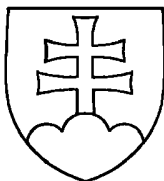


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 28.07.97

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 60/023 768, 60/034 819

(32) Dátum priority: 08.08.96, 19.12.96

(33) Krajina priority: US, US

(40) Dátum zverejnenia: 10.04.2000

(86) Číslo PCT: PCT/US97/13170, 28.07.97

(21) Číslo dokumentu:

153-99

(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;

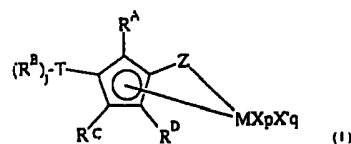
(72) Pôvodca vynálezu: Klosin Jerzy, Midland, MI, US;
Kruper William J. Jr., Sanford, MI, US;
Nickias Peter N., Midland, MI, US;
Patton Jasson T., Midland, MI, US;
Wilson David R., Midland, MI, US;

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

(54) Názov prihlášky vynálezu: **3-Heteroatómom substituované cyklopentadienyl obsahujúce komplexy kovov a spôsob polymeryzácie olefinov**

(57) Anotácia:

Opisujú sa heteroatómom substituované cyklopentadienyl obsahujúce ligandy, komplexy kovov všeobecného vzorca (I), v ktorom jednotlivé substituenty sú definované v patentových nárokoch, obsahujúce tieto ligandy, katalytické systémy pripravené z katalyzátorových zložiek zahŕňajúcich tieto komplexy kovov. Komplexy kovov obsahujú väzbu heteroatóm-cyklopentadienyl alebo väzbu kruhu heteroatóm-cyklopentadienyl v pozícii 3. Ligandom môže byť 3-heteroatómom substituovaná indenyllová skupina. Katalytické systémy na polymerizáciu olefinov môžu byť použité pri vysokých teplotách, sú vysoko aktívne a vytvárajú polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou.



3-heteroatómom substituované cyklopentadienyl obsahujúce komplexy kovu a spôsob polymerizácie olefínov

Táto prihláška nárokuje prínos predbežnej prihlášky US č.60/034 819 podanej 19.decembra 1996 a prihlášky č.60/023 768 podanej 8.augusta 1996.

Oblasť vynálezu

Vynález sa týka triedy komplexov kovu, ligandov použitých na prípravu týchto komplexov kovov a katalyzátorov polymerizácie olefínov z nich odvodených, ktoré sú obzvlášť vhodné na použitie pre spôsob polymerizácie na prípravu polymérov polymerizáciou α -olefínov a zmesí α -olefínov.

Doterajší stav techniky

Viazaná konfigurácia komplexov kovov a spôsoby ich prípravy sú popísané v US patentovej prihláške č.545 403, podanej 3.júla 1990 (EP-A-416 815); US patentovej prihláške č.547 718, podanej 3.júla 1990 (EP-A-468 651); US patentovej prihláške č.702 475, podanej 20.mája 1991 (EP-A-514 828); US patentovej prihláške č.876 268, podanej 1.mája 1992 (EP-A-520 732) a US patentovej prihláške č. 8 003, podanej 21.januára 1993 (WO93/19104), ako aj US-A-5 055 438, US-A-5 057 475, US-A-5 096 867, U.S-A-5 064 802, US-A-5 132 380 a WO95/00526. Poznatky všetkých predchádzajúcich patentov alebo príslušných US patentových prihlášok sú tu zahrnuté vo forme referencie.

US patenty č.5 350 817 a 5 304 614 popisujú komplexy zirkónia s ligandami kovových zlúčenín, pričom dve indenylové skupiny sú kovalentne spojené mostíkom obsahujúcim uhlík alebo kremík, ktoré sú užitočné pre polymerizáciu polypropylénu.

EP-A-577 581 popisuje nesymetrické bis-cyklopentadienylové zlúčeniny kovu obsahujúce fluorénové ligandy so substituentami heteroatómov.

E.Barsties, S.Schaible; M.-H.Prosenc; U.Rief; W.Wolf;

O.Weyland; B.Dorerer; H.-H.Brintzinger v *J.Organometallic Chem.* 1996, 520, 63-68, a H.Plenio; D.Birth *J.Organometallic Chem.* 1996, 519, 269-272 popisujú systémy, v ktorých cyklopentadienylový kruh indenylu je substituovaný dimetylaminoskupinou v neprepojenom a kremíkom prepojenom indenyle užitočnom pre vytvorenie izotaktického polypropylénu a polyetylénu.

R.Leino; H.J.K.Luttikhedde; P.Helmus; C.-E.Wilen; R.Sjoholm; A.Lehtonen; J.Seppala; J.H.Nasman v *Macromolecules*, 1997, 30, 3477/3488 popisujú C_2 -prepojené bis-indenyl kovové zlúčeniny s kyslíkom v pozícii 2 indenylovej skupiny a I.M.Lee; W.J.Gauthier; J.M.Ball; B.Iyengar; S.Collins v *Organometallics*, 1992, 11, 2115-2122 popisujú C_2 -prepojené bis-indenylové kovové zlúčeniny s kyslíkom v pozícii 5 a 6 indenylovej skupiny, pričom N.Piscicolravazzi; P.Pino; G.Consiglio; A.Sironi; M.Moret v *Organometallics*, 1990, 9, 3098-3105 popisujú neprepojené bis-indenylové kovové zlúčeniny s kyslíkom v pozícii 4 a 7 indenylovej skupiny.

Bolo zistené, že v kontraste k uhlíku alebo vodíkovej substitúcii, substitúcia heteroatómu v každej polohe indenylovej skupiny kovového komplexu, keď je na olefinovú polymerizáciu použitý katalyzátor, spôsobuje, že katalyzátor je menej aktívny, t.j. je nižšia produktivita katalyzátora u polymerizácie α -olefinov a produkovaný polymér má nižšiu molekulovú hmotnosť s nižšou takticitou. Uvažuje sa, že aktivita širokej triedy katalyzátorov je znížená kvôli interakcii iónového páru elektrónov heteroatómu s Lewisovým kyslým katalyzátorom polymerizačného aktivátora, vyúsťujúcej do viac elektrónovo deaktivovaného cyklopentadienylového kruhu, ktorý je tiež stéricky viac vzadu. Viď P.Foster; M.D.Rausch; J.C.W.Chien: *Organometallic Chem.* 1996, 519, 269-272.

Objav náhodnej heteroatómovej substitúcie u monocyklopentadienylových kovových zlúčenín a blízkych prípadov je popísaný v EP-A-416 815, WO95/07942, WO 96/13529, US patente č.5 096 867 a 5 621 126.

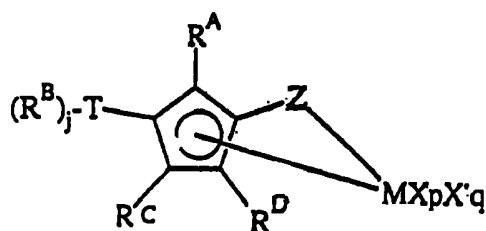
Doteraz bolo zistené, že substitúcia heteroatómu

v metallocénových komplexoch pre použitie ako katalyzátorov polymerizácie olefínov má nevýhody kvôli nežiadúcej interakcii jediného páru elektrónov heteroatómu buď s atómom prechodného kovu rovnakej alebo rozdielnej molekuly kovovej zlúčeniny, alebo s inými zložkami katalyzátického systému.

Bol vykonaný veľký počet zdokonalení rôznych zlúčenín kovových komplexov použitých ako katalyzátory polymerizácie olefínov. Avšak problémy stále ostávajú pri účinnosti katalyzátora a deaktivácii katalyzátora pri vyššej teplote polymerizácie. Bolo by výhodné, ak by bolo možné produkovať polyolefíny s vyššími molekulovými hmotnosťami. Taktiež by bolo výhodné, ak by bolo možné zlepšiť ďalšie fyzikálne charakteristiky polymérov produkovaných zmenením substitúcie okolo cyklopentadienylovej skupiny zlúčenín kovových komplexov použitých v katalytických systémoch polymerizácie olefínov.

Podstata vynálezu

Podľa tohto vynálezu sa uskutočňujú komplexy kovov zodpovedajúce všeobecnému vzorcu:



kde M je kov zo skupiny 3 až 13 Periodickej tabuľky prvkov, lantanoidy alebo aktinoidy, ktorý je vo formálnom oxidačnom stave +2, +3 alebo +4 a ktorý je viazaný π -väzbou s jednou cyklopentadienylovou skupinou, ktorá je cyklickou, delokalizovanou, π -viazanou ligandovou skupinou majúcou 5

substituentov: R^A ; $(R^B)_j-T$, kde j je 0, 1 alebo 2; 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 s cyklopentadienylovým kruhom, a s R^B , keď j je 1 alebo 2, a keď j je 0, T je F, Cl, Br alebo I; keď j je 1, T je O alebo S, alebo N alebo P a R^B má dvojitú väzbu s T ; keď j je 2, T je N alebo P; a kde

R^B je nezávisle každý vodík, alebo skupina majúca 1 až 80 nevodíkových atómov, ktoré sú hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, halogénsubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)-amino, hydrokarbyoxy, každý R^B je prípadne substituovaný jednou alebo viacerými skupinami, z ktorých každý je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)-amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov; a každý R^A , R^C a R^D je vodík, alebo skupina majúca 1 až 80 nevodíkových atómov, ktoré sú hydrokarbyl, halogénsubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každý R^A , R^C a R^D je prípadne substituovaný jednou alebo viacerými skupinami, z ktorých každá je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogénsubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl, majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu

majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo, prípadne, dva a viac R^A , R^B , R^C a R^D sú kovalentne navzájom prepojené pri tvorbe jedného lebo viac spojených kruhových systémov majúcich 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jeden alebo viac spojených kruhových systémov je nesubstituovaných alebo substituovaných jednou alebo viac skupinami, z ktorých každá je nezávisle sa vyskytujúci hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxo, hydrokarbylsilyl amino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogénsubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov;

Z je bivalentná látka viazaná k cyklopentadienylu a metalocénu cez σ -väzby, kde Z zahrňuje bór, alebo prvky 14. skupiny Periodickej tabuľky prvkov, a taktiež zahrňuje dusík, fosfor, síru a kyslík;

X je aniónová alebo bianiónová ligandová skupina majúca najviac 60 atómov výlučne z triedy ligandov, ktorými sú cyklické, delokalizované, π -viazané ligandové skupiny;

X' je nezávisle každá neutrálna Lewisova zásada viažúca zlúčeninu majúcu najviac 20 atómov;

p je 0, 1 alebo 2 a je o dva menšie než formálny oxidačný stav metalocénu, keď X je aniónový ligand; keď X je bianiónová ligandová skupina, p je 1; a

q je 0, 1 alebo 2.

Vyššie komplexy môžu existovať ako izolované kryštály, prípadne v čistej forme alebo v zmesi s inými komplexami, vo forme solvatovaného aduktu, prípadne v rozpúšťadle, najmä organickej látke, ako aj vo forme diméru alebo jeho chelátovaného

derivátu, kde chelátujúcim činidlom je organická látka, prednostne neutrálna Lewisova zásada, najmä trihydrokarbylamín, trihydrokarbylfosfín, alebo ich halogenované deriváty.

Taktiež podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje katalytický systém pre polymerizáciu olefínov pripravený zo zložiek katalytického systému zahrňujúci:

(A) katalyzátorovú zložku zahrňujúcu komplex kovu jedného z vyššie uvedených komplexov; a

(B) ko-katalyzátorovú zložku zahrňujúcu aktivačný ko-katalyzátor, pričom molárny pomer (A) a (B) je od 1:10 000 do 100:1, alebo aktiváciu (A) použitím aktivačnej techniky.

Ďalším uskutočnením tohto vynálezu je katalytický systém pre polymerizáciu olefínov pripravený zo zložiek katalyzátorového systému zahrňujúci:

(A) katalyzátorovú zložku zahrňujúcu komplex kovu jedného z vyššie uvedených komplexov; a

(B) ko-katalyzátorovú zložku zahrňujúcu aktivačný ko-katalyzátor, pričom molárny pomer (A) a (B) je od 1:10 000 do 100:1, kde komplex kovu je vo forme radikálu kationu.

Ďalej podľa tohto vynálezu je uskutočnený spôsob polymerizácie olefínov zahrňujúci spojenie jedného alebo viac C_{2-20} α -olefínov pri polymerizačných podmienkach s jedným z vyššie uvedených katalytických systémov.

Preferovaným spôsobom podľa tohto vynálezu je spôsob polymerizácie pri vysokej teplote roztoku zahrňujúci spojenie jedného alebo viac C_{2-20} α -olefínov pri polymerizačných podmienkach s vyššie uvedenými katalytickými systémami pri teplote od asi $100^{\circ}C$ do asi $250^{\circ}C$.

V rámci rozsahu vynálezu sú produkty polyolefínov produkované vyššie uvedenými spôsobmi. Preferované produkty majú dlhý rozvetvený reťazec a reverznú molekulovú stavbu.

Tento vynález taktiež uskutočňuje cyklopentadienyl obsahujúce ligandy jedného alebo viacerých vyššie uvedených komplexov kovu, kde je ligand vo forme:

- (A) voľnej bázy s dvoma protónmi schopnými deprotonizácie;
- (B) dilítnej soli;
- (C) soli horčíka; alebo
- (D) mono a disilylového dianiónu.

V rámci rozsahu tohto aspektu daného vynálezu je použitie jedného z týchto ligandov pre syntézu komplexu kovu podľa tohto vynálezu, alebo pre syntézu na vytvorenie komplexu kovu zahrňujúceho kov jednej zo skupín 3 až 13 Periodickej tabuľky prvkov, lantanoidy alebo aktinoidy, a 1 až 4 ligandy.

Tieto katalyzátory a spôsoby vyúsťujú do vysoko účinnej produkcie s vysokou molekulovou hmotnosťou olefínových polymérov v širokom rozpätí polymerizačných podmienok, najmä pri zvýšených teplotách. Sú užitočné najmä pre polymerizáciu roztokov alebo sypkých látok etylén/propylén (EP polyméry), etylén/oktén (EO polyméry), etylén/styrén (ES polyméry), propylén a etylén/propylén/dién (EPDM polyméry), kde dién je etylidénnorbornen, 1,4-hexadién alebo podobný nekonjugovaný dién. Použitím zvýšených teplôt výrazne vzrastá produktivita takých spôsobov vďaka skutočnosti, že vzrastajúca rozpustnosť pri zvýšených teplotách umožňuje využitie vzrastajúcich konverzií (vyššia koncentrácia polymérneho produktu) bez prekročenia viskozitného obmedzenia polymerizačného zariadenia, ako aj redukovaných energetických nákladov nutných na odparenie reakčných produktov.

Katalyzátory podľa tohto vynálezu môžu byť taktiež nesené pomocným materiálom a použité v procesoch polymerizácie olefínov v suspenzii alebo v plynnej fáze. Katalyzátory môžu byť prepolymerizované jedným alebo viac monomérmi olefínov *in situ* v polymerizačnom reaktore alebo v oddelenom procese so získaním medziproduktu prepolymerizovaného katalyzátora pred primárnym polymerizačným procesom.

Doteraz sa zistilo, že substitúcia heteroatómu priamo na cyklopentadienylovej skupine, ktorá je cyklickou, delokalizovanou, π -viazanou ligandovou skupinou metalocénového komplexu nemá prínosový účinok na užitočnosť komplexu v katalytickom systéme polymerizácie olefínov. Bolo však zistené, že preferované komplexy zlúčenín kovov podľa tohto vynálezu so substitúciou heteroatómu priamo na jednej π -viazanej cyklopentadienylovej skupine majú mimoriadne vlastnosti ako katalyzátory olefínov umožňujúce produkciu polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou so zvolenými charakteristikami pri vysokých aktivitách katalyzátora. Vysoko preferované sú komplexy zlúčenín kovov so substitúciou heteroatómu v pozícii 3.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obr. 1 ukazuje kryštalovú štruktúru dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-silanamináto-(2-)-N-)titánu.

Obr. 2 ukazuje kryštalovú štruktúru dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-inden-1-yl)-silanamináto-(2-)-N-)titánu.

Obr. 3 ukazuje kryštalovú štruktúru dichlóro[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-inden-1-yl)-silanamináto-(2-)-N-][[(2,3,4,5-)-2,4-hexadién]]titánu.

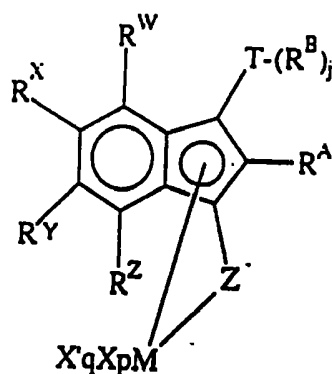
Podstata vynálezu

Všetky referencie v texte na Periodickú tabuľku prvkov sa týkajú Peridickej tabuľky prvkov, publikovanej a chránenej autorským právom CRC Press, Inc., 1989. Taktiež všetky referencie na skupinu alebo skupiny sa týkajú skupiny alebo skupín v Periodickej tabuľke prvkov používajúcej na číslovanie skupín IUPAC systém.

Olefíny, ktoré sú tu používané, sú C_{2-20} alifatické alebo aromatické zlúčeniny obsahujúce vinylové nenasýtené, ako aj cyklické zlúčeniny, ako je cyklobutén, cyklopentén a norboren, vrátane norborenu substituovaného v pozícii 5 a 6 C_{1-20} hydrokarbylovou skupinou. Taktiež sú tu zahrnuté zmesi takých olefínov, ako sú zmesi olefínov so zlúčeninami C_{4-40} diolefínov. Príkladmi posledne uvedených zlúčenín sú etylidénnorboren, 1,4-hexadién, norboradién a podobne. Katalyzátory a spôsoby tu popísané sú vhodné najmä na použitie v príprave kopolymérov etylén/1-butén, etylén/1-hexén, etylén//styren, etylén/propylén, etylén/1-pentén, etylén/4-metyl-1-pentén a etylén/1-oktén, ako aj terpolymérov etylénu, propylénu, propylénu a nekonjugovaných diénov, ako sú napríklad EPDM terpolyméry.

Preferované X' skupiny sú oxid uhoľnatý, fosfíny, najmä trimetylfosfín, trietylfosfín, trifenyľfosfín a bis(1,2-dimetylfosfíno)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; olefíny; a konjugované diény majúce 4 až 40 atómov uhlíka. Komplexy zahrňujúce posledne uvedené X' skupiny sú tie, kde kov je vo formálnom oxidačnom stave +2.

Preferované koordinačné komplexy podľa predkladaného vynálezu sú komplexy zodpovedajúce všeobecnému vzorcu:



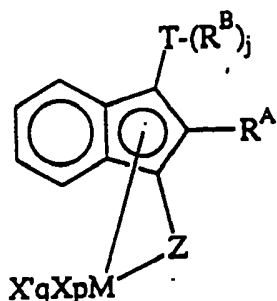
kde R^W , R^X , R^Y a R^Z sú R skupiny, každá z nich je nezávisle vodík, alebo je skupinou majúcou 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorými sú hydrokarby, halogénsusituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každý R^W , R^X , R^Y a R^Z je prípadne substituovaný jednou alebo viac skupinami, z ktorých každá je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxo, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, halogénsusituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu majúca 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo, prípadne, dva a viac R^W , R^X , R^Y , R^Z , R^A a R^B sú kovalentne navzájom prepojené pri tvorbe jedného lebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov majúcich 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov je nesubstituovaných alebo substituovaných jednou alebo viac skupinami, ktoré sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxo, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogénsusituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov;

Preferované R^B skupiny sú tie, kde R^B je hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl a T je O alebo N, preferovanejšie sú tie, kde R^B je hydrokarbyl alebo hydrokarbylsilyl a T je O alebo N, a najpreferovanejšie sú tie, kde R^B je hydrokarbyl alebo hydrokarbylsilyl a T je N.

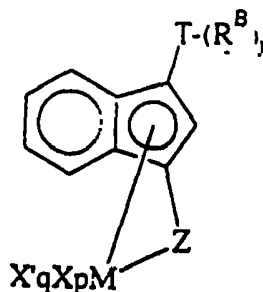
Preferovanými heteroatóm obsahujúcimi substituentami v pozícii 3 cyklopentadienyly sú tie, kde $(R^B)_j-T$ skupina je metoxy, etoxy, propoxy, metylénoxy, 1,1-dimetyletyloxy, trimetylsiloxy, 1,1-dimetyletyl(dimetylsilyl)oxy, dimetylamino, piperidinyly, morfolinyly, pyrrolidinyly, hexahydro-1H-azepín-1-yl, hexahydro-1(2H)-azocinyly, oktahydro-1H-azonín-1-yl alebo oktahydro-1(2H)-azecinyly. Preferovanejšími sú tie, kde $(R^B)_j-T$ skupina je dimetylamino, metylfenylamino, piperidinyly alebo pyrrolidinyly.

V ďalšom aspekte tohto vynálezu buď ligand alebo komplex kovu má jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov pripojených k cyklopentadienyly alebo indenylu, pričom jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov obsahuje jeden alebo viac kruhov s heteroatómami, ktorými sú N, O, S alebo P. Preferovanými kruhmi s heteroatómami sú N alebo O, najpreferovanejší je kruh s N.

Iné vysoko preferované komplexy sú podľa všeobecného vzorca:



kde symboly sú definované tak, ako už bolo uvedené,
alebo preferovanejšie zodpovedajú všeobecnému vzorcu:



kde symboly sú definované tak, ako už bolo uvedené.

Vysoko preferovanými sú komplexy kovov a ich heteroatóm-obsahujúce ligandy, kde $-Z-$ je $-Z^*-Y-$, so Z^* viazaným na cyklopentadién a Y viazaným na metalocén 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^* je nezávisle každý vodík, alebo je vybraný z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu, a ich kombinácií, uvedený R^* má najviac 20 nevodíkových atómov, a prípadne dve R^* skupiny zo Z (keď R^* nie je vodík), alebo R^* skupina zo Z a R^* skupina z Y vytvárajú kruhový systém;

kde p je 2, q je 0, M je vo formálnom oxidačnom stave +4, a X je nezávisle každý metyl, benzyl, trimetylsilylmetyl, alyl, pyrolyl alebo dve X skupiny dohromady sú 1,4-bután-diyl, 2-butén-1,4-diyl, 2,3-dimetyl-2-butén-1,4-diyl, 2-metyl-2-butén-1,4-diyl, alebo xylyldiyl.

Vysoko preferované sú taktiež komplexy kovov a ich heteroatóm obsahujúce ligandy, kde $-Z-$ je $-Z^*-Y-$, so Z^* viazaným na cyklopentadién a Y viazaným na metalocén 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^* je nezávisle každý vodík, alebo je vybraný z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu, a ich kombinácií, uvedený R^* má najviac 20 nevodíkových atómov, a prípadne dve R^* skupiny zo Z (keď R^* nie je vodík), alebo R^* skupina zo Z a R^* skupina z Y vytvárajú kruhový systém;

kde p je 1, q je 0, M je vo formálnom oxidačnom stave +3, a X je 2-(N,N -dimetyl)aminobenzyl, 2-(n,N -dimetylaminometyl)fenyl, alyl, metyl, trimetylsilyl, alyl.

Vysoko preferované sú tiež komplexy kovov a ich heteroatóm obsahujúce ligandy, kde $-Z-$ je $-Z^*-Y-$, so Z^* viazaným na cyklopentadién a Y viazaným na metalocén 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^* je nezávisle každý vodík, alebo je vybraný z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu, a ich kombinácií, uvedený R^* má najviac 20 nevodíkových atómov, a prípadne dve R^* skupiny zo Z (keď R^* nie je vodík), alebo R^* skupina zo Z a R^* skupina z Y vytvárajú kruhový systém;

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

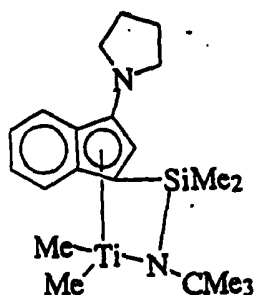
Na prípravu komplexov kovov podľa vynálezu môžu byť použité rôzne kovy, vhodnými sú kovy zo skupín 3 až 13 Periodickej tabuľky prvkov, lantanoidy alebo aktinoidy, ktoré sú vo formálno oxidačnom stave +2, +3 alebo +4, vhodnejšie kovy zo skupín 3 až 13. Komplexy kovov podľa tohto vynálezu majúce trochu iné charakteristiky sú tie, kde M je kov jednej zo skupín 3 až 6, jednej zo skupín 7 až 9, alebo jednej zo skupín 10 až 12. Preferované sú tie, kde M je kov zo skupiny 4, vhodnejšie Ti, Zr alebo Hf, preferovanejšie sú s Ti a Zr. Ti je najviac preferovaným kovom, najmä pre použitie v komplexoch, ktoré obsahujú iba jeden cyklopentadienyl obsahujúci ligand, ktorý je heteroatóm obsahujúcim ligandom podľa tohto vynálezu, pričom Zr je najpreferovanejší pre použitie v komplexoch, ktoré obsahujú dva cyklopentadienyl obsahujúce ligandy, z ktorých aspoň jeden je heteroatóm obsahujúci ligand.

V jednom uskutočnení je preferované, že Ti je vo formálnom oxidačnom stave +4, pričom alternatívne je preferované, že Ti je vo formálnom oxidačnom stave +3 a najpreferovanejšie je, že Ti je vo formálnom oxidačnom stave +2.

V ďalšom uskutočnení je preferované, že Zr je vo formálnom oxidačnom stave +4, alebo alternatívne, vo formálnom oxidačnom stave +2.

V jednom aspekte podľa tohto vynálezu je preferované, že Y je $-NR^*$, pričom viac preferované $-NR^*$ sú tie, kde R^* je skupina majúca primárny alebo sekundárny atóm uhlíka viazaný na N. Vysoko preferované je, ak R^* je cyklohexyl alebo izopropyl.

Preferovaný koordinačný komplex je podľa všeobecného vzorca:



Ilustrujúce deriváty kovov, ktoré môžu byť použité v praxi podľa tohto vynálezu zahŕňujú:

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silylamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-)-6-(1-metyl-etyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyl-etyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-(2-)-N)-((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-(2-)-N)-((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-
silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-
silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-
silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-
1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-
silanamináto(2-)-N)titán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-
(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-etyl-6-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-4-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-6-(1-metyletyl)-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-etyl-6-metyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-butyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-
(1,1-dimetyletyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-5-fenyl-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-(metylfenyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-butyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(1,1-dimetyl-N-(metylfenyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-butyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(1,1-dimetyl-N-propyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-fenyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-(metylfenyl)-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)dimetyltitán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-butyl-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(1,1-dimetyl-N-propyl-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto-
(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-
(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-
1H-azepin-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

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

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(oktahydro-1(2H)-azecinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dietylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dipropylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dibutylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyl(fenylmetyl)amino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)metylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenyلفوسفíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetyلفوسفíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyلفenyلفوسفíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dietyلفenyلفوسفíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(bis(1-metyletyl)fوسفíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxyl-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxyl-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-propoxyl-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-butoxyl-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(trimetylsiloxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyletoxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-fenoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(fenyltio)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyltio)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(oktahydro-1H-azonín-1-yl)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(oktahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dietylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dipropylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dibutylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyl(fenylmetyl)amino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metylfenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dietylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(bis(1-metyletyl)fosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-propoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-butoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(trimetylsiloxo)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metyletoxo)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-fenoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(fenyltio)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyltio)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(oktahydro-1H-azonín-1-yl)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(oktahydro-1(2H)-azecinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenylmetyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dietylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dipropylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dibutylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(ethylmetylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyl(fenylmetyl)amino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)metylamino)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metylfenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dietylfosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(bis(1-metyletyl)fosfíno)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-propoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-butoxo-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(trimetylsiloxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1,((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metyletoxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-fenoxo-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(fenyltio)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(metyltio)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dietyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoxy-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoxy-1-metyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dietyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoxy-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoxy-1-metyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoxy)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dietyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoxy-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoxy-1-metyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)-bis(trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)-bis(2,2-dimetylpropyl)metyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis-((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis-(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis-((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-cyklododecyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis-(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(bis(fenylmetyl)titán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(bis(fenylmetyl)bis-((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(bis(fenylmetyl)bis-(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-1-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(bis(fenylmetyl)titán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(bis(fenylmetyl)bis-((trimetylsilyl)metyl)titán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(bis(fenylmetyl)bis-(2,2-metylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-silanamináto(2-)-N)titán

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamináto-(2-)-N)titán

dichlóro(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamináto(2-)-N)titán

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis-((trimetylsilyl)metyl)titán

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis-(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-(1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)-titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)-bis((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)-bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4-)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl))-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-(1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)bis((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-(1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxi-1H-indén-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-(1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-etoxy-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-(1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-(1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylmetánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)germanamináto(2-)-N)dimetyltitán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylsilyl)-metánamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)-silanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)etánamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-2-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-
tetrametyldisilanamináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-3-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-propánamináto-
(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-metán-
amináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-
((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-dimetylmetán-
amináto(2-)-N)(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-
1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-germanamináto(2-)-N)-
(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-
indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-
(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-
indén-1-yl)etánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-
indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-
indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-
indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylmétánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indon-1-yl)-tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)-dimetylmétánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)-dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)dimetylmetánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(((1,1-dimetyletyl)dimetylsilyl)oxy)-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylmétánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)dimetylmétánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(etylmetylamino)-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylmétánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-tetrametyletánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-2-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-3-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-dimetylmetánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylsilyl)metánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)tetrametyletánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-3-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)dimetylmetánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)germánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)bis((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1-dimetyletyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-(1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(1,1-dimetyl)-N-fenyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-((tricyklo(3,3,1,1,3,7)dek-1-yl))-silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1-dimetyletyl)-N-cyklododecyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetylpropyl)titán

(1,1-dimetyletyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-bis(fenylemetyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(1,1-dimetyletyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1,1-dimetyl)-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(1,1-dimetyl-N-(1-metyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-etyl-1,1-dimetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-etyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-etyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-piperidiny1)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metylfenylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silanamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis(2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis((trimetylsilyl)metyl)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(etylmetylamino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)bis((2,2-dimetylpropyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-metoxi-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)bis(fenylmetyl)titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,2,3,4,5- η)-3-(1,1-dimetyletyl)oxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4-)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-dimetyletyl)oxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(hexahydro-1H-azepín-1-yl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(oktahydro-1H-azonín-1-yl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(oktahydro-1(2H)-azeciny)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metyl(fenyl-metyl)amino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-dimetyletyl)metyl-amino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metyl-fenyl-amino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(dimetyl-fosfíno)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(difenyl-fosfíno)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metyl-fenyl-fosfíno)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-etoxy-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-propoxy-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyl-etoxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(fenoxy)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(fenyltio)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(metyltio)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-propyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyl-
titán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2-metyl-4-etyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyl-etyl)-4-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyl-etyl)-4-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyletyl)-4-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-metyl-etyl)-4-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-2,4-hexadién)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-trimetyl-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-metyl-1-fenyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-difenyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-bis(1-metyletoxy)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1-etoxy-1-metyl-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoxy-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)etánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1,2,2-tetrametyldisilánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-propánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-metylamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylmetánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-1,1-dimetylgermánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(metyl(1-metyletyl)amino)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-2,4,5-trimetyl-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(N-metyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán

(dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)silánamináto(2-)-N)titán

(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetoxy-1-((1,2,3,3a,7- η)-4,5,6,7-tetrahydro-3-(1-pyrolidinyl)-2,4-cyklopentadién-1-yl)-silánamináto(2-)-N)dimetyltitán

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

(1-((1,2,3,3a,6a- η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-((1,2,3,4- η)-1,3-pentadién)titán

((2-(dimetylamino)metyl)fenyl)(1-((1,2,3,3a,6a- η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán

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

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

(N-cyklohexyl-(1-((1,2,3,3a,6a- η)-3-(dimetylamino)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl)-N-(1,1-dimetyletyl))-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)dimetyltitán

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

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

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

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

Komplexy môžu byť pripravené použitím dobre známych syntéznych techník. Na produkciu komplexov s nižšími oxidačnými stavmi môžu byť prípadne použité redukčné činidlá. Taký spôsob je popísaný v USSN 8/241 523, podanom 13.mája 1994, publikovanom ako WO95/00526, ktorého výsledky sú tu zahrnuté vo forme referencie. Reakcie sú vedené vo vhodnom neinterferujúcom rozpúšťadle pri

teplote od -100°C do 300°C , prednostne od -78°C do 100°C , najprednostnejšie od 0°C do 50°C . Pod pojmom "redukčné činidlo" sa tu rozumie kov alebo zlúčenina, ktorá pri redukčných podmienkach spôsobuje, že kov M je redukovaný z vyššieho na nižší oxidačný stav. Príkladmi vhodných redukčných činidiel kovu sú alkalické kovy, kovy alkalických zemín, hliník, a zinok, zmesi alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, ako je sodík/ortuťový amalgám a zmes sodík/draslík. Príkladmi vhodných redukčných činidiel zlúčenín sú naftalenid sodný, grafit draselný, alkyly lítia, alkadienyly lítia alebo draslíka; a Grignardove činidlá. Najprednostnejšie redukčné činidlá sú alkalické kovy alebo kovy alkalických zemín, najmä lítium a magnézium.

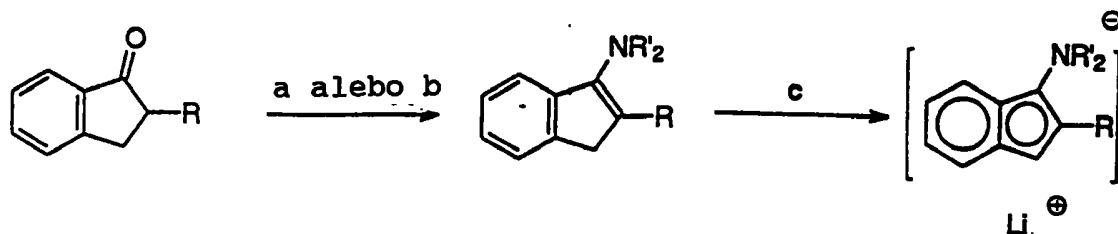
Vhodné reakčné prostredie pre vytvorenie komplexov zahrňuje alifatické a aromatické uhľovodíky, étery a cyklické étery, najmä rozvetvené reťazce uhľovodíkov, ako je izobután, bután, pentán, hexán, heptán, oktán, a ich zmesi; cyklické a alicyklické uhľovodíky, ako je cyklohexán, cykloheptán, metylcyklohexán, metylcykloheptán, a ich zmesi; aromatické a hydrokarbylsubstituované aromatické zlúčeniny, ako je benzén, toluén a xylén, C_{1-4} dialkyl étery, C_{1-4} dialkyl éterové deriváty (poly)alkylénglykolov a tetrahydrofurán. Taktiež sú vhodné predchádzajúce zmesi.

Jedna syntéza heteroatómom substituovaných cyklopentadienylových systémov, ktoré sú užitočné ako prekursor pre vizanú konfiguráciu katalyzátických systémov (CGC), je zobrazená na Schéme 1 nižšie, kde:

a) nadbytok amínu, benzénu, reflux 24 hodín ($-\text{H}_2\text{O}$); b) nadbytok amínu (8 ekv.), TiCl_4 , (1 ekv.) v CH_2Cl_2 , 0°C , potom sa pridá ketón a zahrieva na 25°C ; c) 1,05 ekv. n-BuLi/hexán pri 25°C ; d) 1,0/1,5 ekv. Cl/silán/THF pri 25°C ; e) 2,05 ekv. n-BuLi/hexán pri 25°C .

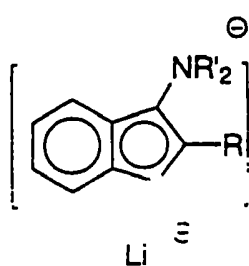
R, R', R'', R''', R'''' nezávisle vybrané, v každom prípade sú vodík, (okrem u väzby dusíka priamo k cyklopentadienylovému kruhu), alkyl, cykloalkyl, aryl, alkaryl, aralkyl, a nie sú obmedzené len na tieto skupiny.

Schéma 1

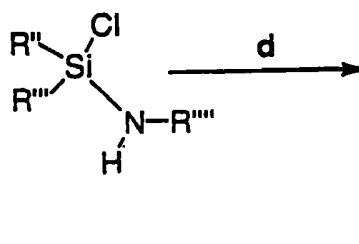


ketón

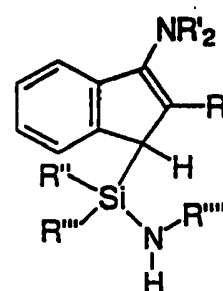
enamín



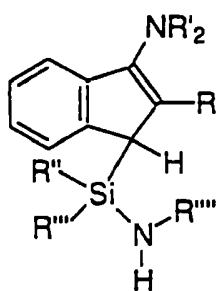
+



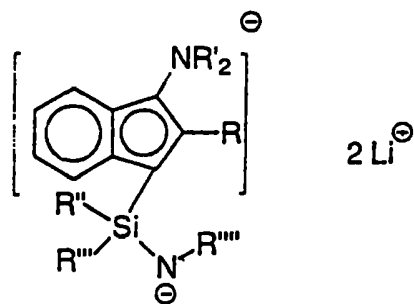
d



CGC ligand



CGC ligand



CGC dianión

Heteroatóm obsahujúci substituent má dusík v pozícii 3 indenylového systému. Východiskovým materiálom pre konverziu na príslušný enamín je 1-indanón, hoci vytvorenie enamínu nie je obmedzené pre použitie tejto zlúčeniny. Enamíny indanónu sú typicky vytvorené spôsobmi známymi v stave techniky, vrátane kondenzácie sekundárnych amínov s ketónom (W.E.Noland, V. Kameswaran v *J. Organ. Chem.* 1981, 46, 1940-1944). Príslušný vodný produkt môže byť azeotropicky odstránený použitím benzénového alebo toluénového rozpúšťadla pri refluxe a prípadne katalytickou kyselinou, ako je p-toluénsulfónová kyselina. (O.Cervinka v *The Chemistry of Enamines*, časť I, zv. 9; Z. Rappoport, Ed.; Wiley Interscience, New York, 1994, 468-500). S viac stéricky blokovanými ketónmi, ako je 2-metyl-1-indanón, alebo viac prchavými amínmi, ako je dimetylamín, môžu byť prednostne použité silnejšie dehydratačné činidlá, ako sú chloramíny titánu (vytvorené *in situ* z tetrachloridu titánu a kondenzačných amínov) (R. Carlson, A. Nilsson *Acta Chemica Scandinavica* B 38, 1984, 49-53). Tieto dva spôsoby boli použité na vytvorenie enamínov substituovaných v pozícii 2 a 3 indénu (pozícia 1 je typicky viazaná na kremík alebo iné prepojenie v následnej zlúčenine). Ďalší spôsob prípravy enamínov zahrňuje elektrofilnú amináciu uhlíkových aniónov, ako je indenid lítia (E. Erdik; M, *Acc. Chem. Rev.*, 1989, 89, 1947-1980).

Pre následné vytvorenie vysoko čistých CGC ligandov musia byť enamíny pripravené týmito spôsobmi vysoko čisté a zbavené ketónov, Aldolových produktov a reakčných dechtov s vysokou hmotnosťou, ktoré typicky sprevádzajú vytvorenie produktu. Žiaden z vyššie uvedených spôsobov jednotne neposkytuje produkt, ktorý môže byť použitý bez niektorých druhov ďalšieho čistenia. Zistili sme, že chromatografické čistenie použitím prietokového triedenia na silikagéle alebo hlinitané rýchle podporuje hydrolýzu enamínov na voľné amíny a ketóny, ako neželaný následok. Hoci tieto zlúčeniny sú veľmi senzitívne na vodu a vzduch, enamíny tohto pôvodu môžu byť čistené starostlivou frakčnou destiláciou, alebo prípadne rekryštalizáciou. Obzvlášť rýchla destilácia indanónových enamínov sa vyžaduje na zabránenie termickej polymerizácii v destilačnom prístroji pri zvýšenej teplote.

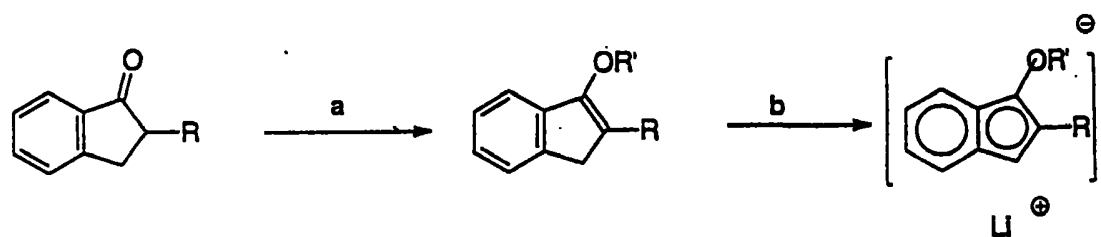
Vhodná konverzia čistých enamínov na ich príslušné aniónové soli sa vyžaduje pre získanie vysoko čistých CGC ligandov, keďže enamíny môžu byť tiež fotochemicky senzitívne.

Preferovaným východiskovým materiálom pre CGC ligandy substituované kyslíkom v pozícii 3 je tiež 1-indanón. Obzvlášť enolové étery v tejto pozícii môžu byť vytvorené dehydratáciou príslušných hemiketolov, ktoré sú vytvorené *in situ* z indanónu a alkoholu v prítomnosti kyslého katalyzátora (L.A. Paquette; A. Varadarajan; E.Bey *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6702-6708). Enolové étery indanónu, podobne enamínové analógy, sú tiež citlivé na hydrolýzu a veľmi senzitívne voči kyslíku. Po čistení je najlepšie kovertovať ich na ich príslušné aniónové soli, ktoré sú ukázané v Schéme 2 nižšie, kde:

a) alkohol, benzén, reflux 24 hodín ($-H_2O$); b) 1,05 ekv. n-BuLi/hexán pri 25^0C ; c) 1,0/1,5 ekv. Cl/silán/THF pri 25^0C ; d) 2,05 ekv. n-BuLi/hexán pri 25^0C .

R, R', R'', R''', R'''' nezávisle vybrané, v každom prípade sú vodík, (okrem u kyslíka) alkyl, cykloalkyl, aryl, alkaryl, aralkyl, a nie sú obmedzené len na tieto skupiny.

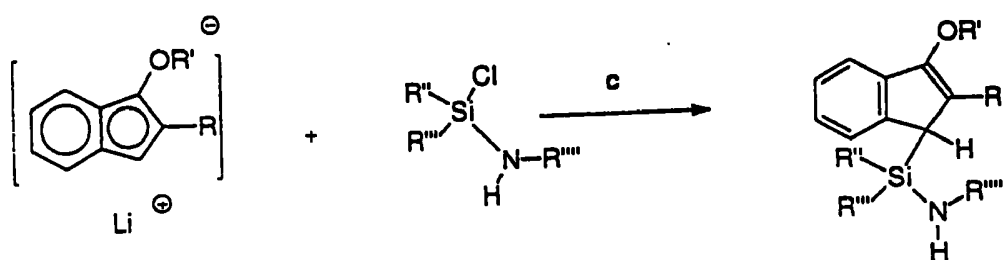
Schéma 2



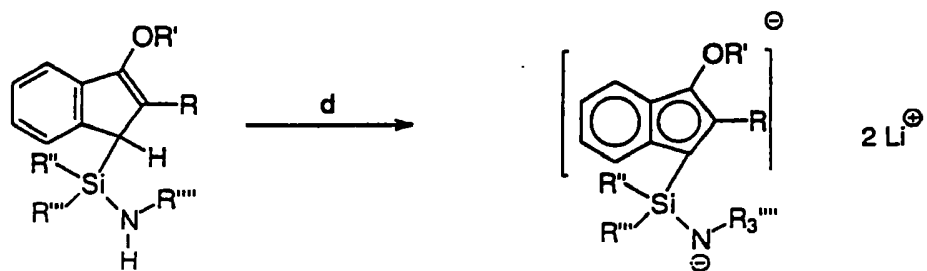
ketón

enolový éter

anión enol. éteru



CGC ligand



CGC ligand

CGC dianión

Po čistení môže byť uskutočnená konverzia enamínu na jeho príslušnú aniónovú soľ reakciou s príslušnou bázou vhodnej sily v príslušnom neinterferujúcom rozpúšťadle. Pri zodpovedajúcich anaeróbných, bezvodých podmienkach môže byť pevná aniónová soľ prefiltrovaná, premytá a vysušená v kvantitatívnom výťažku. Podobne, enolové étery 1-indanónu môžu byť deprotonizované na príslušnú aniónovú soľ.

Vytvorenie viazanej konfigurácie ligandov (CGC-ligand) na základe heteroatómom substituovaných indénov je založené na spôsobe aniónovej alkylácie, ktorú popísal Nickias a spol. (Nickias, Peter N.; Devore, David D.; Wilson, David R., PCT Int. Appl., WO93/08199 A1 930429., CAN 119:160577; Carpeneti, Donald W.; Kloppenburg, Lioba; Kupec, Justin T.; Petersen, Jeffrey L. *Organometallics* 1996, 16(6), 1572-81), v ktorej cyklopentadienylový anión reaguje s elektrofilmi, ako sú halogenované sekundárne alkylamíny alebo halogenované sekundárne silylamíny za vzniku príslušného cyklopentadienylového alkylamínu alebo cyklopentadienylového silylamínu. Halogenované sekundárne alkylamíny alebo halogenované sekundárne silylamíny zahŕňujú napríklad (t-butyl)(chlórodimetylsilyl)amín, (t-butyl)(chlórodimetylsilylmetyl)amín, (t-butyl)(brómmetyldimetylsilyl)amín, (t-butyl)(2-chlóretyl)amín, (t-butyl)(chlórodimetylsilyl)(fenyl)amín, (adamantyl)(chlórodifenylsilyl)amín, (chlórodimetylsilyl)(cyklohexyl)amín, (benzyl)(chlórodimetylsilyl)amín (t-butyl)(chlórometylfenylsilyl)amín.

Napríklad, pridávanie po kvapkách lítiového derivátu aniónovej soli v THF do molárneho nadbytku (t)butyl(chlórdimetylsilyl)-amínu v THF nasledované štandardným odstránením chloridu lítneho a nadbytku elektrofilu často poskytuje vysokú čistotu ligandu, ktorý môže byť následne použitý bez ďalšieho čistenia. Tento takzv. CGC ligand môže byť konvertovaný na svoju nerozpustnú dianiónovú soľ reakciou voľnej bázy s dvoma ekvivalentnými bázami vhodnej sily v príslušnom neinterferujúcom rozpúšťadle.

Pod príslušným neinterferujúcim rozpúšťadlom v kontexte tohto vynálezu sa rozumie rozpúšťadlo, ktoré neinterferuje s vytvorením, alebo reakciou neškodí žiadanému produktu. Takými rozpúšťadlami vhodnými na prípravu aniónových solí a dianiónových solí podľa vynálezu sú, bez obmedzenia len na ne, alifatické a aromatické uhľovodíky, najmä priame a rozvetvené reťazce uhľovodíkov, ako je bután, pentán, heptán, oktán, dekán, vrátane ich rozvetvených izomérov a ich zmesí; cyklické a alicyklické uhľovodíky, ako je cyklohexán, cykloheptán, metylcyklohexán, metylcykloheptán a ich zmesi; aromatické hydrokarbylsubstituované aromatické zlúčeniny, ako je benzén, toluén, xylén, etylbenzén, dietylbenzén a ich zmesi; étery a cyklické étery, najmä C₁₋₆dialkyl étery, ako je dietyléter, dibutyléter a metyl-t-butyléter, C₁₋₆dialkyl éterové deriváty (poly)alkylén glykolov, ako je dimetyloxyetán, a dioxán a THF a ich zmesi. Vhodné sú tiež predchádzajúce zmesi.

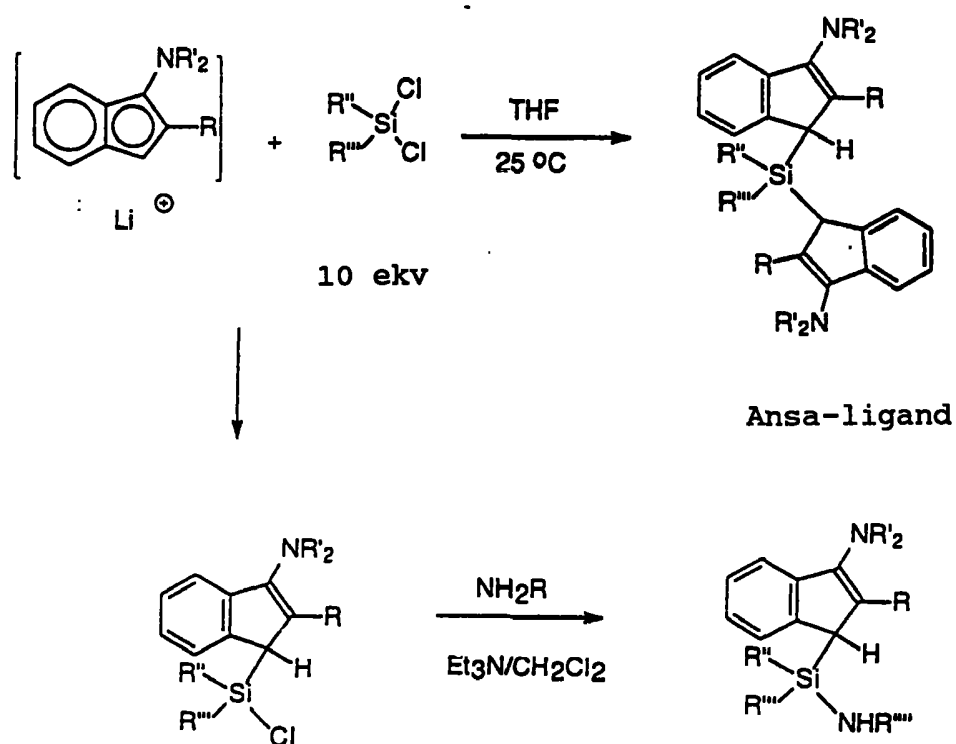
Bázy vhodnej sily na prípravu dianiónových solí podľa vynálezu zahrňujú hydrokarbylové soli kovov skupiny 1 a 2, najmä alkylové a arylové soli lítia a horčíka, ako je metyllítium, etyllítium, n-butyllítium, s-butyllítium, fenyllítium, metylchlorid horčíka, etylbromid horčíka, i-propylchlorid horčíka, dibutylhorčík, (butyl)(etyl)horčík, dihexylhorčík,; kovy skupiny 1 a 2, ako je lítium, sodík, draslík a horčík; hydridy kovov skupiny 1, 2 alebo skupiny 13, ako je hydrid lítny, hydrid sodný, hydrid draselný alebo hydrid lítno-hlinitý; amidové komplexy kovov skupiny 1 a 2, ako je diizopropylamid lítia, dimetylamid lítia, hexametyldisilazid lítia, sodamid a diizopropylamid horčíka.

Bázy vhodnej sily na prípravu aniónových solí podľa vynálezu zahrňujú predchádzajúce, ako aj alkoxidové komplexy kovov skupiny 1 alebo 2, ako je etoxid sodíka, t-butoxid sodíka, butoxid draslíka a amylát draslíka.

Ďalší potenciálny syntetický prístup na vytvorenie ligandu voľnej bázy obsahuje reakciu indenyllovej aniónovej soli s nadbytkom bis-elektrofilu, napríklad dichlórodimetylsilánu

v polárnom, aprotickom rozpúšťadle, ako je THF. Neočakávane sme zistili, že tento prístup je horší než vyššie uvedené techniky u viacerých 3-heteroatómovo substituovaných ligandových systémov tým, že veľká časť ansa-ligandov (bisalkylačná zlúčenina) je často vytvorená napriek použitiu nadbytku elektrofilu, ako je ukázané v Schéme 3 nižšie.

Schéma 3



Realizácia syntézy oboch prístupov závisí od stérických a elektrónových rozložení substitučních skupín (R skupín) a v každom prípade vyžaduje experimentálny hodnotenie.

Metalácia (zavedenie kovu-pozn.prekl.) dianiónových solí môže byť uskutočnená spôsobmi citovanými v doterajšom stave techniky. Reakcia dianiónovej soli v THF s TiCl_3 (THF_3), nasledovaná oxidáciou metylénchloridom alebo privedením

dichloridu je dobre stanoveným postupom (J. Okuda, S. Verch, T.P. Spaniol, R. Stumer *Chem. Ber.*, 1996, 129, 1429-1431, D.D. Devore EP 514 828), ktorý poskytuje dichloridový komplex titánu (IV). Dichlorid môže byť silylovaný alebo hydrokarbylovaný výmenou ligandu s príslušným silylačným alebo hydrokarbylačným činidlom, ako je metyllítium, metylchlorid horčíka, benzyl draslíka, allyllítium, trimetylsilylmetyl lítia, neopentylbromid horčíka, a fenyllítium. Ucelený zoznam príslušných silylačných alebo hydrokarbylačných činidiel je uvedený nižšie.

Všeobecný spôsob vytvorenia diénových komplexov titánu (II) z príslušného dichloridu titánu (IV) bol popísaný Devorom a spol. (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). Teda pôsobenie dichloridu s n-butyl lítium v prítomnosti príslušného diénu vytvára analógový diénový komplex titánu (II) u heteroatómom substituovaných systémov.

Vytvorenie CGC komplexov kovu (III) podľa vynálezu môže byť uskutočnené ktoroukoľvek z niekoľkých spôsobov syntézy, medzi ktorými sú nasledujúce: Môžu byť uskutočnené reakciou dianiónovej soli v anaeróbných a bezvodých podmienkach s trivalentnými soľami kovu, ako sú halogenidové a alkoxidové komplexy kovu (II) zo skupiny 4, prípadne nasledovanej silyláciou a hydrokarbyláciou s vhodnými silylačnými alebo hydrokarbylačnými činidlami, aby sa vytvorili príslušné CGC halogenidové, alkoxidové, silylové alebo hydrokarbylové komplexy kovu (III) podľa vynálezu.

Ďalší spôsob syntézy zahrňuje redukovanie príslušného CGC dihalogenidového alebo dialkoxidového komplexu kovu (IV), alebo predchádzanou monosilyláciou alebo monohydrokarbyláciou na príslušný CGC silylový alebo hydrokarbylový monohalogenidový alebo monoalkoxidový komplex, s vhodným redukčným činidlom na príslušný CGC halogenidový, alkoxidový, silylový alebo hydrokarbylový komplex kovu (III).

Zistilo sa, že obzvlášť vhodné syntézy CGC komplexov kovov (III) podľa tohto vynálezu sú spôsoby popísané Wilsonom (D. Wilson US 5 504 224, 1996), ktoré sú tu zahrnuté referenciou. Napríklad, cyklopentadienylové ligandy môžu byť rozmiestnené prostredníctvom dianiónovej soli a/alebo prostredníctvom (stabilizačných) hydrokarbylačných činidiel z cyklopentadienyl obsahujúcich komplexov kovov skupiny 4 v oxidačnom stave +3 za vzniku CGC komplexov kovov (III) podľa vynálezu.

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

Vhodné silylačné a hydrokarbylačné činidlá pre CGC komplexy kovov (III) a CGC komplexy kovov (IV) podľa vynálezu zahrňujú alkyl, ako je metyl, etyl, propyl, butyl, neopentyl a hexyl; aryl, ako je fenyl, naftyl a bifenyl; aralkyl, ako je benzyl, tolylmetyl, difenylmetyl; alkaryl, ako je tolyl, a xylyl; allyl; silylsubstituovaný alebo alkylsubstituovaný allyl, ako je metylallyl, trimetylsilylallyl, dimetylallyl a trimetylallyl; trialkylsilyl, ako je trimetylsilyl, a trietylsilyl; trialkylsilylalkyl, ako je trimetylsilylmetyl; pentadienyl; alkylsubstituovaný alebo silylsubstituovaný pentadienyl, ako je metylpentadienyl, dimethylpentadienyl, trimetylsilylpentadienyl, bis(trimetylsilyl)pentadienyl, cyklohexadienyl a dimetylcyklohexadienyl; dialkylaminoaralkyl, ako je o-(n,n-dimetylamo)-benzyl; soli kovov skupiny 1, 2 alebo 13, prednostne soli lítia, sodíka, draslíka, horčíka a hliníka. Preferované silylačné a hydrokarbylačné činidlá zahrňujú trimetylhorčík, metyllítium, metylchlorid horčíka, neopentyllítium, trimetylsilylmetylchlorid horčíka a fenyllítium. Tiež sú zahrnuté stabilizačné skupiny obsahujúce hydrokarbylačné činidlá, najmä stabilizačné skupiny obsahujúce hydrokarbylačné činidlá a soli stabilizačných skupín obsahujúce hydrokarbylové skupiny popísané v US 5 504 224, ktorého soli zahrňujú napríklad benzylhorčík, 2-(N,N-dimetylamo)benzyllítium, allyllítium a dimethylpentadienyl horčík. Stabilizačné skupiny sú ďalej popísané v US prihláške č.8003, podanej 21.januára 1993 (zodpovedajúcej WO/19104), ktorá je tu

zahrnutá referenciou.

Prednostné halogenidy alebo alkoxidy halogenidových alebo alkoxidových komplexov kovov (III) a CGC halogenidové alebo alkoxidové komplexy kovov (III) zahrňujú fluorid, chlorid, bromid, iodid, metoxid, etoxid, i-propoxid, n-propoxid, butoxid a fenoxid. Preferované halogenidové alebo alkoxidové komplexy kovov (III) zahrňujú chlorid titánu (III), etoxid titánu (III) bromid titánu (III), izopropoxid titánu (III), (dichlóro)(izopropoxid) titánu (III), ako aj komplexy Lewisových zásad predchádzajúcich, najmä ich komplexy éterov, obzvlášť dietyléter, tetrahydrofurán a etylénglykoldimetyléter. Preferované cyklopentadienyl obsahujúce komplexy kovov skupiny 4 v oxidačnom stave +3 zahrňujú triscyklopentadienyl titánu, biscyklopentadienylchlorid titánu, biscyklopentadienylizopropoxid titánu, cyklopentadienyldichlorid titánu, cyklopentadienyldifenoxid titánu, cyklopentadienyl dimetoxid titánu a bis((trimetylsilyl)(butyl)cyklopentadienyl)chlorid zirkónu.

Ligandy podľa vynálezu sú 3-heteroatómom substituované cyklopentadienylové ligandy, kde ligand je vo forme:

- (A) voľnej bázy s 2 protónmi schopnými deprotonizácie;
- (B) soli dilítia
- (C) soli magnézia, alebo
- (D) mono alebo disilylového dianiónu.

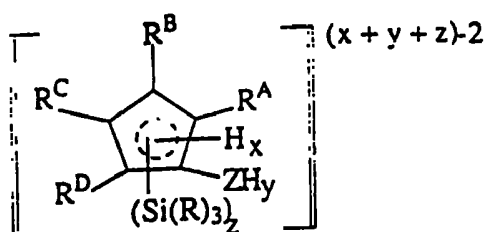
V rámci rozsahu vynálezu môžu byť použité rôzne formy, vrátane solí, s rôznymi skupinami pripojenými v polohe Z v syntézach vedúcich ku komplexom kovov, v ktorých kov je zo skupiny 3 až 16 Periodickej tabuľky alebo lantanoidy, alebo v ktorých jeden až štyri tieto ligandy, samostatne alebo v kombinácii s inými ligandami, sú prítomné v komplexoch kovov. Spôsoby môžu byť podobné alebo analogické tým, ktoré tu boli rozoberané pre komplexy kovov skupiny 4 podľa vynálezu, ako aj

rôzne iné postupy syntézy známe v stave techniky. Komplexy kovov sú užitočné ako katalyzátory v rozličných reakciách, vrátane reakcií polymerizácie olefinov. .

Obvykle sú názvy prezentovaných komplexov, ako aj neutrálnych ligandov a rôznych medziproduktov komplikované a problematické a pravidlá v rôznych systémoch pre tieto názvy sú vo vývoji. Potom sa doporučuje odkaz na štrukturálne rozmiestnenie. Všeobecne, 'prepojením viazanej konfigurácie komplexu alebo prepojením biscyklopentadienylového komplexu v pozícii 1 je potom heteroatóm v pozícii 3. Štrukturálne rozmiestnenie tu nemá striktný výklad vzhľadom na usporiadania väzieb, dĺžku alebo silu väzieb. Napríklad údaje X-lúčov ukazujú, že väzby komplexov N-cyklopentadienylu sú kratšie než by sa očakávalo u jednoduchej väzby, čo indikuje aspoň nejakú dvojitú väzbu u väzby N-cyklopentadienylu.

Ak sú ligandy použité v komplexoch len s ⁵ prepojením, kde nie je mostík, môže byť v týchto prípadoch heteroatóm nazvaný, že je v pozícii 1.

V rámci rozsahu vyššie uvedenej diskusie týkajúcej sa ligandov, preferované ligandy podľa tohto vynálezu sú podľa vzorca:



kde x je 0 alebo 1, y je 0 alebo 1, z je 0 alebo 1, x+y je 0 alebo 1, x+z je 0 alebo 1, a iné symboly sú také, ako bolo definované v predchádzajúcom texte, kde čiarkovaná kružnica v cyklopentadienylom kruhu uvádza príslušné rôzne možnosti charakteru dvojitej väzby, čiastočnej dvojitej väzby alebo aromatického charakteru, v závislosti od hodnôt x, y a z.

Komplexy vykazujú katalytickú aktivitu v kombinácii s aktivačným ko-katalyzátorom alebo použitím aktivačnej techniky. Vhodné aktivačné ko-katalyzátory tu použité zahrňujú polymérne alumoxány, najmä metylaumoxán, tributylalumínium modifikovaný metylalumoxán, alebo izobutylalumoxán; neutrálne Lewisove kyseliny, ako je C_{1-45} hydrokarbyl substituovaný zlúčeninami skupiny 13, najmä zlúčeniny tri(hydrokarbyl) alumínia alebo tri(hydrokarbyl) bóru a ich halogenované (vrátane perhalogenovaných) derivátov, majúcich 1 až 15 uhlíkov v každej hydrokarbylovej alebo halogenovanej hydrokarbylovej skupine, viac perfluorinované zlúčeniny tri(aryl) bóru, a najviac tris(o-nonfluórobifenylyl)bóran, tris(pentafluórofenyl)bóran; nepolymérne, kompatibilné, nekoordinujúce, ión vytvárajúce zlúčeniny (vrátane použitia takých zlúčenín pri oxidačných podmienkach), najmä použitie anóniových, fosfóniových, oxóniových, karbóniových, silylových alebo sulfóniových solí kompatibilných, nekoordinujúcich aniónov, alebo ferocénových solí kompatibilných, nekoordinujúcich aniónov; objemovú elektrolýzu (vysvetlenú podrobnejšie ďalej); a kombinácie predchádzajúcich aktivačných ko-katalyzátorov a techník. Predchádzajúce aktivačné ko-katalyzátory a aktivačné techniky boli už popísané s ohľadom na rôzne komplexy kovov v nasledujúcich referenciách: EP-A-277 003, US-A 5 153 157, US-A-5 064 802, EP-A-468 651 (ekvivalent s US publik. č.07/547 718), EP-A-520 732 (ekvivalent s US publik. č.07/876 268), a EP-A-520 732(ekvivalent s US publik. č.07/884 966 podanou 1.mája 1992), poznatky ktorých sú tu zahrnuté referenciou.

Kombinácie neutrálnych Lewisových kyselín, najmä kombinácie trialkylalumíniových zlúčenín majúce 1 až 4 uhlíky v každej alkylovej skupine a halogenované zlúčeniny tri(hydrokarbyl)bóru majúce 1 až 20 uhlíkov v každej hydrokarbylovej skupine, najmä tris(pentafluórofenyl)bóran, tris(o-nonafluórobifenylyl)bóran, ďalej kombinácie zmesí takých neutrálnych Lewisových kyselín s polymérnymi alebo oligomérnymi alumoxánmi, a kombinácie jednej neutrálnej Lewisovej kyseliny, najmä tris(pentafluórofenyl)bóranu s polymérnymi alebo oligomérnymi alumoxánmi, sú obzvlášť žiadanými aktivačnými ko-katalyzátormi. Prínosom podľa

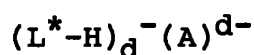
tohto vynálezu je zistenie, že najvyššia účinnosť katalytickej aktivácie použitím kombinácie zmes tris(pentylfluórofenyl)bóran-alumoxán sa vyskytuje pri redukovanej hladine alumoxánu. Preferované molárne pomery komplexov kovov štvrtej skupiny : tris(pentafluórofenyl)borán : alumoxán sú od 1 : 1 : 1 do 1 : 5 : 5, preferovanejšie od 1 : 1 : 1,5 do 1 : 5 : 3. Prekvapujúco účinné použitie nízkych hladín alumoxánu týmto vynálezom umožňuje u produkcie polymérov olefínov s vysokou katalytickou účinnosťou menšie použitie drahého alumoxámového ko-katalyzátora. Navyiac, polyméry s nižšou hladinou alumíniového rezídua (zvyšku-pozn.prekl.) sú získané s väčšou čistotou.

Vhodné ión vytvárajúce zlúčeniny užitočné ako katalyzátory podľa jedného uskutočnenia tohto vynálezu zahrňujú kation, ktorý je Bronstedovou kyselinou schopnou dodávania protónu, a kompatibilný nekoordinujúci anión, A^- . Ako je tu použitý, pojem "nekoordinujúci" znamená anión alebo látku, ktorá nekoordinuje na kov skupiny 4 obsahujúci prekurzorový komplex a katalytický derivát z neho odvodený, alebo ktorý je len slabo koordinovaný do takých komplexov, čím zostáva dostatočne labilným, aby bol umiestnený neutrálnou Lewisovou zásadou. nekoordinujúci anión špeciálne zodpovedá aniónu, ktorý pri fungovaní ako nábojovo rovnovážny anión v komplexe kationu kovu neprenáša aniónový substituent alebo jeho fragment na uvedený kation, čím sa vytvárajú neutrálne komplexy. "Kompatibilné anióny" sú anióny, ktoré nie sú degradované na neutrálne, keď pôvodne vytvorený komplex sa rozkladá a sú neinterferujúce so zvolenou následnou polymerizáciou alebo iným použitím komplexu.

Preferované anióny obsahujú jeden koordinačný komplex zahrňujúci náboj, ktorý nesie kov alebo jadro polokovu, ktorého anión je schopný rovnováhy náboja aktívnych katalytických druhov (kation kovu), ktoré môžu byť vytvorené pri kombinovaní dvoch zložiek. Uvedený anión môže byť tiež dostatočne labilný pre rozmiestnenie s olefínovými, diolefínovými a acetylénovými nenasýtenými zlúčeninami alebo inými neutrálnymi Lewisovými zásadami, ako sú étery alebo nitrily. Vhodné kovy zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, hliník, zlato a platínu. Vhodné polokovy

zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, bór, fosfor a kremík. Zlúčeniny obsahujúce anióny, ktoré zahrňujú koordinačné komplexy obsahujúce jeden atóm kovu alebo polokovu sú pravdaže dobre známe a veľa najmä takýchto zlúčenín obsahujúcich jednotlivý atóm bóru v aniónovej časti je komerčne dostupných.

Prednostne môžu byť takéto ko-katalyzátory predstavované nasledujúcim všeobecným vzorcom:



kde

L^* je neutrálna lewisova zásada;

(L^*-H) je Bronstedova kyselina;

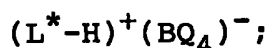
$(A)^{d-}$ je nekoordinujúci, kompatibilný anión majúci náboj $d-$, a d je číslo od 1 do 3.

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

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

Q je nezávisle vybraný z hydridu, dialkylamidu, halogenidu, hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, halogénom substituovaného hydrokarbylu, halogénom substituovaného hydrokarbyloxy, a halogénom substituovaných silylhydrokarbylových radikálov (vrátane perhalogenovaných hydrokarbylových, perhalogenovaných hydrokarbyloxy a perhalogenovaných silylhydrokarbylových radikálov), uvedené Q má najviac 20 uhlíkov s výhradou, že viac než jeden Q nie je halogenid. Príklady vhodných hydrokarbyloxidov Q skupín sú popísané v US patente 5 296 433, poznatky ktorého sú tu zahrnuté referenciou.

Vo viac preferovanom uskutočnení, d je jeden, to znamená, ión má jeden negatívny náboj a je a^- . Aktivačné ko-katalyzátory zahrňujúce bór, ktoré sú významne užitočné na prípravu katalyzátorov podľa tohto vynálezu môžu byť predstavované nasledujúcim všeobecným vzorcom:



kde L^* je také, ako bolo uvedené predtým;

B je bór vo formálnom oxidačnom stave 3; a

Q je hydrokarbylová, hydrokarbyloxy, fluorovaná hydrokarbylová, fluorovaná hydrokarbyloxy alebo fluorovaná silylhydrokarbylová skupina s najviac 20 nevodíkovými atómami, s výhradou, že viac než jeden Q nie je hydrokarbyl.

Najpreferovanejšie je Q fluorovaná arylová skupina, najmä pentafluorofenylová skupina.

Ilustratívne, ale nie obmedzujúco, príklady ión vytvárajúcich zlúčenín zahrňujúce protón dodávajúce katióny, ktoré môžu byť použité ako aktivačné ko-kataklyzátory pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu sú trisubstituované amóniove soli, ako je:

trimetylamónium tetrafenylboritan,
 metyldioktadecylamónium tetrafenylboritan,
 trietylamónium tetrafenylboritan,
 tripropylamónium tetrafenylboritan,
 tri(n-butyl)amónium tetrafenylboritan,
 metyltetradecyloktadecylamónium tetrafenylboritan,
 N,N-dimetylanilín tetrafenylboritan,
 N,N-dietylanilín tetrafenylboritan,
 N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilín) tetrafenylboritan,
 trimetylamónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 trietylamónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 tripropylamónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 tri(n-butyl)amónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 tri(sec-butyl)amónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 N,N-dimetylanilín tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 N,N-dietylanilín tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilín) tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 trimetylamónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 trietylamónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 tripropylamónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 tri(n-butyl)amónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,

dimetyl(t-butyl)amónium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 N,N-dimetylanilín tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 N,N-dimetylanilín tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 N,N-dietylanilín tetrakis(2,3,4,6-tetrafluórofenyl)boritan,
 N,N-dimetyl(2,4,6-trimetylanilín) tetrakis(2,3,4,6-tetrafluóro-
 fenyl)boritan.

Dialkylamóniove soli sú napr.:

di(i-propyl)amónium tetrakis(pentafluóro)boritan, a
 dicyklohexylamónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan.

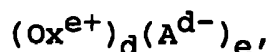
Tri-substituované fosfóniové soli sú napr.:

trifenylfosfónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan,
 tri(o-tolyl)fosfónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan, a
 tri(2,6-dimetylfenyl)fosfónium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan.

Preferovanými sú tetrakis(pentafluórofenyl)boritanove soli s
 dlhým alkylovým reťazcom monosubstituovaných a disubstituovaných
 amóniových komplexov, najmä C_{14-20} alkylamóniových komplexov,
 zvlášť metyldi(oktadecyl)amónium, tetrakis(pentafluórofenyl)-
 boritan, metyldi(tetradecyl)amónium a tetrakis(pentafluórofenyl)-
 boritan.

Mimoriadne preferovanou skupinou aktivačných
 ko-katalyzátorov je tris(pentafluórofenyl)boritan, $N-R_3$,
 $N-R_4$ anilín tetrakis(pentafluórofenyl)boritan, kde R_3 a R_4 sú
 nezávisle substituované alebo nesubstituované nasýtené
 hydrokarbylové skupiny majúce 1 až 8 uhlíkových atómov.
 $(R_1R_2NHCH_3)^+(C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ alebo $(R_1R_2NHCH_3)^+B(C_6F_5)_4^-$, kde R_1
 a R_2 sú nezávisle substituované alebo nesubstituované nasýtené
 hydrokarbylové skupiny majúce 12 až 30 atómov uhlíka.

Ďalší vhodný ión vytvárajúci aktivačný ko-katalyzátor
 zahrňuje soľ kationového oxidačného činidla a nekoordinujúci,
 kompatibilný anión predstavovaný vzorcom:



kde

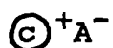
Ox^{e+} kationové oxidačné činidlo majúce náboj $e+$;

e je číslo od 1 do 3; a

a^{d-} a d sú také, ako bolo uvedené predtým.

Príklady kationových oxidačných činidiel zahrňujú: ferocén, hydrokarbylom substituovaný ferocén, Ag^+ alebo Pb^{+2} . Preferované uskutočnenia a^{d-} sú anióny definované v predošlom s ohľadom na Bronstedovu kyselinu obsahujúcu aktivačné ko-katalyzátory, najmä tetrakis(pentafluórofenyl)boritan.

Ďalší vhodný ión vytvárajúci aktivačný ko-katalyzátor zahrňuje Z zlúčeninu, ktorou je soľ alebo karbéniový ión a nekoordinujúci kompatibilný anión predstavovaný vzorcom:

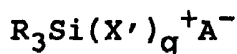


kde

C^+ je C_{1-20} karbéniový ión; a

A^- je také, ako bolo definované predtým. Preferovaný karbéniový ión je tritylový kation, napr. trifenylmetyl.

Ďalší vhodný ión vytvárajúci aktivačný ko-katalyzátor zahrňuje zlúčeninu, ktorou je soľ silylového iónu a nekoordinujúci kompatibilný anión predstavovaný vzorcom:



kde

R je C_{1-10} hydrokarbyl, a X' , q a A^- sú také, ako bolo definované predtým.

Preferovanou silylovou soľou aktivačného ko-katalyzátora sú trimetylsilylium tetrakisfluórofenylboritan, trietylsilylium tetrakis(pentafluórofenyl)boritan a éter substituovaný ich alkylačnými zlúčeninami. Silyliove soli boli už všeobecne

popísané v J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, ako ja Lambertom, J.B. et al., *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. Použitie vyššie uvedených silyliových solí ako aktivačných ko-katalyzátorov pre adíciu polymerizačných katalyzátorov je nárokované v US patentovej prihláške nazvanej "Silylové kationové polymerizačné aktivátory pre metalocénové komplexy", podanej davidom Neithamerom, Davidom Devore, Robertom LaPointe a Robertom Mussellom 12. septembra 1994.

Určité komplexy alkoholov, merkaptánov, silanolov a oxímov s tris(pentafluórofenyl)boritanom sú tiež účinnými katalytickými aktivátormi a môžu byť použité v súlade s týmto vynálezom. Také ko-katalyzátory sú popísané v US patente 5 296 433, poznatky ktorého sú tu zahrnuté referenciou.

Technika roztokovej elektrolýzy obsahuje elektrochemickú oxidáciu komplexu kovu za podmienok elektrolýzy v prítomnosti nosného elektrolytu zahrňujúceho nekoordinujúci inertný anión. U tejto techniky sú použité rozpúšťadlá, nosné elektrolyty a elektrolytické potenciály pre elektrolýzu tak, že elektrolýzne pomocné produkty, ktoré môžu robiť komplex kovu katalyticky inaktívny nie sú počas reakcie následne vytvorené. Obzvlášť vhodné rozpúšťadlá sú materiály, ktoré sú: kvapaliny pri podmienkach elektrolýzy (všeobecne teplota od 0 do 100°C), schopné rozpustenia nosného elektrolytu, a inertu. "Inertné rozpúšťadlá" sú také, ktoré nie sú redukované alebo oxidované pri podmienkach reakcie prebiehajúcej pri elektrolýze. Všeobecne je možné z pohľadu zvolenej elektrolýznej reakcie vybrať rozpúšťadlo a nosný elektrolyt, ktoré nepôsobia elektrickým potenciálom použitým u zvolenej elektrolýzy. Preferované solventy zahrňujú difluorobenzén (všetky izoméry), dimetoxyetán (DME) a ich zmesi.

Elektrolýza môže byť spojená so štandardnou elektrolytickou komorou (elektrolyzérom) obsahujúcou anódu a katódu (tiež nazvané pracovná elektróda a protismerná elektróda). Vhodné materiály pre zostrojenie bunky sú sklom, plastom, keramikou pokrytý kov. Elektródy sú pripravené z inertných vodivých materiálov, ktorými sa myslia vodivé materiály, ktoré nepôsobia prostredníctvom

reakčnej zmesi alebo reakčných podmienok. Preferovanými vodivými materiálmi sú platina alebo paládium. Bežne pre ión priepustná membrána, ako je jemná sklená fritá, separuje elektrolyzér na separátne oddelenia, oddelenie pracovnej elektródy a oddelenie protismernej elektródy. Pracovná elektróda je ponorená v reakčnom prostredí obsahujúcom komplex kovu, ktorý je aktivovaný, rozpúšťadlo, nosný elektrolyt a akýkoľvek iný materiál, ktorý je zvolený pre moderovanie elektrolýzy alebo stabilizáciu výsledného komplexu. Protismerná elektróda je ponorená v zmesi rozpúšťadla a nosného elektrolytu. Zvolené napätie môže byť determinované teoretickým výpočtom alebo experimentálne rozkladom elektrolyzéra použitím referenčnej elektródy, ako je strieborná elektróda ponorená do elektrolytu elektrolyzéra. Tiež je determinované pozadie prúdu elektrolyzéra, zastavenie prúdu pri nedostatku zvolenej elektrolýzy. Elektrolýza je ukončená, keď prúd klesá zo zvolenej hladiny na úroveň pozadia. Týmto spôsobom môže byť ľahko zistená celková konverzia pôvodného komplexu kovu.

Vhodné nosné elektrolyty sú soli zahrňujúce kation a kompatibilný nekoordinujúci anión A^- . Preferované nosné elektrolyty sú soli zodpovedajúce vzorcu G^+A^- ; kde

G^+ je kation, ktorý je nereaktívny vzhľadom na východiskový a výsledný komplex, a

A^- je taký, ako bolo definované predtým.

Príklady kationov G^+ zahrňujú tetrahydrokarbyl substituovaný amóniom alebo fosfóniom majúcimi najviac 40 nevodíkových atómov. Preferované kationy sú kationy tetra(n-butylamónium) a tetraetylámónium.

Pri aktivácii komplexov podľa tohto vynálezu objemovou elektrolýzou prechádzajú kationy z nosného elektrolytu k protismernej elektróde a A^- migruje k pracovnej elektróde a stáva sa aniónom výsledného oxidačného produktu. Rozpúšťadlo alebo kation nosného elektrolytu je redukované na protismernej elektróde v rovnakom molárnom množstve s množstvom oxidačného komplexu kovu vytvoreného na pracovnej elektróde. Preferované

nosné elektrolyty sú tetrahydrokarbylamóniove soli tetrakis(perfluoroaryl)boritanov majúce 1 až 10 uhlíkov v každej hydrokarbylovej alebo perfluórovej skupine, najmä tetra(n-butylamónium)tetrakis(pentafluorofenyl)boritan.

Ďalšou nedávno popísanou elektrochemickou technikou pre vytvorenie aktivačných ko-katalyzátorov je elektrolýza disilánu v prítomnosti zdroja nekoordinujúceho kompatibilného aniónu. Táto technika je viac popísaná a nárokováná v predchádzajúcom uvedenej US patentovej Prihláške "Silylové kationové polymerizačné aktivátory pre metalocénové komplexy", podanej 12.septembra 1994.

Predchádzajúce elektrochemické aktivačné techniky a aktivačné ko-katalyzátory môžu byť použité aj v kombinácii. Zvlášť preferovanou kombináciou je zmes tri(hydrokarbyl)hliníka alebo tri(hydrokarbyl)bóranu majúcich 1 až 4 uhlíkov v každej hydrokarbylovej skupine s oligomérnym alebo polymérnym alumoxánom.

Molárny pomer katalyzátor/ko-katalyzátor je prednostne v rozmedzí od 1:10 000 do 100:1, prednostnejšie od 1:5 000 do 10:1 a najprednostnejšie od 1:1 000 do 1:1. Alumoxán, ak je sám použitý ako aktivačný ko-katalyzátor, je vo veľkom množstve, všeobecne v molárnom pomere najmenej 100-násobnom, ako je množstvo komplexu kovu. Tris(pentafluorofenyl)bóran, ak je použitý ako aktivačný ko-katalyzátor, je v molárnom pomere ku komplexu kovu od 0,5:1 do 10:1, prednostnejšie od 1:1 do 6:1 a najprednostnejšie od 1:1 do 5:1. Ostávajúce aktivačné ko-katalyzátory sú všeobecne v približne ekvimolárnom množstve s komplexom kovu.

Spôsob môže byť použitý na polymerizáciu etylénovo nenasýtených monomérov majúcich od 2 do 20 uhlíkových atómov, buď samostatne alebo v kombinácii. Preferované monoméry zahŕňujú monovinylidénové aromatické monoméry, najmä styrén, 4-vinylcyklohexén, vinylcyklohexán, norbornadién a C₂₋₁₀alifatické α -olefíny, najmä etylén, propylén, izobutylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén,

1-heptén a 1-oktén, C_{4-40} diény a ich zmesi. Najviac preferované monoméry sú etylén, propylén, 1-butén, 1-hexén, 1-oktén a zmesi etylénu, propylénu a nekojugované diény, najmä etylidén-norbornen.

Vo všeobecnosti môže byť polymerizácia uskutočnená pri podmienkach dobre známych v doterajšom stave techniky u typu polymerizačných reakcií Ziegler-Natta alebo Kaminsky-Sinn, ktoré sú pri teplote od 0 so 250°C , prednostne od 30 do 200°C a tlaku od atmosferického do 10 000 atmosfér. Na základe výberu môžu byť zvolené polymerizačné podmienky suspenzie, roztoku, suspenzného kalu, plynnej fázy, sypkého materiálu, pevného prášku alebo ďalšie podmienky procesu. Môže sa zvoliť nosný materiál, najmä kremičitan, hlinitan alebo polymér (najmä poly(tetrafluoroetylén alebo polyolefín), a zvolí sa, či je katalyzátor polymerizačného procesu použitý v plynnej fáze alebo kalovej suspenzii. Podporný materiál je prednostne použitý v takom množstve, aby sa zabezpečil hmotnostný pomer katalyzátora (na základe kovu): nosného materiálu od 1:100 000 do 1:10, prednostnejšie od 1:50 000 do 1:20 a najprednostnejšie od 1:10 000 do 1:30. Takýto polymerizačný postup zahrňuje: kontaktovanie, prípadne v rozpúšťadle, jedného alebo viac α -olefínov s katalyzátorom podľa tohto vynálezu, v jednom alebo viac kontinuálnych miešaných reaktoroch alebo trubkovitých reaktoroch, spojených do série alebo paralelne, alebo bez rozpúšťadla, prípadne v kvapalinovom lôžku reaktora s plynnou fázou a získanie výsledného polyméru. Kondenzované monoméry alebo rozpúšťadlo môžu byť pridané do reaktora s plynnou fázou, ako je známe v stave techniky.

U väčšiny polymerizačných reakcií je molárny pomer katalyzátora:polymerizovanej zlúčeniny od $10^{-12}:1$ do $10^{-1}:1$, prednostnejšie od $10^{-9}:1$ do $10^{-5}:1$.

Vhodné solventy pre polymerizáciu sú inertné kvapaliny. Príklady zahrňujú uhľovodíky s priamymi a rozvetvenými reťazcami, ako je izobután, bután, pentán, hexán, heptán, oktán, a ich zmesi; cyklické a alicyklické uhľovodíky, ako je cyklohexán, cyklopentán, metylcyklohexán a ich zmesi; perfluorované uhľovodíky, ako sú perfluorované C_{4-10} alkány, a podobne

a aromatické a alkylom substituované aromatické zlúčeniny, ako je benzén, toluén, xylén, etylbenzén a podobne. Vhodné solventy zahrňujú aj kvapalné olefiny, ktoré môžu pôsobiť ako monoméry alebo komonoméry, zahrňujúce etylén, propylén, butadién, 1-butén, cyklopentén, 1-hexén, 1-heptén, 4-vinylcyklohexén, vinylcyklohexán, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén, 1,4-hexadién, 1-oktén, 1-dekén, styren, divinylbenzén, allylbenzén, vinyltoluén (vrátane všetkých izomérov alebo v prímiesi), a podobne. Vhodné sú aj zmesi predchádzajúcich zlúčenín.

Katalytické systémy môžu byť využívané v kombinácii s aspoň jedným dodatočným homogénnym alebo heterogénnym polymerizačným katalyzátorom v oddelenom reaktore, zapojenom do série alebo paralelne, pre prípravu polymérnych zmesí, ktoré majú zvolené vlastnosti. Príklad takéhoto postupu je popísaný vo W094/00500, ekvivalentnom s US publik. č. 07/904 770, ako aj US publik. č. 08/10 958, podaných 29. januára 1993, poznatky ktorých sú tu zahrnuté referenciou.

Využívaním katalytických systémov podľa tohto vynálezu môžu byť pohotovo pripravené kopolyméry majúce vysoký obsah komonomérov a zodpovedajúce nízkej hustote a ktoré majú ešte nízky index topenia. To znamená, že polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou sú pohotovo dosiahnuteľné použitím prezentovaných katalyzátorov aj pri zvýšenej reaktorovej teplote. Tento výsledok je vysoko žiadúci, pretože molekulová hmotnosť α -olefinových kopolymérov môže byť pohotovo redukovaná použitím vodíka alebo podobného činidla prenášajúceho reťazce, aj keď zvýšenie molekulovej hmotnosti α -olefinových kopolymérov je zvyčajne dosiahnuteľné len redukováním polymerizačnej teploty reaktora. Nevýhodne, operácia polymerizačného reaktora pri redukovaných teplotách výrazne zvyšuje operačné náklady keďže teplo musí byť odoberané z reaktora pre udržiavanie redukovanej reakčnej teploty, pričom v rovnakom čase teplo musí byť pridané do reakčného odtoku, aby sa odparilo rozpúšťadlo. Navyše je zvýšená produktivita pre zlepšenú polymerizačnú rozpustnosť, znížená viskozita roztoku, a vyššia polymérová koncentrácia.

Využívaním prezentovaných katalyzátorov majú α -olefínové homopolyméry a kopolyméry hustoty od $0,85\text{g/cm}^3$ do $0,96\text{g/cm}^3$ a rýchlosť prúdu taveniny od $0,001$ do $10,0$ dg/min. je dosiahnuteľná pri vysokoteplotnom postupe.

Katalytické systémy podľa tohto vynálezu sú obzvlášť výhodné pre produkciu homopolymérov etylénu a kopolymérov etylén/ α -olefínov, ktoré majú vyšší počet dlhých rozvetvení reťazcov. Použitie katalytických systémov podľa tohto vynálezu v kontinuálnych polymerizačných postupoch umožňuje u zvýšených reaktorových teplôt, podporujúcich vytvorenie vinylovo ukončených polymérnych reťazcov, ktoré môžu byť zapojené do rastúceho polyméru, a tým poskytujú dlhé reťazcové rozvetvenie. Použitie prezentovaných katalytických systémov výhodne umožňuje u ekonomickej produkcie kopolymérov etylén/ α -olefínov schopnosť uskutočnenia spôsobu podobného vysokotlakovému, voľno-radikálovému produkovanému polyetylénu s nízkou hustotou.

V ďalšom aspekte spôsobov podľa vynálezu je pre polymerizáciu olefínov preferovaný polymerizačný spôsob s vysokou teplotou roztoku, zahrňujúci kontaktovanie jedného alebo viac $\text{C}_{2-20}\alpha$ -olefínov pri polymerizačných podmienkach s katalytickým systémom podľa vynálezu pri teplote od asi 100°C do asi 250°C . Preferovanejšie je teplota procesu od asi 120°C do asi 200°C a najpreferovanejšie je teplota od asi 150°C do asi 200°C .

Tieto katalytické systémy môžu byť výhodne používané na prípravu polymérov olefínov majúcich zlepšené vlastnosti procesu prostredníctvom polymerizujúceho etylénu samostatného alebo etylén/ α -olefínových zmesí s nízkym "H" rozvetvením indukujúcim dién, ako je norborandién, 1,7-oktadién alebo 1,9-dekadién. Jednotlivá kombinácia zvýšených reaktorových teplôt, vysokej molekulovej hmotnosti (alebo nízkych indexov taveniny) pri vysokých reaktorových teplotách a vysokej reaktivity komonomérov výhodne umožňuje ekonomickú produkciu polymérov a vynikajúce fyzikálne vlastnosti a schopnosť uskutočnenia spôsobu. Prednostne takéto polyméry zahrňujú $\text{C}_{3-20}\alpha$ -olefíny, vrátane etylénu a "H" rozvetvenia komonomérov. Prednostne sú takéto polyméry

produkované v spôsobe s roztokom, prednostnejšie v kontinuálnom spôsobe s roztokom. Alternatívne môžu byť takéto polyméry produkované v spôsobe s plynnou fázou alebo kalom.

Ako bolo už uvedené, prezentované katalytické systémy sú obzvlášť užitočné pre prípravu EP a EPDM kopolymérov s vysokým výťažkom a produktivitou. Spôsob môže byť uskutočnený buď s roztokom alebo kalovou suspenziou, oba sú známe zo stavu techniky. Kaminsky, J.Poly.Sci., zv. 23, str. 2151-64 (1985) uviedol použitie rozpustného katalytického systému bis(cyklopentadienyl)zirkónium-dimetylalumoxán pre polymerizáciu v roztoku EP a EPDM elastomérov. US patent 5 229 478 popisuje spôsob kalovej polymerizácie využívajúci podobný katalytický systém založený na bis(cyklopentadienyl)zirkóniu.

Vo všeobecnosti je žiadúce produkovať takéto EP a EPDM elastoméry za podmienok zvýšenej reaktivity monomérneho diénu. Dôvod pre to bol vysvetlený vo vyššie uvedenom '478 patente nasledujúcim spôsobom, ktorý stále ostáva spoľahlivým pre postupy dosiahnuté v tejto referencii. Hlavným faktorom pôsobiacim na produkčné náklady a potom aj využitie EPDM je cena monomérneho diénu. Dién je oveľa drahší monomérny materiál než etylén alebo propylén. Ďalej reaktivita monomérov diénu je u predchádzajúcich metalocénových katalyzátorov nižšia než u etylénu alebo propylénu. V dôsledku toho bolo na dosiahnutie požadovaného stupňa spojenia diénov pre produkciu EPDM s akceptovateľne stálou intenzitou vytvrdenia potrebné použiť koncentráciu monomérneho diénu, ktorá vyjadrená v percentách z celkovej koncentrácie prítomných monomérov, je v podstatnom nadbytku v porovnaní s percentami diénu zapojeného do konečného EPDM produktu. Keďže podstatné množstvá nezreagovaných monomérnych diénov musia byť zregenerované z výstupu polymerizačného reaktora kvôli recyklácii, produkčné náklady sa nevyhnutne zvyšujú.

Ďalej pridaním do nákladov na produkciu EPDM je skutočnosť, že všeobecne exponovanie katalyzátora olefínovej polymerizácie na diény, najmä vysoké koncentrácie monomérnych diénov vyžadované

pre produkciu požadovanej úrovne spojenia diénov v konečnom EPDM produkte, často redukuje rýchlosť alebo aktivitu, pri ktorej bude katalyzátor spôsobovať pokračovanie polymerizácie monomérov etylénu alebo propylénu. V súlade s tým bola nevyhnutná nižšia výrobná kapacita a dlhšie reakčné časy v porovnaní s produkciou etylénových-propylénových kopolymérových elastomérov alebo α -olefínových kopolymérových elastomérov.

Prezentované katalytické systémy výhodne umožňujú zvýšenie diénovej reaktivity, a tým pripravenie EPDM polymérov s vysokým výťažkom a produktivitou. Navyše, katalytické systémy podľa tohto vynálezu dosahujú ekonomickú produkciu EPDM polymérov s diénovým obsahom do 20 % alebo vyššiu, ktorých polyméry si udržujú žiaducu stálu intenzitu vytvrdenia.

Nekonjugovaný monomér diénu môže byť priamy reťazec, rozvetvený reťazec alebo cyklický uhľovodíkový dién majúci od asi 6 do asi 15 uhlíkových atómov. Príklady vhodných nekonjugovaných diénov sú acyklické diény s priamym reťazcom, ako je 1,4-hexadién a 1,6-oktadién; acyklické diény s rozvetveným reťazcom, ako je 5-mety-1,4-hexadién; 3,7-dimetyl-1,6-oktadién; 3,7-dimetyl-1,7-oktadién a zmiešané izoméry dihydromyricénu a dihydroocinénu; alicyklické diény s jedným kruhom, ako je 1,3-cyklopentadién; 1,4-cyklohexadién; 1,5-cyklooktadién a 1,5-cyklododekadién; a viackruhové alicyklické spojené a premostené kruhové diény, ako je tetrahydroindén; metyltetrahydroindén; cyklopentadién; bicyklo-(2,2,1)-hepta-2,5-dién; alkenyl, alkylidén, cykloalkenyl a cykloalkylidén norbornény, ako je 5-metylén-2-norbornén (MNB); 5-propenyl-2-norbornén; 5-izopropylidén-2-norbornén, 5-(4-cyklopentenyl)-2-norbornén, 5-cyklohexylidén-2-norbornén, 5-vinyl-2-norbornén a norbornadién.

Z diénov typicky použitých na prípravu EPDM produktov preferované diény sú 1,4-hexadién (HD), 5-etylidén-2-norbornén (ENB), 5-vinylidén-2-norbornén (VNB), 5-metylén-2-norbornén (MNB) a dicyklopentadién (DCPD). Obzvlášť preferované diény sú 5-etylidén-2-norbornén (ENB) a 1,4-hexadién (HD).

Preferované EPDM elastoméry môžu obsahovať od asi 20 do asi 90 hmotn. % etylénu, preferovanejšie asi 30 až 85 hmotn. % etylénu a najpreferovanejšie od asi 35 do asi 80 hmotn. % etylénu.

Alfa-olefíny vhodné na použitie v príprave elastomérov s etylénom a diénmi sú prednostne C_{3-16} alfa-olefíny. Ilustratívne nelimitujúce príklady takých alfa-olefínov sú propylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén, 1-heptén, 1-oktén, 1-dekén a 1-dodekén. Alfa-olefín je všeobecne zapojený do EPDM polyméru s od asi 10 do asi 80 hmotn. % , prednostnejšie od asi 20 do asi 65 hmotn. %. Nekongugované diény sú všeobecne zapojené do EPDM s od asi 0,5 do asi 20 hmotn. %; prednostnejšie s od asi 1 do asi 15 hmotn. % a najprednostnejšie s od asi 3 do asi 12 hmotn. %. Ak je to potrebné, môže byť viac než jeden dién zapojený súčasne, napríklad HD a ENB s celkovým diénovým spojením v rámci obmedzení uvedených vyššie.

Katalytický systém môže byť pripravený ako homogénny katalyzátor pridaním požadovaných zložiek do rozpúšťadla, v ktorom bude uskutočnená polymerizácia postupmi roztokovej polymerizácie. Katalytický systém môže byť taktiež pripravený a uskutočnený ako heterogénny katalyzátor adsorbovaním požadovaných zložiek na katalytickom nosnom materiáli, ako je silikagel, hlinitan alebo iné vhodné anorganické nosné materiály. Keď sa pripravuje heterogénna alebo nosná forma, je preferované použiť kremičitan ako nosný materiál. Anorganické nosné materiály, ako je napríklad kremičitan, môžu byť spracované s alkylmi hliníka alebo inými chemickými miernymi činidlami pre redukciu povrchového hydroxylového obsahu nosného materiálu. Heterogénna forma katalytického systému môže byť uskutočnená v plynnej polymerizácii alebo suspenzno-kalovej polymerizácii. Ako praktické obmedzenie, suspenzno-kalová polymerizácia sa umiestňuje v kvapalných riedidlách pri podmienkach, v ktorých je polymérový produkt podstatne nerozpustný. Prednostne riedidlom pre kalovú polymerizáciu je jeden alebo viac uhľovodíkov s menej než 5 atómami uhlíka. Ak je to žiadúce, nasýtené uhľovodíky, ako je etán, propán alebo bután, môžu byť použité ako celé riedidlo

alebo jeho časť. Podobne monomér α -olefínov alebo zmesi rôznych monomérov α -olefínov môžu byť použité ako celé riedidlo alebo jeho časť. Najprednostnejšie riedidlo obsahuje aspoň väčšiu časť monoméru α -olefínov alebo monoméry, ktoré budú polymerizované.

Katalytický systém podľa tohto vynálezu môže zahrňovať organokovovú zložku hliníka, ktorá zahrňuje alumoxán, alkylhliník, alebo ich kombináciu. Táto zložka môže byť prítomná v neaktivujúcom množstve a funguje primárne ako zberač, alebo môže spolupôsobiť s ko-katalyzátorovou zložkou pre zvýšenie aktivity katalytického systému, alebo môže pôsobiť v oboch smeroch.

Rozumie sa, že vhodné fungovanie katalyzátora alebo ko-katalyzátora katalytického systému môže byť kovalente alebo iónovo spojené s nosným materiálom podpornej zložky, ktorá zahrňuje nosný materiál, ktorým je polymér, anorganický oxid, halogenid kovu alebo ich zmes.

Preferované nosné materiály pre použitie podľa tohto vynálezu zahrňujú vysoko porézne kremičitany, hlinitany, hlinitokremičitany a ich zmesi. Najpreferovanejším nosným materiálom je oxid kremičitý. Podporný materiál môže byť granulovaný, aglomerovaný, peletizovaný alebo v akejkoľvek fyzikálnej forme. Vhodné materiály zahrňujú, ale nie sú na ne obmedzené, kremičitany dostupné od Grace Davison (divízia W.R.Grace&Co.) pod označením SD 3216,30, Davison Syloid 245, Davison 948 a Davison 952 a od Crossfield pod označením ES70, a od Degussa AG pod označením Aerosil 812; a oxidy hlinité prístupné od Akzo Chemicals Inc. pod označením Ketzen Grade B.

Podporné materiály vhodné pre tento vynález majú prednostne povrchovú plochu ako je determinovaná dusíkovou poréznometriou použitím B.E.T. spôsobu od 10 do asi 1000 m²/g a prednostne od asi 100 do 600 m²/g. Objem pórov nosného materiálu, ako je determinovaný dusíkovou adsorpciou, je výhodne medzi 0,1 a 3 cm³/g, prednostne od asi 0,2 do 2 cm³/g. Priemerná veľkosť častíc

závisí na postupe, ale typicky je od 0,5 do 500 μ m, prednostne od 1 do 100 μ m.

Kremičitan aj hlinitan je známy tým, že inherentne udržuje funkčnosť malých množstiev hydroxylu. Keď sa použije nosný materiál, sú tieto materiály prednostne závislé na tepelnej a/alebo chemickej úprave pre redukovanie ich hydroxylového obsahu. Typické tepelné úpravy sú vykonané pri teplote od 30⁰C do 1000⁰C (prednostne 250⁰C do 800⁰C po dobu 5 hodín alebo dlhšie) po dobu 10 minút až 50 hodín v inertnej atmosfére alebo redukovanom tlaku. Typické chemické úpravy zahŕňujú kontaktovanie s Lewisovými kyslými alkylačnými činidlami, ako je trihydrokarbyly hliníka, trihydrokarbylchlórsilány alebo podobné činidlá. Rezíduálne hydroxylové skupiny sú potom odstránené chemickou úpravou.

Podporný materiál môže byť priradený so silánovým alebo chlórsilánovým činidlom, aby bol pripojený ku koncu silánu -(Si-R)= alebo chlórsilánu, kde R je C₁₋₁₀hydrokarbylová skupina. Vhodné priradené činidlá sú zlúčeniny, ktoré reagujú s povrchom hydroxylových skupín nosného materiálu alebo reagujú s kremíkom alebo hliníkom spojiva. Príklady vhodných priradených agentov zahŕňujú fenylsilán, hexametyldisilazán, metylfenylsilán, dimetylsilán, dietylsilán, dichlórosilán a dichlórodimetylsilán. Techniky vytvorenia takých priradených zlúčenín kremičitanu a hlinitanu sú popísané v US patentoch 3 678 920 a 3 879 368, poznatky ktorých sú tu zahrnuté vo forme referencie.

Podporný materiál môže byť tiež spracovaný so zložkou hliníka vybranou z alumoxánu alebo zlúčeniny hliníka podľa vzorca $AlR^1_xR^2_y$, kde R^1 je nezávisle 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 zahŕňujú metyl, metoxy, etyl, etoxy, propyl (všetky izoméry), propoxy (všetky izoméry), butyl (všetky izoméry), butoxy (všetky izoméry), fenyl, fenoxi, benzyl a benzyloxy. Prednostne je zložka hliníka vybraná zo skupiny obsahujúcej alumoxány a zlúčeniny tri(C₁₋₄hydrokarbyl)hliníka. Najprednostnejšie zložky hliníka sú aluminoxány,

trimetylhlíník, trietylhlíník, tri-izobutylhlíník a ich zmesi.

Alumoxány (tiež nazývané aluminoxány) sú oligomérne alebo polymérne oxyzlúčeniny hliníka obsahujúce reťazce striedajúce atómy hliníka a kyslíka, čím hliník nesie substituent, prednostne alkylovú skupinu. Štruktúra alumoxánu je podľa predpokladov predstavovaná nasledujúcim všeobecným vzorcom $(-A)(R)-O)_m$, pre cyklické alumoxány a $R_2Al-O-(-Al(R)-O)_m-AlR_2$ pre lineárne zlúčeniny, kde R je ako bolo definované predtým, a m' je číslo z rozsahu od 1 do 50, prednostne najmenej 4. Alumoxány sú typicky reakčné produkty vody a alkyluhlíníka, ktoré pridaním do alkylovej skupiny môžu obsahovať halogenidovú alebo alkoxidovú skupinu. Reagovaním niektorých rôznych alkylových zlúčenín hliníka, ako je napríklad trimetylalumínium a tri-izobutylalumínium, s vodou vznikajú takzv. modifikované alebo zmiešané alumoxány. Preferované alumoxány sú metylalumoxán a metylalumoxán modifikovaný s malými množstvami C_{2-4} alkylových skupín, najmä izobutylom. Alumoxány všeobecne obsahujú menšie množstvo k hlavnému množstvu východiskovej zlúčeniny alkylhlíníka.

Významné techniky pre prípravu zlúčenín alumoxánového typu kontaktovaním alkylhlíníka s anorganickou soľou obsahujúce kryštalizačnú vodu sú popísané v US patente 4 452 119. V obzvlášť preferovanom uskutočnení je zlúčenina alumíniumalkylu kontaktovaná s regeneračnou vodou obsahujúcou látkou, ako je hydratovaný hlinitan, kremičitan alebo iné látky. Toto je popísané v EP-A-338 044. Takto môže byť alumoxán zapojený do nosného materiálu reakciou hydratovaného hlinitanu alebo kremičitanu, ktorý bol prípadne priradený k skupinám silánu, siloxánu, hydrokarbylsilánu alebo chlórsilánu, zlúčeninou $tri(C_{1-10}alkyl)alumínia$ podľa známych techník. V poznatkoch tu obsiahnutých sú tu referenciou zahrnuté predchádzajúce patenty a publikácie, alebo príslušné ekvivalenty US prihlášok.

Úprava nosného materiálu, aby tiež zahrňoval prípadné dávky aminoxánu alebo trialkylhlíníka vyžaduje jeho kontaktovanie pred, po alebo súčasne s adíciou komplexu alebo aktivovaného

katalyzátora za týchto podmienok s alumoxánom alebo trialkylhliníkom, najmä trietylhliníkom alebo triizobutylhliníkom. Prípadne môže byť zmes zahrievaná v inertnej atmosfére po dobu a pri teplote dostatočnej pre fixovanie zlúčeniny alumoxánu, trialkylhliníka, komplexu alebo katalytického systému k nosnému materiálu. Prípadne zložka spracovaného nosného materiálu obsahujúceho zlúčeninu alumoxánu alebo trialkylhliníka môže byť vystavená ešte jednému alebo viac premývacím krokom na odstránenie alumoxánu alebo trialkylhliníka nefixovaného na nosný materiál.

Okrem kontaktovania nosného materiálu s alumoxánom môže byť alumoxán vytvorený *in situ* kontaktovaním nehydrolyzovaného kremičitanu alebo hlinitanu alebo zvlhčeného kremičitanu alebo hlinitanu so zlúčeninou trialkylhliníka prípadne v prítomnosti inerného riedidla. Takýto postup je dobre známy v stave techniky a bol popísaný v EP-A-250 600; US-A-4 912 075; a US-A-5 008 228; poznatky ktorých, alebo príslušnej US prihlášky, sú tu zahrnuté referenciou. Vhodné alifatické uhľovodíkové rozpúšťadlá zahrňujú pentán, izopentán, hexán, heptán, oktán, izooktán, nonan, izononan, dekán, cyklohexán, metylcyklohexán a kombinácie dvoch alebo viac takýchto riedidiel. Vhodné aromatické uhľovodíkové rozpúšťadlá sú benzén, toluén, xylén, a iné alkylom alebo halogénomsubstituované aromatické zlúčeniny. Najpreferovanejšie je riedidlom aromatický uhľovodík, najmä toluén. Po príprave predchádzajúcim spôsobom je jeho reziduálny hydroxylový obsah žiadúcom redukovaný na hodnotu menšiu než 1,0 meq OH na gram nosného materiálu ktoroukoľvek z už popísaných techník.

Ko-katalyzátory podľa vynálezu môžu byť tiež použité v kombinácii so zlúčeninou tri(hydrokarbyl)hliníka, majúcou od 1 do 10 uhlíkov v každej hydrokarbylovej skupine, oligomérnou alebo polymérnou zlúčeninou alumoxánu, zlúčeninou di(hydrokarbyl)(hydrokarbyloxy)hliníka, majúcou od 1 do 10 uhlíkov v každej hydrokarbylovej skupine, alebo zmesou predchádzajúcich zlúčenín, podľa rozhodnutia. Tieto zlúčeniny hliníka sú užitočne zaradené pre ich prínosovú schopnosť zbierať nečistoty, ako je kyslík, voda a aldehydy z polymerizačnej zmesi.

Preferované zlúčeniny hliníka zahrňujú zlúčeniny C_{2-6} trialkylhliníka, najmä v ktorých alkylové skupiny sú etyl, propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, pentyl, neopentyl alebo izopentyl a metylalumoxán, modifikovaný metylalumoxánom a diizobutylalumoxánom. Molárny pomer zlúčeniny hliníka ku komplexu kovu je prednostne od 1:10 000 do 1 000:1, prednostnejšie od 1:5 000 do 100:1, najprednostnejšie od 1:100 do 100:1.

V kontraste sa roztoková polymerizácia uskutočňuje pri podmienkach, v ktorých riedidlo pôsobí ako rozpúšťadlo pre vlastné zložky reakcie, najmä pre EP alebo EPDM polyméry. Preferované rozpúšťadlá zahrňujú minerálne oleje a rôzne uhľovodíky, ktoré sú pri reakčnej teplote kvapalné. Ilustratívne príklady užitočných rozpúšťadiel zahrňujú alkány, ako je pentán, izopentán, hexán, heptán, oktán, a nonán, ako aj zmesi alkánov vrátane kerosénu a Isoparu ETM, dostupných od Exxon Chemicals Inc.; cykloalkány, ako je cyklopentán a cyklohexán; a aromáty, ako je benzén, toluén xylény, etylbenzén a dietylbenzén.

Samostatné prísady, ako aj regenerované katalytické zložky musia byť po celý čas chránené pred kyslíkom a vlhkosťou. Preto musia byť katalytické zložky a katalyzátory pripravené a regenerované v atmosfére bez kyslíka a vlhkosti. Prednostne sú potom reakcie uskutočnené v prítomnosti suchého, inertného plynu, ako je dusík.

Etylén je pridávaný do reakčnej nádoby v množstve, aby udržal diferenciálny tlak v nadbytku kombinovaného tlaku vodných pár monomérov α -olefínov a diénov. Etylénový obsah polyméru je determinovaný pomerom diferenciálneho tlaku k celkovému reaktorovému tlaku. Všeobecne polymerizačný proces je uskutočnený s diferenciálnym tlakom etylénu od asi 10 do asi 1 000 psí (70 až 7 000 kPa), prednostnejšie od asi 40 do asi 400 psí (30 až 300 kPa). Polymerizácia je vo všeobecnosti usutpčená pri teplote od 25⁰C do 200⁰C, prednostne od 75⁰C do 170⁰C a najprednostnejšie od vyššej než 95⁰C do 140⁰C.

Polymerizácia môže byť uskutočnená ako dávková alebo ako kontinuálny polymerizačný proces. Preferovaný je kontinuálny proces, pri ktorom je katalyzátor, etylén, α -olefín a prípadne rozpúšťadlo a dién kontinuálne dodávaný do reakčnej zóny a polymérny produkt je z nej kontinuálne odoberaný. V rámci rozsahu pojmu "kontinuálny" a "kontinuálne", ako je použitý v kontexte, sú to procesy, v ktorých je prerušované pridávanie reaktantov a odoberanie produktov v malých pravidelných intervaloch tak, že po celý čas je proces ako celok kontinuálny.

Bez akéhokoľvek obmedzenia rozsahu vynálezu je jeden spôsob uskutočnenia takéhoto polymerizačného procesu nasledujúci: Ku lôžku reaktora s miešaním je privedený monomér propylénu kontinuálne spolu s rozpúšťadlom, monomérom diénu a monomérom etylénu. Reaktor obsahuje kvapalnú fázu zloženú z podstatnej časti z monomérov etylénu, propylénu a diénu spolu s rozpúšťadlom alebo ďalším riedidlom. Podľa rozhodnutia môže byť tiež pridané malé množstvo "H"-rozvetveného indukovaného diénu, ako je norbornadién, 1,7-oktadién alebo 1,9-dekadién. Katalyzátor a ko-katalyzátor sú kontinuálne privádzané do kvapalnej fázy reaktora. Teplota a tlak reaktora môžu byť kontrolované upravením pomeru rozpúšťadlo/monomér, intenzitou pridávania katalyzátora, ako aj chladiacimi alebo ohrievacími cievkami, plášťami, alebo oboma. Rýchlosť polymerizácie je kontrolovaná intenzitou pridávania katalyzátora. Obsah etylénu v polymérnom produkte je determinovaný pomerom etylénu k propylénu v reaktore, ktorý je kontrolovaný manipulovaním príslušných privádzacích pomerov týchto zložiek do reaktora. Molekulová hmotnosť polymérneho produktu je kontrolovaná prípadne kontrolovaním iných premenných polymerizácie, ako je teplota, koncentrácia monoméru alebo prúd vodíka privádzaný do reaktora, čo je dobre známe v stave techniky. Výstup reaktora je spojený s čínidlom potlačenia katalyzátora, ako je voda. Polymérny roztok je prípadne zahrievaný a polymérny produkt je odobraný škrtením plynného etylénu a propylénu, ako aj reziduálneho rozpúšťadla alebo riedidla pri redukovanom tlaku a ak je to potrebné, pripojením ďalšieho odparovacieho zariadenia, ako je odparovací etrúder.

V kontinuálnom procese priemerná doba zdržania katalyzátora a polyméru v reaktore je všeobecne od asi 5 minút do 8 hodín, prednostne od 10 minút do 6 hodín.

Podľa preferovaného spôsobu operácie je polymerizácia vedená v kontinuálnom roztoku polymerizačného systému zahrňujúceho dva reaktory spojené do série alebo paralelne. V jednom reaktore je vytvorený produkt s relatívne vysokou molekulovou hmotnosťou (molekulová hmotnosť od 300 000 do 600 000, prednostne 400 000 do 500 000), pričom v druhom reaktore je vytvorený produkt s relatívne nízkou molekulovou hmotnosťou (molekulová hmotnosť 50 000 do 300 000). Konečný produkt je zmesou dvoch reaktorových výstupov, ktoré sú kombinované pred odparením na výslednú jednotnú zmes dvoch polymérnych produktov. Takýto duálny reaktorový proces umožňuje prípravu produktov so zlepšenými vlastnosťami. V preferovanom uskutočnení sú reaktory spojené do série, to znamená, výstup z prvého reaktora je dávkovaný do druhého reaktora a čerstvý monomér, rozpúšťadlo a vodík je pridávaný do druhého rozpúšťadla. Reaktorové podmienky sú upravené tak, že hmotnostný pomer polyméru produkovaného v prvom reaktore k tomu, čo je produkovaný v druhom reaktore je od 20:80 do 80:20. Navyše teplota druhého reaktora je kontrolovaná pre výrobu produktu s nižšou molekulovou hmotnosťou. Tento systém umožňuje produkciu EPDM produktov majúcich veľké rozmedzie Monneyho viskozít, ako aj vynikajúcu silu a uskutočniteľnosť procesu. Prednostne je Mooneyho viskozita (ASTM D1646-94, ML1+4 @125⁰C) konečného produktu upravená tak, aby bola v rozmedzí od 1 do 200, prednostne od 5 do 150 a najprednostnejšie od 10 do 110.

Spôsob podľa tohto vynálezu môže byť uskutočnený s výhodou v plynnej fáze kopolymerizácie olefínov. Spôsoby s plynnou fázou polymerizácie olefínov, najmä homopolymerizácia a kopolymerizácia etylénu a propylénu a kopolymerizácia etylénu s vyššími α -olefínmi, ako je napríklad 1-butén, 1-hexén, 4-metyl-1-pentén sú dobre známe v stave techniky. Takéto spôsoby sú použité komerčne vo veľkom rozsahu výroby polyetylénov s vysokou hustotou (HDPE), polyetylénov so strednou hustotou (MDPE), polyetylénov

s lineárnou nízkou hustotou (LLDPE) a polypropylénu.

Spôsoby s plynnou fázou môžu byť uskutočnené, napríklad, typom, ktorý uskutočňuje mechanicky miešaný reaktor alebo reaktor s tekutým plynom ako polymerizačnú reakčnú zónu. Preferovaný je spôsob, kde polymerizačná reakcia je uskutočnená vo vertikálnom valcovitom polymerizačnom reaktore obsahujúcom reaktor s tekutými polymérovými časticami nesenými alebo suspendovanými nad perforovanou etážou fluidizačnej mriežky prúdom kvapalného plynu. Plyn privedený na skvapalnenie zahrňuje monomér alebo monoméry, ktoré majú byť polymerizované a taktiež slúži ako výmenník tepla, ktorý odoberá reakčné teplo z lôžka. Horúce plyny vystupujú z vrchu reaktora, obvykle cez utišujúcu zónu, tiež známu ako zónu redukcie rýchlosti, majúcu širší priemer než kvapalinové lôžko, a tým jemné častice strhávané do prúdu plynu majú možnosť padať späť do lôžka. Taktiež môže byť výhodné použiť na odobratie ultra jemných častíc z prúdu horúceho plynu cyklónu. Plyn je potom obvykle recyklovaný k lôžku prostriedkami rozprašovača alebo kompresora a jeden alebo viac výmenníkmi tepla na stiahnutie polymerizačného tepla plynu.

Preferovaným spôsobom chladenia lôžka pri chladení zabezpečovanom chladeným recyklovaným plynom je privádzanie prchavej kvapaliny k lôžku na zabezpečenie chladiaceho účinku odparovaním, často sa týkajúce operácie kondenzovania. Prchavá kvapalina v tomto prípade môže byť, napríklad prchavá inertná kvapalina, ako je nasýtený uhľovodík majúci asi 3 až asi 8, prednostne 4 až 6 atómov uhlíka. V prípade, že monomér alebo komonomér je sám prchavou kvapalinou, alebo môže byť kondenzovaný pre poskytnutie takejto kvapaliny, môže byť monomér privádzaný k lôžku, pre zabezpečenie chladiaceho účinku odparovania. Príklady monérov olefínov, ktoré sa môžu použiť týmto spôsobom sú olefíny obsahujúce asi tri až asi osem, prednostne tri až šesť atómov uhlíka. Prchavá kvapalina sa odparuje v horúcom kvapalinovom lôžku a vytvára plyn, ktorý sa mieša so skvapalneným plynom. Ak je prchavou kvapalinou monomér alebo komonomér, potom prebieha časť polymerizácie v lôžku. Odparená kvapalina potom potom vystupuje z reaktora ako časť horúceho recyklovaného plynu

a vstupuje časti kompresie/výmenníka tepla recyklovaného obvodu. Recyklovaný plyn je chladený vo výmenníku tepla, a ak je teplota na ktorú je plyn chladený pod rosným bodom, kvapalina sa bude zrážať z plynu. Táto kvapalina je vhodne recyklovaná kontinuálne do kvapalného lôžka. Je možné recyklovať zrážanú kvapalinu do lôžka ako kvapky kvapaliny v recyklovanom prúde plynu. Tento typ procesu je popísaný napríklad v EP 89 691; US 4 543 399; WO94/25495 a US 5 352 749, ktoré sú tu zahrnuté referenciou. Obzvlášť preferovaný spôsob recyklovania kvapaliny do lôžka je separovanie kvapaliny z recyklovaného prúdu plynu a znovuvstrekovanie tejto kvapaliny priamo do lôžka, prednostne použitím spôsobu, ktorý vytvára jemné kvapôčky kvapaliny v lôžku. Tento typ spôsobu je popísaný v BP Chemicals' WO94/28032, ktorý je tu zahrnutý referenciou.

Polymerizačná reakcia vyskytujúca sa v plyne kvapalného dna je katalyzovaná kontinuálnym alebo polokontinuálnym pridaním katalyzátora. Takýto katalyzátor môže byť nesený na anorganickom alebo organickom nosnom materiáli, ako bolo popísané vyššie. Katalyzátor môže byť tiež podriadený prepolymerizačnému kroku, napríklad polymerizáciou malého množstva monoméru olefínu v kvapalnom inertnom riedidle, čo poskytuje katalyzátorový kompozit zahrňujúci častice katalyzátora uložené do častíc polyméru olefínu.

Polymér je produkováný priamo v kvapalinovom lôžku prostredníctvom katalyzovanej kopolymerizácie monoméru a jedného alebo viac komonomérov na kvapalných časticiach katalyzátora, nesených katalyzátorom alebo prepolyomérom v rámci lôžka. Začatie polymerizačnej reakcie je dosiahnuté použitím lôžka s pretvorenými časticami polyméru, ktoré sú prednostne podobné cieľovému polyolefínu a upravením lôžka vysušením inertným plynom alebo dusíkom pred zavedením katalyzátora, monomérmi alebo akýmikoľvek inými plynmi, ktoré je vhodné, aby boli v recyklovanom prúde plynu, ako je plynne riedidlo, činidlo prenášajúce vodíkové reťazce, alebo inertného kondenzačného plynu, keď je udržiavané v plynnej fáze kondenzačného spôsobu. Produkováný polymér je vhodne vypúšťaný kontinuálne alebo

nekontinuálne z kvapalného lôžka.

Spôsob plynnej fázy vhodný pre prax tohto vynálezu je prednostne kontinuálny proces, ktorý zabezpečuje kontinuálne privádzanie reaktantov do reakčnej zóny reaktora a odoberanie produktov z reakčnej zóny reaktora, čím sa uskutočňuje ustálený stav životného prostredia v makro rozsahu v reakčnej zóne reaktora.

Typicky je kvapalné lôžko plynnej fázy procesu udržiavané pri teplotách vyšších než 50°C , prednostne od asi 60°C do asi 110°C , prednostnejšie od asi 70°C do asi 110°C .

Typicky je molárny pomer komonoméru k monoméru použitých na polymerizáciu závislý na vhodnej hustote pre zloženie, ktoré je produkované, a je 0,5 alebo menej. Vhodne, ak je produkujúci materiál s rozmedzím hustotou od asi 0,91 do asi 0,93, pomer komonoméru k monoméru je menší než 0,2, prednostne menší než 0,05 a najprednostnejšie menší než 0,02 a môže byť aj menší než 0,01. Typicky je pomer vodíka k monoméru menší než asi 0,5, prednostne menší než 0,2, prednostnejšie menší než 0,05 a najprednostnejšie menší než 0,02, aj keď môže byť menší než 0,01.

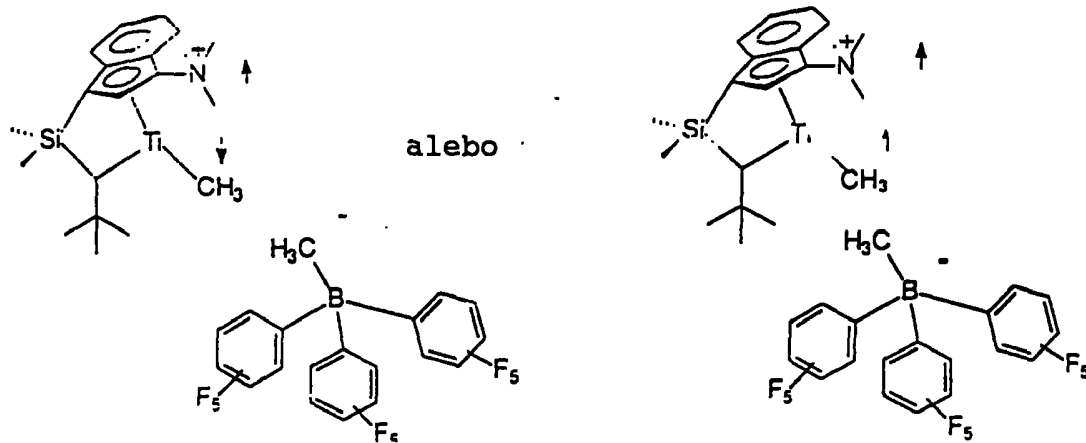
Vyššie popísané rozmedzia premenných spôsobu sú náležité pre proces plynnej fázy podľa vynálezu a môžu byť vhodné pre iné procesy prispôsobiteľné podľa uskutočnenia tohto vynálezu.

Množstvo patentov a patentových prihlášok popisuje spôsoby plynnej fázy, ktoré sú prispôsobiteľné pre použitie v spôsoboch tohto vynálezu, najmä 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 WO94/29032, WO94/25497, WO94/25495, WO94/28032, WO9513305, WO94/26793 a WO95/07942, z ktorých všetky sú tu zahrnuté referenciou.

Katalyzátory, či už podporené alebo nie niektorým z predchádzajúcich spôsobov, môžu byť použité na polymerizáciu etylénovo a/alebo acetylénovo nenasýtených monomérov majúcich od 2 do 100 000 atómov uhlíka, buď samostatne alebo v kombinácii. Preferované monoméry zahŕňujú C_{2-20} -olefíny, najmä etylén, propylén, izobutylén, 1-butén, 1-pentén, 1-hexén, 3-metyl-1-pentén, 4-metyl-1-pentén, 1-oktén, 1-dekén, makromolekulové α -olefíny s dlhým reťazcom, a ich zmesi. Ďalšie preferované monoméry zahŕňujú styrén, C_{1-4} alkylom substituovaný styrén, tetrafluóroetylén, vinylbenzocyklobután, etylidénbornén, 1,4-hexadién, 1,7-oktadién, vinylcyklohexán, 4-vinylcyklohexén, divinylbenzén, a ich zmesi s etylénom. Makromolekulové α -olefíny s dlhým reťazcom sú vinylom ukončené polymérne zvyšky vytvorené *in situ* pri kontinuálnych reakciách roztokovej polymerizácie. Pri vhodných podmienkach procesu takéto makromolekulové jednotky s dlhým reťazcom sú pohotovo polymerizované do polymérneho produktu pozdĺž s etylénom alebo inými monomérmi olefínov s krátkym reťazcom za vzniku malých množstiev rozvetvení dlhých reťazcov vo výslednom polymére.

Katalyzátory môžu byť tiež využívané v kombinácii s aspoň jedným ďalším homogénnym alebo heterogénnym polymerizačným katalyzátorom v tom istom alebo oddelenom reaktore, ktoré sú spojené do sérií alebo paralelne, pre prípravu polymérnych zmesí, ktoré majú vhodné vlastnosti. Príklad takeého procesu je popísaný v WO94/00500, ekvivalentnom s US publik. č. 07/904 770, ako aj US publik. č. 08/10958, podanými 29. januára 1993, poznatky ktorých sú tu zahrnuté referenciou.

Vysoko preferované komplexy podľa tohto vynálezu majú dusíkový heteroatóm viazaný v pozícii 3 cyklopentadienylovej skupiny. Keď sa použije katalytický systém polymerizácie olefínov s tris(pentafluorofenyl)bórom ako aktivačným katalyzátorom, pozoruje sa nezvyčajne modré zafarbenie. To je kvôli vytvoreniu radikálového katiónu, v ktorom je titán vo formálnom oxidačnom stave (III), ktorý môže existovať v diamagnetickej alebo paramagnetickej forme, ako je ukázané nižšie.



diamagnetický d1

paramagnetický d1

Pri vyhradení si nášho práva nebyť viazaní akoukoľvek významnou teóriou mechanizmu, podľa ktorej by katalytický systém polymerizácie olefínov zahrňujúci tento komplex pracoval, by sa mohla vyskytnúť polymerizácia, v ktorej je vyššie uvedený radikálový kation titánu (III) aktívnym účastníkom.

U preferovaných kompozícií polymérnych polyolefínov tohto vynálezu, ktoré môžu byť produkované polymerizačnými spôsobmi podľa tohto vynálezu použitím katalytických systémov tohto vynálezu, je vetva dlhých reťazcov dlhšia než vetva krátkych reťazcov, čo vyplýva zo začlenenia jedného alebo viac komonomérov α -olefínov do kostry polyméru. Empirický účinok prítomnosti rozvetvených dlhých reťazcov v kopolyméroch tohto vynálezu je dokázaný ako zvýraznené reologické vlastnosti, ktoré sú indikované vyšším tokom aktivačných energií a väčším I_{21}/I_1 než sa očakávalo z ostatných štrukturálnych vlastností kompozícií.

Ďalej, vysoko preferované kompozície kopolymérov polyolefínov podľa tohto vynálezu majú reverznú molekulovú

stavbu, to znamená, je to maximálna molekulová hmotnosť, ktorá sa v tom vyskytuje 50 percentami hmotnosťou kompozície, ktorá má najvyššie hmotnostné percentá obsahu komonoméru. Snáď viac preferované sú kompozície kopolymérov olefínov, ktoré majú tiež vetvy dlhých reťazcov pozdĺž kostry polyméru, najmä keď sú produkované katalytickým systémom podľa vynálezu majúcimi jediný metallocénový komplex podľa tohto vynálezu v jedinom reaktore spôsobom polymerizácie monomérov α -olefínov s jedným alebo viac komonomérmi olefínov, najmä keď spôsob je kontinuálnym procesom.

Meranie obsahu komonomérov vs log molekulovej hmotnosti GPC/FTIR

Obsah komonomérov ako funkcia molekulovej hmotnosti bola meraná spriahnutím Fourierovho transformačného infračerveného spektrometra (FTIR) a Watersovho 150⁰C gelového prestupového chromatografu (GPC). Nastavenie, kalibrácia a pracovný postup tohto systému spolu so spôsobom spracovania údajov bol predtým popísaný (L.I.Rose et al. "Charakterizácia kopolymérov polyetylénu sriahnutím GPC/FRTI" v "Charakterizácii kopolymérov", Rapra Technology, Shawbury, UK, 1995 ISBN 1-85957-048-86). Pre charakterizáciu stupňa, do ktorého je monomér koncentrovaný v časti vysokej molekulovej hmotnosti polyméru, bola použitá GPC/FTIR na výpočet parametra nazvaného komonomérový rozdeľovací faktor C_{pf} . M_n a M_w boli determinované tiež použitím štandardných techník z GPC údajov.

Rozdeľovací faktor komonoméru (GPC-FTIR)

Rozdeľovací faktor komonoméru C_{pf} je vypočítaný z GPC/FTIR údajov. To charakterizuje pomer priemerného obsahu komonoméru frakcií s vyššou molekulovou hmotnosťou k priemernému obsahu komonoméru frakcií s nižšou molekulovou hmotnosťou. Vyššia a nižšia molekulová hmotnosť sú definované ako je definované nad alebo pod mediánom molekulovej hmotnosti, to znamená, distribúcia molekulovej hmotnosti je rozdelená do dvoch častí s rovnakou hmotnosťou. C_{pf} je vypočítané z nasledujúcej rovnice:

$$M_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}$$

kde

c_i je mólová frakcia komonomérneho obsahu, a

w_i je normalizovaná hmotnostná frakcia ako bola determinovaná GPC/FTIR pre údaje bodov FTIR nad mediánom molekulovej hmotnosti,

c_j je mólová frakcia komonomérneho obsahu, a

w_j je normalizovaná hmotnostná frakcia ako bola determinovaná GPC/FTIR pre údaje bodov FTIR pod mediánom molekulovej hmotnosti.

Na výpočet C_{pf} sú použité len hmotnostné frakcie w_i alebo w_j , ktoré združujú hodnoty mólovej frakcie komonomérneho obsahu. Pre výpočet hodnôt je požadované, aby n a m boli väčšie alebo rovné 3. Údaje FTIR zodpovedajúce frakciám s molekulovou hmotnosťou pod 5 000 nie sú zahrnuté do výpočtu pre neurčitosti prítomné v takých údajoch.

Pre kompozície kopolymérov polyolefínov podľa tohto vynálezu je C_{pf} vhodne rovný alebo väčší než 1,10, vhodnejšie rovný alebo väčší než 1,15, aj keď najvhodnejšie je rovný alebo väčší než 1,20, prednostne rovný alebo väčší než 1,50, a ešte prednostnejšie rovný alebo väčší než 1,60.

ATREF-DV

ATREF-DV bolo popísané v US patente č.4 798 081, ktorý je tu zahrnutý referenciou, a v "Determinácia distribúcie rozvetvení krátkych reťazcov kopolymérov etylénu automatickou analytickou elučnou frakcionáciou so vzrastajúcou teplotou" (Auto-ATREF), J. of Appl. Pol. Sci: Applied Polymer Symposium 45, 25-37 (1990). ATREF-DV je duálny detektor analytického systému, ktorý je schopný frakcionácie polokryštalických polymérov, ako je lineárny polyetylén s nízkou hustotou (LLDPE), ako funkcie kryštalizačnej

teploty, pričom súčasne je odhadovaná molekulová hmotnosť frakcií. Čo sa týka frakcionácie, ATREF-DV je analogický s analýzou Elučnej frakcionácie vzrastajúcou teplotou (TREF), ktorá bola publikovaná pred 15 rokmi. Primárny rozdiel je v tom, že táto analytická TREF (ATREF) technika je urobená na malom rozsahu a frakcie nie sú aktuálne izolované. Namiesto toho je použitý typický kvapalinový chromatografický (LC) detektor hmotnosti, ako je infračervený jednofrekvenčný detektor na meranie distribúcie kryštalickosti ako funkcie elučnej teploty. Táto distribúcia môže byť transformovaná do akéhokoľvek počtu alternatívnych oblastí, ako je frekvencia krátkeho rozvetvenia, komonomérová distribúcia, alebo snád hustota. Teda táto transformovaná distribúcia môže byť interpretovaná podľa niektorej štrukturálnej premennej podobnej obsahu komonoméru, hoci použitie ATREF v bežnej praxi pre porovnania LLDPE' je často robené priamo v oblasti elučnej teploty.

Na získanie údajov ATREF-DV je komerčne dostupný viskozimeter zvlášť prispôsobený na LC analýzu, ako je ViskotekTM, spriahnutý s infračerveným detektorom hmotnosti. Tieto dva LC detektory spolu môžu byť použité na výpočet vnútornej viskozity ATREF-DV rozpúšťadla. Viskozita priemernej molekulovej hmotnosti danej frakcie môže byť odhadnúť použitím príslušných konštánt Mark Houwink, ktoré zodpovedajú vnútornej viskozite, a vhodné koeficienty pre odhad koncentrácie frakcií (dl/g) ako prechádza cez detektory. Teda, typický ATREF-DV záznam poskytne hmotnostnú frakciu polyméru a viskozitu priemernej molekulovej hmotnosti ako funkciu elučnej teploty. M_{pf} je potom vypočítané použitím danej rovnice.

Rozdeľovací faktor molekulovej hmotnosti (GPC-FTIR)

Rozdeľovací faktor molekulovej hmotnosti M_{pf} je vypočítaný z TREF/DV údajov. To charakterizuje pomer priemernej molekulovej hmotnosti frakcií s vysokým obsahom komonoméru k priemernej molekulovej hmotnosti frakcií s nízkym obsahom komonoméru. Vyšší a nižší obsah komonoméru je definovaný ako je definované nad alebo pod mediánom elučnej teploty TREF koncentračného diagramu, to znamená, TREF údaje distribúcia sú rozdelené do dvoch častí

s rovnakou hmotnosťou. M_{pf} je vypočítané z nasledujúcej rovnice:

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

kde

M_i je viskozita priemernej molekulovej hmotnosti, a

w_i je normalizovaná hmotnostná frakcia ako bola determinovaná ATREF-DV pre n údaje bodov vo frakciách pod mediánom elučnej teploty

M_j je viskozita priemernej molekulovej hmotnosti, a

w_j je normalizovaná hmotnostná frakcia ako bola determinovaná ATREF-DV pre m údaje bodov vo frakciách nad mediánom elučnej teploty.

Na výpočet M_{pf} sú použité len hmotnostné frakcie w_i alebo w_j , ktoré združujú viskozity priemerných molekulových hmotností väčšie než 0. Pre výpočet hodnôt je požadované, aby n a m boli väčšie alebo rovné 3.

Pre kompozície kopolymérov polyolefínov podľa tohto vynálezu je M_{pf} vhodne rovný alebo väčší než 1,15, vhodnejšie rovný alebo väčší než 1,30, aj keď viac vhodnejší je rovný alebo väčší než 1,50, prednostne rovný alebo väčší než 1,60, a ešte prednostnejšie rovný alebo väčší než 1,70.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Odborník ocení, že tento popísaný vynález môže byť použitý v praxi bez akejkoľvek zložky, ktorá nebola špecificky popísaná. Nasledujúce príklady sú uskutočnené ako ďalšia ilustrácia tohto vynálezu a neboli uskutočnené ako obmedzujúce. Pokiaľ nie je uvedené inak, všetky časti a percentá sú vyjadrené v hmotnostných jednotkách.

NMR spektrá ^1H a ^{13}C boli zaznamenané na Varianovom XL (300MHz) spektrometre. Chemické posuny boli determinované vzhľadom na TMS alebo prostredníctvom reziduálneho CHCl_3 v CDCl_3 alebo reziduálneho C_6HD_5 v C_6H_6 vzhľadom na TMS. Boli použité tetrahydrofurán (THF), dietyléter, toluén a hexán sledujúci prietok cez dvojité kolóny dávkované aktivovaným oxidom hlinitým a oxidom hlinitým so zmiešaným katalyzátorom oxidu kovu (Q-5[®] katalyzátor, dostupný od Engelhard Corp.). Zlúčeniny n-BuLi, Grignardove činidlá boli použité po kúpe od Aldrich Chemical Company. Všetky syntézy boli vykonané v atmosfére dusíka použitím kombinácie rukavicovej skrinky a vysokovákuových techník.

Príklad A

Príprava 1-N-pyrolidínindenidlítia

Do 150 ml hexánu bolo pridané 3,5 g 1-N-pyrolidínindénu (18,8mmol) (môže byť spôsobom Noland, et al., JOC, 1981, 46, 1940). K tomuto roztoku bolo po kvapkách pridané 9,5 ml n-BuLi (2,0M) počas 20 minút. Roztok bol miešaný po dobu 24 hodín s usadením svetložltej pevnej látky. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom, vysušená vo vákuu za vzniku 3,61 g (100% výťažku) produktu.

Príprava (N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenyl)silánu

Vo vlhkotesnej skrinke v guľatej banke bolo miešané 100 ml THF s 2,16 g $\text{ClSiMe}_2\text{NHCMe}_3$ (17,3mmol). Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 50 ml THF obsahujúceho 3,30 g (24,9mmol) 1-N-pyrolidínindenid lítia. Roztok bol potom miešaný cez noc.

Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku, zvyšok bol extrahovaný hexánom, prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo znovu odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 5,13 g produktu (95% výťažok).

Príprava (N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenid)silán dilitia

Do vlhkotesnej skrinky sa dalo 5,13 g (16,3mmol) (N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenyl)silánu s 100 ml hexánu. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 16,3 ml (32,6mmol) nBuLi (2,0M). Po úplnej adícii n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá hexánom za vzniku 5,32 g (100% výťažku) žltej pevnej látky.

Príprava [(N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenyl)silán] dichloridtitánu

Vo vlhkotesnej skrinke bolo rozpustené 6,05 g (16,3mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF}_3)$ v 75 ml THF. Do tohto roztoku bolo pri miešaní pridané 5,32 g (1,63mmol) (N-t-butylamino)(dimetyl)-(1-N-pyrolidínindenyl)silánu ako pevnej látky. Roztok bol potom miešaný po dobu 45 minút. Po tejto dobe bolo pridané 2,27 g PbCl_2 (8,2mmol) a roztok bol miešaný 45 minút. THF bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný toluénom, roztok bol prefiltrovaný a toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom triturovaný hexánom a roztok bol chladený na -20°C po dobu 3 hodín. Modrá zrazenina bola odfiltrovaná a premytá studeným hexánom. Pevný produkt bol vysušený vo vákuu s výťažkom 5,08 g (72%) produktu.

Príprava [(N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenyl)silán] dimetyltitánu

Vo vlhkotesnej skrinke bolo suspendovaných 0,65 g [(N-t-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenyl)silán]dichloridtitánu (1,5mmol) v 50 ml Et_2O . K tejto suspenzii bolo po kvapkách pridané 1,05 ml MeMgBr (3,0M) počas 20 minút pri miešaní. Po dokončení adície MeMgI bol roztok miešaný 40 minút. Potom bol Et_2O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha

pri redukovanom tlaku za vzniku 0,47 g (80% výťažku) produktu.

Polymerizácie

Dvojlitrový Parrov reaktor bol naplnený 740 g zmiešaného alkánového rozpúšťadla Isopar-ETM (dostupné od Exxon Chemicals Inc.) a 118 g komonoméru 1-okténu. Ako kontrolné činidlo molekulovej hmotnosti bol pridaný vodík diferenciálnou tlakovou expanziou zo 75 ml adičnej nádrže pri 25 psi (2070 kPa). Reaktor bol zohriaty na polymerizačnú teplotu 140⁰C a nasýtený etylénom pri 500 psi (3,4MPa). Príslušné množstvo katalyzátora a ko-katalyzátora, ako 0,005 M roztoky v toluéne, bolo premiešané vo vlhkotesnej skrinke. Po vhodnom čase premiešania bol roztok prenesený do nádrže katalytickej adície a vstreknutý do reaktora. Polymerizačné podmienky boli udržiavané po dobu 15 minút s etylénom podľa požiadavky. Výsledný roztok bol odobratý z reaktora a blokovaný fenolový antioxidant (IrganoxTM 1010 od Ciba Geigy Corporation) bol pridaný do výsledného roztoku. Vytvorené polyméry boli vysušené vo vákuovej sušiarňi pri 120⁰C po dobu 20 hodín. Výsledky sú obsiahnuté v Tabuľke 1.

Tabuľka 1

<u>Katalyzátor^a</u>	<u>Kokatalyzátor^b</u>	<u>Účinnosť^c</u>	<u>MI^d</u>
1	B(C ₆ F ₅) ₃	2,3	0,04
2	B(C ₆ F ₅) ₃	1,2	1,2

^a katalyzátor 1-[(N-butylamino)(dimetyl)(1-N-pyrolidínindenyl)silán]dimetyltitán

katalyzátor 2-[(N-butylamino)(dimetyl)(tetrametylcyklopentadienyl)silán)]dimetyltitán

^b ekvimolárne množstvá katalyzátora a ko-katalyzátora boli spolu premiešané

^c gramy polyméru na gram Ti

^d index topenia (dg/min)

Prehľad experimentov je v Príkladoch 1-79. Všetky experimenty týkajúce sa organokovových zlúčenín boli uskutočnené použitím techník vlhkotesnej skrinky. Rozpúšťadlá (THF, hexán,

toluén, éter) boli čistené prestupom cez kolóny oxidu hlinitého a Q5. C_6D_6 bolo vysušené v zmesi Na/K a vákuovo destilované pred použitím. NMR spektrá boli merané na Varian XL-300 (FT 300MHz, 1H ; 75MHz, ^{13}C). 1H NMR a ^{13}C (1H) NMR spektrá boli vo vzťahu k vrcholom reziduálneho rozpúšťadla a sú zaznamenané v ppm vzhľadom na tetrametylsilán. Všetky hodnoty J sú dané v Hz. Hmotnostné spektrá (EI) boli získané na AutoSpecQFDP. Indán, $NaBH_4$, $MeMgI$, $n-BuLi$, Me_2SiCl_2 , NH_2-t-Bu , 2-brómizobutyrylbromid boli zakúpené od Aldrich Chemical Co. Všetky zlúčeniny boli použité tak, ako boli získané. 3-metoxy-1H-indén (J.Am.Chem.Soc. 1984, 106, 6702), N-(1H-2-indenyl)-N,N-dimetylamín (Acta Chem.Scand. 1973, 27, 4027), terc-butyl(1H-2-indenyloxy)dimetylsilán (Organometallics, 1996, 15, 2450) boli pripravené postupmi z literatúry.

Príklad 1

Príprava 1,1',4,4'-tetrametyl-2,3-dihydronaftalénu

Benzén (500 ml) a 2,3-dimetyl-2,3-butándiol (50,00g, 341,9mmol) boli chladené v ľadovom kúpeli a bolo pomaly pridané $AlCl_3$ (100,30g, 752,24mmol) ako pevnej látky počas 30 minút v prúde dusíka tak, že zmes nikdy neprekročila teplotu miestnosti. Zmes bola udržiavaná pri teplote miestnosti po dobu 30 minút a potom bola zahrievaná na teplotu 50^0C po dobu 1 hodiny. Je kritické, že táto reakcia je uzavreto monitorovaná pomocou GC a ukončená po ukončení reakcie. Malé zmeny v reakčných podmienkach vyúsťujú do zmenenia reakčných časov. Po reakčnej dobe bola zmes starostlivo dekantovaná cez drvený ľad, aby sa zbavila menšej a hustejšej olejovej fázy. Horná fáza reakčnej zmesi bola potom prenesená do extrakčnej nálevky a premytá 1M HCl (1 x 200ml), nasýteným $NaHCO_3$ (2 x 200ml) a H_2O (1 x 200ml). Organická frakcia bola potom vysušená nad $MgSO_4$. Zmes bola potom prefiltrovaná a prchavé látky odstránené vyúsťujúc do izolovania požadovaného produktu ako priehľadného bezfarebného oleja (53,10g, 82,5 %)

1H NMR ($CDCl_3$) δ 1,31 (s, 12H), 1,71 (s, 4H), 7,1-7,4 (m, 4H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 31,67, 34,19, 35, 09, 125,50, 126,45, 144,76.

GC-hmotn.spektrum vypočítané pre $C_{14}H_{20}$ 188,16, zistené 188,10.

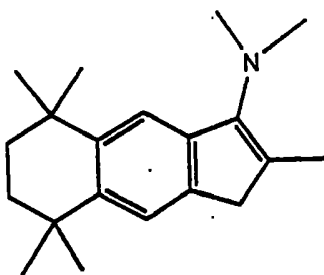
Príprava 2,3,5,7-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-ónu

1,1',4,4'-tetrametyl-2,3-dihydronaftalén (30,00g, 159,3mmol) a 2-brómizobutyrylbromid (36,62, 159,3mmol) boli miešané v CH_2Cl_2 (500ml) pri teplote 0°C a pomaly bolo pridávané AlCl_3 (48,86g, 366,4mmol) ako pevná látka v prúde dusíka po dobu 30 minút. Táto zmes bola potom miešaná pri teplote miestnosti cez noc. Po reakčnej dobe bola zmes čistená cez drvený ľad. Organická vrstva bola potom separovaná a premytá 1M HCl (1 x 200ml), nasýteným NaHCO_3 (1 x 200ml) a H_2O (1 x 200ml). Organická frakcia bola vysušená nad MgSO_4 , prefiltrovaná a prchavé látky bolo odstránené so získaním tmavého kryštallického zvyšku. Rekryštalizáciou z dietyléteru (0°C) bol izolovaný žiadaný produkt ako biela kryštallická pevná látka (30,70g, 75,2%).

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

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

GC-hmotn.spektrum vypočítané pre $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ 256,18, zistené 256,15.

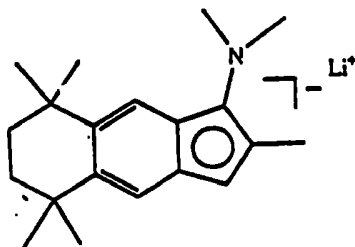


(1)

Príprava 3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indénu, (1).

TiCl_4 (6,6g, 35,3mmol) bol po kvapkách pridávaný do roztoku bezvodého dimetylamínu (12,8g, 290mmol) v 200ml hexánu s miešaním v dusíku pri -30 až -40°C . Počas tohto procesu sa začali vytvárať veľké kusy pevného amidu a bol pridávaný 2,3,5,7-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-ón

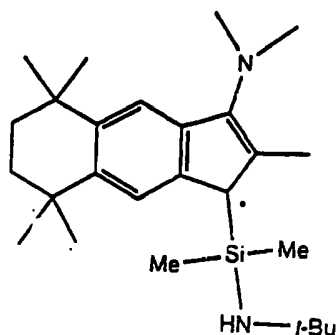
(4,98g, 19,6mmol). Reakcia bola udržiavaná v rovnováhe do 25⁰C a potom bola zohrievaná na 55⁰C s miešaním po dobu 10 minút. Rozbor vzorky ¹H NMR analýzou neukázal žiaden východiskový materiál. Roztok bol ochladený na 10⁰C a po kvapkách bol pridaný acetón (približne 500 mg vysušený nad A4 sieťovými filtrami) pre rozloženie rozpustného komplexu titán-amidu. Po adícii konečného množstva acetónu bolo celé zafarbenie odstránené a bol vytvorený TiO₂. Oxid bol prefiltrovaný cez suchý Celit a rozpúšťadlo bolo redukované vo vákuu za získania produktu (3,3g, 11,6mmol) v 60% výťažku ako bezfarebného oleja, ktorý pri státi cez noc kryštalizoval, t.t. = 74-75⁰C, z hexánu ako svetložlté hranoly. ¹H NMR (C₆D₆) δ 7,52 (2, 1H), 7,31 (s, 1H), 3,03 (s, 2H), 2,83 (s, 6H), 1,97 (s, 3H), 1,67 (s, 4H), 1,35 (s, 6H), 1,33 (s, 6H). ¹³C (¹H) NMR (C₆D₆) δ 142,7, 142,3, 140,3, 139,7, 126,4, 121,7, 117,2, 43,3, 41,4, 36,0, 34,7, 34,6, 32,7, 32,6, 14,6. GC-hmotn.spektrum (EI, m/e, % I) 283 (M⁺, 35), 268 (M-CH₃, 100), 238 (10).



(2)

Príprava (3-dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indénu, (2).

3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indén (2,11g, 7,46mmol) bol miešaný v hexáne (75 ml) tak, že pomaly bolo pridané n-BuLi (4,10 ml v 2,0 M roztoku hexánu, 8,20mmol). Táto zmes bola miešaná cez noc, pričom sa vytvorila bleďožltá zrazenina. Po reakčnej dobe bol žiadaný produkt prefiltrovaný, premytý hexánom a vysušený vo vákuu, s izolovaním bleďožltá pevnej látky, ktorá sa použila bez ďalšieho čistenia alebo analýzy (2,00g, 93%).



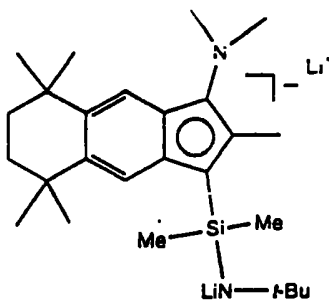
(3).

Príprava 1-(3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamínu, (3).

(3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)lítium (1,99g, 6,87mmol) v THF (30ml) bolo po kvapkách pridané do roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chlóro-1,1-dimetylsilyl)amínu (1,71g, 10,3mmol) v THF (50ml). Táto zmes bola miešaná cez noc. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a filtrovaný použitím hexánu. Odstránením hexánu bol izolovaný žiadaný produkt ako oranžový olej (2,793g, 98%).

^1H NMR (C_6D_6) δ 0,024 (s, 3H), 0,16 (s, 3H), 1,06 (s, 9H), 1,34 (s, 3H), 1,39 (s, 4H), 1,71 (s, 3H), 2,12 (s, 1H), 2,20 (s, 3H), 2,92 (s, 6H), 3,08 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,63 (s, 1H).

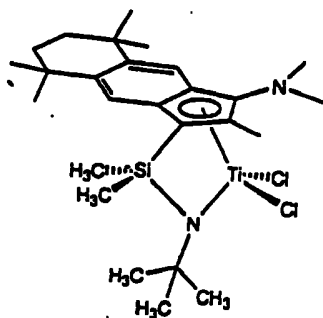
^{13}C NMR (C_6D_6) δ 0,28, 1,47, 15,48, 32,57, 32,68, 32,75, 33,82, 34,50, 34,56, 35,89, 43,63, 47,57, 49,41, 116,99, 121,76, 132,70, 139,02, 140,98, 141,36, 146,14.



(4)

Príprava (3-dimetylamino)-1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-2,5,6,7,8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)lítia, lítiovej soli, (4).

1-(3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,6,7,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-yl)-N--(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamín (2,79g, 6,77mmol) bol miešaný v hexáne (75ml) tak, že pomaly bolo pridané n-BuLi (16,24mmol, 6,50ml v 2,5M roztoku hexánu). Táto zmes bola miešaná cez noc, pričom sa vytvorila zrazenina. Roztok bol potom umiestnený do mrazničky (-10°C) po dobu 4 dní, pričom sa vytvorili bledožlté kryštály. Roztok bol dekantovaný z kryštálov a tieto boli potom vysušené vo vákuu a použité bez ďalšieho čistenia alebo analýzy (1,30g, 45%).



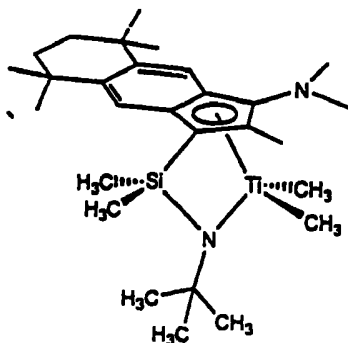
(5)

Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-yl)silánamináto(2)-N-titánu, (5).

(3-(dimetylamino)-1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2-5-6-7-8-pentametyl-1H-benz(f)indenyl)lítium, lítiova soľ (1,30g, 2,08mmol) v THF (30ml) bola po kvapkách pridaná do kalovej suspenzie $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (1,14g, 3,08mmol) v THF (50ml). Táto zmes bola miešaná po dobu 1 hodiny. PbCl_2 (0,43g, 1,54mmol) bol potom pridaný vo forme pevnej látky a zmes bola miešaná ďalšiu hodinu. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefiltrovaný použitím hexánu. Roztok hexánu bol koncentrovaný a umiestnený do mrazničky (-10°C) cez noc, pričom sa vytvorili tmavo purpurové kryštály. Roztok bol potom dekantovaný a kryštály boli vysušené vo vákuu (1,23g, 76%).

^1H NMR (C_6D_6) δ 0,59 (s, 3H), 0,78 (s, 3H), 1,26 (s, 3H), 1,29 (s, 3H), 1,32 (s, 3H), 1,38 (s, 9H), 1,44 (s, 3H), 1,5-1,7 (m, 4 H), 2,35 (s, 3H), 2,94 (s, 6H), 7,79 (s, 1H), 7,81 (s, 1H).
 ^{13}C NMR (C_6D_6) δ 5,62, 6,34, 18,34, 32,18, 32,33, 32,59, 32,84, 33,42, 34,94, 35,09, 43,46, 60,83, 92,03, 122,50, 125,80, 131,70, 134,08, 146,10, 147,80, 150,14.

Príklad 2



(6)

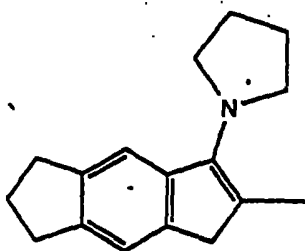
Príprava ((3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-yl))-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-silánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (6).

Dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(dimetylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-2,5,5,8,8-pentametyl-1H-benz(f)indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titán (0,65g, 1,23mmol) bol miešaný v dietylétere (50ml) tak, že pomaly bolo pridané MeMgBr (2,70mmol, 0,90ml v 3,0M roztoku dietyléteru). Táto zmes bola potom miešaná po dobu 2 hodín. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefiltrovaný použitím hexánu. Odstránením hexánu bol izolovaný žiadaný produkt ako oranžová mikrokryštalická pevná látka (0,44g, 74%).

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

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

Príklad 3



(7)

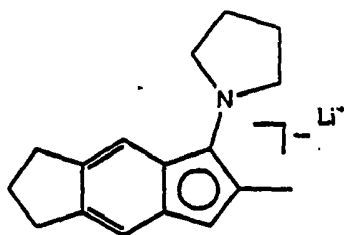
Príprava 1-(3,5,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacín-1-yl)pyrolidínu, (7).

Na 1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacín-1-ón (7,0g) bolo pôsobené 25 g pyrolidínu, podľa Príkladu 1, v 100 ml suchého benzénu s tým, že bol pridaný katalyzátor p-toluénsulfónová kuselina (15mg). GC analýza indikovala, že po 17 hodinách sa vyskytlo len 25 % plošnej konverzie enamínu; po 64 hodinách sa vyskytlo 80 % plošnej konverzie. Destilácia ketónu s nižšou teplotou varu poskytla dve frakcie enamínu: pomery ketónu (plošné % GC) 75:25 (3,1g, teplota varu=183-192⁰C @ 1 mm) a 85:15 (2,3g, teplota varu=192-195⁰C @ 1mm). Viskózný tmavý zvyšok v nádobe bol triturovaný hexánom a po odstránení rozpúšťadla sa získalo 650mg tmavého oleja, ktorý vykazoval podľa GC analýzy 91 plošných % enamínu. Tento materiál zabezpečil vytvorenie lítiovej soli.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,26 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 3,45 (m, 4H), 3,21 (s, 2H), 2,91 (m, 4H), 2,15 (s, 3H, 2-Me), 2,05-2,17 (m, 2H), 1,95 (m, 4H).

¹³C (¹H) NMR (CDCl₃) δ 141,3, 140,4, 139,3, 123,2, 121,9, 121,4, 118,4, 118,1, 115,2, 50,9, 41,5, 33,2, 32,6, 26,0, 25,3;

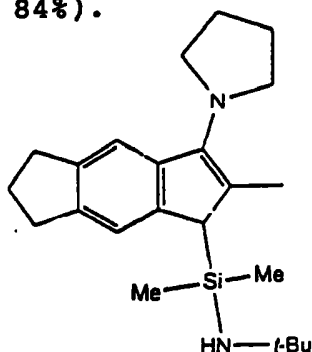
GC-hmotn.spektrum (EI, m/e, % I) 239 (M⁺, 30), 224 (M-CH₃, 100), 169 (27), 155 (55).



(8)

Príprava 1,2,3,7-tetrahydro-6-metyl-5-(1-pyrolidiny)-s-indacenyliťia, (8).

1-(3,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-s-indacén-1-yl)pyrolidín (0,64g, 2,93mmol) bol miešaný v hexáne (25ml) tak, že pomaly bolo pridané n-BuLi (3,00mmol, 150ml v 2,0M roztoku cyklohexánu). Táto zmes bola miešaná cez noc, pričom sa vytvorila zrazenina. Po reakčnej dobe bol žiadaný produkt izolovaný ako tvrdá pevná látka a po filtrácii a vysušení vo vákuu bol použitý bez ďalšieho čistenia alebo analýzy (0,55g, 84%).

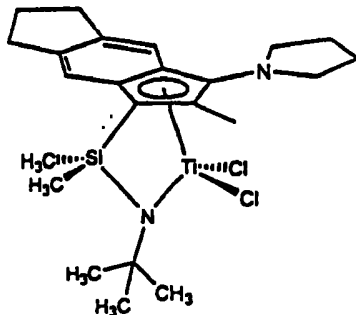


(9)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrolidiny)-s-indacén-1-yl)silánamínu, (9).

1,2,3,7-tetrahydro-6-metyl-5-(1-pyrolidiny)-s-indacenyliťium (0,55g, 2,46mmol) v THF (25ml) bol po kvapkách pridaný do roztoku N-terc-butyl)-N-(1-chlóro-1,1-dimetylsilyl)amínu(1,02g, 6,13mmol) v THF (75ml). Táto zmes bola miešaná cez noc. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefitrovaný použitím hexánu. Odstránením hexánu bol izolovaný žiadaný produkt ako zelený olej (0,84g, 99%).

^1H NMR (CDCl_3) δ -0,040 (s, 3H), 0,060 (s, 3H), 1,18 (s, 9H), 1,9-2,2 (m, 6H), 2,17 (s, 3H), 2,8-3,0 (m, 4H), 3,16 (s, 1H), 3,2-3,3 (m, 2H), 3,3-3,5 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 7,25 (s, 1H).



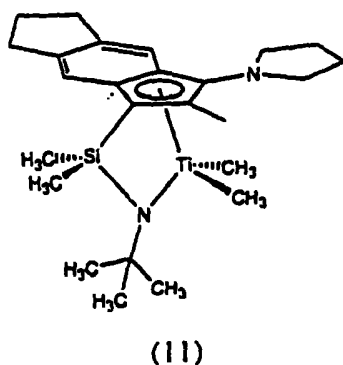
(10)

Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-s-indacén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu, (10).

N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-s-indacén-1-yl)silánamín (0,84g, 2,43mmol) bol miešaný v hexáne (50ml) tak, že pomaly bolo pridané n-BuLi (4,86mmol, 2,43ml v 2,0 roztoku cyklohexánu). Táto zmes bola miešaná cez noc, pričom sa vytvorila slabá zrazenina. Prchavé látky boli odstránené a izolovaný bol tmavý zvyšok. Tento zvyšok bol potom rozpustený v THF (30ml) a po kvapkách bol pridaný do suspenzného kalu $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (0,90g, 2,43mmol) v THF (50ml). Táto zmes bola miešaná po dobu 1 hodiny. Potom bol pridaný PbCl_2 (0,37g, 1,32mmol) ako pevná látka a zmes bola miešaná ďalších 30 minút. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefitrovaný použitím toluénu. Odstránením toluénu bol izolovaný čierny zvyšok. Tento zvyšok bol suspendovaný v hexáne a chladený cez noc na 0°C . Zmes bola potom prefitrovaná a izolovaná bola čierna kryštalická pevná látka. Tento postup suspendovania v hexáne a potom chladenie pred filtráciou bol zopakovaný a potom bola čierna zlúčenina vysušená vo vákuu (0,37g, 33%).

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

Príklad 4

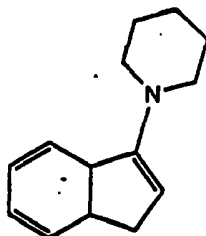


Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrolidiny)-s-indacén-1-yl)-silánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (11).

Dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,8a- η)-1,5,6,7-tetrahydro-2-metyl-3-(1-pyrolidiny)-s-indacén-1-yl)-silánamináto(2-)N)titán (0,37g, 0,76mmol) bol miešaný v dietylétere (50ml) tak, že pomaly bolo pridané MeMgBr (1,53mmol, 1,02ml v 3,3M roztoku dietyléteru. Táto zmes bola potom miešaná po dobu 1 hodiny. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefiltrovaný použitím hexánu. Odstránením hexánu bol izolovaný žiadaný produkt ako červená pevná látka (0,11g, 33%).

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

Príklad 5



(12)

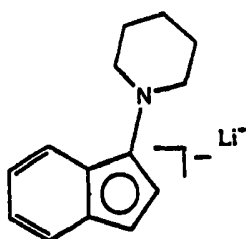
Príprava 1-(1H-indén-3-yl)piperidínu, (12).

Podľa všeobecného spôsobu vytvorenia titánom katalyzovaného enamínu podľa Príkladu 7 bolo na suchý piperidín (51,4g, 600mmol) pôsobené TiCl_4 (14,35g, 75,7mmol) v 400ml CH_2Cl_2 pri 0°C . 1-indanón (10,0g, 75,6mmol) bol pridaný pri tejto teplote a reakčná zmes bola zohriata na 25°C . Rozbor vzorky ^1H NMR analýzou ukázal úplnú konverziu na produkt. Rozpúšťadlo bolo odstránené otáčavým odparením a výsledný tmavý olej a TiO_2 zvyšok bol triturovaný 300ml hexánu. Roztok bol prefiltrovaný cez suchý Celit a odparený za vzniku surového produktu (20g tmavého oleja).

Produkt bol destilovaný cez 6" Vigreuxovu kolónu za vzniku čistého produktu (11,01g, 55,1mmol) so 73% výťažkom ako svetložltého oleja (98 pločných % enamínu podľa GC analýzy), teplota varu =143⁰C @ 1mm.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,41 (d, 2H, J=7,7 Hz), 7,27 (t, 1H, J=7,5 Hz), 7,18 (d, 1H, J=7,5 Hz), 5,52 (d, 1H, J=2 Hz), 3,04 (t, 4H, J=5,2 Hz), 1,74 (m, 4H), 1,60 (m, 2H).

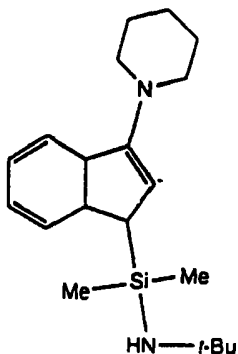
¹³C (¹H) NMR (CDCl₃) δ 154,0, 144,4, 141,7, 125,6, 124,6, 124,1, 119,8, 108,8, 52,3, 35,8, 26,2, 24,9.



(13)

Príprava (3-(1-piperidinyl)-1H-indenyl)lítia, (13).

1-(1H-indén-3-yl-)piperidín (3,00g, 15,1mmol) bol rozpustený v 75ml hexánu a 7,1ml 2,5M n-BuLi (1,09ekv.) bolo po kvapkách počas 5 minút pridané pomocou striekačky. V roztoku sa po pridaní prvého 0,5ml n-BuLi vytvorila žltá zrazenina. Výsledný kalová suspenzia bola miešaná 24 hodín. Po tomto čase bola pevná látka prefiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená vo vákuu cez noc za vzniku žiadaného aniónu ako žltej pevnej látky (2,96g, 14,3mmol) s 95% výťažkom.

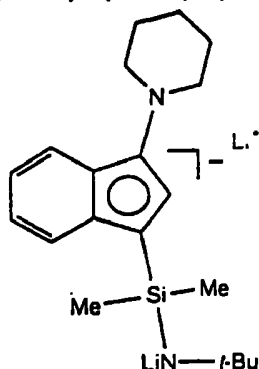


(14)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-piperidiny1)-1H-indén-1-yl)silánamínu, (14).

3-(1-piperidiny1-1H-indenyl)lítium (2,96g, 14,4mmol) bol rozpustený v 40ml THF a po kvapkách bol pridaný počas 45 minút do roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chlóro-1,1-dimetylsilyl)amínu (3,20g, 19,3mmol) v 30ml THF s miešaním, ktoré pokračovalo po dobu 25 hodín. Roztok bol odparený vo vákuu za vzniku tmavočerveného oleja, ktorý bol rozpustený v hexáne (100ml). LiCl bol z tohto roztoku prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu cez noc za vzniku N-(terc-butyl)-N-((1,1-dimetyl-1-(3-piperidino-1H-1-indenyl)silyl)amínu (4,5g, 13,7mmol) ako tmavoburgunského oleja v 95% výťažku.

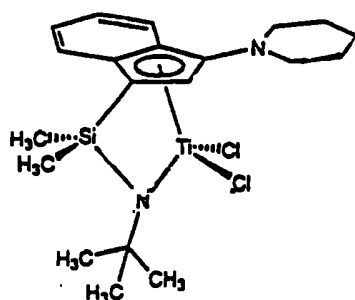
^1H NMR (C_6D_6) δ 7,58 (t, 2H, $J=5,7$ Hz), 7,27 (t, 1H, $J=7,5$ Hz), 7,19 (d, 1H, $J=7,5$ Hz), 5,73 (d, 1H, $J=2$ Hz), 3,36 (d, 2H, $J=2$ Hz), 3,01 (m, 4H), 1,63 (p, 4H, $J=5,5$ Hz), 1,44 (p, 2H, $J=5,5$), 1,09 (s, 9H), 0,50 (plocha s, 1 H), 0,36 (s, 3 H), -0,05 (s, 3H).
 ^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 153,10, 146,1, 141,5, 124,7, 124,1, 123,8, 120,2, 112,2, 49,6, 44,2, 34,1, 26,7, 25,3, 0,4, -0,5.



(15)

Príprava (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-piperidiny1)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (15).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo 4,73g (14,4mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-piperidiny1)-1H-indén-1-yl)-silánamínu rozpustené v 65ml hexánu. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 17,00ml (34mmol) n-Buli (2M). Po dokončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola ofiltrovaná, premytá hexánom (2 x 30ml) a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 4,70g žltej pevnej látky. 96% výťažok.

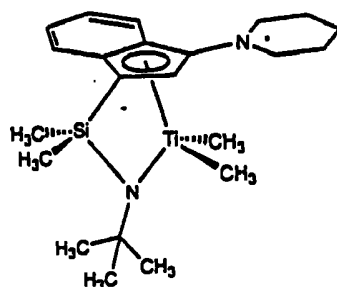


(16)

Príprava dichlóro(N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto-(2-)N)metyltitánu, (16).

(1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-piperidiny)-1H-indenyl)lítium, lítiova soľ (4,70g, 13,8mmol) bola rozpustená v 35ml THF a pridané počas 2 minút do suspenzie TiCl_3 (THF) $_3$ (5,11g, 13,8mmol) v 70 ml THF. Po 1 hodine zmiešavania bol pridaný PbCl_2 (2,50g, 9,0mmol) ako pevná láka. Reakčná zmes bola miešaná ďalšiu hodinu. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri zníženom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 70ml toluénu a prefiltrovaný cez stredne veľké sklenú fritu. Toluén bol odstránený pri zníženom tlaku a zvyšok bol triturovaný 30ml hexánu. Čierna kryštalická pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom (2 x 30ml) a potom vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 4,26g produktu ako hnedo-červenej pevnej látky. Výťažok 69 %. ^1H NMR (C_6D_6) δ 0,48 (s, 3H), 0,64 (s, 3H), 1,31 m, 6H) 1,38 (s, 9H), 3,18 (m, 2H), 3,58 (m, 2H), 5,92 (s, 1 H), 6,98 (t, 1 H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7,54$ Hz), 7,09 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7,5$ Hz), 7,52 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,5$ Hz), 5,63 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,7$ Hz). ^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 1,35, 4,15, 24,35, 26,14, 32,88, 51,62, 61,46, 92,92, 111,79, 125,08, 128,67, 128,92, 135,42, 151,09. Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra (EI, M^+): vypočítané 444,1038, zistené 444,1033.

Príklad 6



(17)

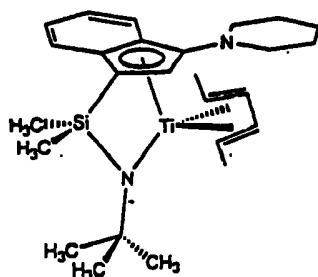
Príprava (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (17)).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo 0,60g dichlóro(N-(1,1-dimetyl-etyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-piperidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu (1,35mmol) rozpustené v 40ml Et₂O. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 0,95ml (2,83mmol) MeMgI (3,0M) s miešaním po dobu 5 minút. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 60 minút. Potom bol Et₂O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom (2 x 30ml), roztok bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha pri redukovanom tlaku za vzniku 0,40g (73% výťažku) červeno-hnedej pevnej látky.

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

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

Príklad 7



(18)

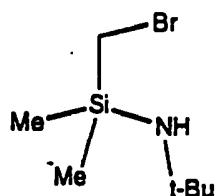
Príprava (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)((2,3,4,5-)-2,4-hexadién)titánu, (18).

Dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titán (0,50g, 1,12mmol) bol rozpustený v 35ml hexánu. Do tohto roztoku bolo naraz pridané 1,28ml (11,23mmol) 2,4-hexadiénu a po kvapkách bol pridaný n-BuMgCl (1,35ml, 2,69mmol). Zmes bola refluxovaná po dobu 1,5 hodiny a potom bolo rozpúšťadlo odstránené vo vákuu. Čierny zvyšok ako pevná látka bol rozpustený v 15ml hexánu, prefiltrovaný a uložený do mrazničky (-27°C) na tri dni. Rozpúšťadlo bolo potom dekantované a veľké čierne kryštály boli premyté 4ml studeného hexánu a vysušené vo vákuu za vzniku 126mg (25%) výťažku.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 4,11, 15,53, 19,75, 24,64, 26,64, 26,15, 34,98, 52,38, 56,43, 79,37, 80,48, 92,62, 101,21, 110,64, 112,81, 120,76, 121,54, 122,61, 123,40, 128,99, 129,50, 142,65.

Príklad 8



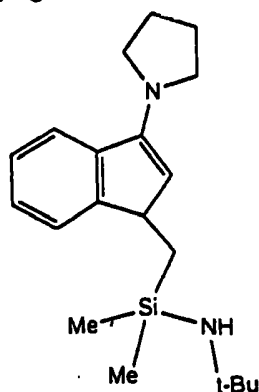
(19)

Príprava 1-(brómmetyl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamínu, (19).

Do miešaného roztoku 10,00g (53,32mmol) (brómmetyl)dichlorid-metylsilánu v 200ml dietyléteru bolo pridané 7,80g (106,64 mmol) t-butylamínu v 10ml éteru. Okamžite sa usadila biela pevná látka. Reakčná zmes bola miešaná cez noc, prefiltrovaná cez strednú fritu a rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 11,06g bezfarebnej kvapaliny. Výťažok 93%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ -0,47, 19,75, 33,87, 49,51.



(20)

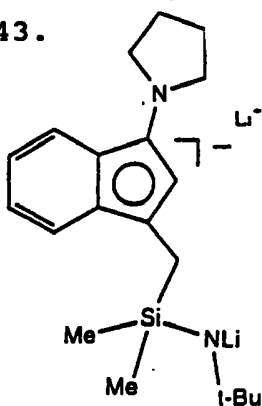
Príprava N-(terc-butyl)-N-(1,1-dimetyl-1-((3-tetrahydro-1H-1-pyrolyl)-1H-indenyl)metyl)silylamínu, (20).

Do miešaného roztoku 3,50g (15,61mmol) 1-(brómmetyl)-N-(1,1-dimetyl)etyl)-1,1-dimetylsilánamínu v 30ml THF bol pridaný počas 5 minút roztok 2,84g (14,87mmol) 1-(1H-3-indenyl)pyrolidínu lítiovej soli v 30ml THF. Reakčná zmes odrazu stmavla. Reakčná

zmes bola miešaná cez noc a rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 50ml hexánu a prefiltrovaný. Hexán bol odstránený zanechajúc 4,88g červeného oleja. Výťažok 100%.

^1H NMR (C_6D_6) δ 0,18 (s, 3H), 0,48 (s, 1H), 0,84 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=14,6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=10,2$ Hz), 1,10 (s, 9H), 1,36 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{H-H}}=14,6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=4,4$ Hz), 1,58 (m, 4H), 3,26 (m, 4H), 3,67 (m, 1H), 5,25 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=2,4$ Hz), 7,20 (m, 2H), 7,38 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7,1$ Hz), 7,55 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=6,8$ Hz).

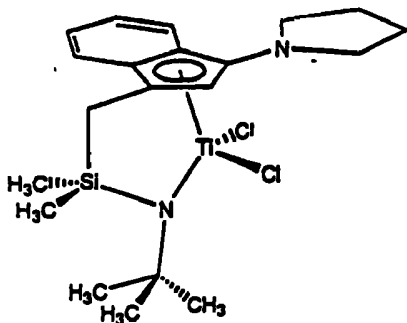
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 2,97, 3,02, 22,72, 25,62, 34,14, 43,34, 49,59, 50,36, 108,05, 120,94, 123,44, 124,99, 126,04, 141,55, 148,68, 152,43.



(21)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((3-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamínu, lítiovej soli, (21).

Do vlhkotesnej skrinky sa dalo 4,88g (14,86mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamínu a 70ml hexánu. Do tohto bolo počas 2 minút pridané 23,2ml (37,2mmol) n-BuLi (1,6M). V krátkom čase sa objavila žltá zrazenina. Po úplnej adícii n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná žltá zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 80ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 5,05g (100% výťažku) žltej pevnej látky.



(22)

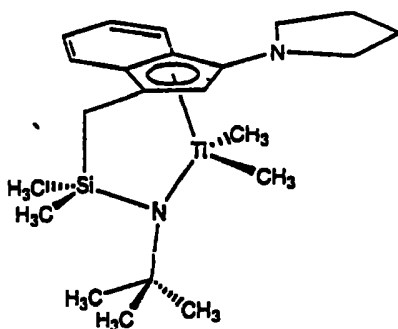
Príprava dichlóro (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)N)titánu, (22).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo suspendované 5,50g (14,85mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ v 80ml THF. Do tohto roztoku bolo pridané počas 5 minút 5,05g (14,85mmol) N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamínu, dilítovej soli v 50 ml THF. Roztok bol miešaný 1 hodinu. Po tejto dobe bolo do roztoku pridané 2,68g PbCl_2 (9,65mmol) a roztok bol miešaný 60 minút. THF bol potom odstránený pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom extrahovaný 60ml toluénu, roztok bol prefiltrovaný a toluén bol odstránený pri zníženom tlaku. Zvyšok bol potom triturovaný 50ml hexánu a zrazenina bola odfiltrovaná na frite, premytá 25ml studeného hexánu a vysušená vo vákuu za vzniku 3,65g čiernej pevnej látky. Výťažok 55%.

^1H NMR (C_6D_6) δ 0,37 (s, 3H), 1,46 (s, 9H), 1,53 (m, 4H) 2,25 (d, $^2J_{\text{H-H}}=14,5$ Hz), 2,49 (d, $^2J_{\text{H-H}}=14,5$ Hz), 3,35 (m, 2H), 3,62 (m, 2H), 5,63 (s, 1H), 7,07 (m, 2H), 7,35 (m, 1H), 7,56 (m, 1H).

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 6,19, 7,08, 18,93, 25,88, 33,46, 50,42, 61,30, 100,59, 119,33, 120,91, 125,09, 126,07, 126,86, 127,42, 146,10.

Príklad 9



(23)

Príprava (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)N)dimetyl-titánu, (23).

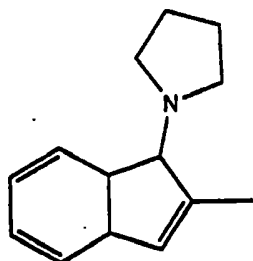
Vo vlhkotesnej skrinke bolo rozpustené 0,60g dichlóro(N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidi-

nyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)N)titánu (1,35mmol) v 40 ml Et₂O. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 0,945ml (2,83mmol) MeMgI (3,0M) pri miešaní po dobu 5 minút. Roztok zmenil farbu z čiernej na tmavočervenú. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 1 hodinu. Potom bol Et₂O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom (2 x 20ml), roztok bol prefiltrovaný, filtrát bol odparený dosucha pri zníženom tlaku za vzniku 0,35g (65%) čiernej pevnej látky.

¹H NMR (C₆D₆) δ 0,23 (s, 3H), 0,38 (s, 3H), 0,40 (s, 3H) 1,54 (m, 6H), 1,60 (s, 9H), 1,99 (d, ²J_{H-H}=14,5 Hz), 2,22 (d, ²J_{H-H}=14,5 Hz), 3,33 (m, 4H), 5,32 (s, 1H), 6,91 (m, 2H), 7,22 (m, 1H), 7,64 (m, 1H).

¹³C (¹H) NMR (C₆D₆) δ 6,55, 7,23, 17,21, 25,92, 35,21, 50,27, 51,89, 57,02, 58,18, 99,09, 108,85, 116,05, 122,14, 122,92, 123,66, 124,48, 125,53, 138,31.

Príklad 10



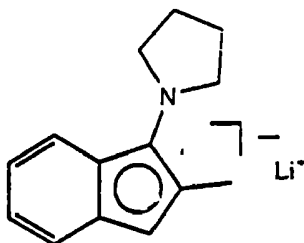
(24)

Príprava 1-(2-metyl-1H-3-indenyl)pyrolidínu, (24).

2-metyl-1-indenón (25g, 171mmol) bol rozpustený v 250ml bezvodého benzénu. Do tohto roztoku bolo pridané 50ml pyrrolidiénu. Reakčná zmes bola refluxovaná použitím Dean-Starkového odlučovača so A4 molekulovými sieťovými filtrami pre d10. CG analýza ukázala, že konverzia bola rádovo 70%. Rozpúšťadlo bolo oddestilované a zvyšok bol destilovaný pri zníženom tlaku (1,5 torr). Prvá reakcia bola získaná pri 84⁰C, pričom žiadaná zlúčenina bola izolovaná pri 126-132⁰C. Výťažok žltej kvapaliny bol 16,28g, 48%.

¹H NMR (C₆D₆) δ 1,66 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 3,02 (s, 2H) 3,29 (t,

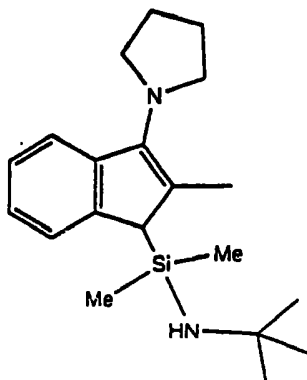
^1H , $^3J_{\text{H-H}}=7,0 \text{ Hz}$), 7,23 (m, 2H), 7,45 (d, $^2J_{\text{H-H}}=7,7 \text{ Hz}$).
 ^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 14,68, 25,61, 41,89, 50,92, 119,94, 123,68, 123,86, 124,10, 126,29, 142,61, 145,00.



(25)

Príprava (2-metyl-1-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)lítia, (25).

1-(2-metyl-1H-3-indenyl)pyrolidín (16,276, 81,67mmol) bol miešaný v hexáne (250ml) a po kvapkách bolo pridané n-BuLi (98,0mmol, 49,0ml v 2,M cyklohexáne). Táto zmes bola miešaná cez noc, pričom sa vytvorila zrazenina. Po reakčnej dobe bola zmes prefiltrovaná. Žiadaný produkt bol izolovaný ako svetložltá pevná látka s nasledovným premytím hexánom a sušením vo vákuu a bola použitá bez ďalšieho čistenia alebo analýzy (14,51g, 87% výťažok).



(26)

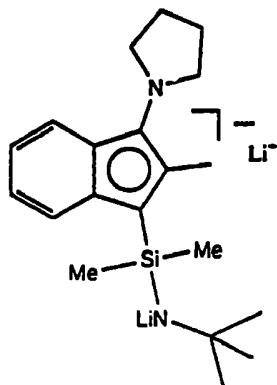
Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(2-metyl-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamínu, (26).

Do roztoku N-(1,1-dimetyletyl)-1-chlóro-1,1-dimetyl-silán-aminu (4,27g, 25,75mmol) v 100ml THF bolo pridané počas 3 minút (2-metyl-1-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)lítium (3,52g, 17,17mmol) rozpustený v 50 ml THF. Farba roztoku sa stala žlto-oranžovou.

Reakčná zmes bola miešaná cez noc a potom bolo rozpúšťadlo odstránené pri zníženom tlaku. Produkt bol extrahovaný 80ml hexánu a prefiltrovaný. Hexán bol odstránený pri zníženom tlaku a banka bola pripojená k vysokovákuovému prúdu (10^{-4} torr) cez noc na odstránenie nadbytku východiskového materiálu. Výťažok produktu bol 5,54g, 98%.

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

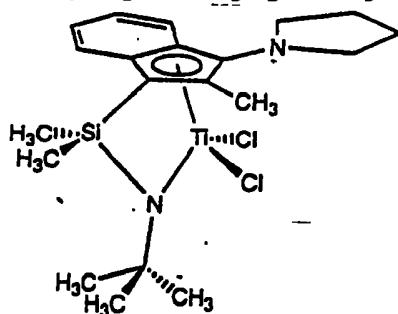
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 0,17, 15,63, 26,00, 33,81, 48,59, 50,00, 51,23, 119,52, 122,63, 123,85, 124,55, 133,96, 142,73, 143,12, 144,16.



(27)

Príprava (1-(((1,1-dimethylethyl)amino)dimethylsilyl)methyl)-2-methyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (27).

Vo vzduchotesnej skrinke bolo rozpustené 5,54g (16,36mmol) N-(1,1-dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-(2-methyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamínu v 100ml hexánu. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 16,0ml (39,8mmol) n-BuLi (1,6M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 100ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 4,51g žltej pevnej látky. Výťažok 83%.



(28)

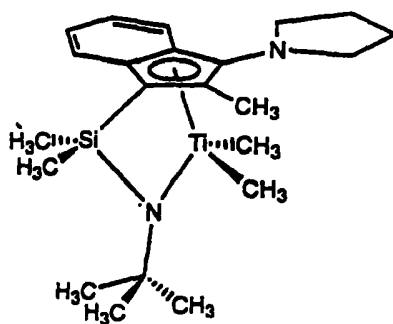
Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu, (28).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo suspendované 4,91g TiCl_3 (THF)₃ v 80 ml THF . Do roztoku bolo počas 5 minút pridané 4,51g (13,24mmol) 1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)metyl)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli v 30 ml THF . Roztok bol potom miešaný po dobu 55 minút. Po tejto dobe bolo pridané 2,39g PbCl_2 (8,60mmol) a roztok bol miešaný ešte 55 minút. THF bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom extrahovaný 70ml toluénu, roztok bol prefiltrovaný a toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom triturovaný 40ml hexánu a zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 40ml hexánu a vysušená vo vákuu za vzniku 3,38g čierneho-šedej pevnej látky. Výťažok 56%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 6,39, 6,49, 18,95, 25,99, 32,90, 52,36, 60,75, 94,47, 123,90, 126,95, 147,75.

Príklad 11



(29)

Príprava (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)N)-dimetyltitánu, (29).

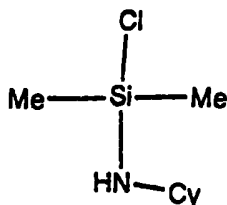
Vo vlhkotesnej skrinke bolo rozpustené 0,65g (1,42mmol) dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-2-metyl-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu

v 40 ml Et₂O. Do tohto roztoku bol po kvapkách pridaný 1,00ml (2,98mmol) MeMgI (3,0M) počas 5 minút pri miešaní. Roztok zmenil farbu z čiernej na tmavočervenú. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 1 hodinu. Potom bol Et₂O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom (2 x 20ml), roztok bol prefiltrovaný, filtrát bol odparený dosucha pri zníženom tlaku za vzniku 0,45g (78%) hnedočerveného lepkavého zvyšku.

¹H NMR (C₆D₆) δ -0,03 (s, 3H), 0,54 (s, 3H), 0,64 (s, 3H) 1,50 (s, 9H), 1,62 (m, 4H), 2,15 (s, 3H), 3,58 (m, 2H) 6,86 (t, 1H, ³J_{H-H}=7,6 Hz), 7,06 (t, 1H, ³J_{H-H}=7,5 Hz), 7,55 (d, 1H, ³J_{H-H}=8,8 Hz), 7,70 (d, 1H, ³J_{H-H}=8,6 Hz).

¹³C (¹H) NMR (C₆D₆) δ 6,35, 16,41, 26,14, 34,47, 52,12, 52,58, 54,81, 57,92, 85,58, 124,36, 124,43, 125,04, 127,86, 129,68, 132,79, 141,06.

Príklad 12



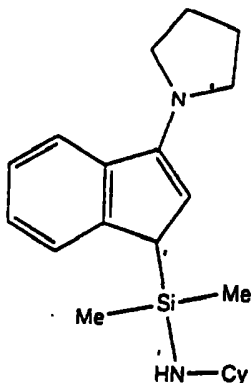
(30)

Príprava 1-chlóro-N-cyklohexyl-1,1-dimetylsilánu, (30).

Vo vzduchotesnej skrinke bolo v 250ml banke miešané 60,0ml (490,89mmol) dichlórodimeťsilylánu v 80ml THF. Do tohto miešaného roztoku bolo pridané 6,00g (57,08mmol) cyklohexylamiditánu ako pevnej látky a roztok bol miešaný cez noc. THF bolo odstránené vo vákuu a roztok ostal zakalený. Do tejto zmesi bol pridaný hexán a pevné látky boli odfiltrované a premyté hexánom. Hexán bol potom odstránený z filtrátu vo vákuu za vzniku priehľadného svetložltého produktu s hmotnosťou 9,18g. Výťažok bol 84%.

¹H NMR (C₆D₆) δ 0,28 (s, 6H), 0,82-1,20 (m, 6H), 1,37-1,50 (m, 1H), 1,50-1,60 (m, 2H), 1,81 (d, 2H, ³J_{H-H}=10,0 Hz), 2,64 (m, 1H).

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 2,27, 25,65, 25,89, 38,04, 50,67.



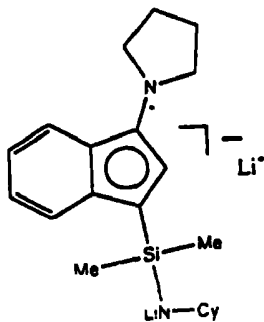
(31)

Príprava N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-)(3-(1-pyrrolidiny)1H-indén-1-yl)silánamínu, (31).

Do roztoku 1-chlóro-N-cyklohexyl-1,1-dimetylsilánamínu (3,61g, 18,83mmol) v 150ml THF bola pridaná počas 3 minút 1-(1H-3-indenyl)pyrrolidín, lítiova soľ (3,00g, 15,69mmol) rozpustená v 50ml THF. Farba roztoku sa odrazu zmenila na čerešnovo-červenú. Reakčná zmes bola miešaná cez noc a potom bolo rozpúšťadlo odstránené pri redukovanom tlaku. Produkt bol extrahovaný 60ml hexánu a prefiltrovaný. Hexán bol odstránený pri redukovanom tlaku a banka bola pripojená k vysokovákuovému prúdu (10^{-4} torr) na dobu 4 hodín na odstránenie nadbytku východiskového materiálu. Získalo sa 5,23g produktu. Výťažok 98%.

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

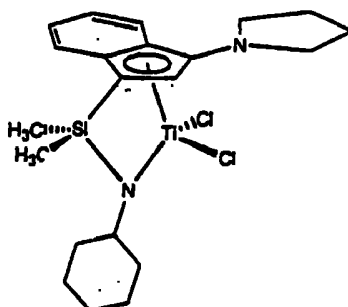
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ -2,539, -1,771, 25,286, 26,021, 26,115, 39,071, 43,603, 50,682, 51,067, 104,480, 120,944, 123,736, 123,797, 124,557, 141,484, 146,923, 149,284.



(32) 134

Príprava (1-((cyklohexylamino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (32).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo 5,23g (15,36mmol) N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silánamínu rozpustené v 100ml hexánu. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 24ml (39,39mmol) n-BuLi (1,6M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 100ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 5,11g žltej pevnej látky. Výťažok bol 94%.



(33)

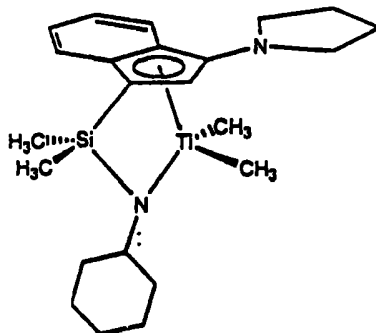
Príprava dichlóro(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu, (33).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo suspendované 4,21g (11,35mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ v 80 ml THF. Do roztoku bolo počas 5 minút pridané 4,00g (11,35mmol) (1-((cyklohexylamino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli v 25ml THF. Roztok bol potom miešaný po dobu 45 minút. Po tejto dobe bolo pridané 2,05g PbCl_2 (7,38mmol) a roztok bol miešaný ešte 40 minút. THF bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom extrahovaný 70ml toluénu, roztok bol prefiltrovaný a toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom triturovaný 30ml hexánu a zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 30ml hexánu a vysušená vo vákuu za vzniku 3,79g tmavo hnedočiernej pevnej látky. Výťažok bol 73%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 1,11, 3,10, 25,67, 26,04, 26,38, 35,90, 50,49, 63,91, 89,43, 106,75, 125,48, 126,40, 126,92, 127,13, 128,67, 136,14, 147,71.

Príklad 13



(34)

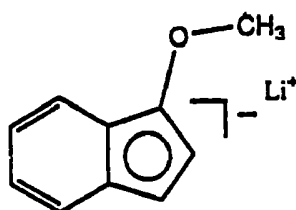
Príprava (N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (33).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo rozpustené 0,70g dichlóro(N-cyklohexyl-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu (1,53mmol) v 40 ml Et_2O . Do rotoku bolo po kvapkách počas 5 minút pridané 1,07ml (3,21mmol) MeMgI (3,0M). Roztok zmenil farbu z čiernej na tmavočervenú. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný po dobu 1 hodiny. Potom bolo Et_2O odstránené pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom (2 x 20ml), roztok bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha pri redukovanom tlaku za vzniku 0,50g (79% výťažku) červenej kryštalickej pevnej látky.

^1H NMR (C_6D_6) δ 0,04 (s, 3H), 0,47 (s, 3H), 0,63 (s, 3H), 0,72 (s, 3H), 1,10 (m, 1H), 1,32 (m, 5H), 1,54 (m, 5H) 1,73 (m, 2H), 2,04 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=6,0$ Hz), 2,14 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=6,0$ Hz), 3,26 (m, 2H), 3,40 (m, 2H), 4,37 (m, 1H), 5,45 (s, 1H), 6,88 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$ Hz), 7,02 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7,6$ Hz), 7,50 (d, 1H) $^3J_{\text{H-H}}=8,6$ Hz), 7,78 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8,7$ Hz).

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 1,68, 3,70, 25,84, 26,27, 26,82, 38,54, 38,69, 47,97, 50,64, 53,41, 61,15, 81,51, 104,79, 123,69, 124,98, 125, 127,87, 134,16, 142,79.

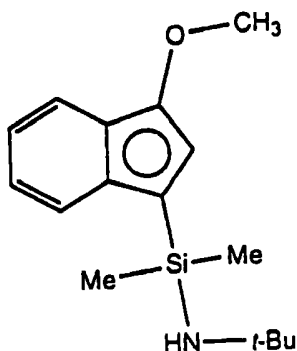
Príklad 14



(35)

Príprava (3-metoxý-1H-indenyl)lítia, (35).

3-metoxý-1H-indén (9,65g, 66,04mmol) bolo rozpustené v 150ml hexánu. Do tohto roztoku bolo počas 10 minút pridané 50ml 1,6M roztoku n-BuLi (80mmol). Po 20 hodinách miešania na stredne veľkej frite sa vytvorila biela pevná látka, ktorá bola premytá hexánom (3 x 30ml) a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 9,72g produktu. Výťažok bol 97%.



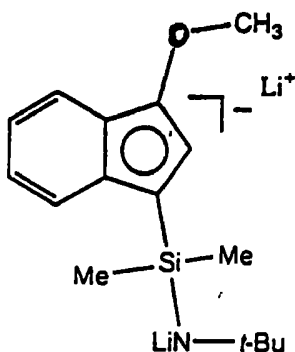
(36)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1-(3-metoxý-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamínu, (36).

Roztok (3-metoxý-1H-indenyl)lítia (3,00g, 19,72mmol) v 40 ml THF bol pridaný počas 30 minút do 100ml THF roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chlóro-1,1-dimetylsilyl)amínu (3,27g, 19,72mmol). Po ukončení adície bola reakčná zmes miešaná cez noc. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný a roztok bol prefiltrovaný. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 5,20g produktu. Výťažok bol 96%.

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

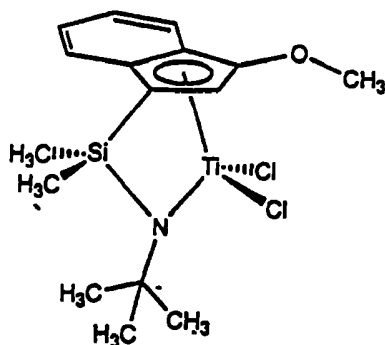
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ -0,56, 0,45, 34,08, 42,26, 49,64, 56,41, 100,90, 118,68, 123,62, 124,94, 125,13, 139,24, 144,80, 158,03.



(37)

Príprava (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-metoxy-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (37).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 5,20g (18,87mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1-(3-metoxy)1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamínu s 80 ml hexánu. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 23,6ml (37,75mmol) n-BuLi (1,6M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 5,00g produktu. Výťažok bol 92%.



(38)

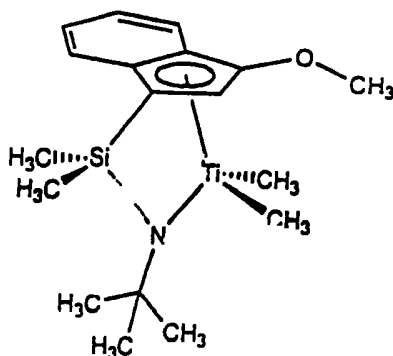
Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a-)-3-metoxy-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)titánu, (38).

(1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-metoxy-1H-

indenyl)lítium, lítiova soľ (5,00g, 17,40mmol) bolo rozpustené v 30ml THF. Do tohto roztoku bolo pridané $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6,44g, 17,40mmol) ako pevnej látky.. Po 1 hodine bol pridaný PbCl_2 (2,42g, 8,70mmol) ako pevná látka. Reakčná zmes bola potom miešaná ďalšiu hodinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 70ml toluénu a prefiltrovaný. Toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol triturovaný hexánom. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom a vysušená pri redukovanom tlaku. Získalo sa 3,92g produktu. Výťažok bol 57%.

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

Príklad 15



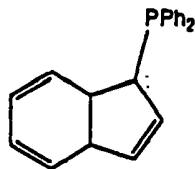
(39)

Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxo-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (39).

0,60g (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxo-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto((2-)N)titánu (1,52mmol) bolo suspendované v 40 ml Et_2O . Do tejto suspenzie bolo počas 20 minút pri miešaní po kvapkách pridané 1,07ml MeMgI (3,0M). Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný 40 minút. Po tejto dobe bolo Et_2O odstránené pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha pri redukovanom tlaku za vzniku 0,46g produktu. Výťažok bol 86%.

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

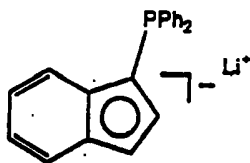
Príklad 16



(40)

Príprava (1H-indén-1-yl)difenylfosfínu, (40).

Vo vzduchotesnej skrinke bolo indenidlítium (8,00g, 65,52mmol) rozpustené v 50ml THF pridané počas 15 minút do 180ml éterového roztoku difenylchlorofosfínu (14,46g, 65,52mmol) (difenylchlorofosfín bol destilovaný pred použitím (97°C @ 0,4 torr)). Po miešaní cez noc bol LiCl separovaný filtráciou za vzniku žltého roztoku. Rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu za vznikus bielej pevnej látky. Táto pevná látka bola triturovaná 40 ml hexánu. Hexán bol odstránený dekantovaním a pevná látka bola vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 16,43g bielej látky. Výťažok bol 84%.

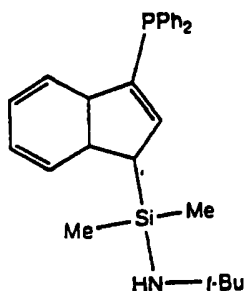


(41)

Príprava (1-(difenylfosfíno)-1H-indenyl)lítia, (41).

1H-indén-1-yl)difenylfosfín (5,00g, 16,65mmol) bol rozpustený v zmesi 60 ml éteru a 60ml hexánu. Počas 10 minút bolo do zmesi pridané n-BuLi (7,35ml, 18,31mmol). Po miešaní cez noc sa objavila zrazenina. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku voskového žltého zvyšku. Tento zvyšok

bol triturovaný 120ml hexánu po dobu 15 minút. Roztok hexánu bol dekantovaný a zvyšok bol vysušený pri redukovanom tlaku za vzniku 4,45g bielej pevnej látky. Výťažok bol 87%.



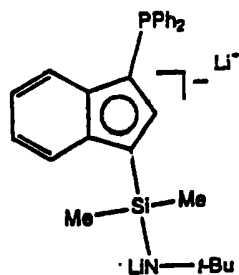
(42)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1-(3-(difenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)-1,1dimetylsilánamínu, (42).

(1-(difenylfosfíno)-1H-indenyl)lítium (4,45g, 14,53mmol) rozpustené v 40ml THF bolo počas 15 minút pridané do 100ml THF roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimetyldilyl)amínu (3,37g, 20,34mmol). Po miešaní cez noc vznikol červený roztok. Rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu za vzniku červeného oleja. Zvyšok bol extrahovaný 35ml hexánu a prefiltrovaný. Hexán bol odstránený a ostalo 6,12g červeného oleja. Výťažok bol 98%.

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

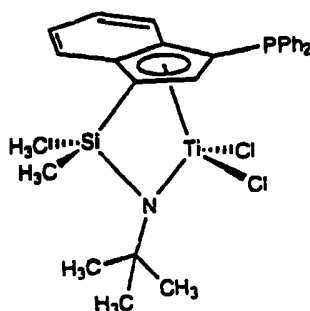
^{31}P (^1H) NMR (C_6D_6): δ -24,08.



(43)

Príprava (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(difenylfosfíno)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (43).

N-(1,1-dimetyletyl)-1-(3-(difenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilylamín (6,73g, 15,67mmol) bol miešaný v hexáne (100ml) a po kvapkách bolo pridané n-BuLi. Táto zmes bola miešaná cez noc pričom sa vytvorila biela zrazenina. Po reakčnej dobe bola zmes prefiltrovaná. Žiadny produkt bol izolovaný ako sfarbená biela pevná látka, ktorá bola premytá hexánom a vysušená vo vákuu a bola použitá bez ďalšieho čistenia alebo analýzy (6,04g, 87% výťažok).



(44)

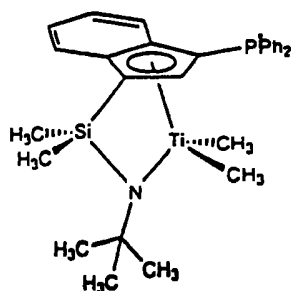
Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenylfosfíno)-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)-titánu, (44).

(1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(fenylfosfíno)-1H-indenyl)lítium, lítiova soľ (3,00g, 6,80mmol) v THF (25ml) bolo po kvapkách pridané do kalovej suspenzieu TiCl_3 (2,52g, 6,80mmol) v THF (50ml). Táto zmes bola potom miešaná 1 hodinu. Potom bol pridaný PbCl_2 (0,94g, 3,40mmol) ako pevná látka a zmes bola miešaná ďalšiu 1 hodinu. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefiltrovaný použitím toluénu. Odstránením toluénu bol izolovaný tmavočervený olejový zvyšok. Tento zvyšok bol rozpustený v zmesi hexán/toluén (3/1 obj./obj.) a bol prefiltrovaný. Tento postup bol zopakovaný za vzniku komogénneho roztoku, ktorý bol chladený cez noc na -15°C a vznikla zrazenina olejového zvyšku, ktorý bol izolovaný dekantovaním roztoku a sušením vo vákuu (3,13g, 84% výťažok).

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

^{31}P (^1H) NMR (C_6D_6): δ -17,49.

Príklad 17



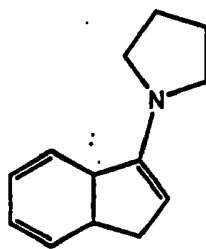
(45)

Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenyľfosfíno)-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)-dimetyltitánu, (44).

Dichlóro(N-1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(difenyľfosfíno)-1H-indén-1-yl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)-titán (0,36g, 0,66mmol) bol miešaný v dietylétere (50ml) a po kvapkách bolo pridané MeMgBr (1,46mmol, 0,49ml v 3,0M roztoku dietyléteru). Táto zmes bola potom miešaná 1 hodinu. Po reakčnej dobe bola zmes prefiltrovaná použitím zmesi hexán/toluén (1/1, obj./obj.). Prchavé látky boli odstránené vo vákuu a zvyšok bol opakovane rozpustený a prefiltrovaný použitím hexánu. Odstránením hexánu bol izolovaný žiadaný produkt ako tmavo červený olej (0,18g, 53%).

^1H NMR (C_6D_6) δ -0,00 (s, 3H), 0,23 (s, 3H), 0,57 (s, 3H) 1,18 (s, 3H), 1,39 (s, 3H), 6,17 (s, 1H), 6,8-7,8 (m, 14H).

Príklad 18



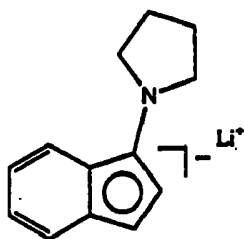
(46)

Príprava 1-(1H-indén-3-yl)pyrolidínu, (46).

Podľa modifikácie postupu Noland et al. (Noland, W.E.Kaneswaran, V. *J.Org.Chem.*, 1981, 46, 1940-1944) boli 1-indanón (25,0g, 0,189mmol) a 50ml pyrolidínu, predtým vysušené na A4 sieťových filtroch, pridané do 500ml trojhrdlovej banky vybavenej zvrchu miešadlom. Dean-Starkov prístroj a kondenzátor bol udržiavaný v atmosfére dusíka. Bol pridaný benzén (200ml vysušený nad A4 sieťovými filtrami) a roztok bol prenesený na reflux po dobu 30 hodín. Na konci tejto doby ^1H NMR analýza reakčnej vzorky indikovala pomer mólových % žiadaného produktu k východiskovému materiálu 93:7. Objem rozpúšťadla bol odstránený vo vákuu a surový tmavý produkt bol destilovaný (6" Vigreuxova kolóna) za vzniku čistého enamínu ako svetložltého oleja (24,3g, 0,132mol) v 70% výťažku. Táto zlúčenina bola senzitívna voči vzduchu a vode a bola prenesená po destilácii do vlhkotesnej skrinky. Kapilárna GC analýza indikovala, že roztok hexánu v destiláte je v 99 % plošnej čistote: teplota varu = 125-127 $^{\circ}\text{C}$ @ 2,0mm, teplota varu lit= 118-120 $^{\circ}\text{C}$ @ 1mm.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,61 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,39 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,24 (t, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,17 (t, 1H, $J=7,4$ Hz), 5,07 (s, 1H), 3,31 (s, 2H), 1,94 (m, 4H).

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 149,9, 145,1, 141,6, 125,5, 124,2, 123,8, 120,3, 100,6, 50,2, 35,5, 25,2.

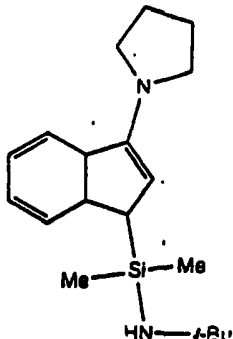


(47)

Príprava (1-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)lítia, (47).

Do vlhkotesnej skrinky sa dalo 3,5g (18,9mmol) 1-(1H-indén-3-yl)pyrolidínu s 100ml hexánu. Do tohto roztoku sa po kvapkách pridalo 9,5ml (18,9mmol) n-BuLi (2,0M). Po dokončení

adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá hexánom a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 3,61g produktu. Výťažok bol 99%.



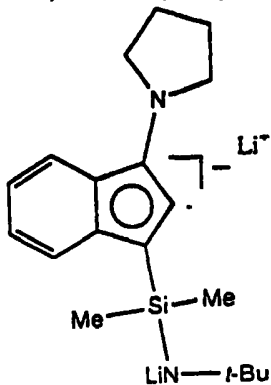
(48)

Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamínu, (48).

Roztok (1)(1-pyrrolidín)-1H-indenyl)lítia (3,30g, 17,25mmol) v 40ml THF bol pridaný počas 30 minút do 100ml THF roztoku N-(tert-butyl)-N-(1-chlóro-1,1-dimetylsilyl)amínu (2,86g, 17,25mmol). Po ukončení adície bola reakčná zmes miešaná cez noc. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný hexánom a roztok bol prefiltrovaný. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 5,13g produktu. Výťažok bol 95%.

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

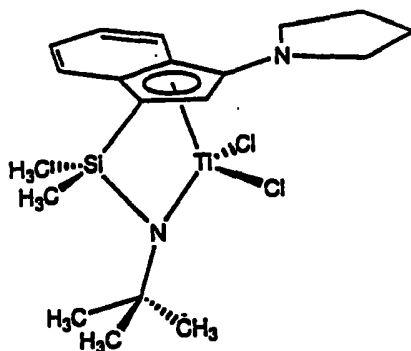
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 2,71, 4,28, 26,19, 34,93, 49,06, 50,68, 54,30, 58,00, 84,15, 104,16, 123,91, 124,50, 125,05, 133,58, 143,95.



(49)

Príprava (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (49).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 5,13g (16,3mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)-silánamínu s 80ml hexánu. Do tohto roztoku sa po kvapkách pridalo 16,3ml (32,6mmol) n-BuLi (2,0M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 5,33g produktu. Výťažok bol 100%.



(50)

Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu, (50).

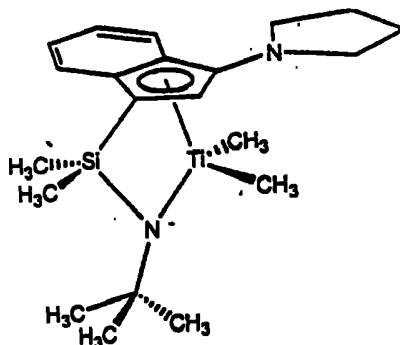
TiCl₃ (THF)₃ bol suspendovaný v 30ml THF. Do tohto roztoku bolo pridané (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indenyl)lítium, lítiova soľ (5,33g, 16,32mmol) ako pevná látka. Po 1 hodine bol pridán PbCl₂ (2,27g, 8,16mmol) ako pevná látka. Reakčná zmes bola potom miešaná ďalšiu hodinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 70ml toluénu a bol prefitrovaný. Toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol triturovaný hexánom. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom a sušená pri redukovanom tlaku. Získalo sa 5,08g produktu. Výťažok bol 72%.

¹H NMR (C₆D₆) δ 0,67 (s, 3H), 0,84 (s, 3H), 1,316 (s, 9H) 2,05 (plocha s, 2H), 4,01 (plocha s, 2H), 7,25 (m, 2H), 7,63 (d, 1H), 7,91 (d, 1H).

¹³C (¹H) NMR (C₆D₆) δ 1,58, 25,75, 32,97, 50,49, 61,05, 93,11, 106,11, 126,32, 126,89, 127,14, 129,00, 135,82, 149,54.

Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra (EI, M^+): vypočítané 430,0081, zistené 430,0081.

Príklad 19



(51)

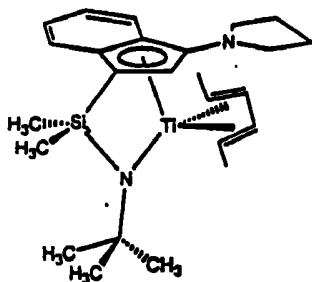
Príprava (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)N)-dimetyltitánu, (51).

0,50g dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu (1,15mmol) bolo suspendované v 40ml Et_2O . Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 0,77ml MeMgI (3,0M) (3,0M) počas 20 minút pri miešaní. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 40 minút. Potom bol Et_2O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný, filtrát bol odparený dosucha pri zníženom tlaku za vzniku 0,39g produktu. Výťažok bol 86%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 2,62, 2,71, 4,82, 4,90, 26,19, 34,90, 49,06, 50,58, 54,31, 58,00, 84,15, 104,15, 123,91, 124,49, 125,05, 125,63, 133,58, 143,95.

Príklad 20



(52)

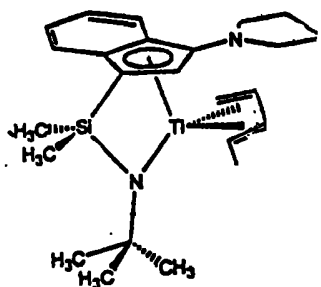
Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)((2,3,4,5-)-2,4-hexadiéne)titánu, (52).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 0,40g dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu a 0,76g 2,4-hexadiénu suspendovaného v 50ml hexánu. Do tohto roztoku bolo pridané 1,15ml n-BuLi (1,6M) a roztok bol refluxovaný po dobu 2 hodín. Roztok bol potom ochladený na teplotu miestnosti, prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol potom ponechaný v minimálnom množstve hexánu a chladený cez noc na -20°C za vzniku 0,16g produktu. Výťažok bol 38%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 4,22, 6,41, 15,88, 20,84, 25,58, 35,18, 49,66, 55,95, 78,03, 96,87, 108,79, 116,86, 112,86, 119,46, 122,15, 122,63, 122,90, 126,53, 126,92, 127,10, 128,88, 130,11, 130,76, 140,41.

Príklad 21



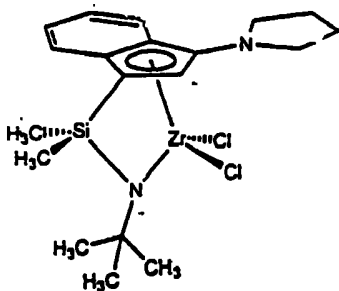
(53)

Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)((2,3,4,5- η)-2,4-pentadién)titánu, (53).

Vo vzduchotesnej skrinke bolo rozpustené 0,50g dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu v 30ml hexánu. Do tohto roztoku bolo naraz pridané 1,14ml piperilénu (11,6mmol) a potom po kvapkách 1,28ml n-BuMgCl (2M v hexánoch, 2,55mmol). Zmes bola refluxovaná po dobu 3 hodín a potom bolo rozpúšťadlo odstránené vo vákuu. Zvyšok bol rozpustený v 15ml pentánu a roztok bol prefiltrovaný cez Celitom potiahnutú fritu a rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu. Produkt bol získaný ako jemne vlhká tmavohnedá pevná látka (0,47g, 95% výťažok).

^1H NMR (C_6D_6) δ 8,10 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,4$ Hz), 7,82 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,6$ Hz), 7,13 (m, 2H), 6,81 (m, 4H), 5,60 (s, 1H), 5,16 (s, 1H), 4,07 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=11,11$ Hz), 3,77 (m, 4H), 3,46 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,8$ Hz), 2,85 (m, 8H), 2,12 (d, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=5,4$ Hz), 1,8-1,4 (m, 4H), 1,38 (d, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=5,4$ Hz) 3H), 1,29 (m, 8H), 1,17 (s, 9H), 1,15 (s, 9H), 1,02 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 0,83 (s, 3H), 0,79 (s, 3H) ppm.

Príklad 22



(54)

Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-
((1,2,3,3a,7a-~~7~~)-3-(1-pyrolidiny1)-1H-indén-1-yl)silánamináto-
(2-)N)zirkónu, (54).

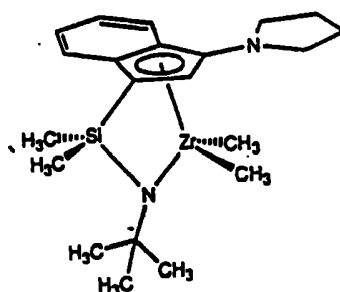
N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamín, dilítiova soľ (2,41g, 7,72mmol) bol pomaly pridaný ako pevná látka do kalovej suspenzie $ZrCl_4$ (1,80g, 7,72mmol) v toluéne (100ml). Táto zmes bola potom miešaná cez noc. Po reakčnej dobe bola zmes prefiltrovaná a prchavé látky boli odstránené, pričom bol izolovaný žiadaný produkt ako zlatá mikrokryštalická pevná látka (1,7386g, 48,9 % výťažok).

¹H NMR (C₆D₆) δ 0,51 (s, 3H), 0,69 (s, 3H), 1,33 (s, 9H), 1,7-1,7 (m, 4H), 3,1-3,2 (m, 2H), 3,4-3,5 (m, 2H), 5,59 (s, 1H); 6,9-7,0 (m, 2H), 7,6-7,7 (m, 1H), 7,63 (d, 1H, ³J_{H-H}=8,5 Hz).

¹³C (1H) NMR (C₆D₆) δ 2,28, 4,62, 25,68, 33,28, 50,68, 56,72, 82,15, 103,56, 122,56, 125,49, 125,62, 126,13, 129,28, 133,58, 142,98.

Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra (EI, M^+): vypočítané 474,0432,
zistené 474,0419.

Príklad 23



(55)

Príprava (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)dimetylzirkónu, (55).

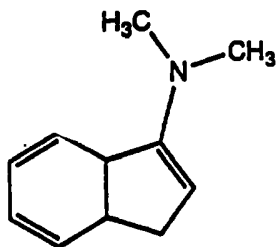
Dichlóro(N-(1,1-dimetylètyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)-N)zirkón (0,99g, 2,09mmol) bol miešaný v dietylétere (50ml) a pomaly bolo pridané MeMgBr (4,60mmol, 1,53ml v 3,0M roztoku dietyléteru). Táto zmes bola potom miešaná cez noc. Po reakčnej dobe boli prchavé látky odstránené a zvyšok bol extrahovaný a prefiltrovaný použitím

hexánu. Odstránením hexánu bol izolovaný žiadaný produkt ako červený zvušok (0,72g, 79% výťažok).

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 3,06, 5,11, 25,72, 34,54, 35,54, 40,32, 50,81, 55,17, 77,82, 103,10, 121,41, 122,96, 125,12, 125,25, 125,78, 132,33, 139,91.

Príklad 24



(56)

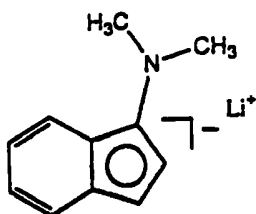
Príprava N,N-dimetyl-1H-indén-3-amínu, (56).

Táto zlúčenina bola vytvorená pomocou modifikácie všeobecného spôsobu Carlsona a Nilssona (Carlson, R., Nilsson, A., *Acta Chemica Scand B* 1984, 38, 49-53). Do trojhrdlovej banky vybavenej zvrchu miešadlom, prekážkou a udržovanou v atmosfére dusíka bolo pridané 150ml suchého hexánu. Rozpúšťadlo bolo ochladené na -20 až -30°C, pričom bezvodý dimetylamin (12,6g, 280mmol) bol prefúknutý v rozpúšťadle tak, že plyn neunikal cez prebublávač. Do ochladeného, dobre miešaného roztoku bolo pridané TiCl_4 (6,63g, 35,0mmol) po kvapkách tak, že teplota nádoby zostávala medzi -30 a -15°C (upozornenie: Hershbergovo miešadlo je vhodné na vytvorenie titánamidu). Výsledný tmavohnedá kalová suspenzia bola miešaná po dobu 15 minút a bola privedená na 0°C predtým, ako bol naraz pridaný indanón (4,32g, 32,7mmol) ako pevná látka. Roztok bol privedený na teplotu miestnosti a potom bol zohriaty počas 5 minút na 60°C, po čom sa z kalu zrazilo viac TiO_2 a roztok sa stal priehľadným. Kal bol prefiltrovaný cez 4 cm

vložky Celitovej sušiarne v prúde dusíka a rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu za vzniku titulného enamínu (3,8g, 23,8mmol) v 73% výťažku ako tmavého oleja, ktorý podľa NMR analýzy neobsahoval žiaden zistiteľný ketón. Rozbor produktu CG analýzou bol v 98 % plošnej čistote.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,49, (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,42 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,30 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,21 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 5,46 (s, 1H), 3,31 (s, 2H), 2,83 (s, 6H).

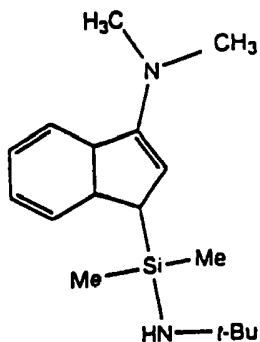
^{13}C (^1H) NMR (CDCl_3) δ 153,8, 144,6, 141,3, 125,6, 124,3, 123,8, 119,9, 107,8, 42,9, 35,6.



(57)

Príprava (1-(dimetylamino)-1H-indenyl)lítia, (57).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 3,8g (23,9mmol) N,N-dimetyl-1H-indén-3-amín so 100ml hexánu. Do tohto roztoku sa po kvapkách pridalo 15ml (23,9mmol) n-BuLi (1,6M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá hexánom a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 3,58g produktu. Výťažok bol 91%.



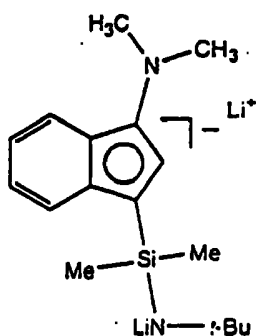
(58)

Príprava 1-(3-dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamínu, (58).

Roztok (1-(dimetylamino)-1H-indenyl)lítia (3,58g, 21,67mmol) v 40ml THF bol pridaný počas 30 minút do 80ml THF roztoku N-(terc-butyl)-N-(1-chlóro-1,1-dimetylsilyl)amínu (3,59g, 21,67mmol). Po ukončení adície bola reaakčná zmes miešaná cez noc. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný hexánom a roztok bol prefiltrovaný. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 5,92g produktu. Výťažok bol 95%.

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

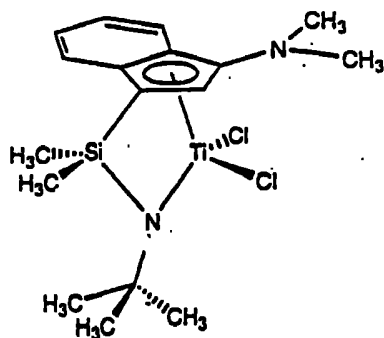
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ -0,46, 0,43, 34,08, 43,33, 44,00, 49,60, 111,20, 120,50, 123,84, 122,63, 123,84, 124,04, 124,75, 141,38, 146,44, 152,92.



(59)

Príprava (3-dimetylamino)-1-(((1-dimetyletyl)amino)diemtylsilyl)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (59).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 5,92g (20,51mmol) 1-(3-dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamínu s 80ml hexánu. Do tohto roztoku sa po kvapkách pridalo 25,6ml (41,04mmol) n-BuLi (1,6M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 5,45g materiálu. Výťažok bol 88%.



(60)

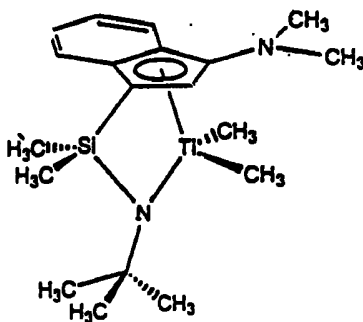
Príprava dichlóro(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1dimetylsilánamináto(2-)N)titánu, (60).

(Dimetylamino)-1-(((1,1dimetyletyl)amino)simetylsilyl)-1H-indenyl)lítium, lítiova soľ (5,45g, 18,14mmol) bol rozpustený v 30ml THF. Do tohto roztoku bolo pridané $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (6,72g, 18,14mmol) ako pevná látka. Po 1 hodine bol pridaný PbCl_2 (2,52g, 9,07mmol) ako pevná látka. Reakčná zmes bola potom miešaná ďalšiu hodinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 70ml toluénu a prefiltrovaný. Toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol triturovaný hexánom. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom a vysušená pri redukovanom tlaku. Získalo sa 4,00g produktu. Výťažok bol 56%.

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

^{13}C (C_6D_6) δ 2,43, 4,85, 34,73, 42,79, 50,17, 54,73, 107,25, 124,41, 124,98, 125,09, 137,0, 145,01.

Príklad 25



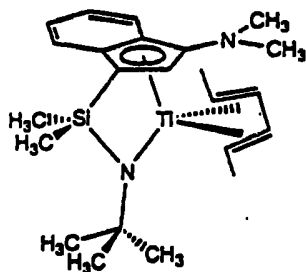
(61)

Príprava (1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (61).

Vo vlhkotesnej skrinke bolo suspendované 0,60 dichlóro(1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyl)-1,1dimetylsilánamináto)2-)N)titánu (1,53mmol) v 40 ml Et₂O. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 1,07ml MeMgI (3,0M) pri miešaní po dobu 20 minút. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 40 minút. Potom bol Et₂O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný, filtrát bol odparený dosucha pri zníženom tlaku za vzniku 0,43g (80%) produktu.

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

Príklad 26



(62)

Príprava (1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)((2,3,4,5-)-2,4-hexadién-titánu, (62).

Do 0,5490g dichlóro(1-(((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1dimetyletyl)-1,1dimetylsilánamináto(2-)N)titánu (1,35mmol) rozpusteného v 50ml hexánu bolo pridané 1,4ml 2,4-hexadiénu (12,3mmol), po ktorom nasledovalo pridanie 1,63ml BuMgCl (2,0M v Et₂O) (3,26mmol) spolu s ďalšími 3ml Et₂O. Reakčná zmes bola refluxovaná po dobu 1,5 hodiny a potom bola reakčná zmes miešaná cez noc. Rozpúšťadlá boli odstránené pri redukovanom

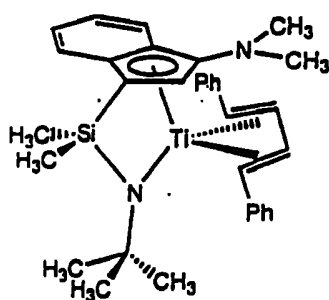
tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha pri redukovanom tlaku. Po pridání hexánu sa rozpustil veľmi tmavý produkt, roztok bol uložený cez noc do mrazničky. Plávajúci kal bol odobraný za vzniku 0,0735g čiernej kryštalickej látky. Plávajúci kal bol koncentrovaný, potom znovu ochladený v mrazničke za vzniku ďalšieho produktu.

^1H (C_6D_6) δ 0,72 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 1,10 (s, 9H) 1,26 (d, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=5,3$ Hz), 1,60 (m, 1H), 1,78 (m, 1H), 2,10 (d, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=5,5$ Hz), 3,38 (m, 1H), 3,97 (m, 1H), 5,46 (s, 1H), 6,68 (t, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7,7$ Hz), 6,94 (m, 2H), 7,87 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,5$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 142,9, 130,0, 128,9, 123,2, 122,5, 121,8, 120,1, 112,4, 109,3, 99,0, 92,3, 79,6, 78,6, 56,4, 42,3, 35,0, 20,3, 15,7, 14,4, 6,4, 4,1.

Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra: vypočítané pre $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SiTi}$: 416,2127, zistené 416,2107.

Príklad 27



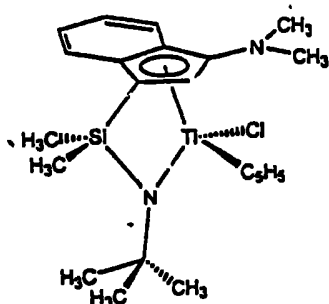
(63)

Príprava (1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,4-diyl)bis(benzén))(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)titánu, (63).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 0,40g dichlóro(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)titánu a 0,21g trans-1,4-difenylobutadiénu a bolo suspendované v 30ml hexánu. Do tohto roztoku bolo pridané 1,27ml n-BuLi (1,6M) a roztok bol refluxovaný po dobu 2 hodín. Roztok bol potom ochladený na teplotu miestnosti, prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 0,23g produktu. Výťažok bol 43%.

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

Príklad 28



(64)

Príprava chlôro(cyklopentadienyl)(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetyl-
amino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilán-
amináto(2-)N)titánu, (64).

Do 0,312g dichlóro(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetyl-amino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1dimetyletyl)-1,1dimetylsilánamináto(2-)N)titánu (0,77mmol) rozpusteného v asi 35-40ml Et_2O bolo pomaly pridané 0,769ml NaC_5H_5 (1,0M v Et_2O) (1,00mmol). Purpurová reakčná zmes bola miešaná jeden a pol dňa. Rozpúšťadlá boli odstránené pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha pri redukovanom tlaku. Po pridaní hexánu bol veľmi tmavý produkt rozpustený, veľmi intenzívne sfarbený fuchsínový roztok bol uložený cez noc do mrazničky. Po odobraní plávajúceho kalu a vysušení pri redukovanom tlaku bol získaný produkt ako 0,1119g kryštálov. Plávajúci kal bol koncentrovaný, potom ochladený v mrazničke za vzniku ďalšieho produktu ako mykrokryštálov.

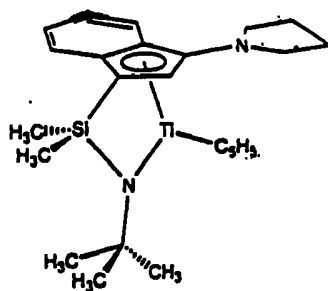
^1H (C_6D_6) δ 0,50 (s, 3H), 0,60 (s, 3H), 1,31 (s, 9H) 2,73 (s, 6H), 5,69 (s, 5H), 5,78 (s, 1H), 6,79 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7,4$ Hz), 7,15 (m, 2H), 7,33 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8,2$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 170,8, 158,6, 126,6, 124,3, 121,2, 121,1, 115,4, 95,2, 88,4, 61,2, 42,5, 32,9, 3,9, 2,7.

Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra:

vypočítané pre $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{ClN}_2\text{SiTi}$: 434,14245, zistené 434, 1426.

Príklad 29



(65)

Príprava cyklopentadienyl(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto-(2-)N)titánu, (65).

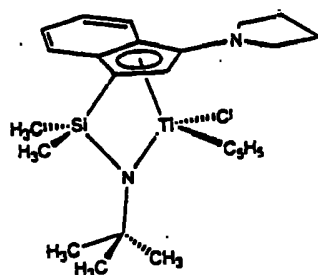
Do dobre miešaného roztoku 0,56g tris(cyklopentadienyl)-titánu (2,31mmol) v asi 50ml THF bolo pomaly pridane 0,75g dilítiovej soli (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-pyrolidino-1H-indén-1-yl)silánamínu (2,31mmol) ako prášku. Žltozelená (načervenalá pre prenesené svetlo) reakčná zmes bola miešaná cez noc. Rozpúšťadlá boli odstránené pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný asi 80ml toluénu, roztok bol prefiltrovaný pre odstránenie veľmi bledej levandulovej pevnej látky z tmavo olivovozeleného filtrátu. Obe frakcie produktov boli sušené pri redukovanom tlaku. Tmavý v toluéne rozpustný produkt bol extrahovaný hexánom, prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo odstránené z tmavohmedého roztoku za vzniku 0,9113g produktu ako čierne vyzerajúceho prášku (93%). Protónové NMR ukázali len plošné spády v oblasti 0,8-2,4 ppm. ESR ukázal pri $g=1,98$ zhodnom s Ti(III) komplexom. Bledá pevná látka, ktorá zostala na filtri bola extrahovaná THF, prefiltrovaná a rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 0,29g beledo levandulovo-ružžovej pevnej látky (87%, založenej na LiC_5H_5). Do roztoku 0,20g " LiC_5H_5 " (2,78mmol) v asi 20ml THF bolo pridane 0,179g FeCl_2 (1,40mmol). Roztok bol miešaný asi 4 až 5 hodín. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný toluénom, prefiltrovaný a rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 0,22g oranžového prášku, ktorý bol identifikovaný ako ferocén. Výťažok bol 85%.

^1H (C_6D_6) δ 4,00 (s).

^{13}C (C_6D_6) δ 68,3.

Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra: vypočítané pre $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$:
186,0132, zistené 186,0124.

Príklad 30



(66)

Príprava chlóro(cyklopentadienyl)(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a $\rightarrow$)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto-(2-)N)titánu, (66).

Do roztoku 0,0240g cyklopentadienyl(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a $\rightarrow$)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto-(2-)N)titánu (0,056mmol) v asi 0,5-1ml C_6D_6 v NMR trubici bolo pridané 0,048g PbCl_2 (0,17mmol). Čierny roztok odrazu zmenil farbu na fuchsínovú. Po 20-30 minútach boli merané spektrá na surovej reakčnej zmesi.

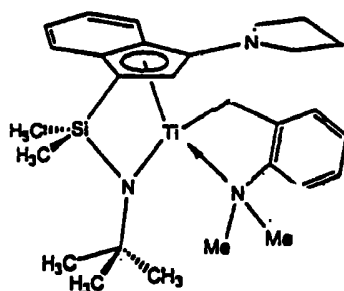
^1H (C_6D_6) δ 0,52 (s, 3H), 0,64 (s, 3H), 1,17 (plocha 4H) 1,34 (s, 9H), 3,16 (plocha, 2H), 3,52 (plocha, 2H), 5,73 (s, 5H), 6,83 (t, 1H $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7,2$ Hz), 7,2 (m, 2H), 7,37 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8,0$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 167,7, 158,6, 127,3, 127,0, 126,6, 124,1, 121,1, 115,2, 93,6, 88,5, 61,0, 50,7, 32,9, 25,2, 4,0, 2,8.

Vysoké rozlíšenie hmotn.spektra:

vypočítané pre $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{ClN}_2\text{SiTi}$: 460,1581, zistené 460,1580.

Príklad 31



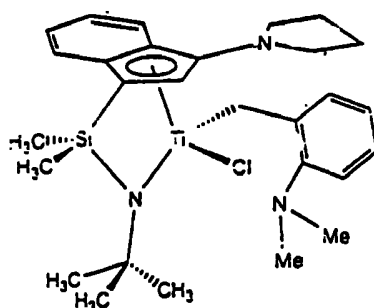
(67)

Príprava (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)((2-(dimetylamino-N)fenyl)metyl)C)titánu, (67).

Do roztoku 0,3390g cyklopentadienyl(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1,1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)(3-(1-pyrolidinyl)-1H-indén-1-yl)-silánamináto(2-)N)titánu (0,797mmol) v asi 20ml Et₂O bolo pomaly pridane 0,1125g (2-(N,N-dimetylamino)benzyl)lítia (0,797mmol) ako prášku. Reakčná zmes bola miešaná cez noc. Rozpúšťadlá boli odstránené pri redukovanom tlaku z tmavého hnedočerveného roztoku a zvyšok bol extrahovaný hexánom a veľmi rozpustný tmavočervený roztok bol prefiltrovaný od veľmi tmavej hnedej pevnej látky oveľa menej rozpustnej v hexáne. Obe frakcie produktov boli vysušené pri redukovanom tlaku. Protónové NMR spektrá oboch produktov (v C₆D₆) ukázali plošné nevýrazné vrcholy ako boli pozorované pre ďalšie Ti(III) zlúčeniny. Po oxidovaní NMR vzoriek s PbCl₂ bolo determinované pomocou ¹H NMR, že pôvodná reakcia nebola dokončená. Pevná látka na frite bola extrahovaná s C₆D₆ a prefiltrovaná a spojená s ďalšími frakciami produktu. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku a zvyšok bol odobratý do asi 15ml Et₂O, do ktorého bolo pridane ďalšie 0,0170g (2-(N,N-dimetylamino)benzyl)lítium (celkovo 0,918mmol) ako prášok. Po miešaní cez noc a odstránení rozpúšťadla pri redukovanom tlaku bol zvyšok extrahovaný hexánom, prefiltrovaný z pevnej látky a veľmi tmavý filtrát bol koncentrovaný. Pevná látka na frite bola umiestnená do cesty s asi 0,075g FeCl₂ a asi 3ml THF a nechala sa stáť cez noc. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný C₆D₆ a prefiltrovaný do NMR trubice. NMR spektrá ukázali prítomnosť

Cp₂Fe a objavil sa THF komplex anorganickej látky. ¹H (C₆D₆) δ 2,00 (plocha s), 4,01 (s), 5,06 (plocha s). ¹³C (C₆D₆) δ 72,0, 68,2, 35,1. Po koncentrovaní filtrátu začala kryštalizovať veľmi tmavá pevná látka z tmavého krvavo-červeného roztoku. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom a vysušená pri redukovanom tlaku. Výťažok tmavo načervenalého produktu bol 0,1718g. Protónové NMR 0,0399g substancie v C₆D₆ ukázalo plošné vrcholy nevýraznej štruktúry. ESR ukázal signál pri g=1,98, bol zhodný s Ti(III) komplexom. Magnetická susceptibilita (Evansova metóda): 1,57mB

Príklad 32



(68)

Príprava chlóro (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)((2-(dimetylamino)fenyl)metyl)C)titánu, (68).

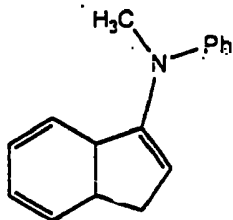
Približne 0,070g PbCl₂ bolo pridané do roztoku 0,0224g (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(diemtylamino-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-N-1,1-dimetylsilánamináto(2-)N)((dimetylamino-N-)fenyl)-metyl-C)titánu do asi 1/2 až 1ml C₆D₆ v NMR trubici. Reakčná zmes bola pretrasená, potom zostala stáť cez noc. NMR spektrá ukázali prítomnosť dvoch izomérov (približne v pomere 1:2) pozdĺž s veľmi malým množstvom (chlór)cyklopentadienyl)ového komplexu. ¹H (C₆D₆) špecifické vrcholy jedného izoméru δ 0,67 (s, 1H), 0,81 (s, 1H), 1,63 (s, 9H), 2,07 (d, 1H, ³J_{H-H}=12,6 Hz), 2,54 (s, 6H), 2,64 (d, 1H, ³J_{H-H}=12,6 Hz), 3,17 (m, 2H), 3,57 (m, 2H), 5,53 (s, 1H), 6,35 (s, 1H). Špecifické vrcholy druhého izoméru δ 0,71 (s, 1H), 0,88 (s, 1H), 1,61 (s, 9H), 2,19 (d, 1H, ³J_{H-H}=13,5 Hz), 2,21 (m, 2H), 2,53 (s, 6H), 2,76 (m, 2H), 3,32 (d, 1H, ³J_{H-H}=13,5

Hz), 5,06 (s, 1H), 7,90 (d, 1H, $^3J_{H-H}=7,4$ Hz).

Spoločné/nerozlišujúce sa vrcholy oboch izomérov δ 1,38 (plocha, 4H), 6,66 (m), 6,76 (m), 7,08 (m), 7,40 (m).

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

Príklad 33



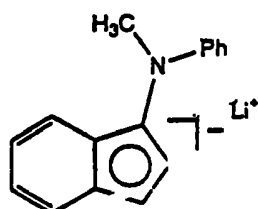
(69)

Príprava N-metyl-N-fenyl-1H-indén-3-amínu, (69).

Do suchej banky vybavenej Dean-Starkovým odlučovačom a refluxným kondenzátorom bol daný 1-indanón (10,0g, 75,7mmol), N-metylanilín (15,1g, 141mmol) a toluén (200ml). Bolo pridané katalytické množstvo (0,1g) p-toluénsulfónovej kyseliny a zmes bola refluxovaná v dusíkovej atmosfére po dobu 96 hodín. Reakcia bola chladená a toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku predtým, ako bol zostávajúci materiál destilovaný vo vákuu. Najvyššia vriaca frakcia (6,8g: teplota varu $150-2^{\circ}C/0,7$ mm Hg) bola zhromaždená ako žltý olej, ktorý pri státi stuhol na žltó-oranžovú pevnú látku. Táto látka bola uložená v rukavicovej skrinke. Analýza NMR indikovala cca 10% N-metylanilínu v produkte. Avšak ďalšia destilácia inej vzorky destilovaného enamínu nebola úspešná kvôli zníženiu množstva nežiadaného amínu v produkte.

1H NMR (d_8 -PhMe) δ 6,78-7,25 (m, 9H), 5,62 (t, 1H), 3,24 (d, 2H), 3,05 (s, 3H).

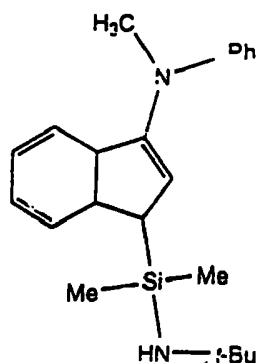
^{13}C (^1H) NMR (d_8 -PhMe) δ 149,84, 149,02, 144,30, 141,85, 129,05, 125,82, 124,98, 124,06, 121,76, 121,69, 121,19, 113,66, 42,01, 35,89.



(70)

Príprava (3-metylfenylamino)-1H-indenyl)lítia, (70).

N-metyl-N-fenyl-1H-indén-3-amín (6,8g, 30,7mmol) bol rozpustený v 100ml hexánu a po kvapkách bolo pridané cez striekačku počas 15 minút 12,3ml 2,5M n-BuLi (0,936 ekv.). V roztoku po adícii n-BuLi vznikla žltá zrazenina a kalová suspenzia bola miešaná cez noc. Po tejto dobe bola pevná látka prefiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená vo vákuu cez noc za vzniku žiadaného aniónu ako žltoroanžovej pevnej látky (5,83g, 25,6mmol) v 89% výťažku založenom na lítiovom činidle.



(71)

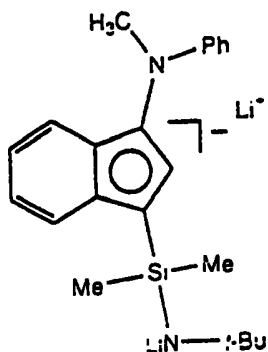
Príprava N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-(metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silánamínu, (71).

(3-(metylfenylamino)-1H-indenyl)lítium (3,10g, 13,64mmol) bolo rozpustené v 50ml THF a po kvapkách počas 30 minút pridané do roztoku t-butylaminodimetylsilylchloridu (2,17g, 16,35mmol) v 35ml THF pri miešaní, ktoré pokračovalo 25 hodín. Rozpúšťadlo

bolo odparené a výsledný olej bol daný do vákua na 4 hodiny. Tento olej bol rozpustený v 100ml hexánu a prefiltrovaný od LiCl. Odstránenie rozpúšťadla vo vákuu a zbavenie prchavých látok vo vákuu cez noc poskytlo produkt (4,66g, 13,3mmol) ako tmavo červený olej s 98% výťažkom.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,56 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,15 (m, 4H), 7,07 (d, 1H, $J=7,4$ Hz), 7,00 (d, 2H, $J=8,0$ Hz), 6,125 (d, 2H, $J=2,0$ Hz), 3,464 (d, 4H, $J=2,0$ Hz), 3,14 (s, 3H), 1,08 (s, 9H), 1,0 plocha s, 1H n-H), 0,04 (s, 3H), 0,00 (s, 3H).

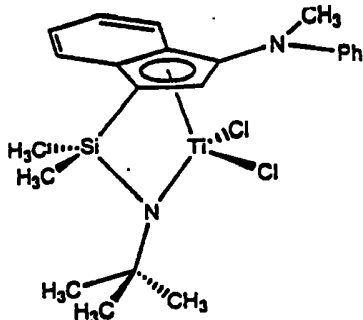
^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 149,3, 147,6, 145,7, 141,2, 129,3, 124,8, 124,3, 123,6, 121,4, 120,7, 120,3, 118,8, 68,1, 49,7, 44,9, 41,6, 34,1, 33,9, 33,6, 25,3, 0,54, -0,1.



(72)

Príprava (1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(metylfenyl)amino)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (72).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 4,47g (12,3mmol) N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-(3-metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silánamínu s 80ml hexánu. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 15,9ml (25,5mmol) n-BuLi (1,6M). Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 4,25g produktu. Výťažok bol 92%.



164

(73)

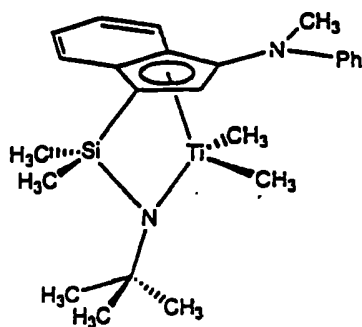
Príprava dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu, (73).

(1-(((1,1-dimetyletyl)amino)dimetylsilyl)-3-(metylfenylamino)-1H-indenyl)lítium, lítiova soľ (4,25g, 11,72mmol) bolo rozpustené v 30ml THF. Do roztoku bolo pridané $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (4,34g, 11,72mmol) ako pevná látka. Po 1 hodine bol pridaný PbCl_2 (1,63g, 5,86mmol) ako pevná látka. Reakčná zmes bola potom miešaná ďalšiu hodinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 70ml toluénu a prefiltrovaný. Toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol triturovaný hexánom. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom a potom vysušená pri redukovanom tlaku. Získalo sa 1,57g produktu. Výťažok bol 29%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ 1,44, 3,89, 33,01, 43,21, 61,72, 93,96, 108,97, 125,93, 126,21, 126,33, 127,51, 128,15, 135,53, 146,83, 148,49.

Príklad 34



(74)

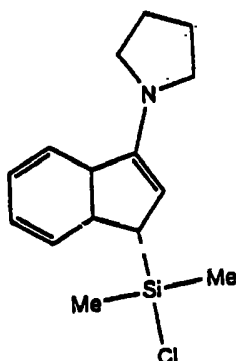
Príprava (N-(1,1-(dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)metyl)silánamináto(2-)N)-dimetyltitánu, (74).

0,40g dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-metylfenylamino)-1H-indén-1-yl)silánaminá-

to(2-)N)titánu (0,80mmol) bolo suspendované v 40ml Et₂O. Do tohto roztoku bolo po kvapkách pridané 0,057ml MeMgI (3,0M) (3,0M) počas 20 minút pri miešaní. Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 40 minút. Potom bol Et₂O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný, filtrát bol odparený dosucha pri zníženom tlaku za vzniku 0,35g produktu. Výťažok bol 96%.

¹H (C₆D₆) δ 0,62 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,69 (s, 3H) 1,04 (s, 3H), 3,29 (s, 3H), 6,04 (s, 1H), 6,88 (m, 2H) 6,96 (t, 1H, ³J_{H-H}=7,9 Hz), 7,16 (t, 4H), 7,28 (d, 1H, ³J_{H-H}=8,5 Hz), 7,55 (d, 1H, ³J_{H-H}=8,5 Hz), 7,63(d, 1H, ³J_{H-H}=8,5 Hz).
¹³C (¹H) NMR (C₆D₆) δ 1,58, 4,00, 34,07, 41,48, 52,29, 54,13, 58,24, 83,55, 112,67, 121,05, 121,98, 124,76, 126,24, 129,03, 132,45, 140,91, 148,68.

Príklad 35



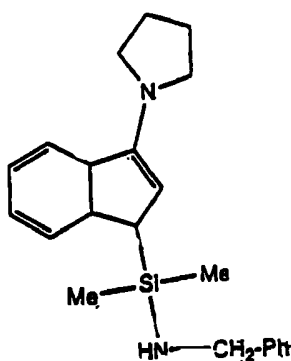
(75,

Príprava 1-(1-(chlórodimetylsilyl)-1H-indén-3-yl)pyrolidínu,(75).

Roztok (1-(1-pyrrolidinylyl)-1H-indenyl)lítia (2,00g, 10,46mmol) v 25ml THF bol pridaný počas 30 minút do 50ml roztoku THF obsahujúceho SiMeCl₂ (8,1g, 62,76mmol). Po ukončení adície bola reakčná zmes miešaná cez noc. Rozpúšťadlo bolo odstránené vo vákuu. Zvyšok bol extrahovaný hexánom a roztok bol prefiltrovaný. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 2,40g produktu. Výťažok bol 82%.

¹H (C₆D₆) δ 0,03 (s, 3H), 0,15 (s, 3H), 1,52 (m, 4H) 3,14 (m, 4H), 3,43 (s, 1H), 5,14 (s, 1H), 7,24 (m, 2H) 7,23 (m, 2H), 7,60 (m, 2H).

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



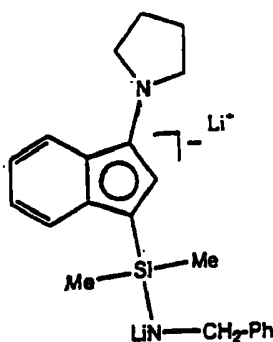
(76)

Príprava 1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamínu, (76).

Roztok benzylamidu lítia (0,97g, 8,64mmol) v 75ml THF bol pridaný počas 30 minút do 150ml THF roztoku 1-(1-chlórodimetylsilyl)-1H-indén-3-yl)pyrrolidínu (2,40g, 8,64mmol). Po ukončení adície bola reakčná zmes miešaná cez noc. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný hexánom a roztok bol prefiltrovaný. Rozpúšťadlo bolo potom odstránené pri redukovanom tlaku za vzniku 2,99g produktu. Výťažok bol 99%.

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

^{13}C (^1H) NMR (C_6D_6) δ -2,42, -3,16, 25,47, 43,84, 48,61, 50,91, 104,08, 121,65, 124,64, 126,65, 127,24, 128,46, 141,43, 144,42, 146,68, 148,87.

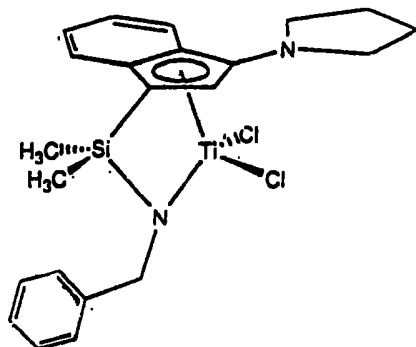


(77)

Príprava 1-(((fenylmetyl)amino)dimetylsilyl)-3-(1-pyrrolidiny)-1H-indenyl)lítia, lítiovej soli, (77).

Do vzduchotesnej skrinky sa dalo 2,99g (8,50mmol) 1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-(3-(1-pyrrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamínu

s 80ml hexánu. Do tohto roztoku sa pridalo po kvapkách 11,25ml (18,0mmol) n-BuLi. Po ukončení adície n-BuLi bol roztok miešaný cez noc. Výsledná zrazenina bola odfiltrovaná, premytá 50ml hexánu a vysušená pri redukovanom tlaku za vzniku 2,87g produktu. Výťažok bol 93%.



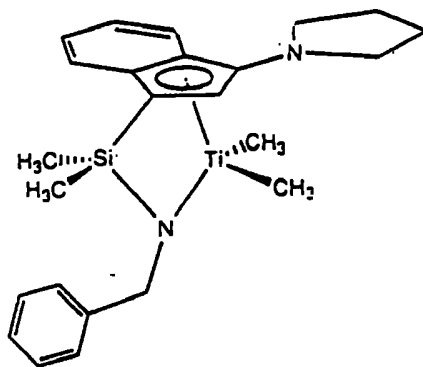
(78)

Príprava dichlóro(1,1-dimetyletyl)-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto-(2-)N)titánu, (78).

(1-(((fenylmetyl)amino)dimetylsilyl)-3-((1-pyrolidiny)-1H-indenyl)lítium, lítiova soľ (2,87g, 7,96mmol) bol rozpustený v 30ml THF. Do roztoku bolo pridané $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ (2,95g, 7,96mmol) ako pevná látka. Po 1 hodine bol pridaný PbCl_2 (1,10g, 3,98mmol) ako pevná látka. Reakčná zmes bola potom miešaná ďalšiu hodinu. Rozpúšťadlo bolo odstránené pri redukovanom tlaku. Zvyšok bol extrahovaný 70ml toluénu a prefiltrovaný. Toluén bol odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol triturovaný hexánom. Pevná látka bola odfiltrovaná, premytá hexánom a potom vysušená pri redukovanom tlaku. Získalo sa 2,30g produktu. Výťažok bol 62%.

^1H NMR (C_6D_6) δ 0,17 (s, 3H), 0,27 (s, 3H), 1,48 (m, 4H) 3,19 (m, 2H), 3,50 (m, 2H), 5,25 (AB q, 2H, $^2J=18,7$ Mz), 7,03 (m, 5H), 7,21 (m, 2H), 7,57 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$ Mz), 7,61 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7,9$ Mz).

Príklad 36



(79)

Príprava (1,1-dimetyl)-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)dimetyltitánu, (79).

0,30g dichlóro(1,1-dimetyl-N-(fenylmetyl)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrrolidinyl)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)N)titánu (0,64mmol) bolo suspendované v 40ml Et₂O. Do tejto suspenzie bolo po kvapkách pridané počas 20 minút pri miešaní 0,45ml MeMgI (3,0M). Po ukončení adície MeMgI bol roztok miešaný ešte 40 minút. Po tejto dobe bolo Et₂O odstránený pri redukovanom tlaku a zvyšok bol extrahovaný hexánom, roztok bol prefiltrovaný a filtrát bol odparený dosucha pri redukovanom tlaku za vzniku 0,23g produktu. Výťažok bol 84%.

¹H (C₆D₆) δ 0,12 (s, 3H), 0,18 (s, 3H), 0,36 (s, 3H) 0,78 (s, 3H), 1,52 (m, 4H), 5,20 (AB q, 2H, ²J=18,0 Mz), 5,48 (s, 1H), 6,88 (t, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz), 7,00 (t, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz) 7,15 (d, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz), 7,19 (t, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz), 7,30 (d, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz), 7,51 (d, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz), 7,78 (d, 1H, ³J_{H-H}=9,0 Mz).

¹³C (¹H) NMR (C₆D₆) δ -0,63, 1,44, 25,82, 49,57, 50,68, 54,28, 55,29, 105,19, 125,19, 125,21, 126,02, 127,08, 128,64, 128,73, 134,75, 142,57, 143,72, 146,24.

Polymerizačné údaje pre katalytické systémy zahrňujúce komplexy kovov podľa tohto vynálezu sú prezentované v Tabuľke 2.

Tabuľka 2

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]silánamináto(2-)-N]dimetyltitán	0,895	5	946 000
[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pyrolidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)-N)-dimetyltitán	0,907	<0,04e	2 228 000
1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)((2-(dimetylamino)-N)fenyl)metyl-C)titán	0,910	0,22	2 960 000
(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1H-indén-1-yl)silánamináto(2-)-N)dimetyltitán	0,886	0,38	885 000
1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-dimetyltitán	0,905	<0,04	1 808 000
1,1'-(η^4 -1,3-butadién-1,1diyl)bis-(benzén))(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)titán	0,909	0,07	1,349 000
1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(dimetylamino)-1H-indén-1-yl)-N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetylsilánamináto(2-)-N)-((2,3,4,5- η)-2,4-hexadién)titán	0,908	0,04	5 031 000

a) ko-katalyzátor je B(C₆F₅)₃

b) g/cm³

c) index topenia (g/10min)

d) g polyméru/ d Ti

e) GPC analýza ukázala M_w=246 000, M_n=116 500, M_w/M_n=2,11

Štruktúrna determinácia (N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)silánamináto-(2-)-N-)titánu röntgenovými lúčmi.

Zbieranie údajov:

Tmavo purpurový blokovo-tvarovaný kryštál s rozmermi 0,22 x 0,21 x 0,19 bol ponorený do oleja Paratone N, Exxon a bol pripevnený na tenké sklené vlákno. Kryštál bol prenesený do Siemensovho SMART PLATFORM difraktometra vybaveného grafitovým monochromatickým kryštálom, MoK α radiačným zdrojom ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), CCD (charge coupled device) plošným detektorom, ktorý bol vo vzdialenosti 5,078cm od kryštálu. Kryštál bol počas zbierania údajov v kúpeli studeného prúdu dusíka (-100°C). Tri série, každá s 20 snímkami, boli zbierané pokrývajúc tri kolmé roviny priestoru pri použití spôsobu scan a s desať sekundovým expozičným časom. Integrácia snímok nasledovaná reflexným indexovaním a spracovanie pomocou najmenších štvorcov vytvorilo maticu kryštálovej orientácie a monoklinickú mriežku.

Zbieranie údajov bolo uskutočnené pre zozbieranie 1381 snímok v štyroch rôznych meraniach zahŕňajúc viac než jednu úplnú oblasť údajov. Parametre scanovaných snímok sú sumarizované v nasledujúcej tabuľke:

Mera- nie	2 θ	ω	ϕ	χ	Scan os	Scan šírka($^{\circ}$)	Snímky (#)	Expozičný čas (sek)
1	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	626	10
2	-29	-21,00	90,00	54,68	2	-0,3	455	10
3	-29	-23,00	180,00	54,68	2	-0,3	250	10
4	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	10

Posledné meranie (#4) je opakované meranie prvých 50 snímok z merania č.1. Toto je vykonané pre monitorovanie stability kryštálu a difraktometra a na korekciu pre akýkoľvek rozpad kryštálu.

Nastavenie difraktometra zahŕňa 0,8mm kolimátor vysielaajúci lúče X s priemerom 0,8mm. Generátorový zdroj bol nastavený na

50kV a 30mA. Program SMART¹ bol použitý pre difraktometrickú kontrolu scanovania snímok, indexovanie, orientačné maticové výpočty, spracovanie kyvetových parametrov pomocou najmenších štvorcov, merania čelnej plochy kryštálov a zbieranie aktuálnych údajov. Program ASTRO, KMART, SAINT a programy XPREP sú časťou balíka kryštalografického softwaru Siemens pre zbieranie údajov jednotlivých kryštálov, redukcia a príprava bola použitá na zostavenie stratégie zbierania údajov.

Príprava údajov:

Všetkých 1381 kryštalografických snímok prvotných údajov bolo prečítaných programom SAINT a boli integrované používajúc profilujúce algoritmy 3D. Výsledné údaje boli redukované pre vytvorenie hkl odrazov a ich intenzít a odhadovaných štandardných odchýlok. Údaje boli opravené na Lorentzove a polarizačné účinky. Celkom bolo zozbieraných 16988 odrazov predstavujúcich rozpätie redundancie 2,7 až 3,99 a majú rozpätie R_{sym} hodnoty od 3,3 % pri najnižších 20 odrazoch vonkajšej steny do 4,4 % pri najvyšších 20 odrazoch vonkajšej steny (55°). Bola použitá korekcia na rozpad kryštálu a bola menšia než 1 %. Parametre kyvetovej jednotky boli spracované pomocou najmenších štvorcov uhlových zostáv 7091 odrazov. Parametre kyvetovej jednotky boli:

$$\begin{aligned} a &= 12,2988(3) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 16,8313(4) \text{ \AA} & \alpha &= 106,871(1)^\circ \\ c &= 12,6265(3) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 2501,25(10) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Boli použité absorpčné korekcie používajúc program SADABS Sheldrick, G.M. (1996). SADABS je program pre aplikáciu absorpčných korekcií založený na psí scane podľa Blessinga. Blessing, R.H. (1995), Acta Cryst. A51, 33-38. Absorpčný koeficient bol $0,617 \text{ mm}^{-1}$ a minimálne a maximálne transmisie boli 0,761 resp. 0,915.

Príprava údajov bola uskutočnená používajúc program XPREP. Priestorová skupina bola determinovaná ako $P2_1/n$ (#14) na základe

systematických absencií. XPREP poskytol nasledujúce kryštalografické parametre: 5659 charakteristických odrazov ($R_{\text{int}}=3,65\%$) s indexami $-13 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 15$.

Štruktúrne riešenie a spracovanie:

Štruktúra bola riešená priamymi metódami v SHELXTL5 Sheldrick, G.M. (1995), balíkom kryštalografického softwaru SHELXTL5, Siemens Analytical, Inc. Madison, Wisconsin USA, z ktorého boli získané polohy všetkých nevodíkových atómov. Štruktúra bola spracovaná, tiež v SHELXTL5, použijúc spracovanie úplnej matrice najmenšími štvorcami. Nevodíkové atómy boli spracované s anizotropickými tepelnými parametrami a všetky vodíkové atómy boli lokalizované na Fourierovom diferenciálnom grafe a spracované bez akýchkoľvek väzieb. Molekula toluénu bola lokalizovaná na strede inverzie zaujímajúcej stred kruhu. Nie sú teda v poriadku v metylovej skupine polohy zaujímajúce para polohy s 50 % faktorom zaujímania miesta u každej. V konečnom cykle spracovania bolo použitých 4206 pozorovaných odrazov s $I > 2\sigma(I)$ a výsledné R_1 , wR_2 a S (najlepšie) boli 3,59 %, 8,38 % resp. 1,023. Korekcia na sekundárnu extinkciu bola použitá $x=0,0029(4)$. Maximálna a minimálna reziduálna elektrónová hustota vrcholov v konečnom Fourierovom diferenciálnom grafe bola 0,419 resp. -0,272. Spracovanie bolo uskutočnené použijúc skôr hodnoty F^2 než hodnoty F . R_1 je vypočítané pre poskytnutie referencie k obvyklej R hodnote, ale jej funkcia nie je minimalizovaná. Pritom funkciami, ktoré sú minimalizované je wR_2 a nie R_1 .

Obr. 1 ukazuje kryštálovú štruktúru dichlóro(*N*-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1*H*-indén-1-yl)-silánamináto-(2)-*N*-)titánu.

Určenie štruktúry X lúčov dichlóro(*N*-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxi-1*H*-indén-1-yl)-silánamináto-(2)-*N*-)titánu.

Zbieranie údajov:

Tmavo purpurový blokovo-tvarovaný kryštál s rozmermi 0,30 x 0,21 x 0,19 bol ponorený do oleja Paratone N, Exxon a bol pripevnený na tenké sklené vlákno. Kryštál bol prenesený do Siemensovho SMART PLATFORM difraktometra vybaveného grafitovým monochromatickým kryštálom, MoK α radiačným zdrojom ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), CCD (charge coupled device) plošným detektorom, ktorý bol vo vzdialenosti 5,078cm od kryštálu. Kryštál bol počas zbierania údajov v kúpeli studeného prúdu dusíka (-100°C). Tri série, každá s 20 snímkami, boli zbierané pokrývajúc tri kolmé roviny priestoru s použitím spôsobu scan a s desať sekundovým expozičným časom. Integrácia snímok nasledovaná reflexným indexovaním a spracovanie pomocou najmenších štvorcov vytvorilo maticu kryštálovej orientácie a monoklinickú mriežku.

Zbieranie údajov bolo uskutočnené pre zozbieranie 1381 snímok v štyroch rôznych meraniach zahrňajúc viac než jednu úplnú oblasť údajov. Parametre scanovaných snímok sú sumarizované v nasledujúcej tabuľke:

Mera- nie	2 θ	ω	ϕ	χ	Scan os	Scan šírka($^{\circ}$)	Snímky (#)	Expozičný čas (sek)
1	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	626	10
2	-29	-21,00	90,00	54,68	2	-0,3	455	10
3	-29	-23,00	180,00	54,68	2	-0,3	250	10
4	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	10

Posledné meranie (#4) je opakované meranie prvých 50 snímok z merania č.1. Toto je vykonané pre monitorovanie stability kryštálu a difraktometra a na korekciu pre akýkoľvek rozpad kryštálu.

Nastavenie difraktometra zahrňuje 0,8mm kolimátor vysielajúci lúče X s priemerom 0,8mm. Generátorový zdroj bol nastavený na 50kV a 30mA. Program SMART bol použitý pre difraktometrickú kontrolu scanovania snímok, indexovanie, orientačné maticové výpočty, spracovanie článkových parametrov pomocou najmenších

štvorcov, merania čelnej plochy kryštálov a zbieranie aktuálnych údajov. Program ASTRO bol použitý na zostavenie stratégie zbierania údajov.

Príprava údajov:

Všetkých 1381 kryštalografických snímok prvotných údajov bolo prečítaných programom SAINT a boli integrované používajúc profilujúce algoritmy 3D. Výsledné údaje boli redukované pre vytvorenie hkl odrazov a ich intenzít a odhadovaných štandardných odchýlok. Údaje boli opravené na Lorentzove a polarizačné účinky. Celkom bolo zozbieraných 24545 odrazov predstavujúcich rozpätie redundancie 2,59 až 3,76 a majú rozpätie R_{sym} hodnoty od 4,5 % pri najnižších 20 odrazoch vonkajšej steny do 6,0 % pri najvyšších 20 odrazoch vonkajšej steny (55°). Bola použitá korekcia na rozpad kryštálu a bola menšia než 1 %. Parametre kyvetovej jednotky boli spracované pomocou najmenších štvorcov uhlových zostáv 6109 odrazov. Parametre kyvetovej jednotky boli:

$$\begin{aligned} a &= 23,7620(1) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 11,4403(2) \text{ \AA} & \alpha &= 108,929(1)^\circ \\ c &= 14,3161(2) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 2361,29(8) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Boli použité absorpčné korekcie používajúc program SADABS podľa Blessinga. Absorpčný koeficient bol $0,821 \text{ mm}^{-1}$ a minimálne a maximálne transmisie boli 0,755 resp. 0,942.

Príprava údajov bola uskutočnená používajúc program XPREP. Priestorová skupina bola determinovaná ako $C2/c$ (#15) na základe systematických absencií. XPREP poskytol nasledujúce kryštalografické parametre: 4203 charakteristických odrazov ($R_{\text{int}}=3,06$ %) s indexami $-31 \leq n \leq 30$, $-15 \leq k \leq 8$, $-18 \leq l \leq 19$

Štruktúrne riešenie a spracovanie:

Štruktúra bola riešená priamymi metódami v SHELXTL5, z ktorého boli získané polohy všetkých nevodíkových atómov. Štruktúra bola

spracovaná, tiež v SHELXTL5, použijúc spracovanie úplnej matrice najmenšími štvorcami. Nevodíkové atómy boli spracované s anizotropickými tepelnými parametrami a všetky vodíkové atómy boli lokalizované na Fourierovom diferenciálnom grafe a spracované bez akýchkoľvek väzieb. V konečnom cykle spracovania bolo použitých 3333 pozorovaných odrazov s $I > 2\sigma(I)$ pre spracovanie 292 parametrov a výsledné R_1 , wR_2 a S (najlepšie) boli 3,00 %, 6,93 % resp. 1,026. Korekcia na sekundárnu extinkciu bola použitá $x=0,00037(9)$. Maximálna a minimálna reziduálna elektrónová hustota vrcholov v konečnej Fourierovej diferenčnej mape bola 0,342 resp. -0,295. Spracovanie bolo uskutočnené použijúc skôr hodnoty F^2 než hodnoty F . R_1 je vypočítané pre poskytnutie referencie k obvyklej R hodnote, ale jej funkcia nie je minimalizovaná. Pritom funkciami, ktoré sú minimalizované je wR_2 a nie R_1 .

Obr. 2 ukazuje kryštálovú štruktúru dichlóro(N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-metoxy-1H-indén-1-yl)-silánamináto-(2)-N-)titánu.

Určenie štruktúry X lúčov dichlóro[N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny)-1H-indén-1-yl)-silánamináto-(2)-N][(2,3,4,5- η)-2,4-hexadién)]titánu.

Zbieranie údajov:

Tmavo purpurový blokovo-tvarovaný kryštál s rozmermi 0,28 x 0,24 x 0,21 bol ponorený do oleja Paratone N, Exxon a bol pripevnený na tenké sklené vlákno. Kryštál bol prenesený do Siemensovho SMART PLATFORM difraktometra vybaveného grafitovým monochromatickým kryštálom, MoK α radiačným zdrojom ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), CCD (charge coupled device) plošným detektorom, ktorý bol vo vzdialenosti 4,931cm od kryštálu. Kryštál bol počas zbierania údajov v kúpeli studeného prúdu dusíka (-100°C). Tri série, každá s 20 snímkami, boli zbierané pokrývajúc tri kolmé roviny priestoru s použitím spôsobu scan a s desať sekundovým expozičným časom. Integrácia snímok nasledovaná reflexným indexovaním a spracovanie pomocou najmenších štvorcov vytvorilo maticu

kryštálovej orientácie a monoklinickú mriežku.

Zbieranie údajov bolo uskutočnené pre zozbieranie 1381 snímok v štyroch rôznych meraniach zahŕňajúc viac než jednu úplnú oblasť údajov. Parametre scanovaných snímok sú sumarizované v nasledujúcej tabuľke:

Mera- nie	2 θ	ω	ϕ	χ	Scan os	Scan šírka(°)	Snímky (#)	Expozičný čas (sek)
1	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	626	30
2	-29	-21,00	90,00	54,68	2	-0,3	455	30
3	-29	-23,00	180,00	54,68	2	-0,3	250	30
4	-29	-26,00	0,00	54,68	2	-0,3	50	30

Posledné meranie (#4) je opakované meranie prvých 50 snímok z merania č.1. Toto je vykonané pre monitorovanie stability kryštálu a difraktometra a na korekciu pre akýkoľvek rozpad kryštálu.

Nastavenie difraktometra zahŕňa 0,8mm kolimátor vysielajúci lúče X s priemerom 0,8mm. Generátorový zdroj bol nastavený na 50kV a 30mA. Program SMART¹ bol použitý pre difraktometrickú kontrolu scanovania snímok, indexovanie, orientačné matricové výpočty, spracovanie kyvetových parametrov pomocou najmenších štvorcov, merania čelnej plochy kryštálov a zbieranie aktuálnych údajov. Program ASTRO bol použitý na zostavenie stratégie zbierania údajov.

Príprava údajov:

Všetkých 1381 kryštalografických snímok prvotných údajov bolo prečítaných programom SAINT a boli integrované použijúc profilujúce algoritmy 3D. Výsledné údaje boli redukované pre vytvorenie hkl odrazov a ich intenzít a odhadovaných štandardných odchýlok. Údaje boli opravené na Lorentzove a polarizačné účinky. Celkom bolo zozbieraných 8673 odrazov predstavujúcich rozpätie redundancie 1,48 až 2,18 a majú rozpätie R_{sym} hodnoty od 2,5 % pri najnižších 20 odrazoch vonkajšej steny do 2,6 % pri

najvyšších 20 odrazoch vonkajšej steny (55^0). Bola použitá korekcia na rozpad kryštálu a bola menšia než 1 %. Parametre kyvetovej jednotky boli spracované pomocou najmenších štvorcov uhlových zostáv 6908 odrazov. Parametre kyvetovej jednotky boli:

$$\begin{aligned}a &= 9,7153(1) \text{ \AA} & \alpha &= 86,327(1)^{\circ} \\b &= 9,7215(1) \text{ \AA} & \alpha &= 89,217(1)^{\circ} \\c &= 13,3635(1) \text{ \AA} & \gamma &= 82,840(1)^{\circ} \\V &= 1249,72(2) \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

Boli použité absorpčné korekcie používajúc program SADABS podľa Blessinga. Absorpčný koeficient bol $0,405 \text{ mm}^{-1}$ a minimálne a maximálne transmisie boli 0,805 resp. 0,928.

Príprava údajov bola uskutočnená používajúc program XPREP. Priestorová skupina bola determinovaná ako P1 2 na základe systematických absencií. XPREP poskytol nasledujúce kryštalografické parametre: 5563 charakteristických odrazov ($R_{\text{int}}=1,59 \%$) s indexami $12 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 18$.

Štruktúrne riešenie a spracovanie:

Štruktúra bola riešená priamymi metódami v SHELXTL5 z ktorého boli získané polohy všetkých nevodíkových atómov. Štruktúra bola spracovaná, tiež v SHELXTL5, používajúc spracovanie úplnej matrice najmenšími štvorcami. Nevodíkové atómy boli spracované s anizotropickými tepelnými parametrami a všetky vodíkové atómy boli lokalizované na Fourierovom diferenciálnom grafe a spracované bez akýchkoľvek väzieb. V konečnom cykle spracovania bolo použitých 4838 pozorovaných odrazov s $I > 2\sigma(I)$ pre spracovanie 432 parametrov a výsledné R_1 , wR_2 a S (najlepšie) boli 3,13 %, 7,17 % resp. 1,023. Korekcia na sekundárnu extinkciu bola použitá $x=0,0018(7)$. Maximálna a minimálna reziduálna elektrónová hustota vrcholov v konečnom Fourierovom diferenciálnom grafe mape bola 0,324 resp. -0,368. Spracovanie bolo uskutočnené používajúc skôr hodnoty F^2 než hodnoty F . R_1 je vypočítané pre poskytnutie referencie k obvyklej R hodnote, ale jej funkcia nie je minimalizovaná. Pritom funkciami, ktoré sú minimalizované je wR_2 a nie R_1 .

Lineárny absorpčný koeficient, faktory rozptylu atómu a korekcie na anomálnu disperziu boli vypočítané z hodnôt z Medzinárodných tabuliek pre lúče X, Crystallography International Tables for X-rays Crystallography (1974), zv.IV, str.55, Birmingham:Kynoch Press (Present distributor, D.Reidel, Dordrecht.)

Obr. 3 ukazuje kryštálovú štruktúru [N-(1,1-dimetyletyl)-1,1-dimetyl-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-piperidiny1)-1H-indén-1-yl)-silánamináto-(2)-N][(2,3,4,5- η)-2,4-hexadién)]titánu.

Relevantné funkcie použité pre predchádzajúce určenia štruktúry sú dané nižšie.

$$R_1 = \hat{A}(|F_O| - |F_C|) / \hat{A}|F_O|$$

$$wR_2 = [\hat{A}[w(F_O^2 - F_C^2)^2] / \hat{A}[w(F_O^2)^2]]^{1/2}$$

$$R_{int} = \hat{A} |F_O^2 - F_O^2(\text{mean})|^2 / \hat{A}[F_O^2]$$

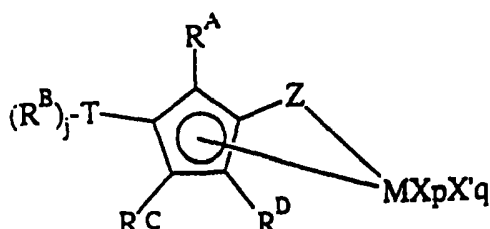
$$S = [\hat{A}[w(F_O^2 / F_C^2)^2] / (n-p)]^{1/2} \quad \text{kde } n \text{ je počet odrazov a } p \text{ je}$$

celkový počet spracovaných parametrov

$$w = 1 / [S^2(F_O^2) + (0,0370 \cdot p)^2 + 0,31 \cdot p] \cdot p = [\max(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2] / 3$$

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Komplex kovu zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



kde M je kov zo skupiny 3 až 13 Periodickej tabuľky prvkov, lantanoidy alebo aktinoidy, ktorý je vo formálnom oxidačnom stave +2, +3 alebo +4 a ktorý je viazaný π -väzbou s jednou cyklopentadienylovou skupinou, ktorá je cyklickou, delokalizovanou, π -viazanou ligandovou skupinou majúcou 5 substituentov: R^A ; $(R^B)_j-T$, kde j je 0, 1 alebo 2; 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 s cyklopentadienylovým kruhom, a s R^B , keď j je 1 alebo 2, a keď j je 0, T je fluór, chlór, bróm alebo jód; keď j je 1, T je kyslík alebo síra, alebo dusík alebo fosfor a R^B má dvojitú väzbu s T; keď j je 2, T je dusík alebo fosfor; a kde

R^B je nezávisle každý vodík, alebo skupina majúca 1 až 80 nevodíkových atómov, ktoré sú hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, halogénsusstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, hydrokarbyloxy, každé R^B je prípadne substituované jednou alebo viacerými skupinami, z ktorých každá je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsilyloxy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)-amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)-fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogénsusstituovaný

hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina majúca 1 až 20 nevodíkových atómov; a každé R^A , R^C a R^D je vodík, alebo skupina majúca 1 až 80 nevodíkových atómov, ktoré sú hydrokarbyl, halogénsubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každé R^A , R^C a R^D je prípadne substituované jednou alebo viacerými skupinami, y ktorých každá je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina majúca 1 až 20 nevodíkových atómov; alebo, prípadne, dva a viac R^A , R^B , R^C a R^D je kovalentne navzájom prepojených pri tvorbe jedného lebo viac spojených kruhových systémov majúcich 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jeden alebo viac spojených kruhových systémov je nesubstituovaných alebo substituovaných jednou alebo viac skupinami, z ktorých každá je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxy, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halogénsubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylaminosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúca skupina majúca 1 až 20 nevodíkových atómov;

Z je bivalentná látka viazaná k cyklopentadienyly a metalocénu cez σ -väzby, kde Z zahrňuje bór, alebo prvky 14. skupiny Periodickej tabuľky prvkov, a taktiež zahrňuje dusík, fosfor, síru a kyslík;

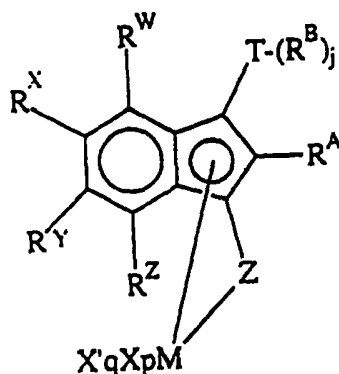
X je aniónová alebo bianiónová ligandová skupina majúca najviac 60 atómov výlučne z triedy ligandov, ktoré sú cyklické, delokalizované, π -viazané ligandové skupiny;

X' je nezávisle každá neutrálna Lewisova zásada viažúca zlúčeninu majúcu najviac 20 atómov;

p je 0, 1 alebo 2 a je o dva menšie než formálny oxidačný stav metalocénu, keď X je aniónový ligand; keď X je bianiónová ligandová skupina, p je 1; a

q je 0, 1 alebo 2.

2. Komplex kovu podľa nároku 1 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



kde R^W , R^X , R^Y a R^Z sú R skupiny, z ktorých každá je nezávisle vodík, alebo je skupinou majúcou 1 až 80 nevodíkových atómov, ktorými sú hydrokarby, halogénsusituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl, hydrokarbylsilylhydrokarbyl, každá R^W , R^X , R^Y a R^Z je prípadne substituovaná jednou alebo viac skupinami, z ktorých každá je nezávisle hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxo, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, halosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu majúca 1 až 20 nevodíkových atómov;

alebo, prípadne, dva a viac R^W , R^X , R^Y , R^Z , R^A a R^B je kovalentne navzájom prepojených pri tvorbe jedného alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov majúcich 1 až 80 nevodíkových atómov pre každú R skupinu, jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov je nesubstituovaných alebo substituovaných jednou alebo viac skupinami, ktoré sú hydrokarbyloxy, hydrokarbylsiloxo, hydrokarbylsilylamino, di(hydrokarbylsilyl)amino, hydrokarbylamino, di(hydrokarbyl)-amino, di(hydrokarbyl)fosfíno, hydrokarbylsulfido, hydrokarbyl, halosubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbyloxy-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylsilyl alebo hydrokarbylsilylhydrokarbyl majúci 1 až 20 nevodíkových atómov, alebo neinterferujúcu skupinu majúcu 1 až 20 nevodíkových atómov.

3. Komplex kovu podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že R^B je hydrokarbyl, hydrokarbyloxysubstituovaný hydrokarbyl, hydrokarbylamino-substituovaný hydrokarbyl a T je kyslík alebo dusík.

4. Komplex kovu podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že R^B je hydrokarbyl alebo hydrokarbylsilyl a T je kyslík alebo dusík.

5. Komplex kovu podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že R^B je hydrokarbyl alebo hydrokarbylsilyl a T je dusík.

6. Komplex kovu podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že $(R^B)_j$ -T skupina je metoxy, etoxy, propoxy, metylénoxy, 1,1-dimetyletyloxy, trimetylsiloxo, 1,1-dimetyletyl(dimetylsilyl) oxy, dimetylamino, piperidiny, morfoliny, pyrrolidiny, hexahydro-1H-azepín-1-yl, hexahydro-1(2H)-azociny, oktahydro-1H-azonín-1-yl alebo oktahydro-1(2H)-azeciny.

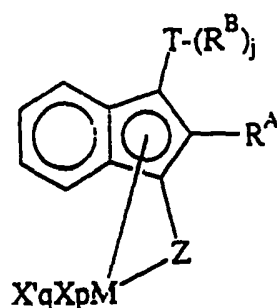
7. Komplex kovu podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že $(R^B)_j$ -T skupina je dimetylamino, metylfenylamino, piperidiny alebo pyrrolidiny.

8. Komplex kovu podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že jeden alebo viac spojených kruhov alebo kruhových systémov obsahuje jeden alebo viac kruhov s heteroatómami, ktorými sú dusík, kyslík, síra alebo fosfor.

9. Komplex kovu podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že heteroatómami v heteroatómových kruhoch sú dusík alebo kyslík.

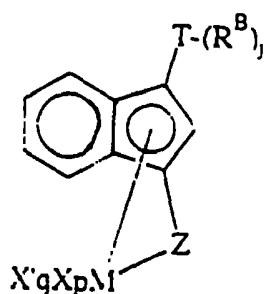
10. Komplex kovu podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, každým heteroatómom v heteroatómovom kruhu je dusík.

11. Komplex kovu podľa nároku 2 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



kde symboly sú definované tak, ako bolo uvedené predtým.

12. Komplex kovu podľa nároku 11 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



kde symboly sú definované tak, ako bolo uvedené predtým.

13. Komplex kovu podľa jedného z nárokov 1 až 12, v y z - n a č u j ú c i s a t ý m, že -Z- je -Z*-Y-, so Z* viazaným na cyklopentadién a Y viazaným na metalocén 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* je nezávisle každý vodík, alebo je vybrané z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu, a ich kombinácií, uvedené R* má najviac 20 nevodíkových atómov, a prípadne dve R* skupiny zo Z (keď R* nie je vodík), alebo R* skupina zo Z a R* skupina z Y vytvárajú kruhový systém;

keď p je 2, q je 0, M je vo formálnom oxidačnom stave +4 a X je nezávisle každý metyl, benzyl, trimetylsilylmetyl, alyl, pyrölyl alebo dve X skupiny dohromady sú 1,4-bután-diyl, 2-butén-1,4-diyl, 2,3-dimetyl-2-butén-1,4-diyl, 2-metyl-2-butén-1,4-diyl, alebo xylyldiyl.

14. Komplex kovu podľa jedného z nárokov 1 až 12, v y z - n a č u j ú c i s a t ý m, že -Z- je -Z*-Y-, so Z* viazaným na cyklopentadién a Y viazaným na metalocén 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* je nezávisle každý vodík, alebo je vybrané z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkylu, halogenovaného arylu, a ich kombinácií, uvedené R* má najviac 20 nevodíkových atómov, a prípadne dve R* skupiny zo Z (keď R* nie

je vodík), alebo R^* skupina zo Z a R^* skupina z Y vytvárajú kruhový systém;

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

15. Komplex kovu podľa jedného z nárokov 1 až 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že $-Z-$ je $-Z^*-Y-$, so Z^* viazaným na cyklopentadién a Y viazaným na metalocén, 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^* je nezávisle každý vodík, alebo je vybrané z hydrokarbylu, hydrokarbyloxy, silylu, halogenovaného alkyly, halogenovaného arylu, a ich kombinácií, uvedené R^* má najviac 20 nevodíkových atómov, a prípadne dve R^* skupiny zo Z (keď R^* nie je vodík), alebo R^* skupina zo Z a R^* skupina z Y vytvárajú kruhový systém;

keď p je 0, q je 1, M je v stave formálnej oxidácie +2, a X' je 1,4-difenyl-1,3-butadién, 1,3-pentadién alebo 2,4-hexadién.

16. Komplex kovu podľa jedného z nárokov 1 až 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je kov jednej zo skupín 3 až 6, jednej zo skupín 7 až 9 alebo jednej zo skupín 10 až 12.

17. Komplex kovu podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je kov jednej zo skupín 3 až 6.

18. Komplex kovu podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je kov jednej zo skupín 7 až 9.

19. Komplex kovu podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je kov jednej zo skupín 10 až 12.

20. Komplex kovu podľa nároku 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je kov zo skupiny 4.

21. Komplex kovu podľa nároku 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je titán.

22. Komplex kovu podľa nároku 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je zirkón.

23. Komplex kovu podľa nároku 21, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je titán vo formálnom oxidačnom stave +4.

24. Komplex kovu podľa nároku 21, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je titán vo formálnom oxidačnom stave +3.

25. Komplex kovu podľa nároku 21, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je titán vo formálnom oxidačnom stave +2.

26. Komplex kovu podľa nároku 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je zirkón vo formálnom oxidačnom stave +4.

24. Komplex kovu podľa nároku 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je zirkón vo formálnom oxidačnom stave +3.

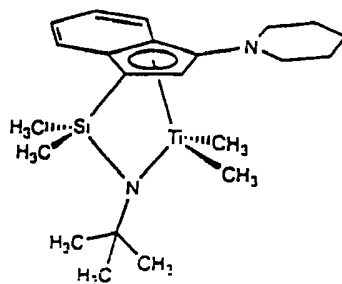
25. Komplex kovu podľa nároku 22, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že M je zirkón vo formálnom oxidačnom stave +2.

28. Komplex kovu podľa jedného z nárokov 13 až 27, v y z n a - č u j ú c i s a t ý m, že Y je $-NR^*$.

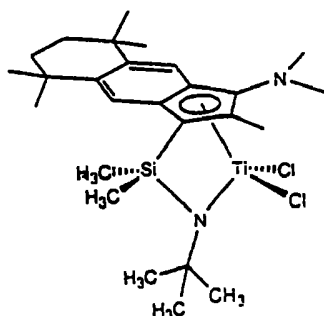
29. Komplex kovu podľa nároku 28, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že R^* je skupina majúca primárny alebo sekundárny atóm uhlíka viazaný na dusík.

30. Komplex kovu podľa nároku 29, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že R^* je cyklohexyl alebo izopropyl.

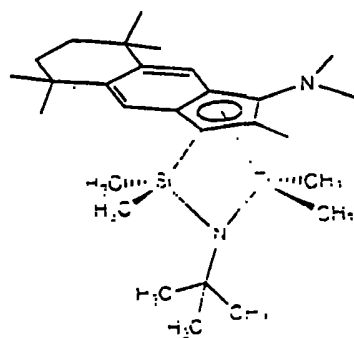
31. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



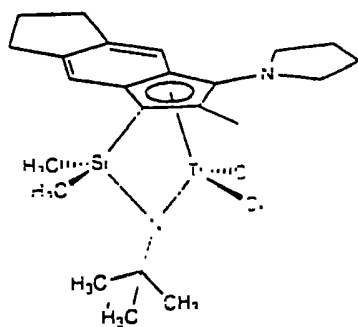
32. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



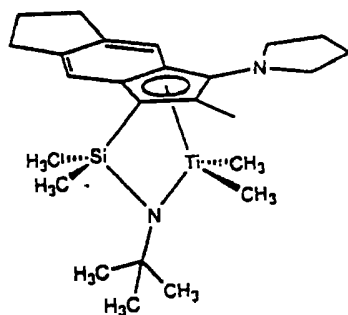
33. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



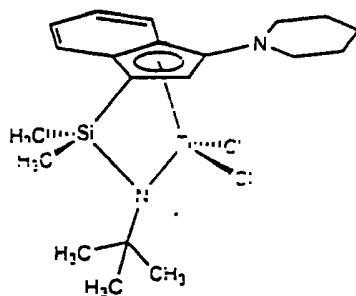
34. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



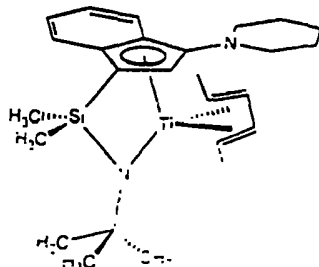
35. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



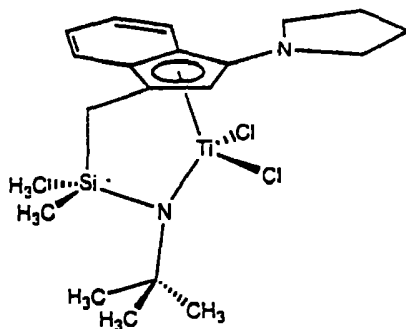
36. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



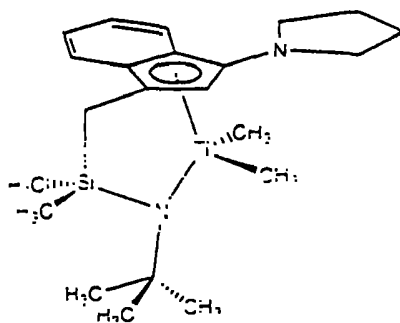
37. Komplex kovu podľa nároku 25 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



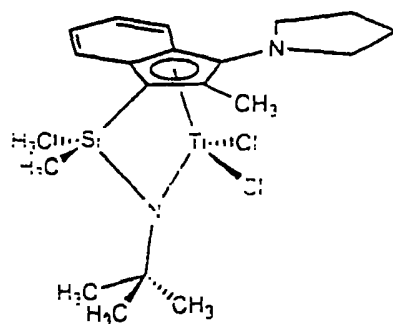
38. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



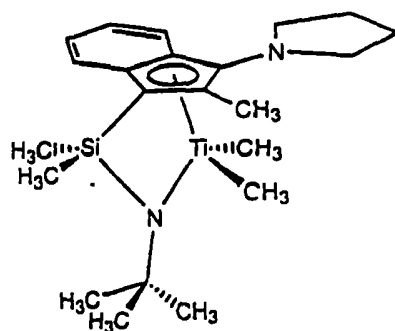
39. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



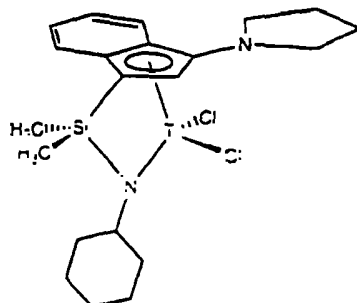
40. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



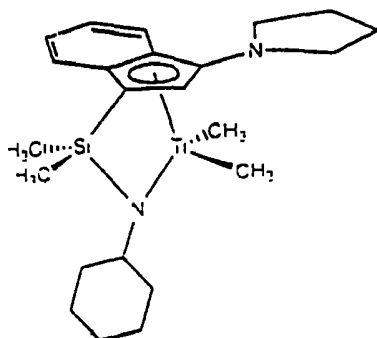
41. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



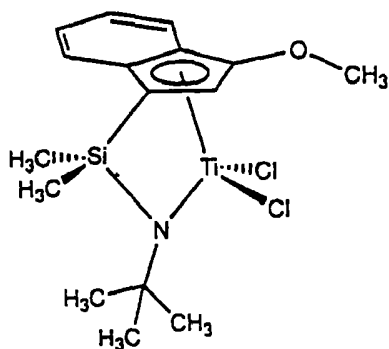
42. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



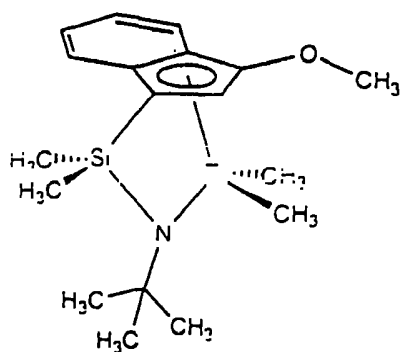
43. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



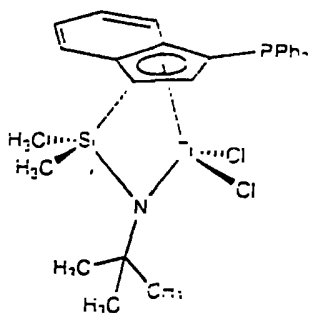
44. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



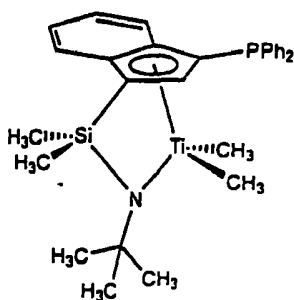
45. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



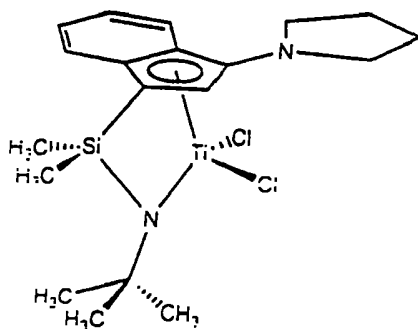
46. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



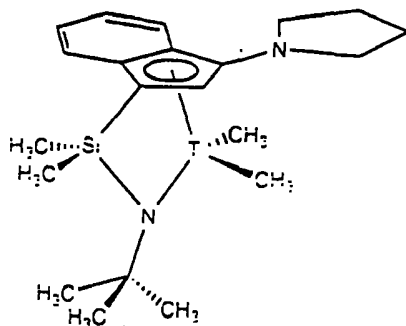
47. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



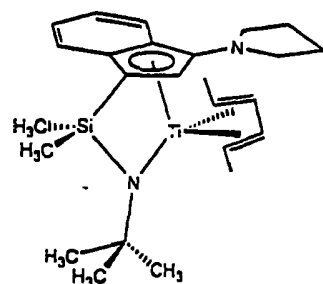
48. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



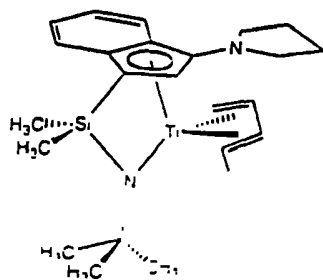
49. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



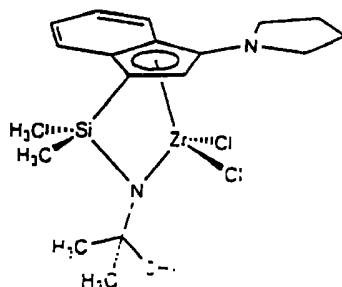
50. Komplex kovu podľa nároku 25 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



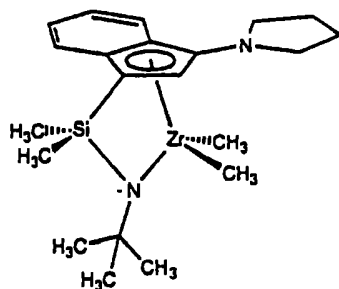
51. Komplex kovu podľa nároku 25 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



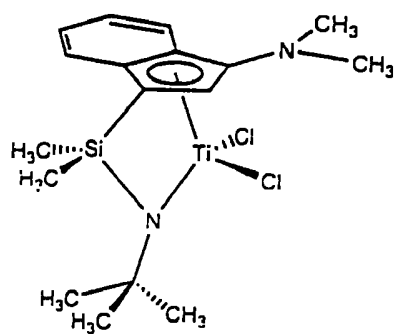
52. Komplex kovu podľa nároku 26 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



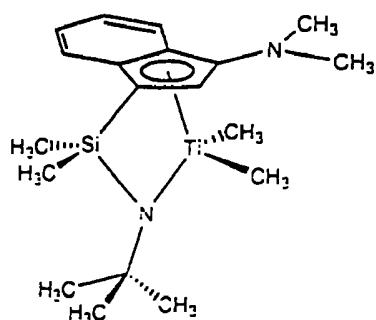
53. Komplex kovu podľa nároku 26 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



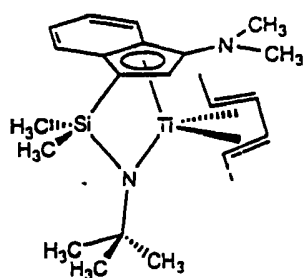
54. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



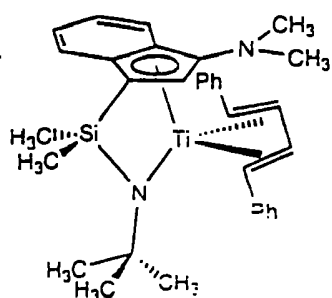
55. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



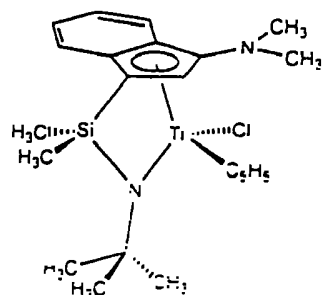
56. Komplex kovu podľa nároku 25 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



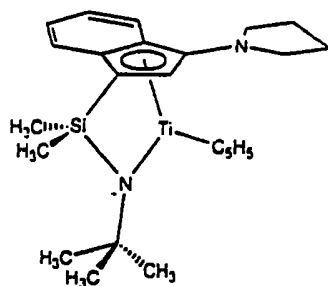
57. Komplex kovu podľa nároku 25 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



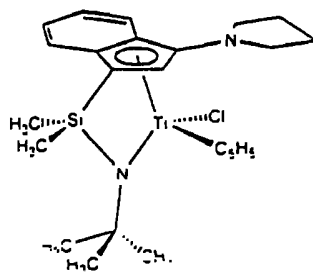
58. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



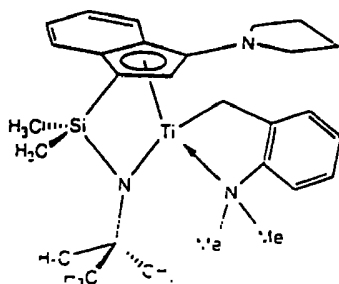
59. Komplex kovu podľa nároku 24 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



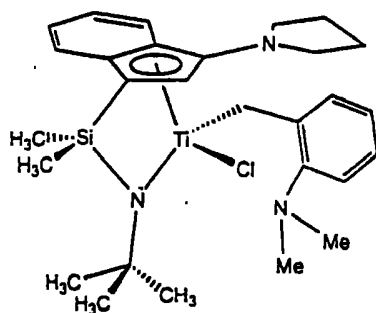
60. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



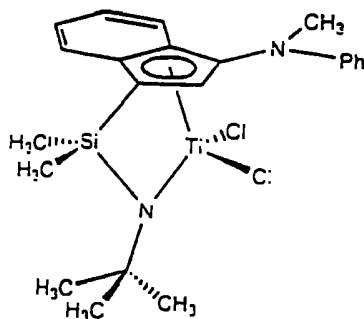
61. Komplex kovu podľa nároku 24 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



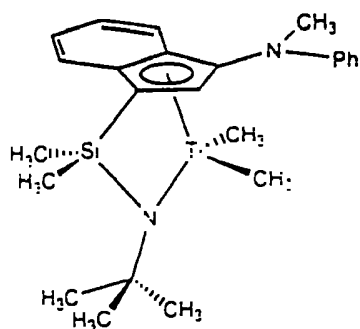
62. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



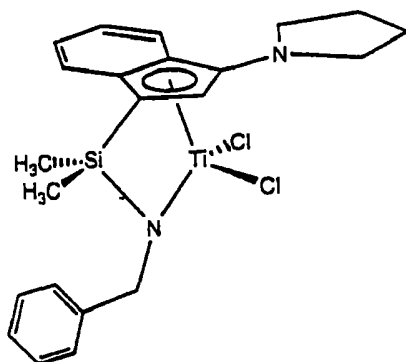
63. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



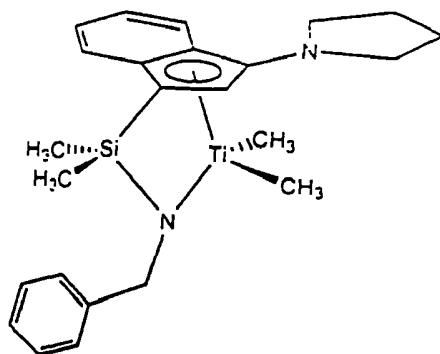
64. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



65. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



66. Komplex kovu podľa nároku 23 zodpovedajúci všeobecnému vzorcu:



67. Katalytický systém pre polymerizáciu olefínov pripravený zo zložiek katalytického systému obsahujúci :

(A) katalyzátorovú zložku zahrňujúcu komplex kovu podľa jedného z nárokov 1 až 6; a

(B) ko-katalyzátorovú zložku zahrňujúcu aktivačný ko-katalyzátor, kde molárny pomer (A) a (B) je od 1:10 000 do 100:1, alebo aktiváciu (A) použitím aktivačnej techniky.

68. Katalytický systém podľa nároku 67, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ďalej zahrňuje (C) organokovovú zložku hliníka.

69. Katalytický systém podľa nároku 68, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že organokovová zložka hliníka zahrňuje alumoxán, alkylhliník alebo ich kombináciu.

70. Katalytický systém podľa jedného z nárokov 67 až 69, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ko-katalyzátorová zložka zahrňuje organobórovú zlúčeninu, ktorá je neiónová alebo iónová.

71. Katalytický systém podľa nároku 70, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ko-katalyzátorová zložka zahrňuje tris(pentafluórfenyl)bóran.

72. Katalytický systém podľa nároku 71, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ko-katalyzátorová zložka zahrňuje alumoxán a tris(pentafluórfenyl)bóran v molárnom pomere od 1:1 do 5.1.

73. Katalytický systém podľa jedného z nárokov 67 až 72, v y z - n a č u j ú c i s a t ý m, že ďalej zahrňuje (D) pomocnú zložku obsahujúcu pomocnú látku, ktorou je polymér, anorganický oxid, halogenid kovu, alebo ich zmes.

74. Katalytický systém pre polymerizáciu olefínov pripravený zo zložiek katalytického systému zahrňujúci:

(A) katalyzátorovú zložku zahrňujúcu komplex kovu podľa jedného z nárokov 1 až 66; a

(B) ko-katalyzátorovú zložku zahrňujúcu aktivačný ko-katalyzátor, kde molárny pomer (A) a (B) je od 1:10 000 do 100:1, a kde komplex kovu je vo forme radikálového kationu.

75. Spôsob polymerizácie olefínov zahrňujúci polymerizácie olefínov obsahujúce kontaktovanie jedného alebo viac C_{2-20} α -olefínov pri polymerizačných podmienkach s jedným z katalytických systémov podľa nárokov 67 až 74.

76. Spôsob podľa nároku 75, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že etylén, propylén a prípadne nekonjugovaný dién sú kopolymerizované.

77. Spôsob podľa nároku 75, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že etylén, propylén, alebo etylén a propylén, a jeden alebo viac $C_{2-20}\alpha$ -olefínov sú kopolymerizované.

78. Spôsob podľa jedného z nárokov 75 až 77, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že spôsob je uskutočnený v roztoku.

79. Spôsob podľa jedného z nárokov 75 až 77, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že spôsob je uskutočnený v plynnej fáze.

80. Spôsob podľa jedného z nárokov 75 až 77, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že spôsob je uskutočnený v kalovej suspenzii.

81. Spôsob polymerizácie olefínov s vysokou teplotou roztoku pre polymerizáciu olefínov obsahujúci kontaktovanie jedného alebo viac C_{2-20} α -olefínov pri polymerizačných podmienkach s jedným s katalytických systémov podľa nárokov 67 až 74 pri teplote od asi $100^{\circ}C$ do asi $250^{\circ}C$.

82. Spôsob podľa nároku 81, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že teplota je od asi $120^{\circ}C$ do asi $200^{\circ}C$.

83. Spôsob podľa nároku 82, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že teplota je od asi 150⁰C do asi 200⁰C.

84. Polyolefínový produkt vytvorený spôsobom podľa jedného z nárokov 75 až 83.

85. Polyolefínový produkt podľa nároku 84, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že produkt má na 1000 atómov uhlíka reťazcové vetvy dlhé od 0,01 do 3.

86. Polyolefínový produkt podľa nároku 84, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že produkt je kopolymérová kompozícia, ktorá má konomérový rozdeľovací faktor C_{pf} rovný alebo väčší než 1,10 alebo rozdeľovací faktor molekulovej hmotnosti M_{pf} rovný alebo väčší než 1,15, alebo konomérový rozdeľovací faktor C_{pf} je rovný alebo väčší než 1,10 a rozdeľovací faktor molekulovej hmotnosti M_{pf} je rovný alebo väčší než 1,15.

87. Polyolefínový produkt podľa nároku 86, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kopolymérová kompozícia má konomérový rozdeľovací faktor C_{pf} rovný alebo väčší než 1,20 alebo rozdeľovací faktor molekulovej hmotnosti M_{pf} rovný alebo väčší než 1,30, alebo konomérový rozdeľovací faktor C_{pf} je rovný alebo väčší než 1,20 a rozdeľovací faktor molekulovej hmotnosti M_{pf} je rovný alebo väčší než 1,30.

88. Cyklopentadienyl obsahujúci ligand podľa jedného z nárokov 1 až 66, kde ligand je vo forme:

(A) voľnej bázy s dvoma protónmi schopnými deprotonizácie;

(B) dilítnej soli;

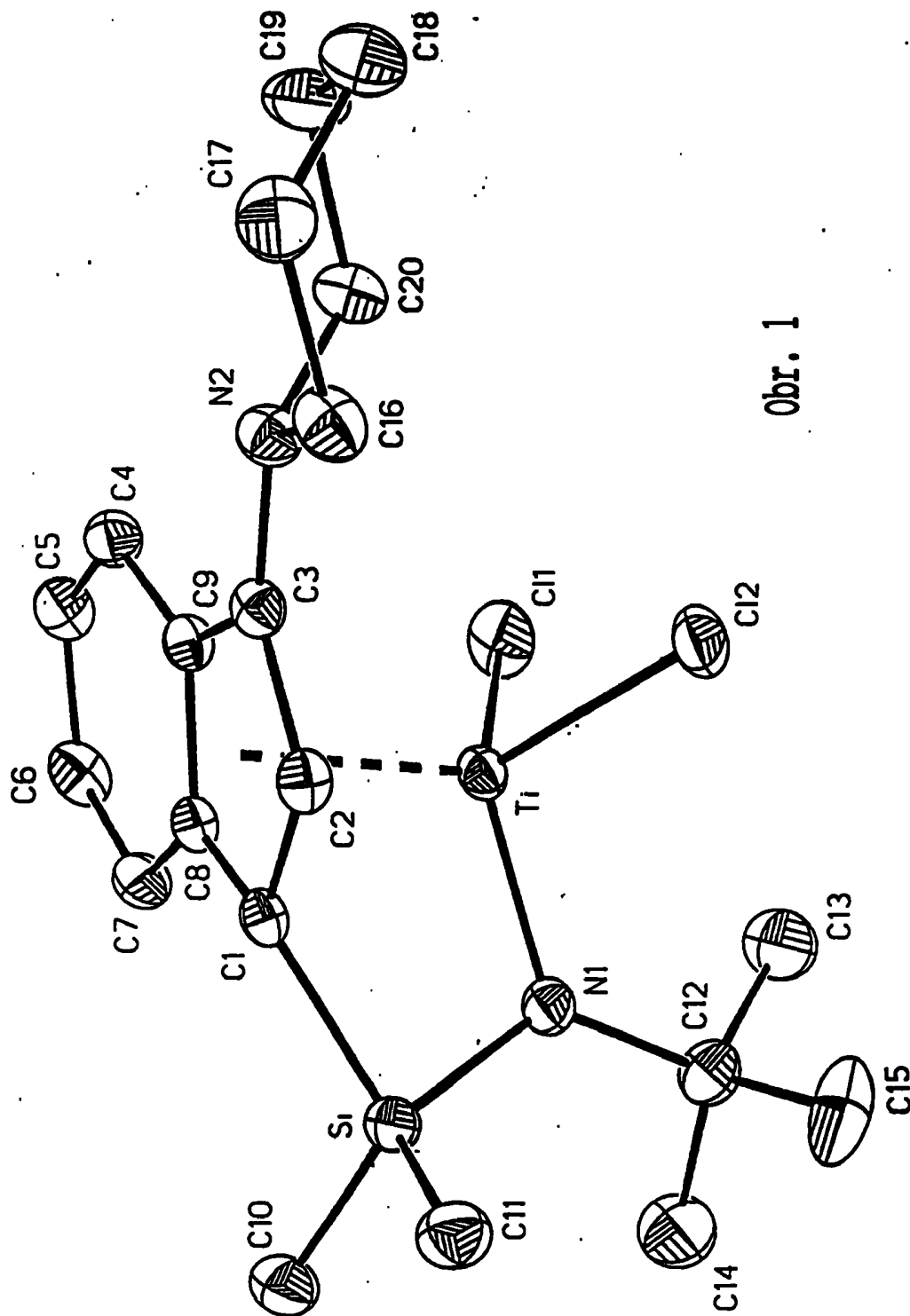
(C) soli horčíka; alebo

(D) mono a disilylového dianiónu.

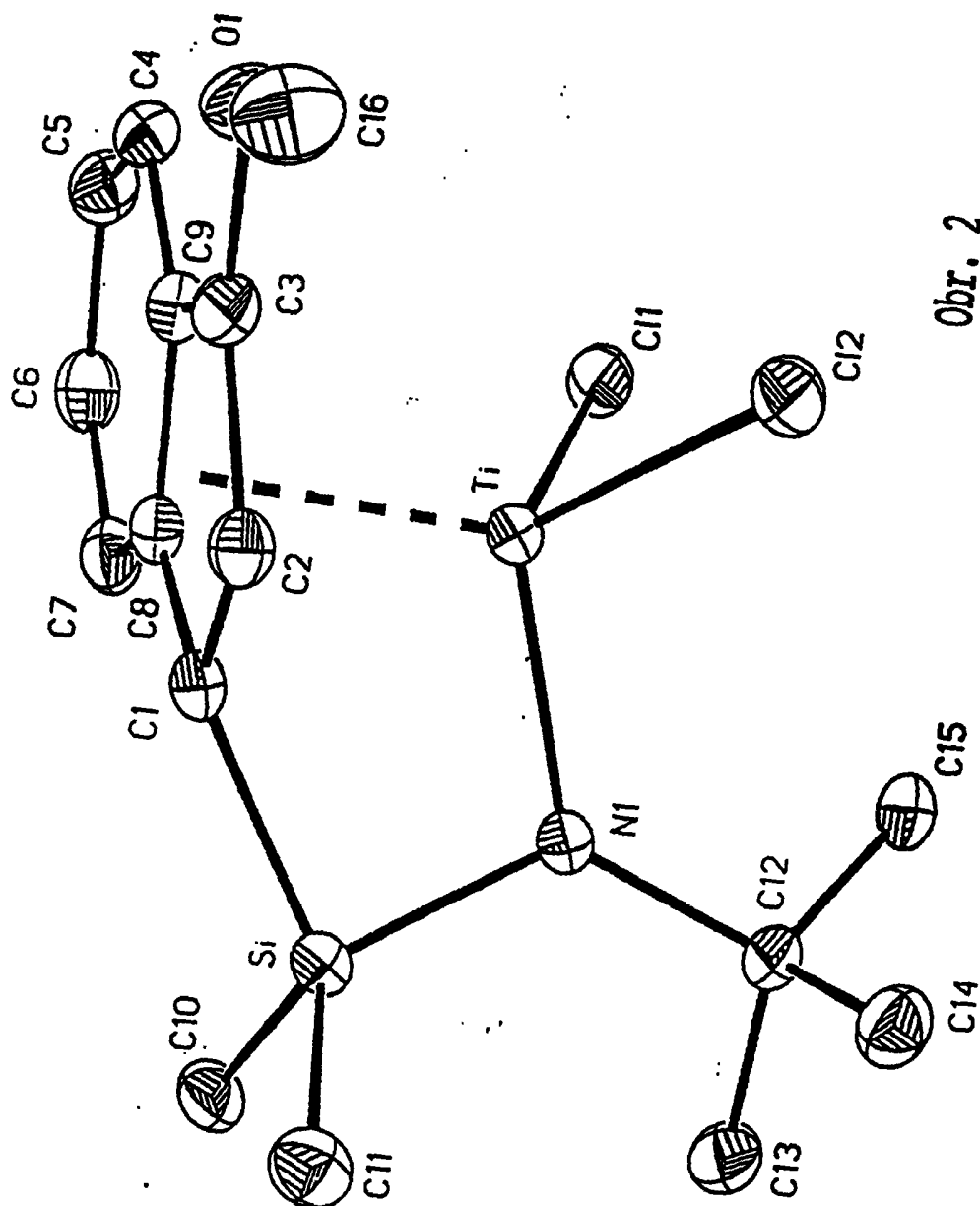
89. Použitie ligandu podľa nároku 88 pre syntézu na výrobu komplexov kovu podľa jedného z nárokov 1 až 66.

90. Použitie ligandu podľa nároku 88 pre syntézu na výrobu komplexu kovu zahrňujúce kov z jednej zo skupín 3 až 13 Periodickej tabuľky prvkov, lantanoidy alebo aktinoidy a 1 až 4 ligandy.

1/3

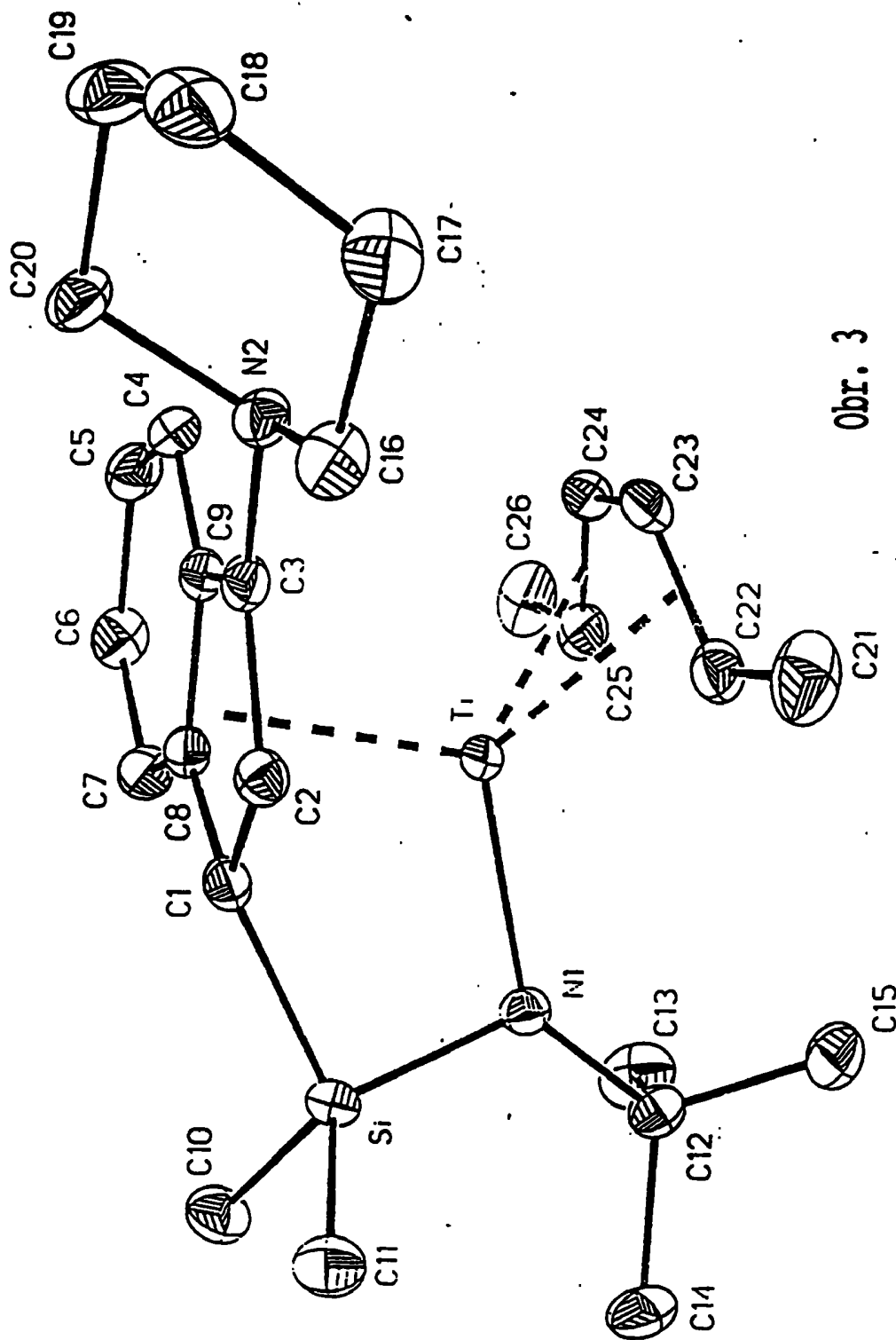


0br. 1



obr. 2

3/3



0br. 3