcej štruktúry sú dané dole.

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

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

$$R = \frac{[F_o^2 - F_c^2(\text{mean})]^2}{\sum F_o^2}$$

$S = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right]^{1/2}$ kde n je počet symetrií a p je celkový počet zjemnených parametrov

$$w = 1/[(s^2 - F_o^2) + (0.0370 \cdot p)^2 + 0.3] \cdot p, p = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2] / 3$$

Určenie röntgenovej štruktúry (N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-dimetyltitánu.

Zber údajov:

Priesvitný červený doskovitý kryštál $\text{ONSiTiCl}_2\text{C}_{17}\text{H}_{25}$, ktorý má približné rozmery 0.4 x 0.2 x 0.06 mm bol s použitím oleja (Paratone-N, Exxon) upevnený na sklenom vlákne. Všetky merania boli urobené na Enraf-Nonius CAD4 difraktometri s grafitovou monochromatickou Mo-K α radiáciou.

Konštanty elektrolyzéra a matica orientácie pre zber údajov získané zjemnením metódou najmenších štvorcov a s použitím nastavených uhlov 2 θ starostlivo vystredených symetrií v rozsahu 18.2 < 2 θ < 23.6° odpovedajúcich k C-vystredenému monoklinickému elektrolyzérovi s rozmermi:

$$a = 28.874(9) \text{ \AA}$$

$$b = 9.924(3) \text{ \AA} \quad \beta = 121.99(2)^\circ$$

$$c = 16.294(3) \text{ \AA}$$

$$V = 3959(2) \text{ \AA}^3$$

Pre Z = 8 a F.W. = 406.28, vypočítaná hustota je 1.36 g/cm³. Na základe systematických absencií z:

$$hkl: h + k \neq 2n$$

$$h0l: l \neq 2n$$

pri voliteľných predpokladoch o štatistickej analýze hustoty rozloženia a úspešnom riešení a zjemnení štruktúry, bola určená priestorová skupina ako:

C2/c (#15)

Údaje boli zberané pri teplote $-120 \pm 1^\circ \text{C}$ s použitím ω - θ rastrovacej techniky k maximálnej hodnote 2θ 49.9° . Omega rastre rozlične silných symetrii urobené pred zberom údajov mali priemernú šírku polovinu výšky z 0.25° s uhlom vyžarovania 2.8° . Rastre z $(1.00+0.35 \tan \theta)^\circ$ boli robené pri premenlivej rýchlosti 3.0 - $16.0^\circ/\text{min}$ (pre omega). Pohybujúci sa kryštál pohybujúci sa čítač meraní pozadia boli urobené rastrovaním ďalších 25 percent nad a pod rastrovací rozsah. Počítacia apertúra pozostávala z premenlivej horizontálnej štrbiny, šírka ktorej je v rozsahu 2.0 až 2.5 mm a vertikálnej štrbiny nastavenej na 2.0 mm. Priemer dopadajúceho lúča kolimátora bol 0.7 mm a vzdialenosť kryštálu od detektora bola 21 cm. Pre silné symetrie bol pred detektor vložený tlmič.

Redukcia údajov

Z 3786 symetrií, ktoré boli vybrané 3705 bolo jednoznačných ($R_{\text{int}} = 0.041$). Intenzity z troch reprezentatívnych symetrií boli merané po každých 90 minút röntgenového expozičného času. Nebola aplikovaná žiadna korekcia rozpadu.

Lineárny absorpčný koeficient μ pre Mo- $K\alpha$ radiáciu je 7.7 cm^{-1} . Bola aplikovaná analytická absorpčná korekcia, ktorá vyplýva z koeficientov priepustnosti z rozsahu od 0.85 po 0.95 . Údaje boli upravené pre Lorentzov a polarizačné efekty. Bola aplikovaná korekcia druhotnej extinkcie (koeficient = 1.34465×10^{-8}).

Riešenie štruktúry a zjemnenie

Štruktúra bola riešená priamymi metódami (SHELXS86; Sheldrick, G.M. (1985). V: „Kryštalografické výpočty“^a (Eds G.M.Sheldrick, C.Kruger a R.Goddard) Oxford University Press, str. 175-189) a rozšírené s použitím Fourierových techník (DIRDIF94; Beurskens, P.T.,Admiraal, G., Beurskens, G.,Bosman, W.P., de Gelder, R., Israel, R. a Smits, J.M.M. (1994). DIRDIF-94 programovací systém, Technická správa kryštalografického laboratória, Univerzita Nijmegen, Holandsko). Nevodíkové atómy boli anizotropne zjemnené. Vodíkové atómy boli vložené na idealizované pozície ale neboli zjemnené. Konečný cyklus plnej matice zjemnenia^a metódou najmenších štvorcov bol založený na 2223 pozorovaných symetriách

($I > 3.00\sigma(I)$) a 209 premenných parametroch a konvergoval (najväčší posuv parametra bol 0.01 krát jeho esd) s neváhovými a váhovými koeficientmi zhody v

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.040$$

$$R_w = \sqrt{(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2)} = 0.033$$

Štandardná odchýlka pozorovania jednotkovej váhy bola^b 1.47. Váhovacia schéma bola založená na štatistickom výpočte. Diagramy z $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ proti $|F_o|$, poradie symetrie v zbere údajov, $\sin \theta/\lambda$ a rôzne triedy indexov poukazujú na neobyčajné trendy. Maximálne a minimálne vrcholy v konečnom Fourierovom zobrazení odpovedajú 0.37 resp -0.35e/Å³.

Neutrálne atómy koeficientov rozptylu boli prevzaté od Cromer a Waber (Cromer, D.T. & Weber, J.T.: „Medzinárodné tabuľky pre röntgenovú kryštalografiu“, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham, England, tabuľka 2.2 A (1974)). Anomálne disperzné efekty boli zahrnuté v F_{calc} (Ibers, J.A. & Hamilton, W.C.: Acta Crystallogr., 17, 781 (1964)); hodnoty pre $\Delta f'$ a $\Delta f''$ boli z Creagh a McAuley (Creagh, D.C. & McAuley, W.J.: „Medzinárodné tabuľky pre kryštalografiu“, Vol. C., (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, tabuľka 4.2.6.8, str. 219-222 (1992)). Hodnoty hmotnostných koeficientov zoslabenia sú od Creagh a Hubbel (Creagh, D.C. & Hubbell, J.H.: „Medzinárodné tabuľky pre kryštalografiu“, Vol. C., (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, tab. 4.2.4.3. str. 200-206 (1992)). Všetky výpočty boli uskutočnené s použitím teXsan (teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992)) kryštalografický programový balík spoločnosti molekulárnej štruktúry.

(a) Metóda najmenších štvorcov:

Minimalizovaná funkcia: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$

$$kde w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} = \frac{4F_o^2}{\sigma^2(F_o^2)}$$

$$\sigma^2(F_o^2) = \frac{s^2(C + R^2B) + (p F_o^2)^2}{Lp^2}$$

S - rastrovacia rýchlosť

C = celkový integračný odhad vrcholu

R - pomer času rastrovania k výpočtovému času pozadia

B - celkový odhad pozadia

Lp = Lorentzov polarizačný faktor

p = p-faktor

(b) Štandardná odchýlka pozorovania jednotkovej hmotnosti:

$$\sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_v)}$$

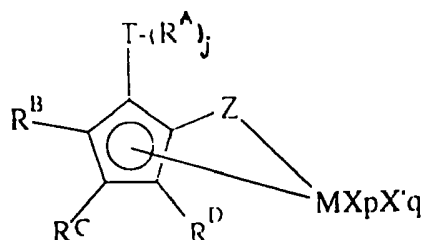
kde: N_o = počet pozorovaní

N_v = počet premenných

Na obázku 2 je štruktúra kryštálu ((N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-etoxy-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N-)-dimetyltitánu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kovový komplex všeobecného vzorca



kde M je kov jednej zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov, lantanidov alebo aktinidov, ktorý je v +2, +3 alebo +4 formálnom oxidačnom stave a ktorý je π -viazaný na cyklopentadienylovú skupinu (Cp), ktorou je cyklická, delokalizovaná, π -viazaná ligandová skupina majúca 5 substituentov (R^A); -T, kde j je 0, 1 alebo 2; R^B ; R^C ; R^D a Z ; kde R^A , R^B , R^C a R^D sú R skupiny; a kde

T je heteroatóm, ktorý je kovalentne viazaný na Cp kruh a na R^A keď j je 1 alebo 2, keď j je 0, T je F, Cl, Br alebo J; keď j je 1, T je O alebo S alebo N alebo P a R^A má dvojitzú väzbu na T; keď j je 2 T je N alebo P; a kde

R^A nezávisle od seba je vodík alebo skupina, ktorá má 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorými sú hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, hydrokarbyloxy, každé R^A je voliteľne substituované s jednou alebo viac skupinami, ktoré nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfin, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu, ktorá má 1 až 20 nevodíkových atómov; a každé z R^B , R^C a R^D je vodík alebo je skupina majúca 1 až 80 nevodíkových atómov, ktoré sú hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každé z R^B , R^C a R^D je voliteľne substituované s jednou alebo viac skupinami, ktoré nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy,

hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfin, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu, ktorá má 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo voliteľne dve alebo viac z R^A , R^B , R^C a R^D sú kovalentne spojené jeden s druhým a tak tvoria jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov, ktoré majú 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov je nesubstituovaných alebo substituovaných s jednou alebo viac skupinami, ktoré nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfin, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov.

Z je dvojmocná účinná zložka viazaná k obom Cp a M pomocou σ -väzieb, kde Z obsahuje bór alebo prvok zo 14 skupiny periodickej tabuľky prvkov a tiež obsahuje dusík, fosfor, síru alebo kyslík;

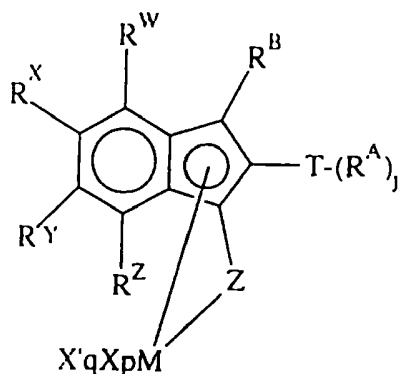
X je aniónová alebo dianiónová ligandová skupina, ktorá má až 60 atómov výlučne z triedy ligandov, ktoré sú cyklické, delokalizované, π -viazané ligandové skupiny;

X' nezávisle od seba je neutrálna Lewisova zásaditá ligandová zlúčenina majúca až 20 atómov;

p je 0, 1 alebo 2 a je dvakrát menšie než formálny oxidačný stav M, v ktorom X je aniónový ligand; keď X je dianiónová ligandová skupina, tak p je 1; a

q je 0, 1 alebo 2.

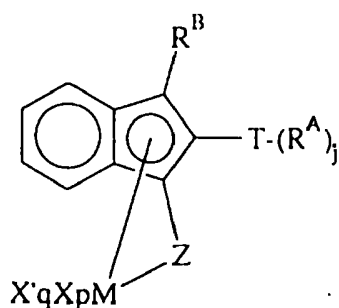
2. Kovové komplexy podľa nároku 1 všeobecného vzorca



kde R^W , R^X , R^Y a R^Z sú R skupiny, každá z ktorých nezávisle je vodík alebo skupina, ktorá má 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorými sú hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každá z R^W , R^X , R^Y a R^Z je voliteľne substituovaná s jednou alebo viac skupinami, ktoré nezávisle od seba sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfin, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo voliteľne dve alebo viac z R^W , R^X , R^Y , R^Z , R^A a R^B sú kovalentne spojené jedna s druhou a tak tvoria jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov majúcich 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jedno alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov je nesubstituovaných alebo substituovaných s jednou alebo viac skupinami, ktoré sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamín, di(hydrokarbylsilyl)amín, hydrokarbylamín, di(hydrokarbyl)amín, di(hydrokarbyl)fosfin, hydrokarbylsulfid, hydrokarbyl, halo-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, ktoré majú 1 až 20 nevodíkových atómov alebo neinterferenčnú skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov.

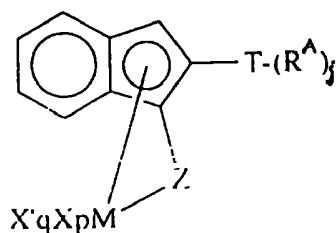
3. Kovový komplex podľa nároku 1 alebo nároku 2, kde R^A je hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl a T je O alebo N.
4. Kovový komplex podľa nároku 3, kde R^A je hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl a T je O alebo N.

5. Kovový komplex podľa nároku 4, kde R^A je hydrokarbyl, hydrokarbysilyl a T je O.
6. Kovový komplex podľa nároku 3, kde $(R^A)_j$ -T skupina je dimetylamín, dietylamín, metyletylamín, metylfenylamín, dipropylamín, dibutylamín, piperididiny, morfolinyl, pyrrolidiny, hexahydro-1H-azepin-1-yl, hexahydro-1(2H)-azociny, oktahydro-1H-azonin-1-yl, oktahydro-1(2H)-azeciny, metoxy, etoxy, propoxy, metyletyloxy, 1,1-dimetyletyloxy, trimetylsiloxy alebo 1,1-dimetyletyl(dimetylsilyl)oxy.
7. Kovový komplex podľa nároku 4, kde $(R^A)_j$ -T skupina je metoxy, etoxy, propoxy, metyletyloxy, 1,1-dimetyletyloxy, trimetylsiloxy alebo 1,1-dimetyletyl(dimetylsilyl)oxy.
8. Kovový komplex podľa nároku 1 alebo nároku 2, kde jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov obsahuje jeden alebo viac kruhových heteroatómov, ktoré sú N, O, S alebo P.
9. Kovový komplex podľa nároku 8, kde kruhovými heteroátomami sú N alebo O.
10. Kovový komplex podľa nároku 9, kde každý kruhový heteroatóm je N.
11. Kovový komplex podľa nároku 2 všeobecného vzorca



kde symboly boli už definované vyššie.

12. Kovový komplex podľa nároku 11 všeobecného vzorca



v ktorom symboly boli už definované vyššie.

13. Kovový komplex podľa niektorého z nárokov 1 až 12, kde -Z- je -Z^{*}-Y- so Z^{*} viazaným na Cp a Y viazaným na M a

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

Z^{*} je SiR^{*}₂, CR^{*}₂, SiR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂, CR^{*} = CR^{*}, CR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂SiR^{*}₂CR^{*}₂, SiR^{*}₂CR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂CR^{*}₂ alebo GeR^{*}₂; a

R^{*} nezávisle od seba je vodík alebo prvok vybraný z hydrokarbyl, hydrokarbyloxy, silyl, halogenovaný alkyl, halogenovaný aryl, a ich kombinácií, R^{*} má do 20 nevodíkových atómov a voliteľne dve R^{*} skupiny zo Z, keď R^{*} nie je vodík, alebo R^{*} skupinu zo Z a R^{*} skupinu z Y, tvoriace kruhový systém;

kde p je 2, q je 0, M je v +4 formálnom oxidačnom stave a X je nezávisle od seba metyl, benzyl, trimetylsilylmetyl, alyl, pyrolyl alebo dve X skupiny spolu sú 1,4-butan-diyl, 2-buten-1,4-diyl, 2,3-dimetyl-2-buten-1,4-diyl, 2-metyl-2-buten-1,4-diyl alebo xylyldiyl.

14. Kovový komplex podľa niektorého z nárokov 1 až 12, kde -Z- je -Z^{*}-Y so Z^{*} viazaným na Cp a Y viazaným na M a

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

Z^{*} je SiR^{*}₂, CR^{*}₂, SiR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂, CR^{*} = CR^{*}, CR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂SiR^{*}₂CR^{*}₂, SiR^{*}₂CR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂CR^{*}₂ alebo GeR^{*}₂; a

R^{*} nezávisle od seba je vodík alebo prvok vybraný z hydrokarbyl, hydrokarbyloxy, silyl, halogenovaný alkyl, halogenovaný aryl, a ich kombinácií, R^{*} má do 20 nevodíkových atómov a voliteľne dve R^{*} skupiny zo Z, keď R^{*} nie je vodík, alebo R^{*} skupinu zo Z a R^{*} skupinu z Y, tvoriace kruhový systém;

kde p je 1, q je 0, M je v +3 formálnom oxidačnom stave a X je 2-(N,N-dimetyl)aminobenzyl, 2-(N,N-dimetylaminometyl)fenyl, alyl, metaly, trimetylsilylaly.

15. Kovový komplex podľa niektorého z nárokov 1 až 12, kde -Z- je -Z^{*}-Y so Z^{*} viazaným na Cp a Y viazaným na M a

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

Z^* je SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^* = CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ alebo GeR^*_2 ; a

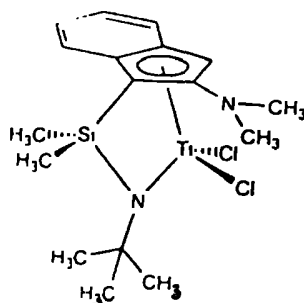
R^* nezávisle od seba je vodík alebo prvok vybraný z hydrokarbyl, hydrokarbyloxy, silyl, halogenovaný alkyl, halogenovaný aryl, a ich kombinácií, R^* má do 20 nevodíkových atómov a voliteľne dve R^* skupiny zo Z, keď R^* nie je vodík, alebo R^* skupinu zo Z a R^* skupinu z Y, tvoriace kruhový systém;

kde p je 0, q je 1, M je v +2 formálnom oxidačnom stave a X' je 1,4-difenyl-1,3-butadién, 1,3-pentadién alebo 2,4-hexadién.

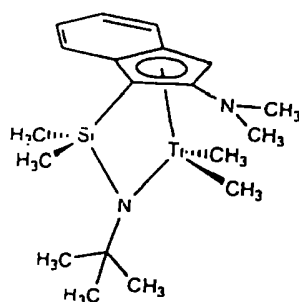
16. Kovový komplex podľa niektorého z nárokov 1 až 15, kde M je kov jednej zo skupín 3 až 6, jednej zo skupín 7 až 9 alebo jednej zo skupín 10 až 12.
17. Kovový komplex podľa nároku 16, kde M je kov jednej zo skupín 3 až 6.
18. Kovový komplex podľa nároku 16, kde M je kov jednej zo skupín 7 až 9.
19. Kovový komplex podľa nároku 16, kde M je kov jednej zo skupín 10 až 12.
20. Kovový komplex podľa nároku 17, kde M je kov zo skupiny 4.
21. Kovový komplex podľa nároku 20, kde M je Ti.
22. Kovový komplex podľa nároku 20, kde M je Zr.
23. Kovový komplex podľa nároku 21, kde M je Ti v +4 formálnom oxidačnom stave.
24. Kovový komplex podľa nároku 21, kde M je Ti v +3 formálnom oxidačnom stave.
25. Kovový komplex podľa nároku 21, kde M je Ti v +2 formálnom oxidačnom stave.
26. Kovový komplex podľa nároku 22, kde M je Zr v +4 formálnom oxidačnom stave.
27. Kovový komplex podľa nároku 22, kde M je Zr v +2 formálnom oxidačnom stave.
28. Kovový komplex podľa niektorého z nárokov 13 až 27, kde Y je $-NR^*$.
29. Kovový komplex podľa nároku 28, kde R^* je skupina, ktorá má primárny a sekundárny uhlíkový atóm viazaný na N.

30. Kovový komplex podľa nároku 29, kde R^* je cyklohexyl alebo izopropyl.

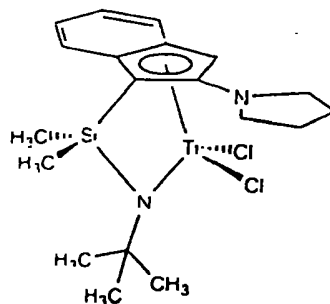
31. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



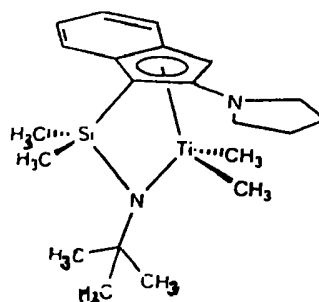
32. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



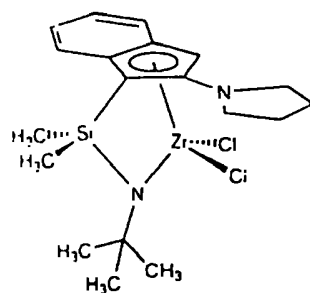
33. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca : %.



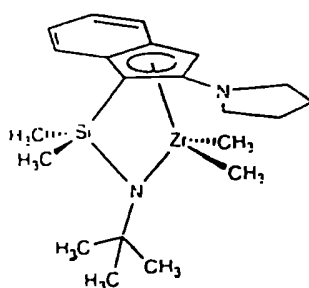
34. Kovový komplex z nároku 23 odpovedajúci formule:



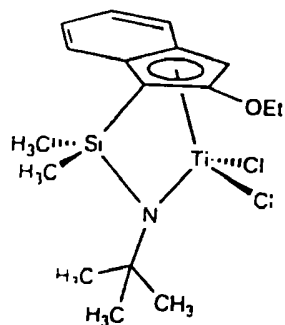
35. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



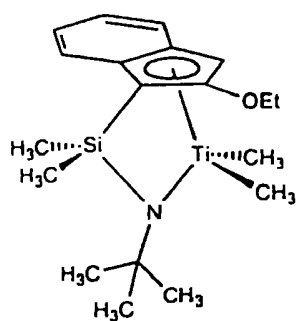
36. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



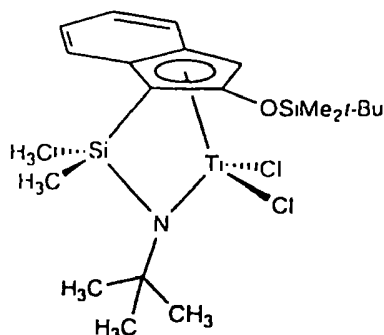
37. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



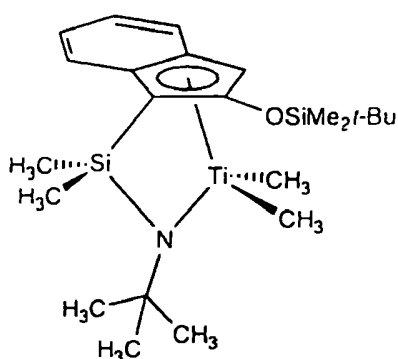
38. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



39. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



40. Kovový komplex podľa nároku 23 všeobecného vzorca



41. Katalytický systém na olefinovú polymerizáciu pripravený z katalytického systému zložiek, ktoré obsahujú“

(A) katalyzačnú zložku obsahujúcu kovový komplex podľa jedného z nárokov 1 až 40 a

(B) kokatalyzačnú zložku obsahujúcu aktivačný kokatalyzátor, kde molárny pomer (A) ku (B) je 1:10.000 až 100:1; alebo aktiváciu (A) použitím aktivačnej techniky.

42. Katalytický systém podľa nároku 41 ďalej obsahujúci (C) hliníkovú organokovovú zložku.

43. Katalytický systém podľa nároku 42, kde hliníková organokovová zložka obsahuje alumoxan, alkyl hliníka alebo ich kombináciu.

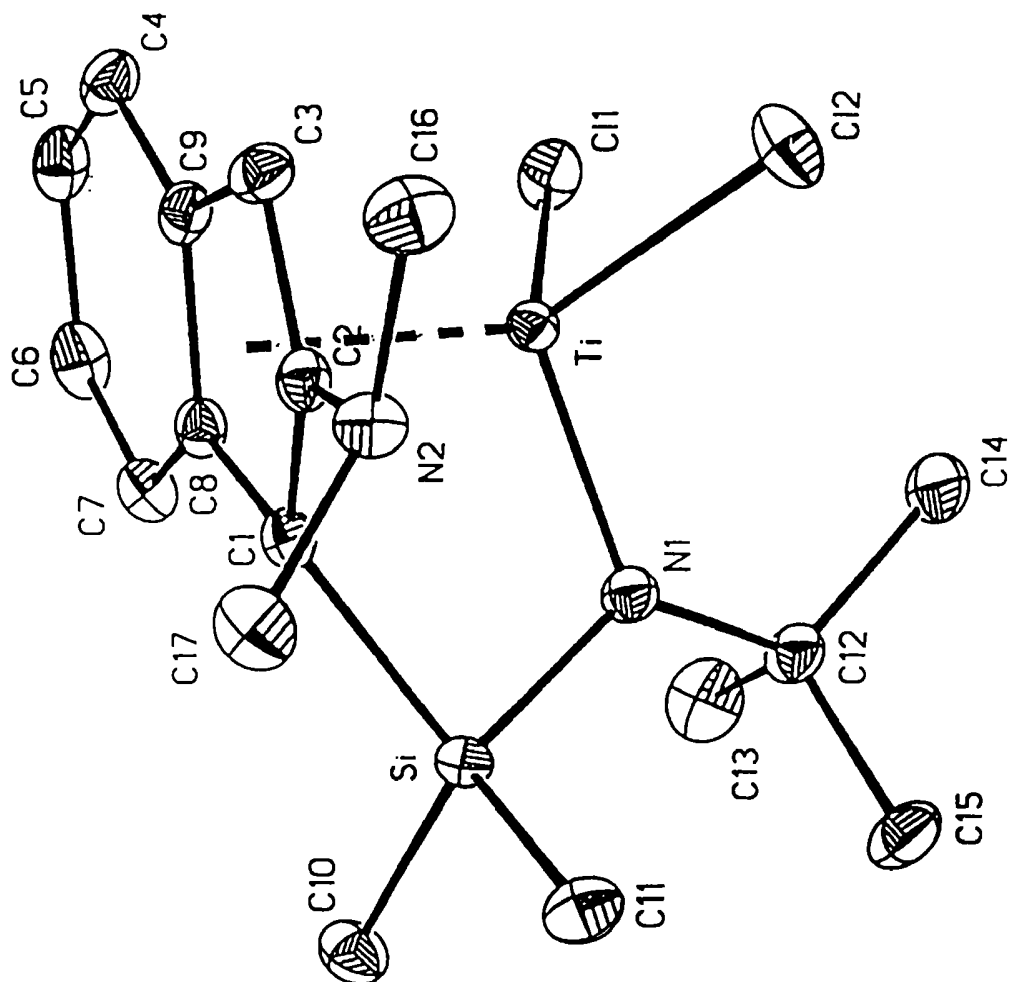
44. Katalytický systém podľa jedného z nárokov 41 až 43, kde kokatalyzačná zložka obsahuje organoboranovú zlúčeninu, ktorá je neiónová alebo iónová.

45. Katalytický systém podľa nároku 44, kde kokatalyzačná zložka obsahuje tris(pentafluorofenyl)boran.

46. Katalytický systém podľa nároku 45, kde kokatalyzačná zložka obsahuje alumoxan a tris(pentafluorfenyl)boran v molárnom pomere 1:1 až 5:1.
47. Katalytický systém podľa niektorého z nárokov 41 až 46 ďalej obsahujúci (D) podpornú zložku, ktorá obsahuje podporný materiál a to polymér, anorganický kyslík, halogenidový kov alebo ich zmesi.
48. Katalytický systém pre olefinovú polymerizáciu pripravený zo systému katalytických zložiek obsahujúci:
- (A) katalyzačnú zložku obsahujúcu kovový komplex podľa jedného z nárokov 1 až 40 a
- (B) kokatalyzačnú zložku obsahujúcu aktivačný kokatalyzátor, kde molárny pomer (A) ku (B) je 1:10,000 až 100:1 a
- kde kovový komplex je vo forme radikálového katiónu.
49. Spôsob polymerizácie olefinov obsahujúci kontakt jedného alebo viac C_{2-20} α -olefinov v polymerizačných podmienkach s katalytickým systémom podľa jedného z nárokov 41 až 48.
50. Spôsob podľa nároku 49, v ktorom sú kopolymerizované etylén, propylén a voliteľne nekonjugovaný dién.
51. Spôsob podľa nároku 49, v ktorom sú kopolymerizované etylén, propylén alebo etylén a propylén a jeden alebo viac C_{4-20} α -olefinov.
52. Spôsob podľa jedného z nárokov 49 až 51, v ktorom sa spôsob vykonáva v roztoku.
53. Spôsob podľa jedného z nárokov 49 až 51, v ktorom sa spôsob vykonáva v plynnej fáze.
54. Spôsob podľa jedného z nárokov 49 až 51, v ktorom sa spôsob vykonáva v suspenznej forme.
55. Spôsob vysokotepelnej roztokovej polymerizácie pre polymerizáciu olefinov obsahujúci kontakt jedného alebo viac C_{2-20} α -olefinov v polymerizačných podmienkach s katalytickým systémom podľa jedného z nárokov 41 až 48 pri teplotách $100^{\circ}C$ až asi $250^{\circ}C$.

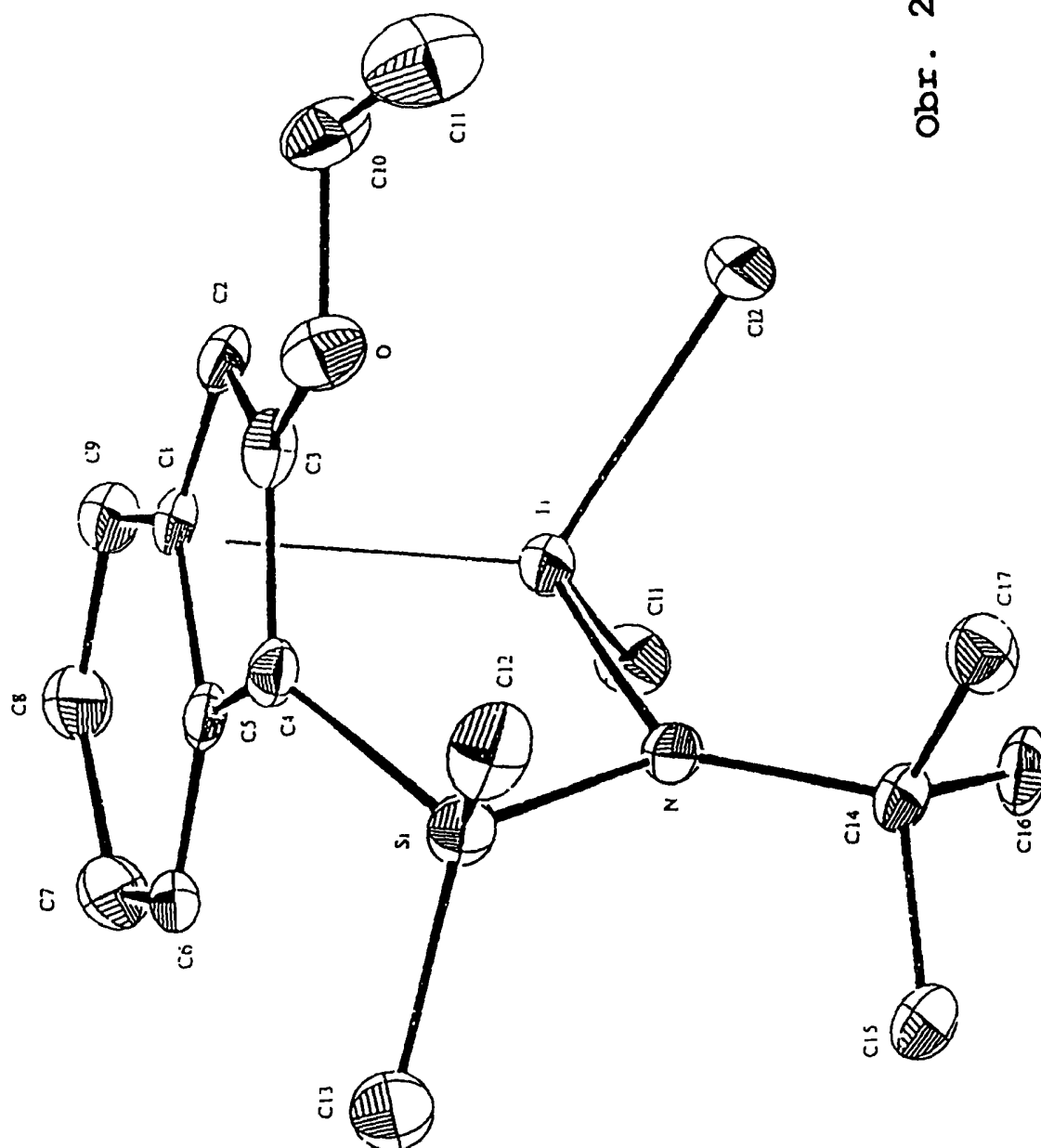
56. Spôsob podľa nároku 55, kde teplota je asi 120° C až 200° C.
57. Spôsob podľa nároku 56, kde teplota je asi 150° C až 200° C.
58. Polyolefinový výrobok vyrobený spôsobom podľa niektorého z nárokov 49 až 57.
59. Polyolefinový výrobok podľa nároku 55, kde výrobok má 0.01 až 3 dlhý vetvený reťazec po 1000 uhlíkových atómov.
60. Polyolefinový výrobok podľa nároku 58, kde výrobkom je kopolymerizačná zlúčenina, ktorá má komonomerný rozdeľovací koeficient C_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší ako 1.10 alebo molekulárny hmotnostný rozdeľovací faktor M_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší než 1.15 alebo komonomerný rozdeľovací koeficient C_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší ako 1.10 a molekulárny hmotnostný rozdeľovací faktor M_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší než 1.15.
61. Polyolefinový výrobok podľa nároku 60, kde kopolymerizačná zlúčenina má komonomerný rozdeľovací koeficient C_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší ako 1.20 alebo molekulárny hmotnostný rozdeľovací faktor M_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší než 1.30 alebo komonomerný rozdeľovací koeficient C_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší ako 1.20 a molekulárny hmotnostný rozdeľovací faktor M_{pf} , ktorý je rovný alebo väčší než 1.30.
62. Cyklopentadienyl obsahujúci ligand podľa niektorého z nárokov 1 až 40, kde ligand je vo forme
- (A) voľná zásada s 2 protónmi schopná byť deprotonovanou;
 - (B) dilítium soli;
 - (C) horčík soli alebo
 - (D) mono alebo disilylovaný dianión,
63. Použitie ligandu podľa nároku 62 na syntézu výroby kovového komplexu podľa niektorého z nárokov 1 až 40.
64. Použitie ligandu podľa nároku 62 na syntézu výroby kovového komplexu obsahujúceho kov jednej zo skupín 3 až 13 periodickej tabuľky prvkov, lantanidy alebo aktinidy a 1 až 4 ligandy.

1/2



Obr. 1

2/2



Obz. 2