

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 17/00

C07F 7/10 C08F 10/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197837.9

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114609C

[22] 申请日 1997.7.28 [21] 申请号 97197837.9

[30] 优先权

[32] 1996. 8. 8 [33] US [31] 60/023,768

[32] 1996. 12. 19 [33] US [31] 60/034,819

[86] 国际申请 PCT/US97/13170 1997.7.28

[87] 国际公布 WO98/06727 英 1998.2.19

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.11

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 J·克罗辛 W·J·小·克鲁珀

P·N·尼克凯斯 J·T·巴顿

D·R·威尔森

[56] 参考文献

CA2176687 1996.11.17 C07F17/00

EP416815 1991.03.13 C08F10/00

US5096867 1992.03.17 C08F4/64

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李 勇

权利要求书 5 页 说明书 159 页 附图 3 页

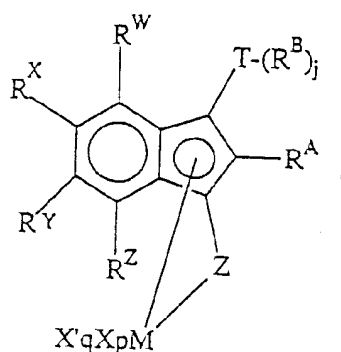
[54] 发明名称 含 3 - 杂原子取代的环戊二烯基金
属配合物和烯烃聚合方法

[57] 摘要

本发明涉及含杂原子取代环戊二烯基的配体、含这些配体的金属配合物、由包括这些金属配合物的催化剂组分制备的催化剂体系。该金属配合物在 C_p 的 3 - 位含 “a” 杂原子 - C_p 键或环上杂原子 - C_p 键。在优选的金属配合物中，配体为 3 - 杂原子取代的茚基。用于烯烃聚合的本发明催化剂体系可在高温下使用，为高活性的，且可生产高分子量聚合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种对应于如下通式的金属配合物：



其中

M 为 Ti；

j 为 1 或 2；

当 j 为 1 时，T 为 O，当 j 为 2 时，T 为 N 或 P；

R^B 相互独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烃基，以及如果 j 为 2，两个 R^B 可相互共价键合与 N 一起形成一个五元或六元杂环；

R^A 、 R^W 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 相互独立地为氢，或具有 1 至 20 个碳原子的烃基，任选 R^X 和 R^Y 可相互共价键合；

Z 为由 N 与 M 键合的 $-\text{SiR}_2^*\text{NR}^*-$ ，其中 R^* 是 C_{1-20} 烃基；

X 为卤素或 C_{1-20} 烃基；

X' 相互独立地为 1, 3-戊二烯或 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯；

p 为 0、1 或 2，且当 X 为阴离子配体时 p 比 M 的表观氧化态少 2；当 X 为二阴离子配体时，p 为 1；和

q 为 0、1 或 2。

2. 权利要求 1 的金属配合物，其中 X 为氯、甲基、环戊二烯基、或 2-(N,N-二甲基氨基)苄基。

3. 权利要求 1 或 2 的金属配合物，其中 $(R^B)_j\text{-T}$ 为甲氧基、二苯基膦基、二甲基氨基、甲基苯基氨基、N-哌啶基或 N-吡咯烷基。

4. 权利要求1的金属配合物,其中NR*基中的R*为环己基、叔丁基或苄基。

5. 权利要求1的金属配合物,它是:

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)(5,6,7,8-四氢-2,3,5,5,8,8-五甲基-(3-N,N-二甲基氨基)-1H-苯并(f)茚基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛;

(N-(1,1-二甲基乙基)(5,6,7,8-四氢-2,3,5,5,8,8-五甲基-(3-N,N-二甲基氨基)-1H-苯并(f)茚基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛;

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-S-二环戊二烯并苯-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-S-二环戊二烯并苯-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛;

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)(2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)钛(II);

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

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

-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

二氯(N-环己基)(1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(N-环己基)(1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)((2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)钛(II);

二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(N,N-二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(N,N-二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;

(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(N,N-二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)((2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)钛(II);

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

氯(环戊二烯基(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(N,N-二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;

(环戊二烯基)(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a,η)-

(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛(III);
 氯(环戊二烯基)(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-
 -(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;
 (N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷
 基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)(2-(N,N-二甲基氮
 基)苄基)钛(III);
 氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯
 烷基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)(2-(N,N-二甲基氮
 基)苄基)钛;
 二氯(N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(N
 -甲基-N-苄基氨基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;
 (N-1,1-二甲基乙基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(N-甲基
 -N-苄基氨基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛;
 二氯(N-苄基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-
 1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)钛;或
 (N-苄基)((1,2,3,3a,7a-η)-(3-(1-吡咯烷基)-1H
 -茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷)二甲基钛。

6. 一种用于烯烃聚合的催化剂组合物,包括如下组分:

(A) 一种权利要求1-5中任一项的金属配合物;和

(B) 一种包含活化助催化剂的助催化剂组分,其中(A)与(B)的摩尔
 比为1:10,000至100:1。

7. 权利要求6的催化剂组合物,还包括(C)铝有机金属组分。

8. 权利要求6的催化剂组合物,其中铝有机金属组分包括铝氧烷、烷基
 铝或其混合物。

9. 权利要求6的催化剂组合物,其中助催化剂组分包含非离子或离子性
 有机硼化合物。

10. 权利要求9的催化剂组合物,其中助催化剂组分包含三(五氟苯基)
 硼烷。

11. 一种烯烃聚合方法,包括将一种或多种 C_{2-20} α -烯烃在聚合条件下

与权利要求 6 的催化剂组合物接触。

12. 权利要求 11 的方法，其中将乙烯、丙烯和任选的非共轭二烯烃共聚。

13. 权利要求 11 的方法，其中将乙烯与一种或多种 C_{4-20} α -烯烃共聚。

含 3-杂原子取代的环戊二烯基金属配合物和烯烃聚合方法

相关申请的交叉引用

本申请要求以 US 临时申请 60/034,819 (申请日 1996 年 12 月 19 日) 和申请 60/023,768 (申请日 1996 年 8 月 8 日) 作为优先权。

本发明所属技术领域

本发明涉及金属配合物、用于制备这些金属配合物的配体和由其衍生的特别适合在通过聚合 α -烯烃和 α -烯烃的混合物制备聚合物的方法中使用的烯烃聚合催化剂。

背景技术

束缚几何构型金属配合物和其制备方法公开于 1990 年 7 月 3 日申请的 US 申请流水号 545,403 (EP-A-416,815)、1990 年 7 月 3 日申请的 US 申请流水号 547,718 (EP-A-468,651)、1991 年 5 月 20 日申请的 US 申请流水号 702,475 (EP-A-514,828)、1992 年 5 月 1 日申请的 US 申请流水号 876,268 (EP-A-520,732) 和 1993 年 1 月 21 日申请的 US 申请流水号 8,003 (WO 93/19104), 以及 US-A-5,055,438、US-A-5,057,475、US-A-5,096,867、US-A-5,064,802、US-A-5,132,380 和 WO 95/00526 中。上述所有专利或相应的 US 专利申请这里都作为参考引入。

US 5,350,817 和 5,304,614 公开了用于聚合丙烯的具有桥连金属茂配体的锆配合物, 其中两个茛基通过含碳或硅的桥共价键合在一起。

EP-A-577,581 公开了含具有杂原子取代基的茛配体的不对称双 C_p 金属茂。

E. Barsties; S.Schaible; M.-H. Prosenc; U.Rief; W.Roll; O.Weyland ; B. Dorerer; H.-H. Brintzinger 有机金属化学期刊(J. Organometallic

Chem.), 1996, 520, 63-68, 和 H. Plenio; D.Birth 有机金属化学期刊, 1996, 519, 269-272 公开了用于形成全同立构聚丙烯和聚乙烯的这样一些体系, 即其中茚的环戊二烯基被非桥连和硅桥连双茚基中的二甲基氨基取代。

R.Leino; H.J. K. Luttikhedde; P.Lehmus; C.-E. Wilen; R. Sjöholm; A. Lehtonen; J. Seppala; J.H. Nasman 高分子(Macromolecules), 1997, 30, 3477-3488 公开了在茚基的 2-位中具有氧的 C_2 -桥连双茚基金属茂, I.M. Lee; W.J. Gauthier; J.M. Ball; B. Iyengar; S. Collins 有机金属化学 (Organometallics), 1992, 11, 2115-2122 公开了在茚基的 5,6-位中具有氧的 C_2 -桥连双茚基金属茂, N.Piccolravazzi; P. Pino; G. Consiglio; A. Sironi; M. Moret 有机金属化学, 1990, 9, 3098-3105 公开了在茚基的 4 和 7 位具有氧的非桥连双茚基金属茂。

人们一直认为, 当用作烯烃聚合催化剂时, 与碳或 H 取代相反, 在金属茂配合物的茚基体系的任何位置上杂原子取代使催化剂活性降低, 换言之, 对于 α -烯烃聚合催化剂的效率较低, 生产的聚合物具有较低的分子量和较低的等规度。人们认为这一大类催化剂的活性降低是由于杂原子孤对电子与 Lewis 酸助催化剂聚合活化剂相互作用, 导致形成一电子减活化更甚的 C_p 环 (同时该 C_p 空间位阻更甚) 的结果。参见 P. Foster; M.D. Rausch; J.C. W. Chien. 有机金属化学期刊, 1996, 519, 269-272。

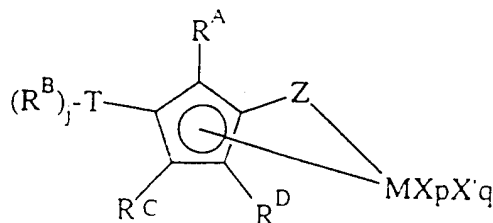
在单- C_p 金属茂中的无规杂原子取代公开于 EP-A-416, 815, WO 95/07942, WO 96/13529, U.S 5, 096,867 和 5,621,126 及相关申请案中。

迄今人们一直认为, 在用作聚合催化剂的金属茂配合物中, 杂原子取代存在缺点, 这是由于杂原子的孤对电子与同一或不同金属茂分子的过渡金属原子、或与催化剂体系的其它组分不需要的相互作用所致。

已对用作烯烃聚合催化剂的各种金属茂配合物进行了很多改进。然而, 仍然存在催化剂效率和在高温聚合条件下的减活化问题。希望的是能够生产分子量更高的聚烯烃。还有利的是能够通过改变用于烯烃聚合催化剂体系的金属茂配合物的环戊二烯基上的取代情况提高生产的聚合物的其它物理特性。

本发明概述

根据本发明，提供符合如下通式的金属茂配合物：



其中 M 为选自元素周期表第 3 至 13 族、镧系或铜系的一种金属，其表观氧化态为 +2、+3 或 +4，该金属与一个环戊二烯基(Cp) π -键合，所述环戊二烯基为具有 5 个取代基 R^A 、 $(R^B)_j-T$ 、 R^C 、 R^D 和 Z 的环状离域 π -键合配体基团，其中 j 为 0、1 或 2； R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 为 R 基团；其中

T 为与 Cp 环、当 j 为 1 或 2 时并与 R^B 共价键合的杂原子，当 j 为 0 时， T 为 F、Cl、Br 或 I；当 j 为 1 时， T 为 O 或 S，或为 N 或 P 且 R^B 与 T 之间具有一双键；当 j 为 2 时， T 为 N 或 P；其中

R^B 相互独立地为氢或为具有 1 至 80 个非氢原子的基团，所述基团为烷基、烷基硅烷基、卤素取代烷基、烷氧基取代烷基、烷氨基取代烷基、烷基硅烷基烷基、烷氨基、二(烷基)氨基、烷氧基，各 R^B 任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基相互独立地为具有 1 至 20 个非氢原子的烷氧基、烷基硅烷基氧基、烷基硅烷基氨基、二(烷基硅烷基)氨基、烷基氨基、二(烷基)氨基、二(烷基)膦基、烷基硫化物、烷基、卤素取代烷基、烷氧基取代烷基、烷氨基取代烷基、烷基硅烷基或烷基硅烷基烷基，或具有 1 至 20 个非氢原子的无相互作用基团；各 R^A 、 R^C 和 R^D 为氢，或具有 1 至 80 个非氢原子的基团，所述基团为烷基、卤素取代烷基、烷氧基取代烷基、烷氨基取代烷基、烷基硅烷基、烷基硅烷基烷基，各 R^A 、 R^C 和 R^D 任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基相互独立地为具有 1 至 20 个非氢原子的烷氧基、烷基硅烷基氧基、烷基硅烷基氨基、二(烷基硅烷基)氨基、烷基氨基、二(烷基)氨基、二(烷基)膦基、烷基硫化物、烷基、

卤素取代烷基、烃氧基取代烷基、烃氨基取代烷基、烷基硅烷基或烷基硅烷基烷基，或具有 1 至 20 个非氢原子的无相互作用基团；或任选地 R^A 、 R^B 、 R^C 和 R^D 中的两个或多个相互共价键合形成对于各 R 基团具有 1 至 80 个非氢原子的 1 个或多个稠环或环体系，该一个或多个稠环或环体系是未被取代的或被一个或多个取代基取代，所述取代基相互独立地为具有 1 至 20 个非氢原子的烃氧基、烷基硅烷基氧基、烷基硅烷基氨基、二(烷基硅烷基)氨基、烷基氨基、二(烷基)氨基、二(烷基)膦基、烷基硫化物、烷基、卤素取代烷基、烃氧基取代烷基、烃氨基取代烷基、烷基硅烷基或烷基硅烷基烷基，或具有 1 至 20 个非氢原子的无相互作用基团；

Z 为通过 σ 键与 Cp 和 M 键合的二价部分，其中 Z 包括硼、或元素周期表第 14 族的元素，还包括氮、磷、硫或氧；

X 为具有至多 60 个原子的阴离子或二阴离子配体基团，不包括环状离域 π -键合配体基团类配体；

X' 相互独立地为具有至多 20 个原子的中性路易斯碱配位化合物；

p 为 0、1 或 2，且：当 X 为阴离子配体时 p 比 M 的表观氧化态少 2；当 X 为二阴离子配体时，p 为 1；和

q 为 0、1 或 2。

上述配合物可以任选的纯形式的单一晶体，或与其它配合物的混合物形式、或任选地在溶剂（特别是有机液体）中的溶剂化加合物形式、以及其二聚体或整合衍生物形式存在，其中整合剂为有机物质，优选中性路易斯碱，特别是三烷基胺、三烷基膦或其卤代衍生物。

本发明还提供一种用于烯烃聚合的由包括如下物质的催化剂体系组分制备的催化剂体系，所述物质包括：

(A) 包括一种上述配合物的金属配合物的催化剂组分；和

(B) 包括活化助催化剂的助催化剂组分，其中(A)与(B)的摩尔比为 1:10,000 至 100:1；或用活化工工艺活化(A)。

本发明的另一实施方案为一种用于烯烃聚合的由包括如下物质的催化剂体系组分制备的催化剂体系，所述物质包括：

(A) 包括一种上述配合物的金属配合物的催化剂组分；和

(B) 包括活化助催化剂的助催化剂组分, 其中(A)与(B)的摩尔比为1:10,000 至 100:1

其中金属配合物为阳离子基团形式。

本发明进一步提供一种烯烃聚合方法, 包括将一种或多种 C_{2-20} α -烯烃在聚合条件下与上述催化剂体系之一接触。

本发明的优选方法是用于烯烃聚合的高温溶液聚合方法, 包括将一种或多种 C_{2-20} α -烯烃在聚合条件下与上述催化剂体系之一在约 100 °C 至约 250 °C 下接触。

由上述方法生产的聚烯烃产品也在本发明范围内。优选的产品具有长支链和反向分子结构。

本发明还提供一种上述金属配合物之一的含环戊二烯基的配体, 其中配体为如下形式:

- (A) 具有能够脱质子的 2 个质子的游离碱;
- (B) 二锂盐;
- (C) 镁盐; 或
- (D) 单或二硅烷基化的二阴离子。

这些配体之一用于合成本发明的金属配合物的用途, 或用于合成包括元素周期表第 3 至 13 族、镧系或钪系中的一个金属和 1 至 4 个配体的金属配合物的用途, 也在本发明此方面范围内。

本发明的催化剂和方法在宽范围聚合条件, 特别是高温下达到高分子量烯烃聚合物的高生产效率。它们特别适用于溶液或本体聚合乙烯/丙烯(EP 聚合物), 乙烯/辛烯(EO 聚合物), 乙烯/苯乙烯(ES 聚合物)、丙烯和乙烯/丙烯/二烯烃(EPDM 聚合物), 其中二烯烃为亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯或类似的非共轭二烯烃。使用高温显著提高这些方法的生产效率, 原因是聚合物在高温下溶解度升高, 由此可采用高转化率(较高的聚合物产品浓度), 而不会超过聚合设备的溶液粘度限制, 同时降低反应产物脱挥发组分所需的能量。

本发明的催化剂还可载在载体物质上并用于淤浆或气相烯烃聚合方法中。该催化剂可在聚合反应器中用一种或多种烯烃单体进行现场预聚,

或在主聚合之前在另一步骤中对催化剂进行预聚、然后回收预聚的催化剂中间产品。

迄今人们认为，在环戊二烯基(C_p)基团（它为金属配合物的环状离域 π -键合配体基团）上直接取代的杂原子对于配合物在烯烃聚合催化剂体系中应用无有益效果。然而，现已发现，在单个 π -键合 C_p 基团上具有直接取代杂原子的本发明优选金属茂配合物作为烯烃催化剂，具有意想不到的性能，使得可在高催化活性下，生产具有所需性能的高分子量聚合物。在 3-位上具有所需取代杂原子的金属茂配合物是特别优选的。

附图的简要描述

图 1 给出二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)-硅烷氨合(silanaminato)-(2-)-N)-钛的晶体结构。

图 2 给出二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-硅烷氨合-(2-)-N)-钛的晶体结构。

图 3 给出[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)-硅烷氨合-(2-)-N][(2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)]-钛的晶体结构。

详细描述

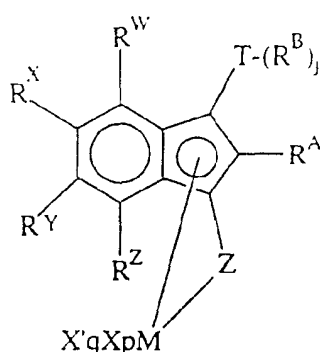
这里对元素周期表的所有引用都是指 CRC Press Inc. 1989 出版并拥有版权的元素周期表。对族的所有引用应为采用 IUPAC 体系对族进行编号的元素周期表中记载的族。

这里使用的烯烃为含烯属不饱和键的 C_{2-20} 脂族或芳族化合物，以及环状化合物，如环丁烯、环戊烯和降冰片烯，包括在 5-和 6-位被 C_{1-20} 烷基取代的降冰片烯。还包括这些烯烃的混合物和这些烯烃与 C_{4-40} 二烯烃化合物的混合物。 C_{4-40} 二烯烃化合物的例子包括亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、降冰片二烯等。这里的催化剂和方法特别适用于制备乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/苯乙烯、乙烯/丙烯、乙烯/1-戊烯、乙烯/4-甲基-

1-戊烯和乙烯/1-辛烯共聚物，以及乙烯、丙烯与非共轭二烯烃的三元聚合物，如 EPDM 三元聚合物。

优选的 X'基团为：一氧化碳；磷，特别是三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷和双(1,2-二甲基磷基)乙烷； $P(OR^i)_3$ ，其中 R^i 为烃基、硅烷基或其结合；醚，特别是四氢呋喃；胺，特别是吡啶、联吡啶、四甲基乙二胺 (TMEDA) 和三乙胺；烯烃；和具有 4 至 40 个碳原子的共轭二烯烃。含后面的 X'基团的配合物包括其中金属处于+2 表观氧化态的那些。

本发明的优选配位配合物为符合如下通式的配合物：



其中 R^W 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 为 R 基团，各基团独立地为氢、或具有 1 至 80 个非氢原子的烃基、卤素取代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃基硅烷基、烃基硅烷基烃基，各 R^W 、 R^X 、 R^Y 和 R^Z 任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基各自独立地为具有 1 至 20 个非氢原子的烃氧基、烃基硅烷氧基、烃基硅烷基氨基、二(烃基硅烷基)氨基、烃基氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)磷基、烃基硫化物、烃基、卤素取代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃基硅烷基或烃基硅烷基烃基，或具有 1 至 20 个碳原子的非干扰基团；或 R^W 、 R^X 、 R^Y 、 R^Z 、 R^A 和 R^B 中的两个或多个任选地相互共价键合形成每一 R 基团具有 1 至 80 个非氢原子的一个或多个稠环或环体系，所述一个或多个稠环或环体系是未被取代的或被一个或多个具有 1 至 20 个非氢原子的烃氧基、烃基硅烷氧基、烃基硅烷基氨基、二(烃基硅烷基)氨基、烃基氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)磷基、烃基硫化物、烃基、卤素取代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃基硅烷基或烃基硅烷基烃基，或具有 1 至 20 个碳原子的非

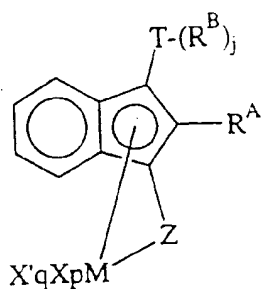
干扰基团取代。

优选的 R^B 基团为其中 R^B 为烃基、烃基硅烷基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基和 T 为 O 或 N 的那些基团，更优选的是其中 R^B 为烃基或烃基硅烷基和 T 为 O 或 N 的那些基团，进一步更优选的是其中 R^B 为烃基或烃基硅烷基和 T 为 N 的那些基团。

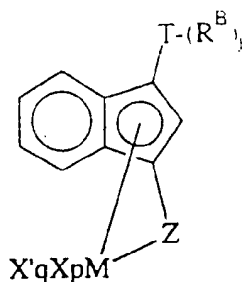
在 C_p 的 3 位上优选的含杂原子的取代基为其中 $(R^B)_j$ -T 为甲氧基、乙氧基、丙氧基、甲基乙氧基、1,1-二甲基乙氧基、三甲基甲硅烷氧基、1,1-二甲基乙基(二甲基甲硅烷基)氧基、二甲基氨基、二乙基氨基、甲基乙基氨基、甲基苯基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、哌啶基、吗啉基、吡咯烷基、六氢-1H-吡啶因-1-基、六氢-1(2H)-吡啶因基、八氢-1H-偶氮宁-1-基或八氢-1(2H)-吡啶因基的那些基团。更优选的是其中 $(R^B)_j$ -T 基团为二甲基氨基、甲基苯基氨基、哌啶基或吡咯烷基的那些。

在本发明的另一实施方案中，除了 C_p 或茚基外，配体或金属配合物具有一个或多个稠环或环体系，其中一个或多个稠环或环体系含一个或多个 N、O、S 或 P 环上杂原子。优选的环上杂原子为 N 或 O，其中 N 是更优选的。

其它非常优选的配合物符合如下通式：



其中各符号为前面定义的，或更优选的配合物符合如下通式：



其中的各符号如前所述。

非常优选的是这样一些金属配合物及其含杂原子的配体，即其中 Z 为 $-Z^*-Y-$ ， Z^* 与 C_p 键合，Y 与 M 键合，和

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

Z^* 为 SiR^*_2 ， CR^*_2 ， $SiR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2$ ， $CR^*=CR^*$ ， $CR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$ ， $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ ，或 GeR^*_2 ；和

R^* 相互独立地为氢，或选自烷基、羟烷基、硅烷基、卤代烷基、卤代芳基和其结合的基团，所述 R^* 具有至多 20 个非氢原子，和任选地来自 Z 的两个 R^* （当 R^* 不为氢时）、或一个来自 Z 的 R^* 和一个来自 Y 的 R^* 基团形成环体系；

其中 p 为 2，q 为 0，M 处于 +4 价表观氧化态，X 相互独立地为甲基、苄基、三甲基甲硅烷基甲基、烯丙基、吡咯基，或两个 X 基团一起为 1,4-丁烷二基、2-丁烯-1,4-二基、2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基、2-甲基-2-丁烯-1,4-二基或二甲苯基二基。

同样非常优选的是这样一些金属配合物及其含杂原子的配体，即其中 Z 为 $-Z^*-Y-$ ， Z^* 与 C_p 键合，Y 与 M 键合，和

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

Z^* 为 SiR^*_2 ， CR^*_2 ， $SiR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2$ ， $CR^*=CR^*$ ， $CR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$ ， $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$ ，或 GeR^*_2 ；和

R^* 相互独立地为氢，或选自烷基、羟烷基、硅烷基、卤代烷基、卤代芳基和其结合的基团，所述 R^* 具有至多 20 个非氢原子，和任选地来自 Z 的两个 R^* （当 R^* 不为氢时）、或一个来自 Z 的 R^* 和一个来自 Y 的 R^* 基团形成环体系；

其中 p 为 1，q 为 0，M 处于 +3 价表观氧化态，X 为 2-(N,N-二甲

基)氨基苄基、2-(N,N-二甲基氨基甲基)苄基、烯丙基、甲代烯丙基、三甲基甲硅烷基烯丙基。

同样非常优选的是这样一些金属配合物及其含杂原子的配体,即其中 Z 为 $-Z^*-Y-$, Z^* 与 C_p 键合, Y 与 M 键合, 和

Y 为 $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$;

Z^* 为 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2SiR^*_2CR^*_2$, $SiR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2CR^*_2$, 或 GeR^*_2 ; 和

R^* 相互独立地为氢, 或选自烷基、羟烷基、硅烷基、卤代烷基、卤代芳基和其结合的基团, 所述 R^* 具有至多 20 个非氢原子, 和任选地来自 Z 的两个 R^* (当 R^* 不为氢时)、或一个来自 Z 的 R^* 和一个来自 Y 的 R^* 基团形成环体系;

其中 p 为 0, q 为 1, M 处于 +2 价表观氧化态, X 为 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或 2,4-己二烯。

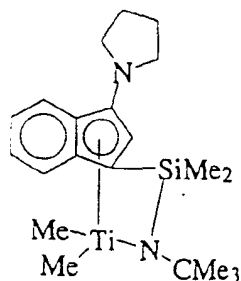
各种金属可用于制备本发明的金属配合物, 合适的金属为选自元素周期表第 3 至 13 族、镧系或锕系的金属, 该金属处于 +2、+3 或 +4 表观氧化态, 更合适的金属为选自第 3 至 13 族的金属。本发明具有某些不同特性的金属配合物为其中 M 为选自元素周期表第 3-6 族、第 7-9 族或第 10-12 族的金属的那些配合物。优选的是其中 M 为选自第 4 族, 优选 Ti、Zr 或 Hf, 更优选 Ti 和 Zr 的金属的那些。Ti 为最优选的金属, 特别是用于仅包含一个本发明含杂原子的 C_p 配体的配合物中时, 而 Zr 为适用于含两个 C_p 配体 (其中至少一个为含杂原子的配体) 的配合物中的更优选金属。

在一个实施方案中, Ti 优选处于 +4 价表观氧化态, 或者 Ti 优选处于 +3 价表观氧化态, 更优选处于 +2 价表观氧化态。

在另一实施方案中, Zr 优选处于 +4 价表观氧化态, 或处于 +2 价表观氧化态。

在本发明另一方面中, Y 优选为 $-NR^*$, $-NR^*$ 更优选是其中 R^* 为具有与 N 键合的伯或仲碳原子的基团的那些基团。特别优选的是其中 R^* 为环己基或异丙基的那些。

优选的配合物符合如下通式:



可用于实施本发明的金属配合物的说明性实例包括:

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-6-(1-甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-乙基-6-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-丁基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-(1,1-二甲基乙基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-丁基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1-二甲基-N-丙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅

烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(1,1-二甲基-N-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(1,1-二甲基-N-(甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-丁基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(1,1-二甲基-N-丙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(1,1-二甲基-N-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(1,1-二甲基-N-(甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-

η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-丁基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(1,1-二甲基-N-丙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(六氢-1H-吲庚因-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

((N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(六氢-1(2H)-吲辛因基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(八氢-1H-偶氮宁-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(八氢-1(2H)-azeciny)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二乙基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二丙基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二丁基氨基)-

1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

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

1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

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

1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(苯基甲基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,1-二甲基乙基)甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(1-甲基乙基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基苯基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二乙基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(双(1-甲基乙基)膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-丙氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-丁氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(三甲基甲硅烷氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-苯氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(苯硫基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲硫基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(六氢-1H-吲庚因-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(六氢-1(2H)-吲辛因基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(八氢-1H-偶氮宁-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(八氢-1(2H)-azecinylyl基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二乙基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二丙基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二丁基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(苯基甲基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(苯甲基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,1-二甲基乙基)甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(1-甲基乙基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基苯基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二乙基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(双(1-甲基乙基)膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-

基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-丙氧基-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-丁氧基-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(三甲基甲硅烷氧基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基乙氧基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-苯氧基-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(苯硫基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲硫基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(六氢-1H-吡啶因-1-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(六氢-1(2H)-吡辛因基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(八氢-1H-偶氮宁-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(八氢-1(2H)-azecinyll -)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二乙基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二丙基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二丁基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(苯基甲基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,1-二甲基乙基)甲基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲基(1-甲基乙基)氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

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

1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二乙基膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(双(1-甲基乙基)膦基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-丙氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-丁氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(三甲基甲硅烷氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基乙氧基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-苯氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(苯硫基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(甲硫基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

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

1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

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

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二乙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(1,1'-(η⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基) 苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双(三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)) (N-环己基-1,1-二甲基-1-

((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基)(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯基)(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) ((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基)(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)钛

(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-环十二烷基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基)(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基)(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-

1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基))-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基) 双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基))-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基))-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基))-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基))-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基))-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-哌啶基))-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

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

茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基) 双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(六氢-1H-吡庚因-1-基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)双(2,2-二甲丙基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-甲氧基-1H-茚-1-

基) 硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基) 双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-乙氧基-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基) 双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基) 双(2,2-二甲基丙基)钛

(1,1'-(η⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-2,4-己二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)双(苯基甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茛-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯基甲基) 双(2,2-二甲基丙基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茛-1-基)二甲基甲硅烷基)甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 甲基)硅烷氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)乙氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)四甲基乙氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)丙氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)二甲基甲氮合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-锗烷氮合(2-)-N)二甲基钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 二甲基甲硅烷基)甲氮合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 甲基) 硅烷氮合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 甲基) 乙氮合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基) (N-(1,1-二甲基乙基) -2- ((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-四甲基乙氮合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

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

3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)二甲基甲氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)苯基)甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-锗烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)乙氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)四甲基乙氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-

基)-锗烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-二甲基甲硅烷基)甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-四甲基乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-二甲基甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-锗烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)二甲基甲硅烷基)甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)四甲基乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基) 甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲氨合(2-)-N)二甲基钛.

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(((1,1-二甲基乙基)二甲基甲硅烷基)氧基)-1H-茚-1-基)-锍烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)四甲基乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)甲基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)丙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)-锍烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基)-1H-茚-1-基)甲氨合(2-)-N)二甲基钛

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

-1H-茚-1-基) 甲基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基) 乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基) 四甲基乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基)-二甲基甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(乙基甲基氨基) -1H-茚-1-基)-锗烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基 -1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基) 二甲基甲硅烷基)甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基) 甲基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基) 乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基 -2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基)四甲基乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基) -1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-

N)二甲基钛

(N-环己基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-锍烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)二甲基甲硅烷基)甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)乙氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)四甲基乙氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-2-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-3-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-丙氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-锍烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)二甲基甲硅烷基)甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-四甲基乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-丙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-二甲基甲氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)-锆烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1'-(η⁴-1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-2,4-己二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯甲基)钛

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

环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基)双((三甲基甲硅烷基)甲基)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基)双(2,2-二甲基丙基) 钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1,1-二甲基-N-(苯基甲基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1-二甲基-N-苯基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)-N-((三环(3.3.1.1.3,7)癸-1-基)) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1-二甲基-N-环十二烷基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1-二甲基-N-(苯甲基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基) -1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基) -1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基) -1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基) -1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基) -1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-

环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1,1-二甲基-N-(1-甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯 (N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-乙基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-哌啶基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-二甲基氨基) 甲基) 苯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 二甲基 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基) 双((三甲基甲硅烷基) 甲基) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基) 双(2,2-二甲丙基) 钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯) (1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-二甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-二甲基氨基) 甲基) 苯基)(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基乙基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -N-(1,1-二甲

基乙基)-1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

(1-((1,2,3,4,5- η)-3-(二甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯((N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基) 双((三甲基甲硅烷基)甲基) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(乙基甲基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) -1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 双(苯甲基) 双(2,2-二甲基丙基) 钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(甲氧基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-甲氧基-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)双(苯甲基)钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-环戊二烯-1-基)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯) 钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-((1,1-二甲基乙基)氧基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(六氢-1H-吡庚因基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(六氢-1(2H)-吡辛因基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(八氢-1H-偶氮宁-1-基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(八氢-1(2H)-azecynyl)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(甲基(苯甲基)氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-((1,1-二甲基乙基)甲基)氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(甲基(1-甲基乙基)氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(甲基苯基氨基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(二甲基膦基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(二苯基膦基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(甲基苯基膦基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-乙氧基-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-丙氧基-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-甲基乙氧基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(苯氧基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(苯硫基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5-η)-3-(甲硫基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-丙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2-甲基-4-乙基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-二甲基氨基)甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-甲基乙基)-4-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

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

咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基) 双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-2,4-己二烯)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((1,2,3,4- η)-1,3-戊二烯)钛

((2-二甲基氨基) 甲基) 苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-甲基-1-苯基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二苯基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-双(1-甲基乙氧基)-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1-乙氧基-1-甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基) 乙氨合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5- η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-

基)-1,1,2,2-四甲基乙氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-3-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)丙氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)-1,1-二甲基甲氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-2-((1,2,3,4,5-η)-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)-1,1-二甲基锍烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(甲基(1-甲基乙基)氨基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-(1,1-二甲基乙基) -1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-2,4,5-三甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-环己基 -1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

(N-甲基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基甲基)苯基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氧合

(2-)-N)钛

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-4,5,6,7-四氢-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) ((1,2,3,4-η)-1,3-戊二烯)钛

((2-(二甲基氨基)甲基)苯基) (1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲氧基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二乙基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(N-环己基-(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-2-甲基-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-4-甲基-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-3-(二甲基氨基)-4,5,6-三甲基-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

(1-((1,2,3,3a,6a-η)-4-乙基-3-(二甲基氨基)-1,4,5,6-四氢-1-并环戊二烯基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N) 二甲基钛

这些配合物可通过使用公知的合成技术制备。还原剂可任选地用于生产较低氧化态的配合物。该方法公开于 USSN 8/241,523 (申请日 1994 年 5 月 13 日, 以 WO 95/00526 出版) 中, 其公开的内容这里作为参考引入。该反应在合适的无干扰溶剂中在温度-100 °C 至 300 °C, 优选-78 至 100 °C, 最优选 0 至 50 °C 下进行。术语“还原剂”是指金属或化合物, 其在还原条件下使金属 M 从较高的氧化态还原为较低的氧化态。合适的金属

还原剂的例子是碱金属、碱土金属、铝和锌，碱金属或碱土金属的合金如钠/汞齐和钠/钾合金。合适的还原剂化合物的例子为萘基钠、石墨钾、烷基锂、链二烯基锂或钾；和格氏（Grignard）试剂。最优选的还原剂是碱金属或碱土金属，特别是锂或镁金属。

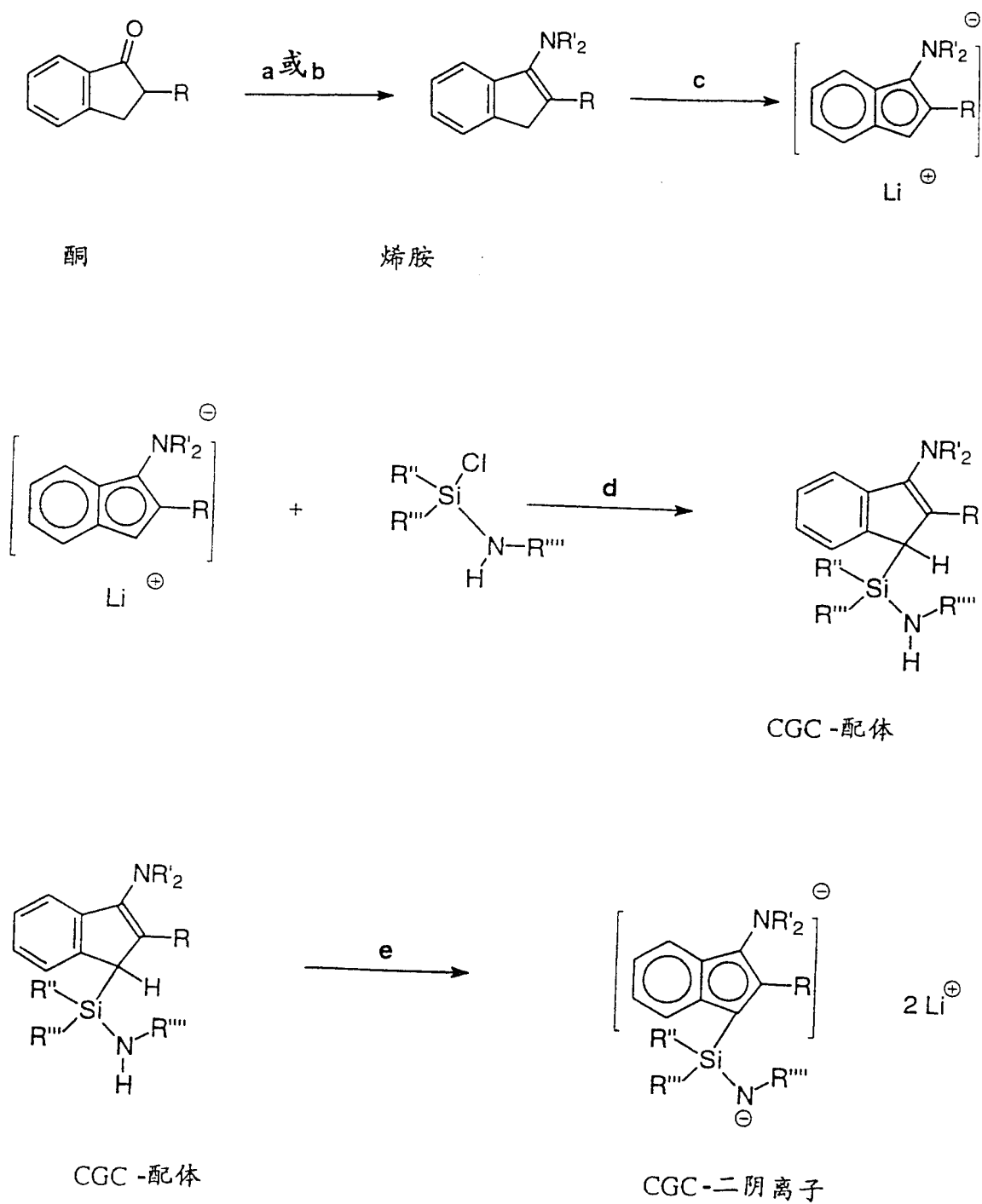
用于形成配合物的合适反应介质包括脂族和芳族烃、醚和环醚，特别是支链烃如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷，及其混合物；环和脂环烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷，及其混合物；芳族和烃取代芳族化合物如苯、甲苯和二甲苯， C_{1-4} 二烷基醚，(多)亚烷基二醇的 C_{1-4} 二烷基醚衍生物，及四氢呋喃。上述化合物的混合物也是合适的。

用作束缚几何催化剂体系(CGC)前体的杂原子取代环戊二烯基的一种合成方法在下面的流程一中给出，其中：

a.) 将过量胺、苯回流 24 小时($-H_2O$)； b.) 将过量胺(8 eq)、 $TiCl_4$ (1 eq) 在 CH_2Cl_2 中冷却至 $0\text{ }^\circ C$ ，然后加入酮并温热至 $25\text{ }^\circ C$ ； c.) 在 $25\text{ }^\circ C$ 下加入 1.05 eq $n-BuLi$ /己烷； d) 在 $25\text{ }^\circ C$ 下加入 1.0-1.5 eq Cl -硅烷/THF； e) 在 $25\text{ }^\circ C$ 下加入 2.05 eq $n-BuLi$ /己烷。

R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R'''' 各自独立地选自 H （在直接与环戊二烯基环相连的 N 键上除外）、烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，但并不限于这些基团。

流程 1



含杂原子的取代基在茚基体系的 3 位上有一个氮原子。1-茚酮是用于转化为相应烯胺的常用起始物质，尽管形成后者不限于使用该化合物。1-茚酮的烯胺通常由本领域已知的方法形成，所述方法包括仲胺与酮缩合（W.E. Noland, V. Kameswaran 有机化学期刊(J. Org. Chem.), 1981, 46, 1940-1944）。相应的水副产物可采用苯或甲苯溶剂在回流条件和任选的酸催化剂如对甲苯磺酸存在下共沸除去（O. Cervinka, 烯胺化学(The Chemistry of enamines), 第一部分第 9 章；Z. Rappoport 编著；Interscience, New York, 1994, 468-500）。对于更空间受阻的酮，如 2-甲基-1-茚酮，或挥发性更大的胺如二甲胺，可优选使用更强的脱水试剂如氨基氯化钛（由四氯化钛和缩合胺在现场形成）（R. Carlson, A. Nisson 斯堪的纳维亚化学学报（Acta Chemica Scandinavica）B 38, 1984, 49-53）。这两种方法已用于生产在茚的 2-和 3-位取代的烯胺（1-位通常与硅或后面的化合物的其它连接部分键合）。制备烯胺的另一种方法涉及碳阴离子如茚基锂的亲电氯化（E. Erdik; M. Ay, 化学综述（Chem. Rev.）, 1989, 89, 1947-1989）。

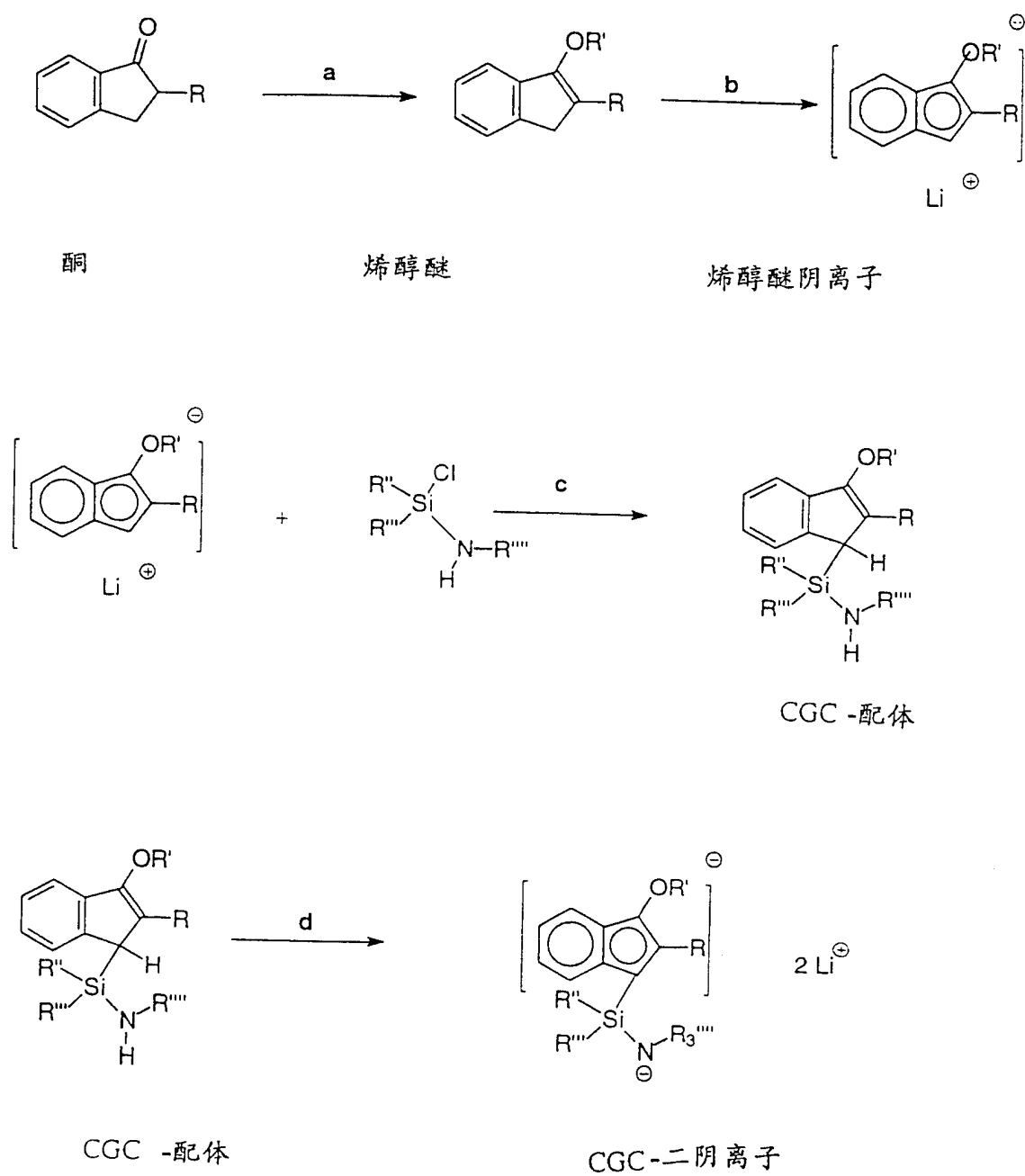
为随后形成高纯 CGC 配体，由这些路线制备的烯胺必须是高纯的，且无通常伴随产品形成的酮、Aldol 副产品和更重的反应焦油。上述路线无一能提供可不进行任何纯化即可直接使用的产品。我们已发现用闪蒸级（flash-grade）硅胶或氧化铝会促使烯胺很快水解为游离胺和酮，这是一种不利的结果。尽管这些化合物对水和空气非常敏感，但此类烯胺可通过小心蒸馏或（偶尔）重结晶纯化。快速蒸馏茚酮烯胺特别需要防止在蒸馏釜中在高温下热聚合。为获得高纯 CGC-配体，需要将纯烯胺合适地转化为相应的阴离子盐，因为这些烯胺也可能为光化学敏感的。

1-茚酮也是在 3-位被氧取代的 CGC-配体的优选起始物质。在该位置的烯醇醚特别可通过由茚酮和醇在酸催化剂存在下现场形成的合适半酮缩醇脱水制备（L.A.P. aquette; A. Varadrajan; E. Bey, 美国化学会志（J. Am. Chem. Soc.）, 1984, 106, 6702-6708）。茚酮的烯醇醚，与烯胺类似物一样，同样对水解敏感且对氧气非常敏感。纯化后，它们可非常方便地转化为其相应的下面流程 2 所示的阴离子盐，其中：

a.) 将醇、苯回流 24 小时(-H₂O); b.) 在 25 ℃ 下加入 1.05 eq n-BuLi/己烷; c) 在 25 ℃ 下加入 1.0-1.5 eq Cl-硅烷/THF; 在 d.) 在 25 ℃ 下加入 2.05 eq n-BuLi/己烷;

R、R'、R''、R'''、R''''各自独立地选自 H (氧上除外)、烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基, 但并不仅限于这些基团。

流程 2



一旦被高度纯化后，烯胺转化为相应的阴离子盐通过与合适浓度的碱在合适的无干扰溶剂中反应完成。在适合的无空气、无水条件下，通常将固体阴离子盐过滤、洗涤并干燥，得到几乎定量的收率。同样，1-茛酮的烯醇醚可脱质子转化为相应的阴离子盐。

形成基于杂原子取代的茛的束缚几何配体(CGC 配体)基于 Nickias 和合作者描述的阴离子烷基化方法(Nickias, Peter N.; Devore, David D.; Wilson, David R., PCT 国际申请, WO 93/08199 A1 930429。 CAN 119: 160577; Carpenetti, Donald W.; Kloppenburg, Lioba; Kupec, Justin T.; Petersen, Jeffrey L.; 有机金属化学, 1996, 15(6), 1572-81)，其中环戊二烯基阴离子与亲电试剂如卤代仲烷基胺或卤代仲硅烷基胺反应，得到相应的环戊二烯基烷基胺或环戊二烯基硅烷基胺。在卤代仲烷基胺或卤代仲硅烷基胺中，包括例如(叔丁基)(氯二甲基甲硅烷基)胺、(叔丁基)(氯二甲基甲硅烷基甲基)胺、(叔丁基)(溴甲基二甲基甲硅烷基)胺、(叔丁基)(2-氯乙基)胺、(氯二甲基甲硅烷基)(苯基)胺、(金刚烷基)(氯二苯基甲硅烷基)胺、(氯二甲基甲硅烷基)(环己基)胺、(苄基)(氯二甲基甲硅烷基)胺和(叔丁基)(氯甲基苯基甲硅烷基)胺。例如，通过将在 THF 中的阴离子盐的锂衍生物滴加入在 THF 中的摩尔量过量的(叔丁基)(氯二甲基甲硅烷基)胺中，接着用标准方法除去氯化锂和过量的亲电试剂，通常可提供随后使用而无需进一步纯化的配体。通过游离碱与 2 当量的合适浓度的碱在合适的无干扰溶剂中反应，这种所谓的 CGC-配体可被转化成其不溶性二阴离子盐。

合适的无干扰溶剂在本发明中是指不干扰所需产品形成，或与所需产品不利地反应的溶剂。适合制备本发明阴离子盐和二阴离子盐的这些溶剂包括，但不限于脂族和芳族烃，特别是直链和支链烃如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷，包括其支化异构体和其混合物；环和脂环烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其化合物；芳族和烃取代的芳族化合物如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙基苯和其混合物；醚和环醚，特别是 C₁₋₆ 二烷基醚，如二乙基醚、二丁基醚和甲基叔丁基醚，(多)亚烷基二醇的 C₁₋₆ 二烷基醚衍生物，如二甲氧基乙烷和二噁烷，及 THF 及其混合物。

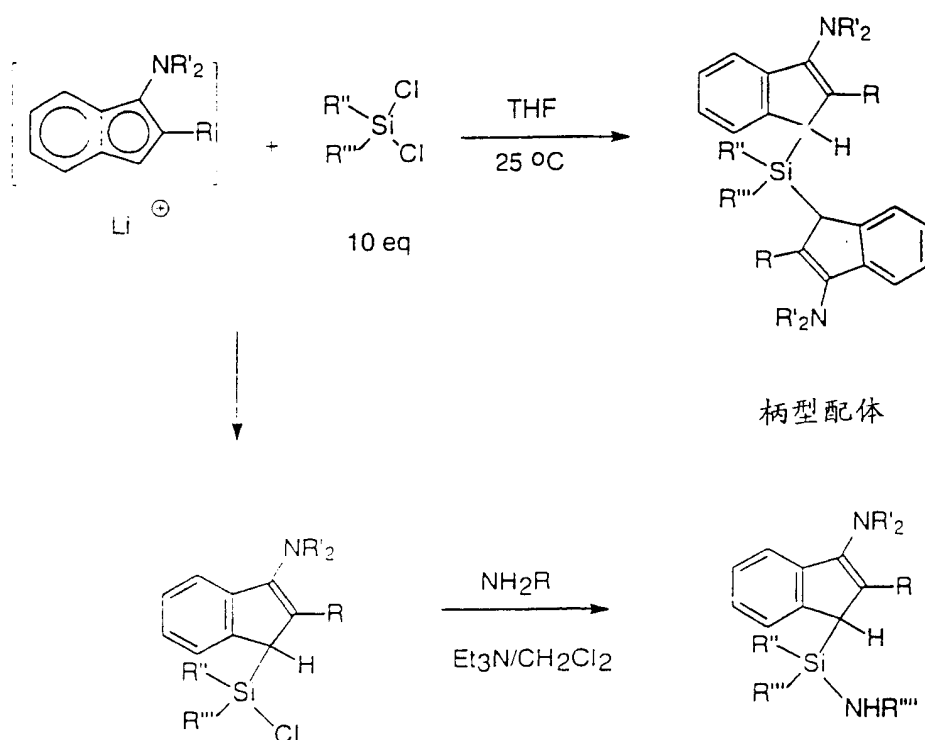
上述溶剂的混合物也是合适的。

制备本发明二阴离子盐的合适浓度的碱包括第 1 和 2 族金属的烷基盐，特别是锂或镁的烷基或芳基盐，如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、苯基锂、甲基氯化镁、乙基溴化镁、异丙基氯化镁、二丁基镁、(丁基)(乙基)镁、二己基镁；第 1 族或 2 族金属如锂、钠、钾和镁；第 1 族、2 族或 13 族金属氢化物，如氢化锂、氢化钠、氢化钾或氢化锂铝；第 1 族或 2 族金属氨基化物，如二异丙基氨基锂、二甲基氨基锂、六甲基乙硅烷基锂、氨基钠和二异丙基氨基镁。

用于制备本发明阴离子盐的合适浓度的碱包括上述碱以及第 1 族或 2 族金属醇盐复合物，如乙醇钠、叔丁醇钠、丁醇钾和戊基钾。

形成游离碱配体的另一可能的合成方法是，使茚基阴离子盐与过量的双亲电试剂如二氯二甲基硅烷在极性、非质子溶剂如 THF 中反应。意想不到的是，我们已发现，尽管使用了过量的亲电试剂，对于很多 3-杂原子取代的配体体系，该方法比上述方法差，原因在于常常形成大部分柄型配体（双烷基化加合物），如下面的流程 3 所示：

流程 3



每一种合成方法的可行性取决于取代基（R 基团）的空间和电子因素，在每一情况下需要实验评估。

二阴离子盐的金属化可通过本领域已知的方法完成。在 THF 中的二阴离子盐与 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 反应，接着被二氯甲烷或二氯化铅氧化是提供二氯化钛(IV)配合物的非常成熟的方法（J. Okuda, S. Verch, T.P. Spaniol, R. Sturmer, 化学通报 (Chem. Ber.), 1996, 129, 1429-1431, D. D. Devore EP 514,828）。该二氯化物可通过与合适的硅烷基化或烃基化试剂，如甲基锂、甲基氯化镁、苄基钾、烯丙基锂、三甲基甲硅烷基甲基锂、新戊基溴化镁和苯基锂进行配体交换而被硅烷基化或烃基化。

由相应二氯化钛(IV)生产二烯烃钛(II)配合物的通常方法已由 Devore 和其合作者公开（D.D. Devore, F.J. Timmers, D.L. Hasha, R.K. Rosen, T.J. Marks, P.A. Deck, C.L. Stern, 有机金属化学, 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）。因此，用正丁基锂在合适的二烯烃存在下处理二氯化物生产用于杂原子取代体系的类似钛(II)二烯烃配合物。

可通过多种合成方法之一形成本发明 CGC 金属(III)配合物，其中这些方法包括：可在无空气和无水条件下进行二阴离子盐与三价金属盐如第 4 族金属(III)卤化物或醇配合物反应，任选地接着用合适的硅烷基或烃基化试剂进行硅烷基化或烃基化，形成本发明的相应 CGC 金属(III)卤化物、烷氧化物、硅烷基或烃基配合物。

本发明另一种合成方法涉及还原合适的 CGC 金属(IV)二卤化物或二烷氧基配合物，或先进行单硅烷基化或单烃基化，之后将相应的 CGC(IV)硅烷基或烃基单卤化物或单烷氧基配合物用合适的还原剂还原，制成相应的 CGC 金属(III)氯化物、烷氧化物、硅烷基或烃基配合物。

在合成本发明 CGC 金属(III)配合物中发现特别合适的方法是 Wilson 公开的方法 (D. R. Wilson US 5,504,224, 1996), 该方法这里作为参考引入。例如, 自处于+3 氧化态的含环戊二烯基的第 4 族金属配合物中, 环戊二烯基配体可被二阴离子盐和/或被(稳定)烃基化试剂取代, 得到本发明的 CGC 金属(III)配体。

用于将 CGC 金属(IV)配合物的金属的氧化态由+4 还原为+3 的合适还原剂已在上面描述, 特别包括锌、铝和镁。

用于本发明 CGC 金属(III)配合物和 CGC 金属(IV)配合物的合适硅烷基化和烃基化试剂包括下列基团的第 1、2 或 13 族金属的盐, 优选锂、钠、钾、镁和铝的盐: 烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、新戊基和己基; 芳基, 如苯基、萘基和联苯基; 芳烷基, 如苄基、甲苯基甲基、二苯甲基; 烷芳基, 如甲苯基和二甲苯基; 烯丙基; 硅烷基-或烷基取代烯丙基, 如甲基烯丙基、三甲基甲硅烷基烯丙基、二甲基烯丙基和三甲基烯丙基; 三烷基甲硅烷基, 如三甲基甲硅烷基和三乙基甲硅烷基; 三烷基甲硅烷基烷基, 如三甲基甲硅烷基甲基; 戊二烯基; 烷基-或甲硅烷基取代的戊二烯基, 如甲基戊二烯基、二甲基戊二烯基、三甲基甲硅烷基戊二烯基、双(三甲基甲硅烷基)戊二烯基、环己二烯基和二甲基环己二烯基; 二烷基氨基烷芳基, 如邻-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基; 和二烷基氨基芳烷基, 如邻-(N,N-二甲基氨基)苄基。优选的硅烷基化和烃基化试剂包括三甲基铝、甲基锂、甲基氯化镁、新戊基锂、三甲基甲硅烷基甲基氯化镁和苯基锂。还包括含稳定化基团的烃基化试剂, 特别是 US 5,504,224 中描述的含稳定化基团的烃基化试剂和含稳定化基团的烃基的盐, 该盐包括(例如)苄基钾、2-(N,N-二甲基氨基)苄基锂、烯丙基锂和二甲基戊二烯基钾。稳定化基团进一步描述于 US 流水号 8003 (申请日 1993 年 1 月 21 日, 相应于 WO 93/19104) 中, 这里作为参考引入。

金属(III)卤化物或醇盐配合物及 CGC 金属(III)卤化物或醇盐配合物的优选卤化物或醇盐包括氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、正丙醇盐、丁醇盐和酚盐。优选的金属(III)卤化物或醇盐配合物包括氯化钛(III)、乙醇钛(III)、溴化钛(III)、异丙醇钛(III)、(二

氯化)(异丙醇)钛(III), 以及上述的 Lewis 碱配合物, 特别是它们的醚配合物, 尤其是它们的乙醚、四氢呋喃和乙二醇二甲醚配合物。优选的处于+3 氧化态的含环戊二烯基的第 4 族金属配合物包括三环戊二烯基钛、双环戊二烯基氯化钛、双环戊二烯基氯化钛、双环戊二烯基溴化钛、双环戊二烯基异丙醇钛、环戊二烯基二氯化钛、环戊二烯基二苯氧基钛、环戊二烯基二甲醇钛和双(三甲基甲硅烷基)(叔丁基)(环戊二烯基)氯化锆。

本发明的配体为含 3-杂原子取代的环戊二烯基配体, 其中配体为如下形式:

- (A) 具有 2 个能够脱质子的质子的游离碱;
- (B) 二锂盐;
- (C) 镁盐; 或
- (D) 单或二硅烷基化的二阴离子。

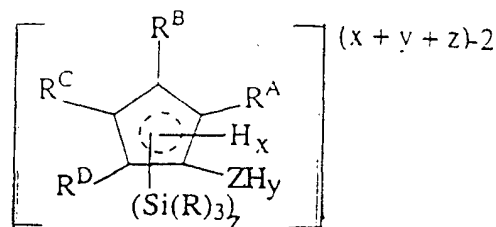
用本发明配体合成生产本发明的金属配合物, 或生产包括元素周期表第 3 至 13 族、铜系或铜系中的一个金属和 1 至 4 个配体的金属配合物的用途, 也在本发明范围内。

本发明的配体可以各种形式使用, 包括具有在 Z 位连接的各种基团的盐, 该盐在合成时得到这样一些金属配合物: 其中金属为元素周期表第 3-16 族或铜系的金属, 在该金属配合物中仅存在 1 至 4 个这些配体, 或其它配体并存。合成方法可与合成本发明第 4 族金属配合物时讨论的方法类似, 也可为本领域已知的其它各种合成方法。这些金属配合物在各种反应(包括烯烃聚合反应)中用作催化剂。

显然, 对这些金属配合物、以及中性配体和各种中间体命名很复杂和困难, 并且存在各种各样的命名规则。因此, 推荐参照结构表示。通常, 对于桥连的束缚几何构型配合物或在 1 位桥连的双- C_p 配合物, 杂原子处于 3 位。就键序、键长或强度而言, 这里给出的结构表示不应是严格的文字解释。例如, X-射线数据显示某些配合物的 $N-C_p$ 键比单键预期的短, 这表面在 $N-C_p$ 键中的某些双键特征。

若配体用于仅具有 η^5 连接的配合物中(在该配合物中无桥), 则在某些情况下可命名杂原子处于 1 位。

在上述涉及配体的讨论范围内，本发明的优选配体符合如下通式：



其中 x 为 0 或 1， y 为 0 或 1， z 为 0 或 1， $x+y$ 为 0 或 1， $x+z$ 为 0 或 1，其它符号为前面定义的，其中在 CP 环内的虚线圆圈表示双键特征、部分双键特征或芳烃特征（若合适）的各种可能性，取决于 x 、 y 和 z 的值。

配合物通过与活化助催化剂并用或通过使用活化技术被赋予催化活性。这里使用的活化助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷，特别是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性甲基铝氧烷，或异丁基铝氧烷；中性路易斯酸，如 C_{1-45} 烃基取代第 13 族化合物，特别是在各烃基或卤代烃基中具有 1 至 15 个碳原子的三(烃基)铝-或三(烃基)硼化合物和其卤代（包括全卤代）衍生物，尤其是全氟代三(芳基)硼化合物，最优选三(邻九氟联苯基)硼烷、三(五氟苯基)硼烷；非聚合的相容性非配位离子形成化合物（包括在氧化条件下使用这些化合物），特别是使用相容非配位阴离子的铵、磷、氧鎓、碳鎓、硅鎓或铈盐，或相容、非配位阴离子的二茂铁盐（ferrocenium）；本体电解（下面更详细地解释）；和并用上述活化助催化剂和技术。针对不同金属配合物，已在下面的文献中公开了上面的活化助催化剂和活化技术：EP-A-277,033、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、EP-A-468,651（等同于 US 流水号 07/547,718）、EP-A-520,732（等同于 US 流水号 07/876,268）和 EP-A-520,732（等同于 US 流水号 07/884,966，申请日 1992 年 5 月 1 日），这些文献公开的内容这里作为参考引入。

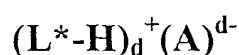
聚合或低聚铝氧烷与路易斯酸的组合物，特别是在各烷基中具有 1 至 4 个碳原子的三烷基铝化合物和在各烃基中具有 1 至 20 个碳原子的卤代

三(烷基)硼化合物, 尤其是三(五氟苯基)硼烷、三(邻-九氟联苯基)硼烷的组合物, 以及与这些中性路易斯酸混合物的组合物, 以及单个中性路易斯酸、特别是三(五氟苯基)硼烷与聚合或低聚铝氧烷的组合物是特别合适的活化助催化剂。本发明的一个有益之处是, 发现使用这种三(五氟苯基)硼烷/铝氧烷混合物组合物的最有效催化剂活化出现在降低铝氧烷量时。第4族金属配合物:三(五氟苯基)硼烷:铝氧烷的优选摩尔比为 1:1:1 至 1:5:5, 更优选 1:1:1.5 至 1:5:3。本发明令人吃惊地有效使用更低量的昂贵的铝氧烷助催化剂可生产具有高催化效率的烯烃聚合物。此外, 获得的聚合物具有更低量的铝残余物, 因此非常透明。

在本发明一个实施方案中用作助催化剂的合适离子形成化合物包括阳离子和相容非配位阴离子, 所述阳离子为能够给出质子的布朗斯台德酸。这里使用的术语“非配位”是指不与含第4族金属的前体配合物和由其衍生的催化剂衍生物配位, 或仅与这些配合物弱配位的阴离子或物质, 由此保持足以容易被中性路易斯碱取代。非配位阴离子具体指当在阳离子金属配合物中用作电荷平衡阴离子时, 不将阴离子取代基或其片段转移至所述阳离子上由此形成中性配合物的阴离子。“相容阴离子”是指当初始形成的配合物分解时不降解至中性或者不干扰所需随后聚合或配合物的其它用途的阴离子。

优选的阴离子是含包括带电荷金属或准金属核的单一配合物的那些, 当两组分合并时, 该阴离子能够平衡形成的活性催化剂物质(金属阳离子)的电荷。所述阴离子还应足以容易被烯烃、二烯烃和炔属不饱和化合物或其它中性路易斯碱如醚或腈置换。合适的金属包括但不限于铝、金和铂。合适的准金属包括但不限于硼、磷和硅。含阴离子的化合物(包括含单个金属或准金属原子的配合物)当然是公知的, 特别是在阴离子部分中含单一硼原子的很多化合物可市购。

这些助催化剂可由如下通式表示:



其中:

L^* 为中性路易斯碱;

$(L^*-H)^+$ 为布朗斯台德酸

$(A)^{d-}$ 为具有电荷 $d-$ 的非配位相容阴离子, 和

d 为 1 至 3 的整数。

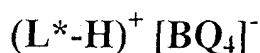
$(A)^{d-}$ 更优选符合通式: $[M'Q_d]^-$;

其中:

M' 为处于+3 表观氧化态的硼或铝; 和

Q 各自独立地选自氢化物、二烷基氨化物、卤化物、烃基、烃氧化物、卤素取代烃基、卤素取代烃氧基, 和卤素取代硅烷基烃基(包括全卤代烃基-全卤代烃氧基和全卤代硅烷基烃基), 所述 Q 具有至多 20 个碳原子, 条件是其中至多有一个 Q 为卤化物。合适的烃氧化物 Q 基团的例子描述于 US 5,296,433 中, 它公开的内容这里作为参考引入。

在一个更优选的实施方案中, d 为 1, 即抗衡离子具有单个负电荷并为 A^{-1} , 特别适用于制备本发明催化剂的包括硼的活化助催化剂可用如下通式表示:



其中:

L^* 为前面定义的;

B 为处于表观氧化态 3 的硼; 和

Q 为具有至多 20 个非氢原子的烃基-、烃氧基-、氟代烃基-、氟代烃氧基、或氟代硅烷基烃基, 条件是其中至多有一个 Q 为烃基。

Q 最优选各自为氟代芳基, 特别是五氟苯基。

可在制备本发明催化剂中用作活化助催化剂的包括质子给体阳离子的说明性但非限制性离子形成化合物的例子为

三取代铵盐, 如:

四苯基硼酸三甲基铵、
四苯基硼酸甲基二(十八烷基)铵、
四苯基硼酸三乙基铵、
四苯基硼酸三丙基铵、
四苯基硼酸三正丁基铵、
四苯基硼酸甲基十四烷基十八烷基铵、
四苯基硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、
四苯基硼酸 N,N-二乙基苯胺盐、
四苯基硼酸 N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺)盐、
四(五氟苯基)硼酸三甲基铵、
四(五氟苯基)硼酸三乙基铵、
四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、
四(五氟苯基)硼酸三正丁基铵、
四(五氟苯基)硼酸甲基三仲丁基铵、
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯胺盐、
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺)盐、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基叔丁基铵、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯胺盐和
四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯胺)盐;

二烷基铵盐, 如四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵 和四(五氟苯基)硼酸二环己基铵;

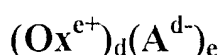
三取代磷盐, 如四(五氟苯基)硼酸三苯基磷、四(五氟苯基)硼酸三(邻

甲基)磷和四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷。

优选的是长链烷基单-和二取代铵配合物,特别是 C_{14} - C_{20} 烷基铵配合物,特别是四(五氟苯基)硼酸甲基二(十八烷基)铵、四(五氟苯基)硼酸甲基二(十四烷基)铵。

一类特别优选的活化助催化剂是三(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯基)硼酸 $N-R_3, N-R_4$ 苯胺盐,其中 R_3 和 R_4 相互独立地为取代或未被取代的具有 1 至 8 个碳原子的饱和烃基, $(R_1R_2NHCH_3)^+ (C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ 或 $(R_1R_2NHCH_3)^+ B(C_6F_5)_4^-$, 其中 R_1 和 R_2 相互独立地为取代或未被取代的具有 12 至 30 个碳原子的饱和烃基。

另一种合适的离子形成活化助催化剂包括如下通式表示的阳离子氧化剂与非配位相容阴离子的盐:



其中:

Ox^{e+} 为具有电荷 e^+ 的阳离子氧化剂;

e 为 1 至 3 的整数; 和

A^{d-} 和 d 为前面定义的。

阳离子氧化剂的例子包括: 二茂铁阳离子、烃基取代二茂铁阳离子、 Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{d-} 的优选实施方案是前面对于含布朗斯台德酸的活化助催化剂时定义的那些阴离子, 特别是四(五氟苯基)硼酸根。

另一种合适的离子形成活化助催化剂包括一种如下通式表示的碳鎓离子与非配位相容阴离子的盐的化合物:

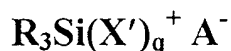


其中:

$\odot^+$ 为 C_{1-20} 碳鎓离子；和

A^- 为前面定义的。优选的 $\odot^+$ 为三苯甲游基，即三苯甲基鎓离子。

进一步合适的离子形成活化助催化剂包括一种如下通式表示的硅鎓离子与非配位相容阴离子的盐的化合物：



其中：

R 为 C_{1-10} 烷基， X' 、 q 和 A^- 为前面定义的。

优选的硅鎓盐活化助催化剂是四(五氟苯基)硼酸三甲基硅鎓盐、四(五氟苯基)硼酸三乙基硅鎓盐和其乙醚取代加合物。硅鎓盐通常早已公开于有机化学会志，化学通讯 (*J. Chem. Soc. Chem. Comm.*), 1993, 383-384, 以及 Lambert, J.B., 等人, *有机金属化学*, 1994, 13,2430-2443 中。将上述硅鎓盐用作加成聚合的催化剂中的活化助催化剂在发明名称为“金属茂配合物的硅鎓阳离子聚合活化剂”的美国专利申请 (申请人 David Neithamer, David Devore, Robert LaPointe 和 Robert Mussell, 申请日 1994 年 9 月 12 日) 中要求保护。

醇、硫醇、硅烷醇和肟与三(五氟苯基)硼烷的某些配合物也是有效的催化剂活化剂并可用于本发明中。这些助催化剂公开于 US 5,296,433 中，该专利公开的内容这里作为参考引入。

本体电解技术涉及在电解条件下在包括非配位惰性阴离子的支持电解质存在下电化学氧化金属配合物。在该技术中，使用的溶剂、支持电解质和电解电势应在反应期间基本上不形成导致金属配合物失去催化活性的电解副产品。更具体地说，合适的溶剂是如下物质：在电解条件 (通常为 0 至 100 °C) 下能够溶解支持电解质且为惰性的液体。“惰性溶剂”是在电解所用的反应条件下不被还原或氧化的那些溶剂。考虑到所需的电解反应，通常可选择不受用于所需电解的电势影响的溶剂和支持电解质。

优选的溶剂包括二氟苯(所有异构体)、二甲氧基乙烷(DME)和其混合物。

电解可在包括阳极和阴极(又分别称为工作电极和反电极)的标准电解池中进行。构成电解池的合适物质为玻璃、塑料、陶瓷和玻璃涂布金属。电极由惰性导电材料制备,所谓惰性导电材料是指不受反应混合物或反应条件影响的导电物质。铂或钯是优选的惰性导电物质。通常离子渗透膜如细玻璃料将电解池分为分离的室:工作电极室和反电极室。将工作电极浸入包括要活化的金属配合物、溶剂、支持电解质和调节电解或稳定所得配合物所需的任何其它物质的反应介质中。将反电极浸入溶剂和支持电解质的混合物中。所需的电压可通过理论计算确定或用参比电极如浸入电解池的电解质中的银电极对电解池扫描进行实验确定。同时测定电解池背景电流,即在不存在所需电解下的电流。当电流从所需值降至背景电流值时即完成了电解。以这种方式可容易检测初始金属配合物的完全转化。

合适的支持电解质是包括阳离子和相容非配位阴离子 A^- 的盐。优选的支持电解质符合通式 G^+A^- ; 其中:

G^+ 为对起始和所得配合物无活性的阳离子, 和

A^- 为前面定义的。

阳离子 G^+ 的例子包括具有至多 40 个非氢原子的四烷基取代铵或磷阳离子。优选的阳离子为四正丁基铵-和四乙基铵阳离子。

在通过本体电解活化本发明的配合物期间,支持电解质的阳离子通向反电极, A^- 迁移至工作电极变为所得氧化产品的阴离子。溶剂或支持电解质的阳离子在反电极上按与在工作电极上形成的氧化金属配合物的量相同的摩尔量还原。优选的支持电解质是在各烷基或全氟芳基中具有 1 至 10 个碳原子的四(全氟芳基)硼酸的四烷基铵盐,特别是四(五氟苯基)硼酸四正丁基铵盐。

最近发现的生成活化助催化剂的电化学技术是在非配位相容阴离子存在下电解乙硅烷。该技术在前面提及的发明名称为“金属茂配合物的硅鎓阳离子聚合活化剂”的美国专利申请(申请日 1994 年 9 月 12 日)中更详细地公开并要求保护。

还可将上述电化学活化技术与活化助催化剂结合使用。特别优选的组

合是在各烃基中具有 1 至 4 个碳原子的三(烷基)铝或三(烷基)硼烷与低聚物或聚合铝氧烷化合物的混合物。

所用的催化剂/助催化剂的摩尔比范围为 1:10,000 至 100:1, 更优选 1:5000 至 10:1, 最优选 1:1000 至 1:1。当铝氧烷本身用作活化助催化剂时, 其用量通常为金属配合物的至少 100 倍(按摩尔量计)。当三(五氟苯基)硼烷用作活化助催化剂时, 其用量按与金属配合物的摩尔比计通常为 0.5:1 至 10:1, 更优选 1:1 至 6:1, 最优选 1:1 至 5:1。其余活化助催化剂通常按与金属配合物大约相等的摩尔量使用。

本发明方法可用于聚合具有 2 至 20 个碳原子的单一烯属不饱和单体或其混合物。优选的单体包括:单亚乙烯基芳族单体, 特别是苯乙烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯; C_{2-20} 脂族 α -烯烃, 特别是乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯; C_{4-40} 二烯烃; 以及它们的混合物。最优选的单体是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯, 和乙烯、丙烯与非共轭二烯烃(特别是亚乙基降冰片烯)的混合物。

通常, 聚合可在本领域公知的 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应条件, 即温度 0-250 °C、优选 30 至 200 °C, 压力从环境压力至 10,000 大气压下完成。如需要, 可使用悬浮、溶液、淤浆、气相、本体、固态粉末聚合和其它工艺条件。当这些催化剂用于气相或淤浆聚合方法中时, 可以使用且适合使用载体, 特别是二氧化硅、氧化铝或聚合物(尤其是聚(四氟乙烯)或聚烯烃)载体。载体的优选用量应提供催化剂(按金属计)与载体的重量比为 1:100,000 至 1:10, 更优选 1:50,000 至 1:20, 最优选 1:10,000 至 1:30。一种这样的聚合方法包括: 将一种或多种 α -烯烃与本发明的催化剂在一个或多个串连或并连的连续搅拌罐或管式反应器内任选地在溶剂中, 或在无溶剂存在下任选地在流化床气相反应器内接触, 并回收所得聚合物。可将冷凝的单体或溶剂按本领域公知的加入气相反应器中。

在大多聚合反应中, 所用催化剂与可聚合化合物的摩尔比为 10^{-12} :1 至 10^{-1} :1, 更优选 10^{-9} :1 至 10^{-5} :1。

用于聚合的合适溶剂是惰性液体。例子包括：直链和支化烃，如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和其混合物；环状或脂环烃，如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物；全氟烃，如全氟 C₄₋₁₀ 链烷等；以及芳烃和烷基取代芳烃化合物，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯等。合适的溶剂还包括可用作单体或共聚单体的液体烯烃，包括乙烯、丙烯、丁二烯、1-丁烯、环戊烯、1-己烯、1-庚烯、4-乙基环己烯、乙基环己烷、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙基苯、烯丙基苯、乙基甲苯（包括单独的各种异构体，或其混合物）等等。上述烯烃的混合物也是合适的。

这些催化剂体系可在串连或并连的各分离反应器中与至少一种辅助均相或非均相聚合催化剂并用，以制备具有所需性能的聚合物共混物。该方法的一个例子公开于 WO 94/005000（相同于 US 流水号 07/904,770 和 US 流水号 08/10958，申请日 1993 年 1 月 29 日）中，其公开的内容这里作为参考引入。

使用本发明的催化剂可容易生产具有高共聚单体加入量和相应的低密度、但仍具有低熔体指数的共聚物。换言之，采用本发明的催化剂可在高反应器温度下获得高分子量聚合物。所得结果特别合适，因为可容易通过使用氢或类似的链转移剂降低 α -烯烃共聚物的分子量，而通常仅可通过降低反应器的聚合温度实现提高 α -烯烃共聚物的分子量。在低温下操作反应器将明显不利地增加操作成本，因为必须从反应器内除去热以维持低反应温度，与此同时必须对反应器流体加热以蒸发溶剂。此外，因改进了聚合物的溶解性、降低了溶液粘度和提高了聚合物浓度，所以增加了生产效率。利用本发明的催化剂，容易在高温方法中获得具有所需密度 0.85 g/cm³ 至 0.96 g/cm³ 和熔体流动速率 0.001 至 10.0 dg/min 的 α -烯烃均聚物和共聚物。

本发明的催化剂体系特别有利于生产具有高长支链含量的乙烯均聚物和乙烯/ α -烯烃共聚物。将本发明的催化剂体系用于连续聚合方法、特别是连续溶液聚合方法中，可使反应器温度升高，这有利于形成可引入正在生长的聚合物中的乙烯基封端的聚合物链，由此导致长支链。使用本发

明的催化剂体系有利于经济地生产具有与高压游离基法生产的低密度聚乙烯类似的加工性的乙烯/ α -烯烃共聚物。

在本发明另一方面中，优选的方法是烯烃高温溶液聚合方法：包括将一种或多种 C_{2-20} α -烯烃在聚合条件下与本发明催化剂体系在温度约 100 °C 至约 250 °C 下接触。本方法所用的温度更优选为约 120 °C 至约 200 °C，进一步更优选约 150 °C 至约 200 °C。

本发明的催化剂体系可有利地用于通过单独聚合乙烯或聚合具有低“H”支化诱导二烯烃（如降冰片二烯、1,7-辛二烯或1,9-癸二烯）的乙烯/ α -烯烃混合物，生产具有改进的加工性能的烯烃聚合物。高反应器温度、在高反应器温度下的高分子量（或低熔体指数）和高共聚单体反应性的独特结合可有利于经济地生产具有极好物理性能和加工性的聚合物。这些聚合物优选包括 C_{3-20} α -烯烃（包括乙烯）和“H”支化共聚单体。这些聚合物优选在溶液方法、最优选连续溶液方法中生产。此外，这些聚合物可在气相法或淤浆法中生产。

如上所述，本发明的催化剂体系特别适用于高产率和高生产效率制备 EP 和 EPDM 共聚物。使用的方法可为溶液或淤浆聚合方法，该两种方法都是现有技术中已知的方法。Kaminsky, 聚合物科学期刊(J. Poly. Sci.), 第 23 卷, 2151-64 页 (1985)报道，将可溶性双(环戊二烯基)二甲基锆-铝氧烷催化剂体系用于溶液聚合 EP 和 EPDM 弹性体。US 5,229,478 公开了采用类似双(环戊二烯基)锆基催化剂体系的淤浆聚合方法。

通常情况下，需要在提高二烯烃单体组分活性的条件下生产诸如 EP 和 EPDM 弹性体。其原因在上述'478 专利中按如下方式进行了解释（尽管与本发明有所不同但仍然是适用的）。影响生产成本和 EPDM 的实用性的主要因素是二烯烃单体的费用。二烯烃是比乙烯或丙烯更昂贵的单体物质。此外，二烯烃与已知的金属茂催化剂的反应性比乙烯和丙烯低。因此，为引入所需量的二烯烃以生产具有可接受的快速固化速率的 EPDM，所用的二烯烃单体浓度（以存在的单体总浓度的百分比表示）必须大大超过引入最终 EPDM 产品中所需的二烯烃的百分比。由于必须从聚合反应器再循环流体中回收大部分未反应的二烯烃单体，因此不必要

地增加了生产成本。

另一增加 EPDM 生产成本的原因是，通常将烯烃聚合催化剂暴露于二烯烃中，特别是暴露于在最终 EPDM 产品中引入所需量的二烯烃需要的高浓度二烯烃单体中，常常会使乙烯和丙烯单体进行聚合的催化剂的催化速率或活性降低。结果，与生产乙烯-丙烯共聚物弹性体或其它 α -烯烃共聚物弹性体相比，要求更低的进料量和更长的反应时间。

本发明的催化剂体系可有利地提高二烯烃的活性，由此以高收率和生产效率制备 EPDM 聚合物。此外，本发明的催化剂体系可实现经济地生产具有高达 20 wt % 或更高二烯烃含量的 EPDM 聚合物，这些聚合物具有特别合适的快速固化速率。

非共轭二烯烃单体可为具有约 6 至约 15 个碳原子的直链、支链或环二烯烃。合适的非共轭二烯烃的例子是：直链非环二烯烃，如 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯；支化非环二烯烃，如 5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯和二氢月桂烯(myricene)和二氢罗勒烯(ocinene)的混合异构体；单环脂环二烯烃，如 1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,5-十二碳二烯；及多脂环稠合和桥连环二烯烃，如四氢茚、甲基四氢茚、二环戊二烯、双环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯烃；链烯基、亚烷基、环链烯基和亚环烷基降冰片烯，如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)；5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯烃。

在通常用于制备 EPDM 的二烯烃中，特别优选的二烯烃是 1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯烃是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和 1,4-己二烯(HD)。

优选的 EPDM 弹性体可含有约 20 至约 90 wt % 的乙烯、更优选约 30 至约 85 wt % 的乙烯，最优选约 35 至约 80 wt % 的乙烯。

适合与乙烯和二烯烃一起用于制备弹性体的 α -烯烃优选为 $C_{3-16}\alpha$ -烯烃。这些 α -烯烃的说明性的非限制性例子为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。通常将

约 10 至约 80 wt %，更优选约 20 至约 65 wt % 的 α -烯烃加入 EPDM 聚合物中。通常将约 0.5 至约 20 wt %，更优选约 1 至约 15 wt %，最优选 3 至约 12 wt % 的非共轭二烯烃加入 EPDM 聚合物中。若需要，可将一种以上的二烯烃，例如 HD 和 ENB 同时加入，二烯烃的加入总量在上述范围内。

在通过溶液聚合方法进行聚合时，可通过将所需组分加入将在其中进行聚合的溶剂中制备催化剂体系，作为均相催化剂。还可通过将所需组分吸收在催化剂载体如硅胶、氧化铝或其它载体物质上制备催化剂体系，并用作非均相催化剂。当制备非均相或载体形式的催化剂体系时，优选将二氧化硅用作载体物质。无机载体物质如二氧化硅可用烷基铝或其它化学处理剂处理以降低载体的表面羟基含量。催化剂体系的非均相形式可用于气相或淤浆聚合中。由于实际所限，淤浆聚合在液体稀释剂中在聚合物产品基本上不溶的条件下进行。用于淤浆聚合的稀释剂优选通常为少于 5 个碳原子的一种或多种烃。若需要，可将饱和烃如乙烷、丙烷或丁烷整个或部分用作稀释剂。同样可将 α -烯烃单体或不同 α -烯烃单体的混合物整个或部分用作稀释剂。稀释剂最优选至少主要部分包括要聚合的 α -烯烃单体或单体混合物。

本发明的催化剂体系可包括铝有机金属组分，该组分包括铝氧烷、烷基铝或其混合物。该组分可以非活化量存在并主要起到清除剂的作用，或可与助催化剂组分相互作用以增强催化剂组分的活性，或兼有这两种作用。

应注意催化剂体系的催化剂或助催化剂上的合适官能团可与载体组分的载体物质共价或离子键合，所述载体组分包括载体物质，即聚合物、无机氧化物、金属卤化物或其混合物。

用于本发明的优选载体物质包括多孔二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐和其混合物。最优选的载体物质是二氧化硅。载体物质可为颗粒、附聚、珠粒或任何其它物理形式。合适的载体物质包括但不限于按牌号 SD 3216.30、Davison Syloid 245、Davison 948 和 Davison 952 购自 Grace Davison (W.R. Grace & Co. 的分公司)，按牌号 ES70 购自 Crossfield，

和按牌号 Aerosil 812 购自 Degussa AG 的二氧化硅;按牌号 Ketzen Grade B 购自 Akzo Chemicals Inc.的氧化铝。

适合于本发明的载体物质优选具有表面积 10 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 更优选约 100 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ (通过使用 B.E.T 方法的氮孔度计测定)。载体的孔体积(通过氮吸附法测定)有利地为 0.1 至 $3\text{cm}^3/\text{g}$, 优选约 0.2 至 $2\text{cm}^3/\text{g}$ 。平均颗粒尺寸取决于使用的方法,但通常为 0.5 至 $500\mu\text{m}$, 优选 1 至 $100\mu\text{m}$ 。

已知二氧化硅和氧化铝本身具有少量羟基官能团。当用作载体时,优选首先将这些物质进行热处理和/或化学处理以降低其羟基含量。通常热处理在惰性气氛或减压下在温度 30°C 至 1000°C 下处理 10 分钟至 50 小时,优选在 250°C 至 800°C 下处理 5 小时或更长时间。通常化学处理包括与路易斯酸烷基化试剂如三烷基铝化合物、三烷基氯硅烷化合物、三烷基烷氧基硅烷化合物或类似试剂接触。然后通过化学处理除去残余羟基。

载体可用硅烷或氯硅烷官能化试剂官能化以使其连接有侧基硅烷-(Si-R)=或氯硅烷-(Si-Cl)=官能团,其中 R 为 C_{1-10} 烷基。合适的官能化试剂为与载体的表面羟基反应,或与基质的硅或铝反应的化合物。合适的官能化试剂的例子包括苯基硅烷、六甲基乙硅氮烷二苯基硅烷、甲基苯基硅烷、二甲基硅烷、二乙基硅烷、二氯硅烷和二氯二甲基硅烷。用于形成这些官能化二氧化硅和氧化铝化合物的技术已公开于 US 3,687,920 和 3,878,368 中,这些文献公开的内容这里作为参考引入。

该载体还可用选自铝氧烷或通式 $\text{AlR}_x^1\text{R}_y^2$ 的铝化合物处理,其中 R^1 独立地为氢化物或 R, R^2 为氢化物、R 或 OR, x' 为 2 或 3, y' 为 0 或 1, x' 和 y' 的总和为 3。合适的 R^1 和 R^2 基团的例子包括甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基(所有异构体)、丙氧基(所有异构体)、丁基(所有异构体)、丁氧基(所有异构体)、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基。铝组分优选选自铝氧烷和三(C_{1-4} 烷基)铝化合物。最优选的铝组分是铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和其混合物。

铝氧烷为含交替铝和氧原子链的低聚或聚合铝氧基化合物,其中铝带有取代基,优选烷基。据信铝氧烷的结构可由通式 $(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m$ (对于环状

铝氧烷)和通式 $R_2Al-O-(-Al(R)-O)_{m'}-AlR_2$ (对于直链化合物)表示, 其中 R 为前面定义的, m' 为 1 至约 50、优选至少约 4 的整数。铝氧烷通常为水与烷基铝(除了烷基外, 还可含卤素或烷氧基)的反应产物。多种不同的烷基铝化合物如三甲基铝和三异丁基铝与水反应生成所谓改性或混合铝氧烷。优选的铝氧烷为用少量 C_{2-4} 烷基、特别是异丁基改性的甲基铝氧烷。铝氧烷通常含少量至较大量的起始烷基铝化物。

通过烷基铝化合物与含结晶水的无机盐接触制备铝氧烷类化合物的特殊技术公开于 US 4,542,119 中。在特别优选的实施方案中, 将烷基铝化合物与可再生的含铝物质如水合氧化铝、二氧化硅或其它物质接触。该工艺公开于 EP-A-338,044 中。因此可通过水合氧化铝或二氧化硅物质(已任选地用硅烷、硅氧烷、炔氧基硅烷或氯硅烷官能化)与三(C_{1-10} 烷基)铝化合物按照已知技术反应, 可将铝氧烷加入载体中。作为这里包括的公开内容, 将上述专利和公开, 以及相应的美国同族申请作为参考引入。

为了还填充有任选的铝氧烷或三烷基铝, 处理载体物质还涉及在加入配合物或活化催化剂之前、之后或同时将载体物质与铝氧烷或三烷基铝化合物, 特别是三乙基铝或三异丁基铝接触。该混合物还可任选地在惰性气氛下在足以将铝氧烷、三烷基铝化合物、配合物或催化剂体系固定于载体上的温度下加热一段时间。可将该处理过的含铝氧烷或三烷基铝化合物的载体组分进行一步或多步洗涤以除去未固定于载体上的铝氧烷或三烷基铝。

除了将载体与铝氧烷接触外, 还可通过将未水解的二氧化硅或氧化铝或含湿二氧化硅或氧化铝与三烷基铝化合物任选地在惰性稀释剂存在下接触就地生成铝氧烷。该方法是本领域公知的, 已公开于 EP-A-250,600、US-A-4,192,075 和 US-A-5,008,228 中, 这些专利和相应的 US 申请的教导这里作为参考引入。合适的脂族烃稀释剂包括戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、异壬烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷和两种或多种这些稀释剂的混合物。合适的芳烃稀释剂为苯、甲苯、二甲苯和其它烷基或卤取代芳烃化合物。稀释剂最优选为芳烃, 特别是甲苯。按上述方式制备后, 用前面公开的任何一项技术将残余羟基含量合适地降至低于

1.0 meq OH /g 载体。

本发明的助催化剂还可与在每一烃基中具有 1 至 10 个碳原子的三(烷基)铝化合物、低聚或聚合铝氧烷化合物、在各烃基或烃氧基中具有 1 至 10 个碳原子的二(烷基)(烃氧基)铝化合物、或若需要上述化合物的混合物并用。使用这些铝化合物是有益的,因为它们能够从聚合混合物中清除不纯物如氧气、水和醛。优选的铝化合物包括 C_{2-6} 三烷基铝化合物,特别是其中烷基为乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基的那些铝化合物,及甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷或二异丁基铝氧烷。铝化合物与金属配合物的摩尔比优选为 1:10,000 至 1000:1,更优选 1:5000 至 100:1,最优选 1:100 至 100:1。

相反,溶液聚合在其中稀释剂起到相应反应组分,特别是 EP 或 EPDM 聚合物的溶剂的条件下进行。优选的溶剂包括矿物油和在各种在反应温度下为液体的烃。合适溶剂的说明性例子包括:链烷烃,如戊烷、异戊烷、己烷、辛烷和壬烷;以及链烷烃的混合物,包括汽油和 Isopar ETM (购自 Exxon Chemical Inc.);环烷烃,如环戊烷和环己烷;及芳烃,如苯、甲苯、二甲苯、乙苯和二乙基苯。

在任何时候,必须保护各组分和回收的催化剂组分免受氧气和湿气破坏。因此必须在无氧气和湿气的气氛中制备和回收催化剂组分。因此,反应优选在干燥的惰性气体如氮气下进行。

将乙烯按超过 α -烯烃与二烯烃的总蒸汽压的量加入反应器中以保持压差。聚合物的乙烯含量由乙烯压差与总反应器压力之比确定。聚合通常在乙烯压差为约 10 至约 1000 psi (70 至 7000 kPa)、最优选约 40 至约 400 psi (30 至 300 kPa)下进行。聚合通常在温度约 25 至约 200 °C,优选 75 至 170 °C,最优选大于 95 至 140 °C下进行。

聚合可按间歇或连续方式进行。连续聚合方法是优选的,在每一情况下将催化剂、乙烯、 α -烯烃及任选的溶剂和二烯烃连续加入反应区中并将聚合物产品从其中连续卸出。这里所用的术语“连续”或“连续地”是指其中在很短的间隔内间断加入反应物和卸出产品,这样总体来说方法是连续的。

在不以任何方式限制本发明范围的条件下,实施该聚合方法的一种方式如下:将丙烯单体与溶剂、二烯烃单体和乙烯单体一起连续加入搅拌釜反应器中。该反应器含有基本上由乙烯、丙烯和二烯烃以及溶剂或另外的稀释剂组成的液相。若需要,还可加入少量“H”-支化诱导二烯烃如降冰片二烯、1,7-辛二烯或1,9-癸二烯。将催化剂和助催化剂连续加入反应器液相中。反应器温度和压力可通过调节溶剂/单体比例、催化剂加入速率,以及通过冷却或加热盘管、夹套或盘管和夹套控制。聚合速率通过催化剂加入速率控制。聚合物产品的乙烯含量由反应器中乙烯与丙烯的比例确定,该比例通过调节这些组分加入反应器中的相应加料速率控制。聚合物产品的分子量任选地通过(例如)本领域公知的控制其它聚合变量如温度、单体浓度,或通过加入反应器中的氢气流控制。将反应器流出物与催化剂失活试剂如水接触。将聚合物溶液任选地加热,并在减压下闪蒸出乙烯、丙烯以及残余溶剂或稀释剂,和若必要在诸如脱挥发挤出机装置中进一步脱挥发分回收聚合物产品。在连续聚合方法中,催化剂和聚合物在反应器中的平均停留时间为约5分钟至8小时,优选10分钟至6小时。

在优选的操作方式中,聚合在包括串连或并连的两个反应器的溶液聚合系统中进行。在一个反应器中形成相对高分子量的产品(M_w 为300,000至600,000,更优选400,000至500,000),同时在第二个反应器中形成相对低分子量的产品(M_w 为50,000至300,000)。最终产品为两个反应器产物的掺混物,将反应器产物在脱挥发分之前合并以获得两种聚合物产品的均匀掺混物。这种双反应器方法可制备具有改进性能的产品。在优选的实施方案中,反应器串连连接,即自第一个反应器排出的物流被加入到第二个反应器中并将新鲜单体、溶剂和氢气加入第二个反应器中。调节反应条件使在第一个反应器中生产的聚合物与在第二个反应器中生产的聚合物的重量比为20:80至80:20。此外,控制第二个反应器的温度以生产低分子量产品。该系统可有利地生产具有大范围门尼粘度以及极好强度和加工性的EPDM产品。所得产品的门尼粘度(ASTM D 1646-94 ML+4@125 °C)优选调节至1-200,优选5-150,最优选10-110范围内。

本发明方法例如可有利地用于烯烃的气相聚合。烯烃气相聚合方法，特别是乙烯和丙烯的均聚和共聚，以及乙烯与高级 α -烯烃如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯的均聚和共聚是本领域公知的。这些方法在工业上大规模用于生产高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)和聚丙烯。

使用的气相方法可为使用机械搅拌床或气相流化床作为聚合反应区的任何气相方法。优选的是其中聚合反应在垂直圆柱型聚合反应器中进行，所述反应器包括通过流化气体流化的载在或悬浮于多孔板、流化栅上的聚合物颗粒流化床。

用于流化的气体包括要聚合的单体，该气体还起到从流化床中除去热的热交换介质的作用。从反应器顶部经平稳段（又称为降速段，其直径比流化床宽）排出热气体，其中在气体流中夹带的细颗粒有机会沉降返回到床中。还可有利地使用旋风分离器从热气体流中除去超细颗粒。然后借助鼓风机或压缩机和一个或多个热交换器（从气体中除去聚合热）将气体再循环入床中。

除了通过冷却的再循环气体提供冷却外，冷却流化床的优选方法是将挥发性液体加入床中以提供蒸发冷却效果（通常称为冷凝方式操作）。在这种情况下使用的挥发性液体可为挥发性惰性液体，如具有约 3 至约 8、优选 4 至 6 个碳原子的饱和烃。当单体或共聚单体本身为挥发性液体或可经冷凝提供这种液体时，可将其合适地加入床中以提供蒸发冷却效果。可按此方式使用的烯烃单体的例子为含约 3 至约 8、优选 3 至 6 个碳原子的烯烃。挥发性液体在热流化床中蒸发形成气体，该气体与流化气体混合。若挥发性液体为单体或共聚单体，则将在床中进行一些聚合。蒸发的液体从反应器中作为部分热的再循环气体排出，并进入热再循环环路的压缩/热交换单元中。再循环的气体在热交换器中冷却，若冷却气体的温度低于露点，则液体从气体中沉淀出来。该液体合适地再连续循环入流化床中。可将沉淀的液体以再循环气体流中的液滴形式再循环入床中。这种方法描述于（例如）EP 89691、US 4,543,399、WO 94/25495 和 US5,352,749 中，这些文献这里作为参考引入。将液体再循环入床中的特别优选的方法

是：从再循环气体流中分离液体并将该液体优选采用在床内生成细液滴的方法再直接注入床中。该方法描述于 BP Chemical 的 WO 94/28032 中。该方法这里作为参考引入。

在气相流化床中进行的聚合反应用通过连续或半连续加入的催化剂催化。该催化剂可载在上面所述的无机或有机载体上。该催化剂还可进行预聚合步骤，例如通过在液态惰性稀释剂中聚合少量单体，以提供包括埋入烯烃聚合颗粒中的催化剂颗粒的催化剂复合物。

通过在床内的催化剂、载体催化剂或预聚物的流化颗粒上将单体和一种或多种共聚单体催化共聚合在流化床中直接生产聚合物。使用预先形成的聚合物颗粒（该颗粒优选与目标聚烯烃相似）床并通过在加入催化剂、单体和在再循环气体中所需的任何其它气体之前用惰性气体或氮气干燥调节反应床，使聚合反应开始，其中所述其它气体的例子是稀释气体、氢气链转移剂或在气相冷凝方式中操作时使用的可冷凝惰性气体。若需要，将生产的聚合物从流化床中连续或间断卸出。

适合实施本发明的的气相方法优选为连续方法，该方法提供将反应物连续加入反应器的反应段中并从反应器的反应段中卸出产品，由此在反应器反应段在宏观规模上提供稳定态环境。

通常，气相方法的流化床在温度大于 50 °C，优选约 60 °C 至约 110 °C，更优选约 70 °C 至约 110 °C 下操作。

通常聚合中所用的共聚单体与单体的比例取决于生产的聚合物所需的密度，该比例为约 0.5 或更低。当需要生产密度约 0.91 至约 0.93 的物质时，共聚单体与单体的比例低于 0.2，优选低于 0.05，更优选低于 0.02，甚至可低于 0.01。通常氢气与单体的比例低于约 0.5，优选低于 0.2，更优选低于 0.05，进一步更优选低于 0.02，甚至可低于 0.01。

方法变量的上述范围对于本发明的气相方法是合适的，并可适合可实施本发明的其它方法。

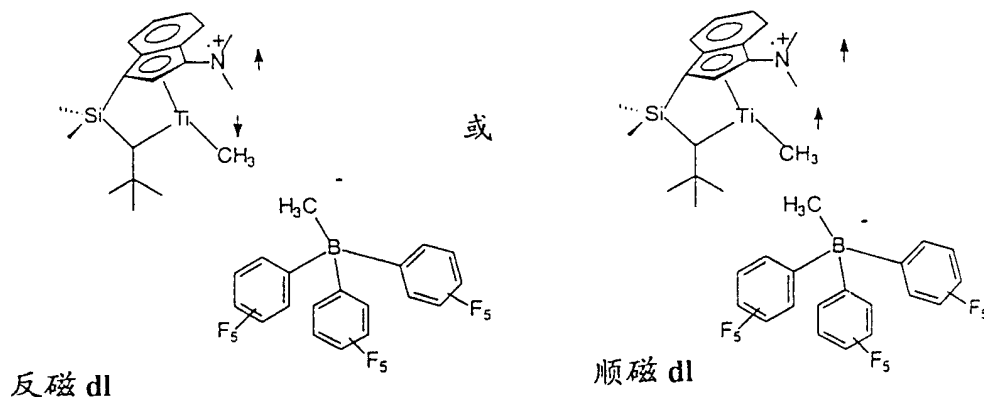
很多专利和专利申请描述了适用于本发明方法的气相聚合方法，它们特别为： US4,588,790 、 4,543,399 、 5,352,749 、 5,436,304 、 5,405,922 、 5,462,999 、 5,461,123 、 5,453,471 、 5,032,562 、

5,028,670、5,473,028、5,106,804，EP 申请 659,773、692,500，和 PCT 申请 WO 94/29032、WO 94/25497、WO 94/25495、WO94/28032、WO 95/13305、WO 94/26793 和 WO 95/07942，所有这些专利这里作为参考引入。

在前面任何方法中的催化剂（无论有无载体）都可用于聚合具有 2 至 100,000 个碳原子的单一缺属不饱和单体或其混合物。优选的单体包括 C_{2-20} α -烯烃，特别是乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、长链大分子 α -烯烃和其混合物。其它优选的单体包括苯乙烯、 C_{1-4} 烷基取代苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、乙烯基环己烷、4-乙烯基环己烯、二乙烯基苯和其与乙烯的混合物。长链大分子 α -烯烃为在连续溶液聚合反应期间在现场形成的乙烯基封端聚合残余物。在合适的加工条件下这些长链大分子单元容易与乙烯和其它短链烯烃单体一起聚合入聚合物产品中，以在所得聚合物中得到少量长支链。

这些催化剂还可在相同、或者串连或平连的各分离反应器中与至少一种辅助均相或非均相聚合催化剂并用，以制备具有所需性能的聚合物共混物。该方法的一个例子公开于 WO 94/00500（相同于 US 流水号 07/904,770 以及 US 流水号 08/10958，申请日 1993 年 1 月 29 日），其公开的内容这里作为参考引入。

本发明高度优选的配合物具有连于环戊二烯基 3-位上的氮杂原子。当将三(五氟苯基硼烷)作为活化助催化剂用于烯烃聚合催化剂体系中时，可观察到独特的蓝色，这是因为形成其中钛处于(III)表观氧化态的阳离子基团所致，该阳离子可以如下所示的反磁或顺磁形式存在：



在维持我们的权利不受任何理论约束的条件下,认为当上述 Ti(III)阳离子基团为活性成分时包括该配合物的烯烃聚合催化剂起作用使进行聚合反应。

对于可通过采用本发明的催化剂体系的本发明聚合方法生产的优选聚烯烃聚合物组合物,长支链比由一种或多种 α -烯烃共聚单体引入聚合物主链中形成的短支链长。在本发明共聚物中存在长支链的经验效果由流变性能的提高所证实,这可通过比从组合物的其它结构性能预期的更高的流动活化能量和更大的 I_{21}/I_2 显示。

此外,本发明非常优选的聚烯烃共聚物组合物具有反常的分子结构,即在最大共聚单体百分含量的组成的 50 wt % 处出现分子量最大值。特别是在 α -烯烃与一种或多种烯烃共聚单体的聚合方法中在单一反应器中用本发明具有单金属茂配合物的催化剂体系生产时,尤其是方法为连续方法时,进一步更优选的聚烯烃共聚物组合物是沿聚合物主链具有长支链的聚烯烃共聚物组合物。

用 GPC/FTIR 测量共聚单体含量与分子量对数值的关系

共聚单体含量与分子量的关系通过 Fourier 变换红外光谱与 Waters 150 °C 凝胶渗透色谱连用测定。该系统的构成、校正和操作以及数据处理方法早已公开 (L.J. Ros 等人, “由连用 GPC/FTIR 表征乙烯共聚物”, “共聚物表征”, Rapra Technology, Chawbury UK, 1995, ISBN 1-85975-048-96)。为表征共聚单体在聚合物高分子量级分中集中的程度,将 GPC/FTIR 用于计算称为共聚单体分配因子的参数 C_{pf} 。同时用标准技术由 GPC 数据计算 M_n 和 M_w 。

共聚单体分配因子 (GPC-FTIR)

共聚单体的分配因子 C_{pf} 由 GPC/FTIR 数据计算。该因子表征较高分子量级分的平均共聚单体含量与较低分子量级分的平均共聚单体含量的比值。较高和较低的分子量分别由平均分子量以上或以下的定义，即平均分子量分成相等重量的两部分。 C_{pf} 由如下等式定义：

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

其中 c_i 为摩尔分数共聚单体含量， w_i 为由 GPC/FTIR 对平均分子量以上的 n 个 FTIR 数据点测定的归一化重量分数。 c_j 为摩尔分数共聚单体含量， w_j 为由 GPC/FTIR 对平均分子量以下的 m 个 FTIR 数据点测定的归一化重量分数。仅与摩尔分数共聚单体含量值有关的 w_i 和 w_j 用于计算 C_{pf} 。为准确计算，要求 n 和 m 大于或等于 3。因在该数据中存在的不确定性，在计算中不包括相应于 5,000 以下的分子量级分的 FTIR 数据。

对于本发明的聚烯烃共聚物组合物， C_{pf} 合适地等于或大于 1.10，更合适地等于或大于 1.15，进一步更合适地等于或大于 1.20，优选等于或大于 1.30，更优选等于或大于 1.40，进一步更优选等于或大于 1.50，进一步更优选等于或大于 1.60。

ATREF-DV

ATREF-DV 已描述于 US 4,798,081（这里作为参考引入），和“自动分析温升洗脱分级测定乙烯共聚物的短链支化分布”（Auto-ATREF），应用聚合物科学期刊(J. of Appl Pol Sci)：应用聚合物论文集 45, 25-37 (1990)中。ATREF-DV 为双检测器分析系统，该系统能够按照

结晶温度对半结晶聚合物如线性低密度聚乙烯(LLDPE)进行分级,同时检测这些级分的分子量。对于分级, ATREF-DV 类似于过去 15 年中已在公开文献上公开的温升洗脱分级(TREF)分析。主要区别在于是: 这种 TREF(ATREF)分析技术在很小的规模上进行, 且实际上不分离各级分, 而是将典型的液相色谱(LC)-质谱检测器, 如红外单频率检测器用于定量分析作为洗脱温度函数的结晶分布。这种分布可转化为多种另外的定义范围: 如短支链频率、共聚单体分布或可能的密度。因此, 可根据某些结构变量, 如共聚单体含量分布解释这种变换分布。但在洗脱温度定义范围内通常直接按常规方式使用 ATREF 进行各种 LLDPE 的对比。

为获得 ATREF-DV 数据, 可将特别调节以适合 LC 分析的市购粘度计如 Viskotek™与 IR 质谱检测器连用。这两种 LC 检测器一起可用于计算 ATREF - DV 洗脱级分的特性粘度。然后可用合适的 Mark Houwink 常数、相应特性粘度和合适的系数估算给定组分的粘均分子量, 由此估算通过检测器时的级分浓度(dl/g)。因此, 典型的 ATREF-DV 报告将提供作为洗脱温度函数的聚合物重量分数和粘均分子量。然后用给定的方程计算 M_{pf} 。

分子量分配因子

分子量分配因子 M_{pf} 由 TREF/DV 数据计算。该因子表征高共聚单体含量组分的平均分子量与低共聚单体含量组分的平均分子量的比例。较高和较低的共聚单体含量分别由 TREF 浓度图的平均洗脱温度以下或以上定义, 即 TREF 数据分成相等重量的两部分。 M_{pf} 由如下等式定义:

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

其中 M_i 为粘均分子量, w_i 为由 ATREF-DV 对平均洗脱温度以下的 n 个

数据点测定的归一化重量分数。 M_j 为粘均分子量, w_j 由ATREF-DV对平均洗脱温度以上的 m 个数据点测定的归一化重量分数。仅与大于 0 的粘均分子量有关的那些重量分数 w_i 或 w_j 用于计算 M_{pf} 。为准确计算, 要求 n 和 m 大于或等于 3。

对于本发明的聚烯烃共聚物组合物, M_{pf} 合适地等于或大于 1.15, 更合适地等于或大于 1.30, 进一步更合适地等于或大于 1.40, 优选等于或大于 1.50, 更优选等于或大于 1.60, 进一步更优选等于或大于 1.70。

实施例

本领域熟练技术人员将理解这里公开的本发明可在不存在未具体公开的任何组分下实施。提供如下实施例进一步说明本发明而不用限定本发明。除非另有说明, 所有分数和百分数都按重量计。

^1H 和 ^{13}C NMR 谱在 Varian XL (300 MHz) 光谱仪上进行测量。化学位移相对于 TMS, 或通过 CDCl_3 中的残余 CHCl_3 或 C_6H_6 中的残余 C_6HD_5 相对于 TMS 测定。四氢呋喃(THF)、乙醚、甲苯和己烷在通过装有活化氧化铝和氧化铝载附的混合金属氧化物催化剂 (Q-5[®] 催化剂, 购自 Engelhard Corp.) 的两个柱子处理后使用。使用的化合物正丁基锂和格氏试剂都购自 Aldrich Chemical Company。所有合成在氮气气氛下用手套箱和高真空技术进行。

实施例 A

制备 1-N-吡咯烷苄基锂

在 150 ml 己烷中, 加入 3.5 g 1-N-吡咯烷苄基(可通过 Noland 等人 JOC. 1981, 46, 1940 的路线制备)。向该溶液在 20 分钟内滴加入 9.5 ml $n\text{BuLi}$ (2.0 M)。将该溶液搅拌 24 小时, 沉淀出浅黄色固体。经过滤收集固体, 用己烷洗涤, 真空干燥得到 3.61 g (100 % 收率) 产品。

制备(N-叔丁氨基)(二甲基) 1-N-吡咯烷苄基)硅烷

在干燥箱中将 2.16 g $\text{ClSiMe}_2\text{NHCMe}_3$ (17.3 mmol) 在搅拌下装入装有 100 ml THF 的园底烧瓶中。向该溶液中滴加入含 3.30 g (34.9 mmol) 1-N-吡咯烷苄基锂的 50 ml THF 溶液。然后将该溶液搅拌过夜。在减压下除去溶剂，将残余物用己烷洗涤、过滤，并再次在减压下除去溶剂，得到 5.13 g 产品 (收率 95 %)。

制备(N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷二锂

在干燥箱中，将 5.13 g (16.3 mmol) (N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷与 100 ml 己烷合并。向该溶液中滴加入 16.3 ml (32.6 mmol) nBuLi (2.0 M)。完成滴加后将该溶液搅拌过夜。经过滤收集所得沉淀物，用己烷洗涤，得到 5.32 g (100 % 收率) 黄色固体。

制备[(N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷]二氯化钛

在干燥箱中，将 6.05 g (16.3 mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 溶于 75 ml THF 中。在搅拌下向该溶液中加入 5.32 g (1.63 mmol) (N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷二锂固体。然后将该溶液搅拌 45 分钟。经此搅拌时间后，加入 2.27 g PbCl_2 (8.2 mmol) 并将该溶液搅拌 45 分钟。然后在减压下除去 THF。将残余物用甲苯洗涤，将溶液过滤，并在减压下除去甲苯。将该残余物用己烷研制并将该溶液冷却至 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ，冷却 3 小时。过滤收集蓝色沉淀物并用冷己烷洗涤。将该固体产品在真空下干燥得到 5.08 g (收率 72 wt %) 产品。

制备[(N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷]二甲基钛

在干燥箱中将 0.65 g [(N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷]二氯化钛(1.5 mmol)悬浮于 50 ml Et_2O 中。向该悬浮液中在 20 分钟内滴加入 1.05 ml MeMgBr (3.0 M)。完成加入 MeMgBr 后，将该溶液搅拌 40 分钟。在减压下除去 Et_2O 并用己烷萃取残余物，将该溶液过滤，并将该滤液在减压下蒸发至干燥，得到 0.47 g (收率 80 wt %) 产品。

聚合

将 740 g Isopar-E™ 混合链烷溶剂（购自 Exxon Chemicals Inc.）和 118 g 1-辛烯共聚单体加入 2 l 帕尔（Parr）反应器中。在 25 psi (2070 kPa) 下通过压降膨胀由 75 mL 加料罐加入氢气作为分子量控制剂。将反应器加热至聚合温度 140 °C 并在 500 psig 下用乙烯饱和。在干燥箱中将合适量的催化剂和助催化剂预混为 0.005 M 的甲苯溶液。经过所需的预混时间后，将该溶液转移入催化剂加料罐中并注入反应器中。将聚合条件根据需要用乙烯保持 15 分钟。将所得溶液从反应器中卸出，并将受阻酚抗氧剂（Irganox™ 1010，购自 Ciba Geigy Corporation）加入所得溶液中。将形成的聚合物在温度设定在 120 °C 的真空箱中干燥约 20 小时。结果列于表 1 中。

表 1

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

^a 催化剂 1 - [(N-叔丁氨基)(二甲基)(1-N-吡咯烷苄基)硅烷]二甲基钛

催化剂 2 - [(N-叔丁氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷]二甲基钛

^b 将等摩尔量的催化剂和助催化剂一起预混

^c g 聚合物/g Ti

^d 熔体指数 (dg/min)

实施例 1-79 为一般性实验。涉及有机金属化合物的所有实验用干燥箱技术进行。将溶剂（THF、己烷、甲苯、乙醚）通过氧化铝和 Q5 柱子纯化。在使用前将 C₆D₆ 在 Na/K 合金下干燥并进行真空蒸馏。NMR 谱在 Varian XL-300（FT 300 MHz, ¹H; 75 MHz, ¹³C）上测量。¹H NMR 和 ¹³C {¹H} NMR 谱是指痕量溶剂峰并以相对于四甲基硅烷的 ppm 报道。所有 J 值按 Hz 给出。质谱(EI)在 AutoSpecQFDP 上获得。1,2-二氢化茚、NaBH₄、MeMgI、n-BuLi、Me₂SiCl₂、NH₂-t-Bu、2-溴丁酰

溴购自 Aldrich Chemical Co.。所有混合物都按买到的使用。3-甲氧基-1H-茛(美国化学会志, 1984, 106, 6702)、N-(1H-2-茛基)-N,N-二甲基胺(斯堪的纳维亚化学学报, 1973, 27, 4027)、叔丁基(1H-2-茛氧基二甲基硅烷)(有机金属化学, 1996, 15 2450)按照文献方法制备。

实施例 1

制备 1,1',4,4'-四甲基-2,3-二氢萘。将苯(500 mL)和 2,3-二甲基-2,3-丁二醇(50.00 g, 341.9 mmol)在冰浴中冷却, 同时在 30 分钟内在氮气流下加入 AlCl_3 固体(100.30 g, 752.24 mmol)使混合物始终不超过室温。将该混合物在室温下保持 30 分钟然后加热至 50 °C, 加热 1 小时。重要的是该反应通过 GC 密切监视并在反应完成时停止。反应条件的微小变化会导致反应时间变化。反应完成后, 将该混合物小心滗折至碎冰上以留下少量且浓稠的油相。将反应混合物上面的相转移入萃取漏斗中并用 1 M HCl (1 x 200 mL)、饱和 NaHCO_3 (2 x 200 mL)和 H_2O (1 x 200 mL)洗涤。然后将有机部分用 MgSO_4 干燥。将该混合物过滤并除去挥发物, 分离得到所需的透明无色油产品(53.10 g, 收率 82.5 %)

^1H NMR (CDCl_3) δ 1.31 (s, 12 H), 1.71 (s, 4 H), 7.1-7.4 (m, 4 H).

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

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ 的 GC-MS 计算值 188.16, 测定值 188.10

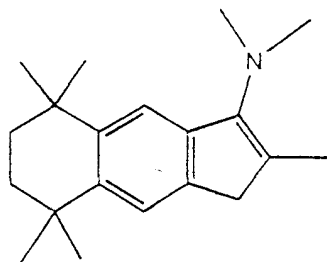
制备 2,3,5,7-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茛-1-酮。将 1,1',4,4'-四甲基-2,3-二氢萘(30.00 g, 159.3 mmol)和 2-溴异丁酰溴(36.62 g, 159.3 mmol)在 CH_2Cl_2 (500 mL)中在 0 °C 下搅拌, 同时在 30 分钟内在氮气流下加入 AlCl_3 固体(48.86 g, 366.4 mmol)。将该混合物在室温下搅拌过夜。反应完成后, 将该混合物倾到至碎冰上。分离出有机层并用 1 M HCl (1 x 200 mL)、饱和 NaHCO_3 (1 x 200 mL)和 H_2O (1 x 200 mL)洗涤。然后将有机部分用 MgSO_4 干燥、过滤并除去挥发物, 分离得到黑色晶体残余物。由乙醚(0 °C)重结晶分离, 得到所需的白色晶体固体产品(30.70

g, 收率 75.2 %)。

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

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

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ 的 GC-MS 计算值 256.18, 测定值 256.15。



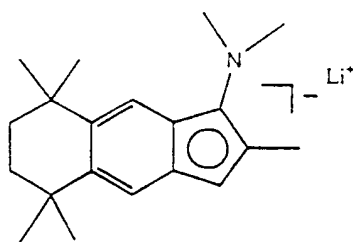
(1)

制备 3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚 (1)。将 TiCl_4 (6.6 g, 35.0 mmol) 在搅拌下在氮气下在 -30 至 -40 $^{\circ}\text{C}$ 下滴加入无水二甲基胺 (12.8 g, 290 mmol) 在 200 mL 己烷中的溶液中。在此过程中开始形成大块固体氯化物, 同时加入 2,3,5,7-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚-1-酮 (4.98 g, 19.6 mmol)。使该反应平衡至 25 $^{\circ}\text{C}$ 然后在搅拌下加热至 55 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌 10 分钟。精制的等分试样通过 $^1\text{H NMR}$ 分析显示无起始物质。将该溶液冷却至 10 $^{\circ}\text{C}$ 并滴加入丙酮(约 500 mg, 已在 4A 分子筛上干燥)以破坏可溶性氨基钛配合物。在加入最后一批丙酮时全部颜色褪去, 并且形成 TiO_2 。将该氧化物通过干燥的硅藻土过滤并在减压下除去溶剂, 得到透明油产品 (3.3 g, 11.6 mmol), 收率 60 %。将该油用己烷结晶静置过夜, 得到浅黄色棱晶: $\text{mp} = 74 - 75.5$ $^{\circ}\text{C}$ 。

^1H NMR (C_6D_6) 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).

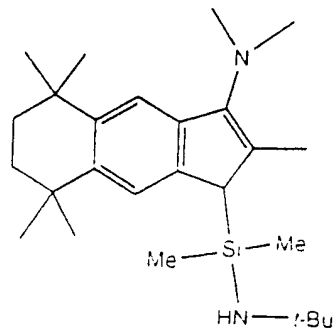
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 142.0, 142.7, 142.3, 140.3, 139.7, 126.4, 121.7, 117.2, 43.3, 41.4, 36.0, 34.7, 34.6, 32.7, 32.6, 14.6.

CGMS · EI. m/e. %I) 283 (M+, 35), 268 (M-CH₃, 100), 238 (10)



(2)

制备 3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚基) 锂 (2)。将 3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚 (2.11 g, 7.46 mmol) 在己烷 (75 mL) 中搅拌, 同时慢慢加入 n-BuLi (4.10 mL 2.0 M 己烷溶液, 8.20 mmol)。将该混合物搅拌过夜, 在此期间形成浅黄色沉淀物。反应后, 过滤收集所需产品, 用己烷洗涤, 并在真空下干燥, 得到浅黄色固体 (2.00 g, 收率 93 %), 该固体在不进行进一步纯化或分析下使用。

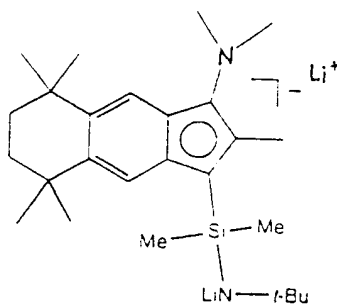


(3)

制备 1-(3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯并(f)茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷胺 (3)。将在 THF (50 mL) 中的 (3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚基) 锂 (1.99 g, 6.87 mmol) 滴加入 N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基) 胺 (1.71 g, 10.3 mmol) 在 THF (50 mL) 中的溶液中。将该混合物搅拌过夜。反应完成后, 除去挥发性组分, 并用己烷萃取残余物和过滤。除去己烷后得到所需橙色油产品 (2.793 g, 98%)。

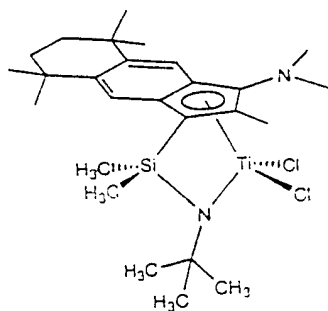
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 0.024 (s, 3 H), 0.16 (s, 3 H), 1.06 (s, 9 H), 1.34 (s, 3 H), 1.39 (s, 4 H), 1.46 (s, 3 H), 1.71 (s, 3 H), 2.12 (s, 1 H), 2.20 (s, 3 H), 2.92 (s, 6 H), 3.08 (s, 1 H), 7.51 (s, 1 H), 7.63 (s, 1 H).

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



(4)

制备(3-(二甲基氨基)-1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-5,6,7,8-四氢-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯并(f)茚基)锂, 锂盐(4)。将1-(3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯并(f)茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷胺(2.79 g, 6.77 mmol)在己烷(75 mL)中搅拌, 同时慢慢加入 n-BuLi (16.24 mmol, 6.50 mL 2.5M 己烷溶液)。将该混合物搅拌过夜, 在此期间不形成沉淀物。然后将该溶液放在冰柜(-10 °C)中4天, 在此期间形成浅黄色晶体。从晶体中滗出溶液, 将晶体真空干燥, 该晶体可在不进一步纯化或分析下使用(1.30 g, 收率45%)。



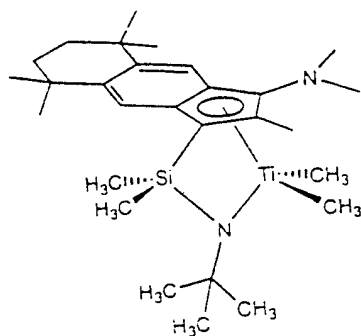
(5)

制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(5)。将在THF (30 mL)中的(3-(二甲基氨基)-1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-5,6,7,8-四氢-2,5,6,7,8-五甲基-1H-苯并(f)茚基)锂, 锂盐(1.30 g, 2.08 mmol)滴加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.14 g, 3.08 mmol)在THF (50 mL)中的淤浆中。将该混合物搅拌1小时。然后加入 PbCl_2 (0.43 g, 1.54 mmol)固体, 并将该混合物再搅拌1小时。反应完成后, 除去挥发性组分, 并用己烷萃取残余物和过滤。将该己烷溶液浓缩并放入冰柜中过夜, 在此期间形成深紫色晶体, 将该晶体真空干燥(1.23 g, 收率76%)。

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

^{13}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.

实施例 2



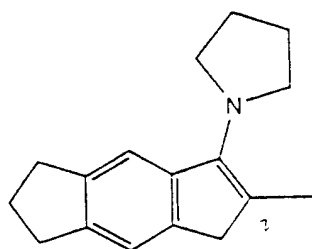
(6)

制备((3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(6)。将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(二甲基氨基)-5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基-1H-苯并(f)茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛 (0.65 g, 1.23 mmol)在乙醚(50 mL)中搅拌,同时慢慢加入 MeMgBr (2.70 mmol, 0.90 mL 3.0M 乙醚溶液)。将该混合物搅拌 2 小时。反应完成后,除去挥发性组分,并用己烷萃取残余物和过滤。除去己烷后得到所需橙色微晶固体产品 (0.44 g, 收率 74 %)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ -0.12 (s, 3 H), 0.54 (s, 3 H), 0.75 (s, 3 H), 0.96 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 1.33 (s, 3 H), 1.35 (s, 3 H), 1.36 (s, 3 H), 1.52 (s, 9 H), 1.6-1.7 (m, 4 H), 2.41 (s, 3 H), 2.92 (s, 6 H), 7.65 (s, 1 H), 7.93 (s, 1 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (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.

实施例 3

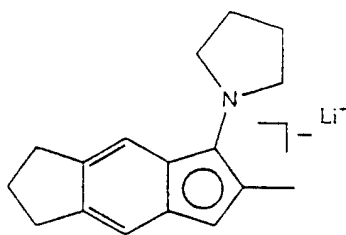


(7)

制备 1-(3,5,6,7-四氢-2-甲基-s-二环戊二烯并苯 (indacen)-1-基)吡咯烷(7)。将 1,2,3,5,6,7-六氢-s-二环戊二烯并苯-1-酮 (7.0 g) 在 100 mL 干燥甲苯中用 25 g 吡咯烷按照实施例 1 处理, 不同的是加入对甲苯磺酸(15 mg)作为催化剂。GC 分析显示 17 小时后仅出现 25 % (面积) 转化为烯胺; 64 小时后出现 80 % (面积) 转化。蒸馏较低沸点的酮得到两种烯胺馏分: 酮比例 (% (面积) GC) 75:25 (3.1 g, bp = 183 -192 °C @ 1mm) 和 85:15 (2.3 g, bp = 192 -195 °C @ 1mm)。将粘稠黑色釜底残余物用己烷研制, 除去溶剂后得到 650 mg 黑色油 (在 95 % (面积) 烯胺 (通过 GC 测定) 下分析)。该物质用于形成锂盐。

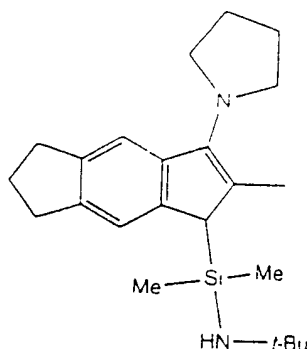
^1H NMR (CDCl_3) δ 7.26 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 3.45 (m, 4H), 3.21 (s, 2H), 2.91 (m, 4H), 2.15 (s, 3H, 2-Me), 2.05-2.17 (m, 2H), 1.95 (m, 4H).

^{13}C (^1H) NMR (CDCl_3) δ 141.3, 140.4, 139.3, 123.2, 121.9, 121.4, 118.4, 118.1, 115.2, 50.9, 41.5, 33.2, 32.6, 26.0, 25.3; CGMS (EI, m/e, %I) 239 (M⁺, 30), 224 (M-CH₃, 100), 169 (27), 155 (55).



(8)

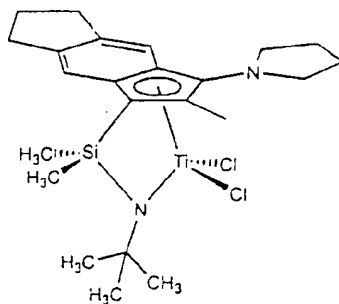
制备 1,2,3,7-四氢-6-甲基-5-(1-吡咯烷基-s-二环戊二烯并苯基)锂(8)。将 1-(3,5,6,7-四氢-2-甲基-s-二环戊二烯并苯-1-基)吡咯烷 (0.64 g, 2.93 mmol) 在己烷中搅拌, 同时慢慢加入 n-BuLi (3.00 mmol, 1.50 mL 2.0 M 环己烷溶液)。将该混合物搅拌过夜, 在此期间形成沉淀。反应完成后, 经过滤并在真空下干燥后, 得到所需的棕黄色固体产品(0.55 g, 收率 84 %), 该固体在不进行进一步纯化或分析下使用。



(9)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-二环戊二烯并苯-1-基)硅烷胺 (9)。将在 THF (25 mL) 中的 1,2,3,7-四氢-6-甲基-5-(1-吡咯烷基-s-二环戊二烯并苯基) 锂 (0.55 g, 2.46 mmol) 滴加入 N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基) 胺 (1.02 g, 6.13 mmol) 在 THF (75 mL) 中的溶液中。将该混合物搅拌过夜。反应完成后, 除去挥发性组分, 并用己烷萃取残余物和过滤。除去己烷后得到所需绿色油产品 (0.84 g, 99%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ -0.040 (s, 3 H), 0.060 (s, 3 H), 1.18 (s, 9 H), 1.9-2.2 (m, 6 H), 2.17 (s, 3 H), 2.8-3.0 (m, 4 H), 3.16 (s, 1 H), 3.2-3.3 (m, 2 H), 3.3-3.5 (m, 2 H), 7.23 (s, 1 H), 7.25 (s, 1 H).



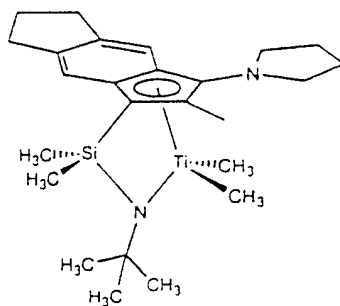
(10)

制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-二环戊二烯并苯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N) 钛 (10)。将 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-s-二环戊二烯并苯-1-基) 硅烷胺 (0.84 g, 2.43 mmol) 在己烷 (50 mL) 中搅拌, 同时慢慢加入 n-BuLi (4.86 mmol, 2.43 mL 2.0 M 环己烷溶液)。将该混合物搅拌过夜, 在此期间形成少量沉淀。除去挥发性组分得

到黑色残余物。将该残余物溶于 THF (30 mL) 中, 并滴加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (1.14 g, 3.08 mmol) 在 THF (50 mL) 中的淤浆中。将该混合物搅拌 1 小时。然后加入 PbCl_2 (0.37 g, 1.32 mmol) 固体, 并将该混合物再搅拌 30 分钟。反应完成后, 除去挥发性组分, 并用甲苯萃取残余物和过滤。除去甲苯后, 得到黑色残余物。将该残余物在己烷中淤浆化并冷却至 0 °C 过夜。然后将该混合物过滤, 得到黑色微晶固体。重复此在己烷中的淤浆化步骤和在过滤前的冷却, 然后真空干燥此黑色化合物 (0.37 g, 收率 33 %)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ -0.78 (s, 3 H), 0.84 (s, 3 H), 1.32 (s, 9 H), 1.5-2.2 (m, 8 H), 2.59 (s, 3 H), 2.8-3.1 (m, 6 H), 3.8-4.0 (m, 2 H), 4.1-4.3 (m, 2 H), 7.42 (s, 1 H), 7.74 (s, 1 H).

实施例 4



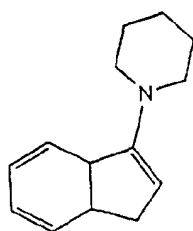
(11)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基) -s-二环戊二烯并苯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(11)。将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-3-(1-吡咯烷基) -s-二环戊二烯并苯-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛 (0.37 g, 0.76 mmol) 在乙醚 (50 mL) 中搅拌, 同时慢慢加入 MeMgBr (1.53 mmol, 1.02 mL 3.0M 乙醚溶液)。将该混合物搅拌 1 小时。反应完成后, 除去挥发性组分, 并用己烷萃取残余物和过滤。除去己烷后得到所需

红色固体产品 (0.11 g, 收率 33 %)。

^1H NMR (CDCl_3) δ 0.038 (s, 3 H), 0.59 (s, 3 H), 0.74 (s, 3 H), 0.94 (s, 3 H), 1.54 (s, 9 H), 1.5-1.8 (m, 8 H), 2.21 (s, 3 H), 2.6-2.9 (m, 6 H), 3.2-3.2 (m, 2 H), 3.7-3.8 (m, 2 H), 7.53 (s, 1 H), 7.68 (s, 1 H).

实施例 5

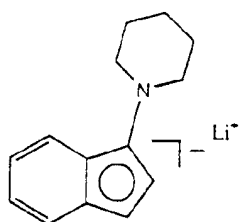


(12)

制备 1-(1H-茚-3-基)吡咯烷 (12)。按照实施例 7 的钛催化形成烯胺的一般方法, 将干燥吡咯烷(51.4 g, 600 mmol)在 400 mL CH_2Cl_2 中在 0 °C 下用 TiCl_4 (14.35 g, 75.7 mmol)处理。在此温度下加入 1-茚酮 (10.0 g, 75.6 mmol)并使反应混合物达到 25 °C。 ^1H NMR 分析精制等分试样显示完全转化为产品。旋转蒸发除去溶剂, 并将所得黑色油和 TiO_2 残余物用 300 ml 己烷研制。将该溶液经干燥的硅藻土过滤, 并蒸发得到粗产品(20g 黑色油)。将该产品经 6' Vigreux 柱子蒸馏, 得到纯产品 (11.01 g, 55.1 mmol), 收率 73 %, 浅黄色油(通过 GC 分析, 98 % (面积)烯胺): bp=143 °C @1 mm。

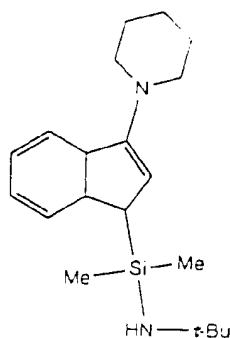
^1H (CDCl_3) δ 7.41 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 7.27 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.18 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 5.52 (d, 1H, $J = 2$ Hz), 3.30 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3.04 (t, 4H, $J = 5.2$ Hz), 1.74 (m, 4H), 1.60 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 154.0, 144.4, 141.7, 125.6, 124.6, 124.1, 119.8, 108.8, 52.3, 35.8, 26.2, 24.9.



(13)

制备(3-(1-哌啶基)-1H-茚基)锂 (13)。将 1-(1H-茚-3-基)哌啶溶于 75 mL 己烷中。并经注射器在 5 分钟内滴加入 7.1 mL 2.5 M *n*-BuLi (1.09 eq)。该溶液在加入前 0.5 mL *n*-BuLi 后形成黄色沉淀。将所得沉淀搅拌 24 小时。然后滤出固体，用 50 mL 己烷洗涤并将其在真空下干燥过夜，得到所需的黄色固体阴离子 (2.96 g, 14.3 mmol)，收率 95 %。



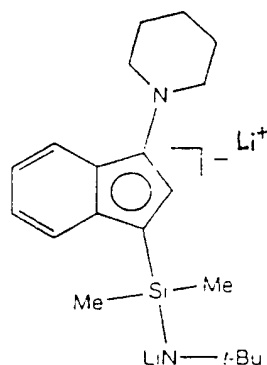
(14)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)硅烷胺(14)。将(3-(1-哌啶基)-1H-茚基)锂 (2.96 g, 14.4 mmol)溶于 40 mL THF 中，并在 45 °C 内滴加入 N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺 (3.20 g, 19.3 mmol)在 THF (30 mL)中的溶液中，将该溶液连续搅拌 25 小时。将溶液蒸发得到深红色油，将其溶于己烷(100 mL)中。从该溶液中滤出 LiCl，并在真空下过夜除去溶剂，得到 N-叔丁基-N-(1,1-二甲基-1-3(哌啶-1H-1-茚基)甲硅烷基)胺 (4.5 g, 13.7 mmol)，为黑色油，收率 95 %。

%。

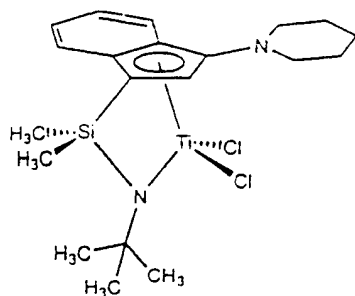
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 7.58 (t, 2H, $J = 5.7$ Hz), 7.27 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.19 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 5.73 (d, 1H, $J = 2$ Hz), 3.36 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3.01 (m, 4H), 1.63 (p, 4H, $J = 5.5$ Hz), 1.44 (p, 2H, $J = 5.5$ Hz), 1.09 (s, 9H), 0.50 (br s, 1H), 0.36 (s, 3H), -0.05 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 153.10, 146.1, 141.5, 124.7, 124.1, 123.8, 120.2, 112.2, 49.6, 44.2, 34.1, 26.7, 25.3, 0.4, -0.5.



(15)

制备(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-哌啶基)-1H-茚基)锂, 锂盐(15)。在干燥箱中将 4.73 g (14.4 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)硅烷胺(14)溶于 65 mL 己烷中。向该溶液中滴加入 17.00 mL (34 mmol) *n*-BuLi (2M)。 *n*-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用己烷 (2 x 30 mL) 洗涤并在减压下干燥, 得到 4.70 g 黄色固体。收率 96 %。



(16)

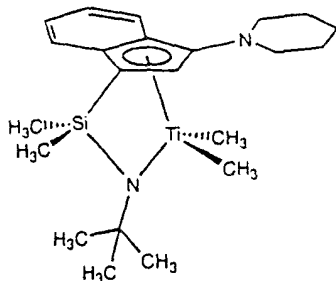
制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氧合(2-)-N)钛(16)。将溶于 35 mL THF 中的(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡啶基)-1H-茚基)锂, 锂盐 (4.70 g, 13.8 mmol)在 2 分钟内加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5.11 g, 13.8 mmol) 在 70 mL THF 中的悬浮液中。混合 1 小时后, 加入 PbCl_2 (2.50 g, 9.0 mmol) 固体。将该反应混合物再搅拌 1 小时。然后在减压下除去溶剂。将所得残余物用 70 mL 甲苯萃取, 并通过中等尺寸玻璃料过滤器过滤。在减压下除去甲苯, 并将残余物用 30 mL 己烷研制。过滤收集黑色晶体固体, 用己烷洗涤 ($2 \times 30\text{mL}$), 然后在减压下干燥, 得到 4.26 g 棕红色固体产品。收率 69 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.48 (s, 3H), 0.64 (s, 3H), 1.31 (m, 6H), 1.38 (s, 9H), 3.18 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 5.92 (s, 1H), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.54$ Hz), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.35, 4.15, 24.35, 26.14, 32.88, 51.62, 61.46, 92.92, 111.79, 125.08, 128.67, 128.92, 135.42, 151.09.

HRMS (EI, M^+): 计算值 444.1038, 测定值 444.1033。

实施例 6



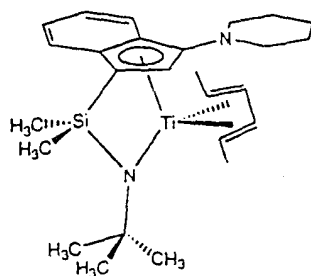
(17)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(17)。将 0.6 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛 (1.35 mmol)溶于 40 mL 乙醚 中。向该溶液中在搅拌下在 5 分钟内滴加入 0.95 mL (2.83 mmol) MeMgI (3.0 M)。MeMgI 加完后, 将该溶液搅拌 60 分钟。然后在减压下除去 Et₂O, 并将残余物用己烷 (2 x 30 mL)萃取, 将溶液过滤并将滤液在减压下蒸发至干, 得到 0.40 g (收率 73 %)桔红色固体。

¹H (C₆D₆) δ -0.04 (s, 3H), 0.45 (s, 3H), 0.65 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.35 (m, 2H), 1.50 (m, 9H), 1.53 (br s, 4H), 3.14 (m, 2H), 3.3.24 (m, 2H), 5.69 (s, 1H), 6.88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.06 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.5 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.64 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz).

¹³C{¹H}(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.

实施例 7



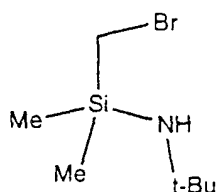
(18)

制备 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)钛(18)。将 二氯 (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛 (0.50g, 1.12 mmol)溶于 35 mL 己烷中。立即向该溶液中滴加入 1.28 mL (11.23 mmol) 2,4-己二烯, 接着滴加 n-BuMgCl (1.35 mL, 2.69 mmol)。将该混合物回流 1.5 小时, 然后在真空下除去溶剂。将该黑色固体残余物溶于 15 mL 己烷中, 过滤并在冰柜(-27 °C)中放置 3 天。然后茈去溶剂, 将大块黑色晶体用 4 mL 冷己烷洗涤, 并在真空下干燥得到 126 mg (收率 25 %)产品。

^1H (C_6D_6) δ 0.73 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.09 (s, 9H), 1.22 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz), 1.24 (m, 2H), 1.37 (m, 4H), 1.63 (m, 1H), 1.79 (m, 1H), 2.11 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz), 2.51 (m, 2H), 2.87 (m, 2H), 3.23 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$, Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$), 4.00 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$, Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$), 5.69 (s, 1H), 6.69 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz), 6.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 6.94 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz), 7.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 4.11, 6.42, 15.53, 19.75, 24.64, 26.15, 34.98, 52.38, 56.43, 79.37, 80.48, 92.62, 101.21, 110.64, 112.81, 120.76, 121.54, 122.61, 123.40, 128.99, 129.50, 142.65.

实施例 8

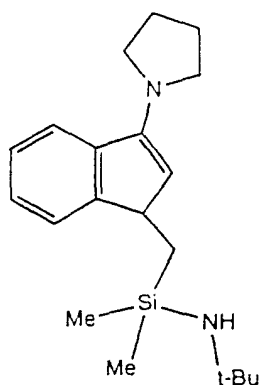


(19)

制备 1-(溴甲基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷胺 (19)。向 10.00 g (53.32 mmol) (溴甲基)氯二甲基硅烷在 200 mL 乙醚中的搅拌溶液中，加入 7.80 g (106.64 mmol)叔丁胺在 10 mL 乙醚中的溶液。立即沉淀出白色固体。将该反应混合物搅拌过夜，经玻璃料过滤并在减压下除去溶剂，得到 11.06 g 无色液体。收率 93 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.13 (s, 6H), 0.57 (br s, 1H), 0.99 (s, 9H), 2.25 (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -0.47, 19.75, 33.87, 49.51.

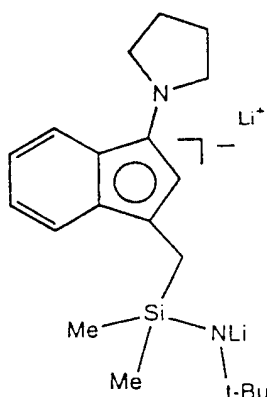


(20)

制备 N-叔丁基-N-(1,1-1-((3-四氢-1H-二甲基-1-吡咯基-1H-茚基)甲基)甲硅烷基)胺 (20)。向 3.500 g (15.61 mmol) 1-(溴甲基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷胺在 30 mL THF 中的搅拌溶液中，在五分钟内加入 2.84 g (14.87 mmol) 1-(1H-3-茚基)吡咯烷，锂盐在 30 mL THF 中的溶液。该反应混合物几乎立即变黑。将该反应混合物搅拌过夜并在减压下除去溶剂。将残余物用 50 mL 己烷萃取并过滤。除去己烷，得到 4.88 g 红色油。收率 100 %。

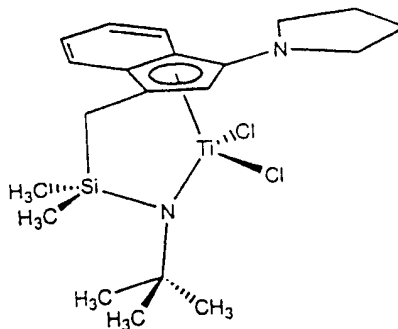
^1H (C_6D_6) δ 0.18 (s, 3H), 0.18 (s, 3H), 0.48 (s, 1H), 0.84 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz), 1.10 (s, 9H), 1.36 (dd, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz), 1.58 (m, 4H), 3.26 (m, 4H), 3.67 (m, 1H), 5.25 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz), 7.20 (m, 2H), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (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)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷胺, 二锂盐 (21)。在干燥箱中, 将 4.88 g (14.86 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷胺与 70 mL 己烷混合。向该溶液中加入 23.2 mL (37.2 mmol) n-BuLi (1.6 M)。在短时间内出现黄色沉淀。滴加完 n-BuLi 后将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得黄色沉淀物, 用 80 mL 己烷洗涤并在减压下干燥得到 5.05 g 黄色固体 (收率 100%)。



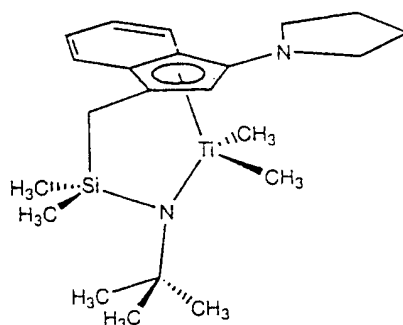
(22)

制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)钛(22)。在干燥箱中,将 5.50 g (14.85 mmol)TiCl₃(THF)₃ 悬浮于 80 mL THF 中。向该溶液在 5 分钟内加入溶于 50 mL THF 中的 5.05 g (14.85 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷胺,二锂盐。将该溶液搅拌 1 小时。然后加入 2.68 g PbCl₂ (9.65 mmol)并将该溶液搅拌 60 分钟。在减压下除去 THF。将该残余物用 60 mL 甲苯萃取,将该溶液过滤并在减压下除去甲苯。将该残余物用 50 mL 己烷研制,并在玻璃料上过滤收集沉淀物,用 25 mL 冷己烷洗涤,真空干燥后得到 3.65 g 黑色固体。收率 55 %。

¹H (C₆D₆) δ 0.37 (s, 3H), 0.51 (s, 3H), 1.46 (s, 9H), 1.53 (m, 4H), 2.25 (d, ²J_{H-H} = 14.5 Hz), 2.49 (d, ²J_{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).

¹³C{¹H}(C₆D₆) 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.

实施例 9



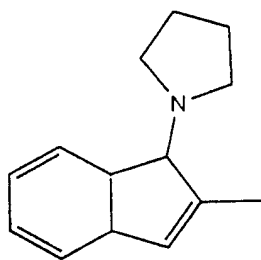
(23)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(23)。在干燥箱中,将 0.60 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)甲基)硅烷氨合(2-)-N)钛(1.35 mmol)溶于 40 mL Et₂O 中。向该溶液中在搅拌下在 5 分钟内滴加入 0.945 mL (2.83 mmol) MeMgI (3.0M)。该溶液颜色由黑色变为深红色。MeMgI 加完后,将该溶液搅拌 1 小时。然后在减压下除去 Et₂O 并将该残余物用己烷(2 x 20 mL)萃取,将溶液过滤,将滤液在减压下蒸发至干,得到 0.35 g (收率 65 %)黑色固体。

¹H (C₆D₆) δ 0.23 (s, 3H), 0.38 (s, 3H), 0.40 (s, 3H), 0.82 (s, 3H), 1.54 (m, 6H) 1.60 (s, 9H), 1.99 (d, ²J_{H-H} = 14.5 Hz), 2.22 (d, ²J_{H-H} = 14.5 Hz), 3.33 (m, 4H), 5.32 (s, 1H), 6.91 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.64 (m, 1H).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 6.55, 7.23, 17.21, 25.92, 35.21, 50.27, 51.89, 57.02, 58.18, 99.09, 108.85, 116.05, 122.14, 122.92, 123.66, 124.48, 125.53, 138.31.

实施例 10

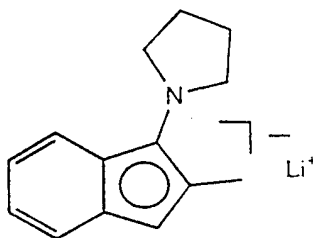


(24)

制备 1-(2-甲基-1H-3-茚基)吡咯烷 (24)。将 2-甲基-1-茚酮(25g , 171 mmol)溶于 250 mL 无水苯中。向该溶液中加入 50 ml 吡咯烷 (pyrrolidine)。将该反应混合物用装有 4A 分子筛的 Dean- Stark 阱回流 10 天。蒸出溶剂并将残余物在减压下蒸馏(1.5 托)。在 80 °C 下获得第一个馏分, 同时在 126 - 132 °C 下收集所需的化合物。黄色液体的收率为 16.28 g, 48 %。

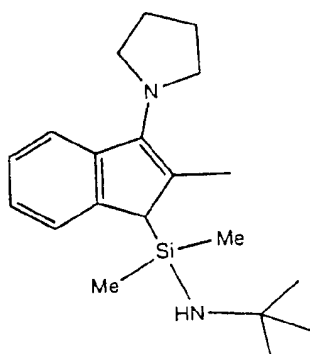
^1H (C_6D_6) δ 1.66 (m, 4H), 2.02 (s, 3H), 3.02 (s, 2H), 3.29 (m, 4H), 7.11 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), 7.23 (m, 2H), 7.45 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 14.68, 25.61, 41.89, 50.92, 119.94, 123.68, 123.86, 124.10, 126.029, 142.61, 143.50, 145.00.



(25)

制备(2-甲基-1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂 (25)。将 1-(2-甲基-1H-3-茚基)吡咯烷(16.276 g, 81.67 mmol)在己烷 (250 mL)中搅拌, 同时滴加入 n-BuLi (98.0 mmol, 49.0 ml 2.0 M 环己烷溶液)。将该混合物搅拌过夜, 在此期间形成沉淀。反应完成后, 将混合物过滤。将该产品用己烷洗涤并在真空下干燥后, 得到所需的浅黄色固体产品(14.51 g, 收率 84 %), 该固体在不进行进一步纯化或分析下使用。

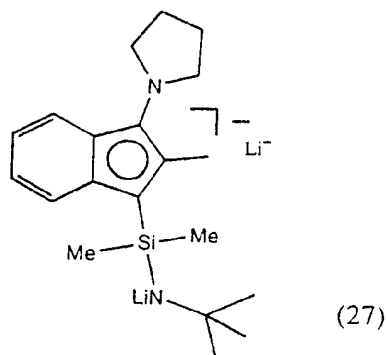


(26)

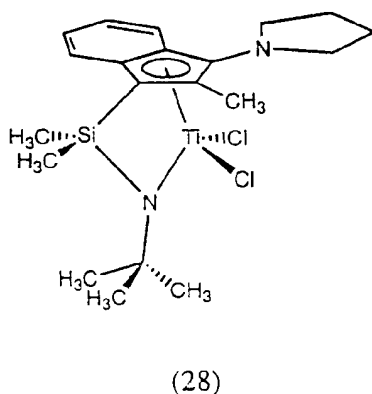
制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺 (26)。向 N-(1,1-二甲基乙基)-1-氯-1,1-二甲基-硅烷胺(4.27, 25.75 mmol)在 100 mL THF 中的溶液中加入溶于 50 mL THF 中的(2-甲基-1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂(3.52 g, 17.17 mmol)。溶液的颜色变为黄橙色。将该反应混合物搅拌过夜，然后在减压下除去溶剂。将产品用 80 mL 己烷萃取，过滤。在减压下除去己烷并将烧瓶连接到高真空管线 (10^{-4} 托)上过夜以除去过量起始物质。产品的收率为 5.54 g, 98 %。

^1H (C_6D_6) δ -0.00 (s, 3H), 0.09 (s, 3H), 0.40 (s, 1H), 1.04 (s, 9H), 1.77 (m, 4H), 2.21 (s, 3H), 3.14 (s, 1H), 3.25 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 7.15 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 7.23 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.48 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 7.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 0.17, 1.07, 15.63, 26.00, 33.81, 48.59, 50.00, 51.23, 119.52, 122.63, 123.86, 124.55, 133.96, 142.73, 143.12, 144.16.



制备(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)甲基)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐(27)。在干燥箱中, 将 5.54 g (16.36 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺溶于 100 mL 己烷中。向该溶液中滴加入 16.0 mL (39.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M)。 *n*-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用 100 mL 己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 4.51 g 黄色固体。收率 83 %。



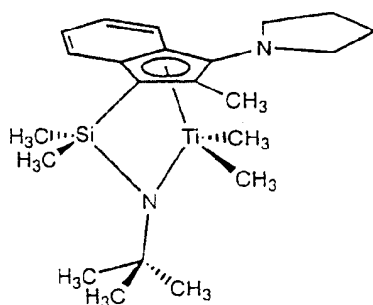
制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(28)。在干燥箱中, 将 4.91 g (13.24 mmol) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 悬浮于 80 mL THF 中。向该溶液在 5 分钟内加入溶于 30 mL THF 中的 4.91 g (13.24 mmol) (1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)甲基)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐。将该溶液搅拌 55 分钟。然后加入 2.39 g PbCl_2 (8.60 mmol) 并将该溶液搅拌 55 分钟。在减压下除去 THF。将残余物用 70 mL 甲苯萃取, 将该溶液

过滤并在减压下除去甲苯。将残余物用 40 mL 己烷研制，并过滤收集沉淀物，用 40 mL 己烷洗涤，真空干燥后得到 3.38 g 黑灰色固体。收率 56 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.62 (s, 3H), 0.66 (s, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.41 (m, 4H), 2.50 (s, 3H), 3.46 (m, 2H), 3.83 (m, 2H), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.10 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.65 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.70 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz).

^{13}C (^1H) (C_6D_6) δ 6.39, 6.49, 18.95, 25.99, 32.90, 52.36, 60.75, 94.47, 123.90, 126.95, 136.00, 147.75.

实施例 11



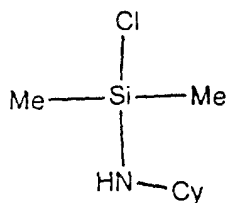
(29)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(29)。在干燥箱中，将 0.65 g (1.42 mmol) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛溶于 40 mL Et_2O 中。向该溶液在搅拌下在 5 分钟内滴加入 1.00 mL (2.98 mmol) MeMgI (3.0M)。该溶液颜色由黑色变为深红色。 MeMgI 加完后，将该溶液搅拌 1 小时。然后在减压下除去 Et_2O 并将该残余物用己烷 (2 x 20 mL) 萃取，将溶液过滤，将滤液在减压下蒸发至干，得到 0.45g (收率 78 %) 棕红色粘稠残余物。

^1H (C_6D_6) δ -0.03 (s, 3H), 0.54 (s, 3H), 0.64 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 1.50 (s, 9H), 1.62 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 3.22 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 6.86 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 6.35, 6.99, 16.41, 26.14, 34.47, 52.12, 52.58, 54.81, 57.92, 85.58, 124.36, 124.43, 125.04, 126.83, 127.86, 129.68, 132.79, 141.06.

实施例 12

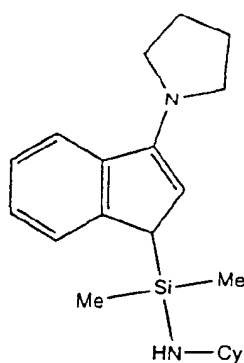


(30)

制备 1-氯-N-环己基-1,1-二甲基硅烷 (30)。在干燥箱中, 在 250 mL 烧瓶内将 60.0 mL (490.89mmol) 二氯二甲基硅烷在约 80 mL THF 中搅拌。向该搅拌溶液中慢慢加入 6.00 g (57.08 mmol) 环己氨基锂固体。在真空下除去 THF 得到浑浊溶液。将己烷加入该混合物中, 过滤出固体并用己烷洗涤。然后在真空下从滤液中除去己烷, 得到 9.18 g 透明浅黄色固体产品, 收率 84 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.28 (s, 6H), 0.82-1.20 (m, 6H), 1.37-1.50 (m, 1H), 1.50-1.60 (m, 2H), 1.81 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$), 2.64 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 2.27, 25.65, 25.89, 38.04, 50.67.

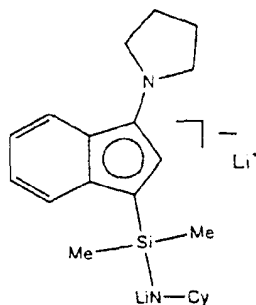


(31)

制备 N-环己基-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺 (31). 向 1-氯-N-环己基-1,1-二甲基硅烷胺 (3.61 g, 18.83 mmol) 在 150 mL THF 中的溶液中, 在 3 分钟内加入溶于 50 mL THF 中的 1-(1H-3-茚基)吡咯烷, 锂盐 (3.00 g, 15.69 mmol). 溶液的颜色立刻变为深桃红色。将该反应混合物搅拌过夜, 然后在减压下除去溶剂。将产品用 60 mL 己烷萃取, 过滤。在减压下除去己烷并将烧瓶连接到高真空管线 (10^{-4} 托) 上 4 小时以除去过量起始物质。得到 5.23 g 产品, 收率为 98 %。

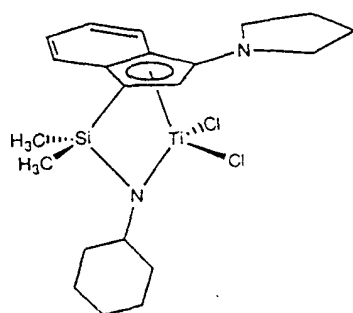
^1H (C_6D_6) δ -0.01 (s, 3H), 0.078 (s, 3H), 0.36 (s, 1H), 0.80-1.30 (m, 7H), 1.41-1.92 (m, 8H), 2.52 (m, 1H), 3.27 (m, 4H), 3.396 (s, 1H), 5.384 (s, 1H), 7.252 (m, 2H), 7.586 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 7.717 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -2.539, -1.771, 25.286, 26.021, 26.115, 39.071, 43.603, 50.682, 51.067, 104.480, 120.944, 123.736, 123.797, 124.557, 141.484, 146.923, 149.284.



(32)

制备(1-((环己基氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐(32)。在干燥箱中, 将 5.23 g (15.36 mmol) N-环己基-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺溶于 100 mL 己烷中。向该溶液中滴加入 24 mL (39.39 mmol) n-BuLi (1.6 M)。n-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用 100 mL 己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 5.11 g 黄色固体。收率 94 %。



(33)

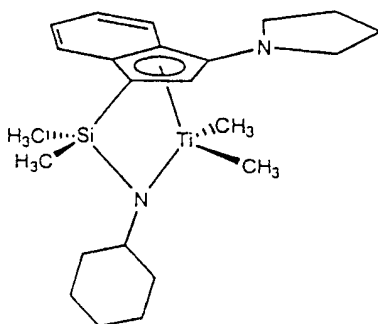
制备二氯(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氮合(2-)-N)钛(33)。在干燥箱中, 将 4.21 g (11.35 mmol) TiCl₃(THF)₃ 悬浮于 80 mL THF 中。向该溶液在 5 分钟内加入溶于 25 mL THF 中的 4.00 g (11.35 mmol) (1-((环己基氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐。将该溶液搅拌 45 分钟。然后加入 2.05 g PbCl₂ (7.38 mmol) 并将该溶液搅拌 40 分钟。在减压下除去 THF。将残余物用 70 mL 甲苯萃取, 将溶液过滤并在减压下除去甲苯。将残余

物用 30 mL 己烷研制，并过滤收集沉淀物，用 30 mL 己烷洗涤，真空干燥后得到 3.79 g 深紫黑色固体。收率 73 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.53 (s, 3H), 0.62 (s, 3H), 0.93 (m, 3H), 1.18 (m, 2H), 1.39-1.69 (m, 7H), 2.01 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 2.19 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz), 3.21 (m, 2H), 3.54 (m, 2H), 4.601 (m, 1H), 5.64 (s, 1H), 7.02 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.08 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 7.60 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.65 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.11, 3.10, 25.67, 26.04, 26.38, 35.90, 50.49, 63.91, 89.43, 106.75, 125.48, 126.40, 126.92, 127.13, 128.67, 136.14, 147.71.

实施例 13



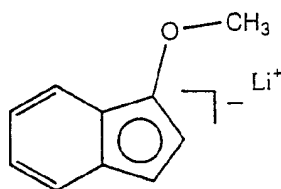
(34)

制备(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(34)。在干燥箱中，将 0.70 g 二氯(N-环己基-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(1.53 mmol)溶于 40 mL Et_2O 中。向该溶液在搅拌下在 5 分钟内滴加入 1.07 mL (3.21 mmol) MeMgI (3.0M)。该溶液颜色由黑色变为深红色。 MeMgI 加完后，将该溶液搅拌 1 小时。然后在减压下除去 Et_2O 并将残余物用己烷(2 x 20 mL)萃取，将溶液过滤，将滤液在减压下蒸发至干，得到 0.50 g (收率 79 %)红色晶体固体。

^1H (C_6D_6) δ 0.04 (s, 3H), 0.47 (s, 3H), 0.63 (s, 3H), 0.72 (s, 3H), 1.10 (m, 1H), 1.32 (m, 5H), 1.54 (m, 5H), 1.73 (m, 2H), 2.04 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz), 2.14 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz), 3.26 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 4.37 (m, 1H), 5.45 (s, 1H), 6.88 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.02 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.78 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

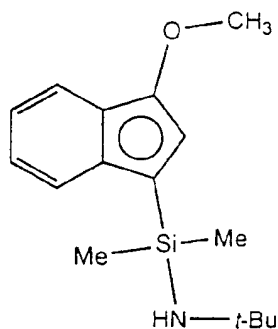
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 1.68, 3.70, 25.84, 26.27, 26.82, 38.54, 38.69, 47.97, 50.64, 53.41, 61.15, 81.51, 104.79, 123.69, 124.98, 125, 127.87, 134.16, 142.79.

实施例 14



(35)

制备(3-甲氧基-1H-茚基)锂 (35)。将 3-甲氧基-1H-茚 (9.65 g, 66.04 mmol) 溶于 150 mL 己烷中。向该溶液中加入 50 mL 1.6M *n*-BuLi 溶液 (80 mmol)。搅拌 20 小时后, 在玻璃料上收集沉淀出的白色固体, 用己烷(3 x 30 mL)洗涤并在减压下干燥, 得到 9.72 g 产品。收率 97 %。

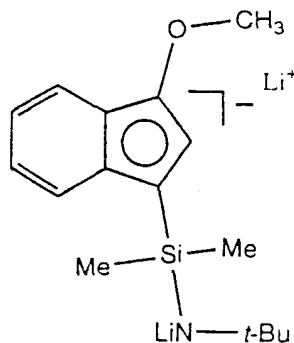


(36)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷胺 (36)。将(3-甲氧基-1H-茚基)锂 (3.00 g, 19.72 mmol) 在 40 ml THF 中的溶液在 30 分钟内加入 N-叔丁基-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺 (3.27 g, 19.72 mmol) 的 100 mL THF 溶液中。加完后, 将反应混合物搅拌过夜。在减压下除去溶剂。将残余物用己烷萃取并将溶液过滤。在减压下除去溶剂得到 5.20 g 产品。收率 96 %。

^1H (C_6D_6) δ -0.08 (s, 3H), 0.15 (s, 3H), 1.07 (s, 9H), 3.28 (s, 1H), 5.35 (s, 1H), 7.22 (m, 2H), 7.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.75 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz).

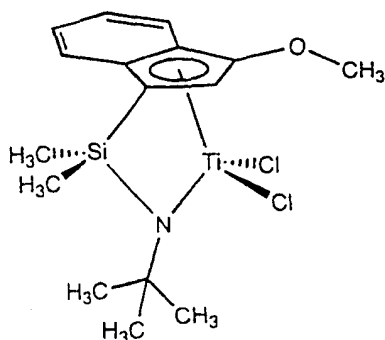
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -0.56, 0.45, 34.08, 42.26, 49.64, 56.41, 100.90, 118.68, 123.62, 124.94, 125.13, 139.24, 144.80, 158.03.



(37)

制备(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-甲氧基-1H-茚基)锂, 锂盐(37)。在干燥箱中, 将 5.20 g (18.87 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1-(2-甲基)-1-(3-甲氧基-1H-茚基)-1,1-二甲基硅烷胺与 80 mL 己烷混合。向该溶液中滴加入 23.6 mL (37.75 mmol) n-BuLi (1.6 M)。n-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用 50 mL 己烷洗涤并在

减压下干燥, 得到 5.00 g 黄色固体。收率 92 %。

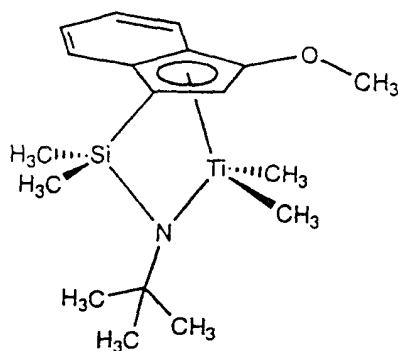


(38)

制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛(38)。在干燥箱中, 将(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-甲氧基-1H-茚基)锂, 锂盐 (5.00 g , 17.40 mmol) 溶于 30 mL THF 中。向该溶液中加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6.44 g , 17.40 mmol) 固体。1 小时后, 加入 PbCl_2 (2.42 g , 8.70 mmol), 将该反应混合物再搅拌 1 小时。在减压下除去溶剂。将残余物用 70 mL 甲苯萃取, 并将残余物用己烷研制。过滤收集固体, 用己烷洗涤, 真空干燥后得到 3.92 g 产品。收率 57 %。

^1H (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).

实施例 15

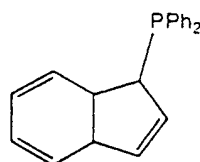


(39)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基) - 1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(39)。将 0.60 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛(1.52 mmol)悬浮液 40 mL Et₂O 中。向该悬浮液中在搅拌下在 20 分钟内滴加入 1.07 mL MeMgI (3.0M)。MeMgI 加完后, 将该溶液搅拌 40 分钟。然后在减压下除去 Et₂O 并将残余物用己烷萃取, 将溶液过滤, 将滤液在减压下蒸发至干, 得到 0.46 g 产品。收率 86 %。

¹H (C₆D₆) δ -0.24 (s, 3H), 0.41 (s, 3H), 0.58 (s, 3H), 0.83 (s, 3H), 1.47 (s, 9H), 3.54 (s, 3H), 3.23 (m, 4H), 5.46 (s, 1H), 6.95 (m, 1H), 7.06 (t, 1H), 7.48 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.78 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz).

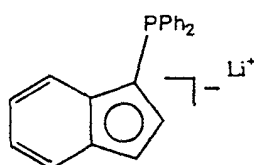
实施例 16



(40)

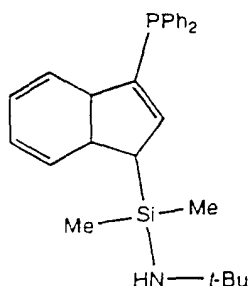
制备(1H-茚-1-基)二苯基磷(40)。在干燥箱中, 将溶于 50 mL THF 中

的茚基锂(8.00 g, 65.52 mmol)加入二苯基氯膦(14.46 g, 65.52 mmol)乙醚溶液中(使用前将二苯基氯膦蒸馏(97 °C @ 0.4 托))。搅拌过夜后, 过滤分离除去LiCl, 得到黄色液体。在真空下除去溶剂, 析出灰白色固体。将该固体用40 mL 己烷研制。滗出己烷, 将固体减压干燥得到16.43 g 灰白色固体。收率84 %。



(41)

制备(1-(二苯基膦基)-1H-茚基)锂 (41)。将 (1H-茚-1-基)二苯基膦 (5.00 g, 16.65 mmol)溶于60 mL 乙醚和60 mL 己烷的混合物中。在10分钟内向该混合物中加入n-BuLi (7.35 mL, 18.31 mmol)。搅拌过夜后, 未出现沉淀。在减压下除去溶剂后, 余下蜡状黄色残余物。将该残余物用120 mL 己烷研制15分钟。滗去己烷溶液并将残余物在减压下干燥, 得到4.45 g 灰白色固体。收率87 %。



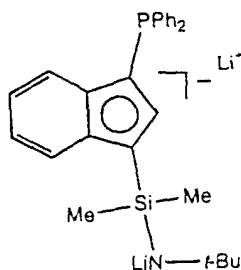
(42)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷胺(42)。在15分钟内将溶于40 mL THF 中的(1-(二苯基膦基)-1H-茚

基)锂(4.45 g, 14.53 mmol)加入 N-叔丁基-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺(3.37g, 20.34 mmol)的 100 mL THF 溶液中。搅拌过夜后, 得到红色溶液。在真空下除去溶剂后, 得到红色油。将该残余物用 35 mL 己烷萃取, 并过滤。除去己烷后, 得到 6.12 g 红色油。收率 98 %。

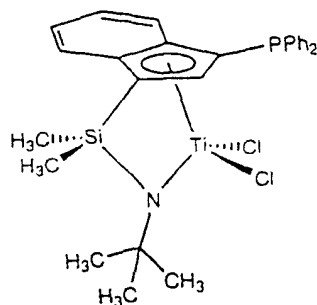
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ -0.10 (s, 3H), -0.07 (s, 3H), 0.42 (s, 1H), 1.01 (s, 9H), 3.59 (m, 1H), 6.56 (m, 1H), 7.0-7.2 (m, 8), 7.54-7.66 (m, 6H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ -24.08.



(43)

制备 1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3- (二苯基膦基)-1H-茚基)锂, 锂盐(43)。将 N-(1,1-二甲基乙基)-1-(3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷胺(6.73 g, 15.67 mmol) 在己烷(100 mL)中搅拌, 同时滴加入 n- BuLi。将该混合物搅拌过夜, 在此期间形成灰白色沉淀物。反应后将混合物过滤。将分离出的产品用己烷洗涤, 并在真空下干燥, 得到灰白色固体, 该固体在不进行进一步纯化或分析下使用(6.04 g, 收率 87 %)。



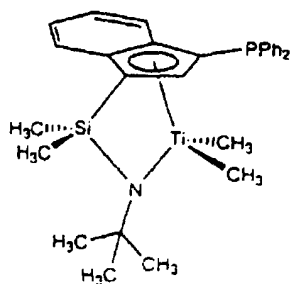
(44)

制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氧合(2-)-N)钛(44)。将溶于 THF (25 mL) 中的 1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(二苯基膦基)-1H-茚基)锂, 锂盐 (3.00 g, 6.80 mmol) 滴加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.52 g, 6.80 mmol) 在 THF (50 mL) 中的淤浆中。然后将该混合物搅拌 1 小时。接着加入 PbCl_2 (0.94 g, 3.40 mmol) 固体, 并将该反应混合物再搅拌 1 小时。然后在减压下除去挥发性物质, 将残余物用甲苯萃取并过滤, 除去甲苯后分离出深红色油状残余物。将该残余物溶于己烷/甲苯(3/1 v/v)混合物中并再次过滤。重复此步骤, 得到均匀溶液, 将该溶液冷却(-15 °C)过夜, 得到油状残余物沉淀, 滤去溶液并在真空下干燥, 得到产物 (3.13 g, 收率 84 %)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 0.18 (s, 3 H), 0.54 (s, 3 H), 1.28 (s, 9 H), 6.48 (s, 1 H), 6.8-7.8 (m, 14 H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ -17.49.

实施例 17



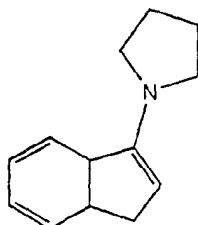
(45)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛 (45)。将二氯(N-(1,1-二甲基乙

基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二苯基膦基)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛 (0.36 g, 0.660 mmol)在乙醚(50 mL)中搅拌, 同时滴加入 MeMg Br (1.46 mmol, 0.49 mL 3.0 M 乙醚溶液)。然后将该混合物搅拌 1 小时。反应后, 除去挥发性组分, 用己烷/甲苯(1/1,v/v)混合物将残余物萃取并过滤。然后在真空下除去挥发分, 用己烷再溶解残余物并过滤。除去己烷后得到所需的黑红色油产品 (0.18 g, 53 %)。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ -0.00 (s, 3 H), 0.23 (s, 3 H), 0.57 (s, 3 H), 1.18 (s, 3 H), 1.39 (s, 3 H), 6.17 (s, 1 H), 6.8-7.8 (m, 14 H).

实施例 18

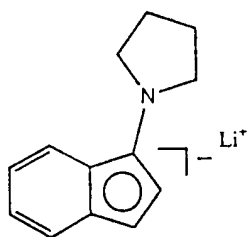


(46)

制备 1-(1H-茚-3-基)吡咯烷(46)。根据 Noland 等人的改进方法 (Noland, W. E.; Kanewaran, V.; 有机化学期刊, 1981, 46, 1940-1944), 将 1-茚酮 (25.0 g, 0.189 mol)和已在 3A 分子筛上干燥的 50 mL 吡咯烷加入装有顶部搅拌器、 Dean-Stark 仪器和冷凝器的保持于干燥 N_2 气氛下的 500 mL 3-颈烧瓶中。加入苯 (200 mL, 在 4A 分子筛上干燥) 并将溶液回流 30 小时。该阶段结束后, $^1\text{H NMR}$ 分析等分反应试样显示所需产品与起始物质的摩尔百分比为 93:7 。在真空下除去绝大部分溶剂, 将黑色粗产品蒸馏 (6" Vigreux 柱子) 得到浅黄色油纯烯胺 (24.3 g, 0.132 mol), 收率 70 %。该化合物对水和空气都敏感, 蒸馏后将其转移入干燥箱内。毛细管 GC 分析显示溜出液的己烷溶液纯度为 99 % (面积): bp = 125 - 127 $^{\circ}\text{C}$ @ 2.0 mm, bp. lit = 118 - 120 @ 1 mm ;

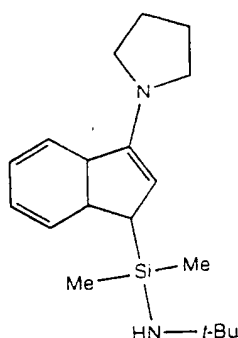
^1H (C_6D_6) δ 7.61 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.39 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.24 (t, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.17 (t, 1H, $J=7.4$ Hz), 5.07 (s, 1H), 3.41 (m, 4H), 3.31 (s, 2H), 1.94, (m, 4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 149.9, 145.1, 141.6, 125.5, 124.2, 123.8, 120.3, 100.6, 50.2, 35.5, 25.2.



(47)

制备(1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂(47)。在干燥箱中, 将 3.5 g (18.9 mmol) 1-(1H-茚-3-基)吡咯烷与 100 mL 己烷混合。向该溶液中滴加入 9.5 mL (18.9 mmol) $n\text{-BuLi}$ (2.0 M)。 $n\text{-BuLi}$ 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 3.61 g 黄色固体。收率 99 %。

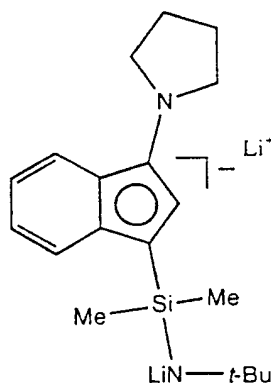


(48)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺(48)。将在 40 mL THF 中的(1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂 (3.30 g, 17.25 mmol) 溶液在 30 分钟内加入到 N-叔丁基-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺(2.86 g, 17.25 mmol)的 100 mL THF 溶液中。加完料后, 将该反应混合物搅拌过夜。然后在减压下除去溶剂。将残余物用己烷萃取并将溶液过滤。然后在减压下除去溶剂, 得到 5.13 g 产品。收率 95 %。

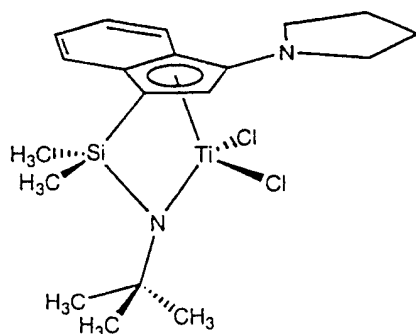
^1H (C_6D_6) δ 0.07 (s, 3H), 0.05 (s, 3H), 1.27 (s, 9H), 2.03 (m, 4H), 3.43 (m, 4H), 5.41 (s, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

^{13}C (^1H) (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)

制备(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐(49)。在干燥箱中, 将 5.13 g (16.3 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺与 80 mL 己烷混合。向该溶液中滴加入 16.3 mL (32.6 mmol) n-BuLi (2.0 M)。n-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用 50 mL 己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 5.33 g 产品。收率 100 %。



(50)

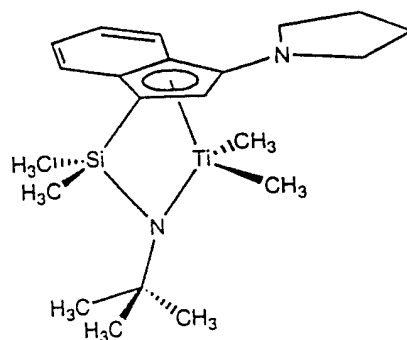
制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氧合(2-)-N)钛(50)。在干燥箱中,将 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6.05 g, 16.32 mmol) 悬浮于 30 mL THF 中。向该溶液中加入(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐固体。1 小时后, 加入 PbCl_2 (2.27 g, 8.16 mmol) 固体。然后将该反应混合物再搅拌 1 小时。在减压下除去溶剂。将残余物用 70 mL 甲苯萃取并过滤。在减压下除去甲苯并将残余物用己烷研制。过滤收集固体, 用己烷洗涤, 在减压下干燥后得到 5.08 g 产品。收率 72 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.67 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 1.316 (s, 9H), 2.05 (br s, 4H), 3.71 (br s, 2H), 4.01 (br s, 2H) 7.25 (m, 2H), 7.63 (d, 1H), 7.91 (d, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 1.58, 25.75, 32.97, 50.49, 61.05, 93.11, 106.51, 126.32, 126.89, 127.14, 129.00, 135.82, 149.54.

HRMS (EI, M^+): 计算值 430.0881, 测定值 430.0881。

实施例 19



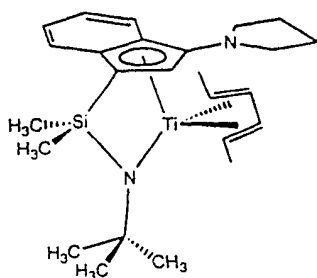
(51)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(51)。将 0.50 g 二氯 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(1.15 mmol)悬浮于 40 mL Et₂O 中。向该悬浮液中在搅拌下在 20 分钟内滴加入 0.77 mL MeMgI (3.0M)。MeMgI 加完后,将该溶液搅拌 40 分钟。然后在减压下除去 Et₂O 并将残余物用己烷萃取,将溶液过滤,将滤液在减压下蒸发至干,得到 0.39 g 产品。收率 86 %。

¹H (C₆D₆) δ 0.10 (s, 3H), 0.50 (s, 3H), 0.65 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 1.53 (s, 9H), 3.23 (m, 4H), 3.23 (m, 4H), 5.43 (s, 1H), 6.95 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.06 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.54 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.63 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) 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.

实施例 20



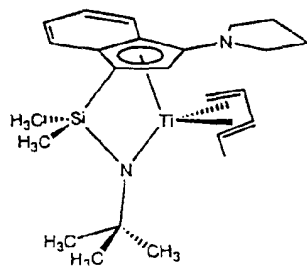
(52)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)((2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)钛 (52)。在干燥箱中,将 0.40 g 二氯 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛与 0.76 g 2,4-己二烯合并并悬浮于 50 mL 己烷中。向该溶液中滴加入 1.15 mL n-BuLi (1.6 M)并将该溶液回流 2 小时。然后将该溶液冷却至室温,过滤。并在减压下除去溶剂。将残余物收集于尽可能小量的己烷中并冷却至-20 °C 过夜,得到 0.16 g 产品。收率 38 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.77 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.14 (s, 9H), 1.32 (m, 7H), 1.61 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 2.12 (d, 3H), 2.91 (m, 4H), 3.45 (m, 1H), 3.65 (m, 1H), 5.30 (s, 1H), 6.69 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 7.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 4.22, 6.41, 15.88, 20.84, 25.58, 35.18, 49.66, 55.95, 78.03, 96.87, 109.79, 116.86, 112.86, 119.46, 122.15, 122.63, 122.90, 126.53, 126.92, 127.10, 128.88, 130.11, 130.76, 140.41.

实施例 21

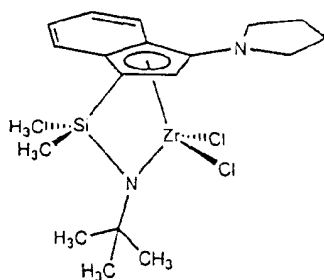


(53)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)((2,3,4,5-η)-2,4-戊二烯)钛 (53)。在干燥箱中, 将 0.50 g 二氯 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)钛溶于 30 mL 己烷中。向该溶液中一次加入 1.14 mL (11.6 mmol) 戊间二烯, 接着滴加入 1.28 mL n-BuMgCl (2M 己烷溶液, 2.55 mmol)。将该混合物回流 3 小时, 然后在真空下除去溶剂。将残余物溶于 15 mL 戊烷中, 将该溶液经硅藻土覆盖的玻璃料过滤, 并在真空下除去溶剂。获得略潮湿的深棕色固体 (0.47 g, 95 % 收率)。

^1H (C_6D_6) δ 8.10 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 7.13 (m, 2H), 6.81 (m, 4H), 5.60 (s, 1H), 5.16 (s, 1H), 4.07 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11, 11$ Hz), 3.77 (m, 4H), 3.46 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8, 8$ Hz), 2.85 (m, 8H), 2.12 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz), 1.8-1.4 (m, 4H), 1.38 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz), 1.29 (m, 8H), 1.17 (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 1.02 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.83 (s, 3H), 0.79 (s, 3H) ppm.

实施例 22



(54)

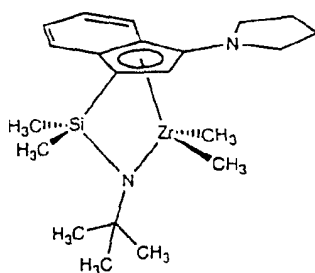
制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 硅烷氨合(2-)-N)锆 (54). 将 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1- (3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺, 二锂盐固体(2.41, 7.72 mmol)缓慢加入到 ZrCl_4 (1.80 g, 7.72 mmol)在甲苯 (100 mL)中的淤浆中。将该混合物搅拌过夜。反应后将混合物过滤并除去挥发性组分, 得到所需的金色微晶固体产品 (1.7386 g, 收率 48.9 %)。

^1H NMR (C_6D_6) δ 0.51 (s, 3 H), 0.69 (s, 3 H), 1.33 (s, 9 H), 1.7-1.7 (m, 4 H), 3.1-3.2 (m, 2H), 3.4-3.5 (m, 2 H), 5.59 (s, 1 H), 6.9-7.0 (m, 2 H), 7.6-7.7 (m, 1 H), 7.63 (d, 1H $^3J_{\text{HH}}=8.5$ Hz).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 2.28, 4.62, 25.68, 33.28, 50.68, 56.72, 82.15, 103.56, 122.56, 125.49, 125.62, 126.13, 129.28, 133.58, 142.98.

HRMS (EI, M^+): 计算值 474.0432, 测定值 474.0419.

实施例 23



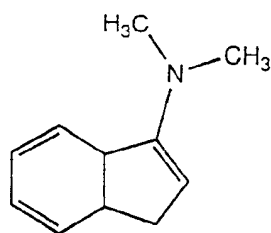
(55)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 硅烷氧合(2-)-N)二甲基锆(55)。将二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基) 硅烷氧合(2-)-N)锆(0.99 g, 2.09 mmol)在乙醚(50 mL)中搅拌,同时慢慢加入MeMgBr(4.60 mmol, 1.53 mL, 3.0M 乙醚溶液)。然后将该混合物搅拌过夜。反应完成后,除去挥发性物质,并用己烷萃取残余物和过滤。除去己烷后得到所需的红色残余物产品(0.72 g, 79 %收率)。

^1H NMR (C_6D_6) δ -0.58 (s, 3 H), 0.22 (s, 1 H), 0.51 (s, 3 H), 0.69 (s, 3 H), 1.37 (s, 9 H), 1.0-1.2 (m, 4 H), 3.1-3.2 (m, 2 H), 3.3-3.4 (m, 2 H), 5.60 (s, 1 H), 6.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.35$ Hz), 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.57$ Hz), 7.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.49$ Hz), 7.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.58$ Hz).

^{13}C NMR (C_6D_6) δ 3.06, 5.11, 25.72, 34.54, 35.54, 40.32, 50.81, 55.17, 77.82, 103.10, 121.41, 122.96, 125.12, 125.25, 125.78, 132.33, 139.91.

实施例 24



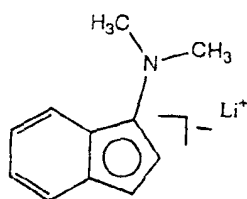
(56)

制备 N,N-二甲基-1H-茚-3-胺 (56)。该化合物通过 Carlson 和 Nilsson

的一般性方法 (Carlson, R.; Nilsson, 斯堪的纳维亚化学学报 B, 1984, 38, 49-53) 的改进方法制备。向装有顶部搅拌器、隔膜并保持于氮气下的 500 mL 3-颈烧瓶中加入 150 mL 无水己烷。将该溶剂冷却至 -20 至 -30 °C, 同时将无水二甲胺 (12.6 g, 280 mmol) 倒入该溶剂中, 这样无气体经扩散器排出。将 TiCl_4 (6.63 g, 35.0 mmol) 滴加入被冷却的、充分搅拌的溶液中, 使釜温保持在 -30 至 -15 °C (注意: 因形成氨基钛, 推荐使用 Hershberg 搅拌器)。将所得深棕色淤浆搅拌 15 分钟, 并使其达到 0 °C, 然后一次性加入 1-茚酮固体 (4.32 g, 32.7 mmol)。将该溶液升至室温, 然后加热至 60 °C, 加热 5 分钟, 如此使更多 TiO_2 从淤浆中沉淀出来, 同时溶液变透明。将该溶液在氮气气氛中通过烘干的 4cm 硅藻土过滤, 并在真空下除去溶剂, 得到标题烯胺 (3.8 g, 23.8 mmol), 收率 73 %, 为黑色油, 通过 NMR 检测未含可检测出的酮。该产品通过 GC 分析表明纯度为 98 % (面积)。

^1H NMR (CDCl_3) δ , 7.49 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.42 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.30 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 7.21 (d, 1H, $J=7.4$ Hz), 5.46 (s, 1H), 3.31 (s, 2H), 2.83 (s, 6H).

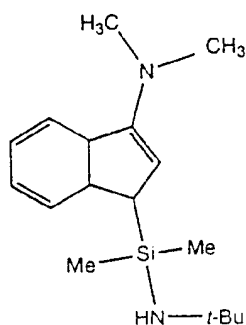
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 153.8, 144.6, 141.3, 125.6, 124.3, 123.8, 119.9, 107.8, 42.9, 35.6.



(57)

制备(1-(1,1-二甲基氨基)-1H-茚基)锂(57)。在干燥箱中, 将 3.8 g (23.9

mmol) N,N-二甲基-1H-茚-3-胺与 100 mL 己烷混合。向该溶液中滴加入 15 mL (23.9 mmol) *n*-BuLi (1.6 M)。 *n*-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 3.58 g 产品。收率 91 %。

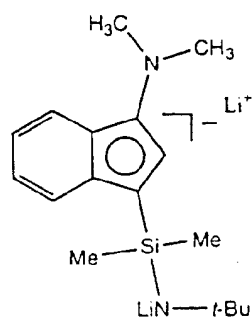


(58)

制备 1-(3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷胺 (58)。将(1-(1,1-二甲基氨基)-1H-茚基)锂 (3.58 g, 21.67 mmol) 在 40 mL THF 中的溶液在 30 分钟内加入到 N-叔丁基-N-(1-氯-1,1-二甲基甲硅烷基)胺(3.59 g, 21.67 mmol)的 80 mL THF 溶液中。加完料后, 将该反应混合物搅拌过夜。然后在减压下除去溶剂。将残余物用己烷萃取并将溶液过滤。然后在减压下除去溶剂, 得到 5.92 g 产品。收率 95 %。

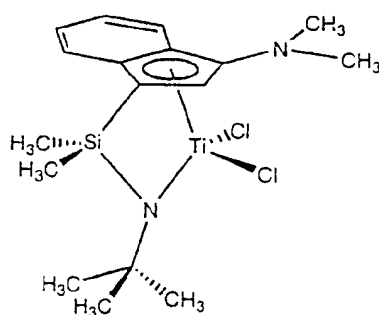
^1H (C_6D_6) δ -0.05 (s, 3H), 0.03 (s, 3H), 1.06 (s, 9H), 2.68 (s, 6H), 3.40 (s, 1H), 5.63 (s, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (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)

制备(3-(二甲基氨基)-1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐(59)。在干燥箱中, 将 5.92 g (20.51 mmol) 1-(3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷胺与 80 mL 己烷混合。向该溶液中滴加入 25.6 mL (41.04 mmol) *n*-BuLi (1.6 M)。 *n*-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用 50 mL 己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 5.45 g 产品。收率 88 %。



(60)

制备二氯(1-(1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛 (60)。在干燥箱中, 将(3-(二甲基氨基)-1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐 (5.45 g, 18.14 mmol) 溶于 30 mL THF 中。向该溶液中加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (6.72 g, 18.14 mmol) 固体。1 小时后, 加入 PbCl_2 (2.52 g, 9.07 mmol) 固体。

然后将该反应混合物再搅拌 1 小时。在减压下除去溶剂。将残余物用 70 mL 甲苯萃取并过滤。在减压下除去甲苯并将残余物用己烷研制。过滤收集固体，用己烷洗涤，在减压下干燥后得到 4.00 g 产品。收率 56 %。

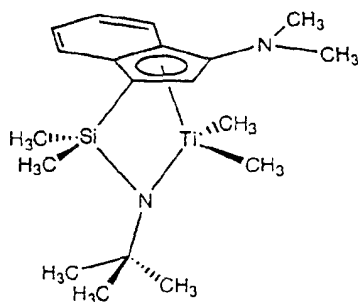
^1H (C_6D_6) δ 0.48 (s, 3H), 0.61 (s, 3H), 1.06 (s, 9H), 2.82 (s, 3H), 5.74 (s, 1H),

7.00 (m, 2H), 7.14 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 2.43, 4.85, 34.73, 42.79, 50.17, 54.73, 107.25, 124.41,

124.98, 125.09, 137.0, 145.01.

实施例 25



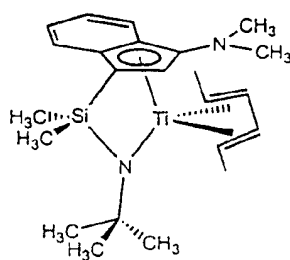
(61)

制备(1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛(61)。将 0.60 g 二氯(1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛(1.53 mmol)悬浮于 40 mL Et_2O 中。向该悬浮液中在搅拌下在 20 分钟内滴加入 1.07 mL MeMgI (3.0M)。 MeMgI 加完后，将该溶液搅拌 40 分钟。然后在减压下除去 Et_2O 并将残余物用己烷萃取，

将溶液过滤，将滤液在减压下蒸发至干，得到 0.43 g 产品。收率 80 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.03 (s, 3H), 0.44 (s, 3H), 0.63 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 1.49 (s, 9H),
2.78 (s, 6H), 5.56 (s, 1H), 6.85 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz),
7.44 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz).

实施例 26



(62)

制备(1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((2,3,4,5- η)-2,4-己二烯)钛 (62)。向淤浆化于/溶于 50 mL 己烷中的 0.5490 g 二氯(1-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛 (1.35mmol)中加入 1.4 mL 2,4-己二烯(12.3 mmol)，接着加入 1.63 mL BuMgCl (2.0 M, 在 Et_2O 中) (3.26 mmol)和另外 3 mL Et_2O 。将该反应混合物回流 1.5 小时。然后将反应化合物搅拌过夜。在减压下除去溶剂并将残余物用己烷萃取，将溶液过滤并将滤液在减压下蒸发至干。加入己烷溶解深黑色产品后，将溶液贮存于冰柜中过夜。除去上层清液，得到 0.0735 g 黑色晶体物质。将上层清液浓缩，然后再次在冰柜中冷却，得到另一些产品。

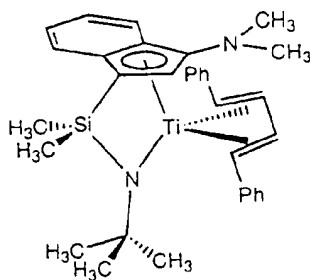
^1H (C_6D_6) δ 0.72 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.10 (s, 9H), 1.26 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$ Hz), 1.60 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 2.10 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz), 2.37 (s, 6H), 3.38 (m, 1H), 3.97 (m, 1H), 5.46 (s, 1H), 6.68 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 6.94 (m, 2H), 7.87 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 142.9, 130.0, 128.9, 123.2, 122.5, 121.8, 120.1, 112.4, 109.3, 99.0, 92.3, 79.6, 78.6, 56.4, 42.3, 35.0, 20.3, 15.7, 14.4, 6.4, 4.1.

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SiTi}$ 的高分辨 MS:

计算值 416.2127, 实测值 416.2107

实施例 27

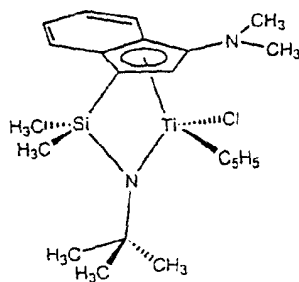


(63)

制备(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)) (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛(63)。在干燥箱中, 将 0.40 g 二氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛与反式-1,4-二苯基丁二烯混合并悬浮于 30 mL 己烷中。向该溶液中加入 1.27 mL n -BuLi (1.6 M)并将溶液回流 2 小时。然后将溶液冷却至室温并在减压下除去溶剂, 得到 0.23 g 产品。收率 43 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.68 (s, 3H), 0.82 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.47 (s, 9H), 3.45 (m, 1H), 3.60 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.65 (m, 1H), 5.20 (s, 1H), 6.30-7.55 (m, 14H).

实施例 28



(64)

制备氯(环戊二烯基) (1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛(64)。向溶于约 35-40 mL Et_2O 中的 0.312g 二氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)钛(0.77 mmol)中慢慢加入 0.769 mL NaC_5H_5 (1.0 M, 在 Et_2O 中) (1.00 mmol)。将该紫色反应混合物搅拌 1 天半。在减压下除去溶剂, 用己烷萃取残余物, 将溶液过滤并将滤液在减压下蒸发至干。加入己烷溶解深黑色产品后, 将该颜色非常深的品红溶液在冰柜中贮存过夜。除去上层清液并在减压下干燥后, 得到 0.1119 g 晶体产品。将上层清液浓缩, 在冰柜中冷却, 得到另一些微晶产品。

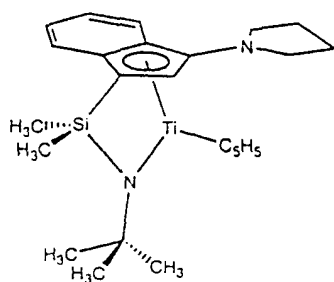
^1H (C_6D_6) δ 0.50 (s, 3H), 0.60 (s, 3H), 1.31 (s, 9H), 2.73 (s, 6H), 5.69 (s, 5H), 5.78 (s, 1H), 6.79 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.15 (m, 2H), 7.33 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz).

^{13}C (C_6D_6) δ 170.8, 158.6, 126.6, 124.3, 121.3, 121.1, 115.4, 95.2, 88.4, 61.2, 42.5, 32.9, 3.9, 2.7.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{SiTi}$ 的高分辨 MS:

计算值 434.14245, 实测值 434.1426

实施例 29



(65)

制备环戊二烯基(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(65)。向充分搅拌的 0.56 g 三(环戊二烯基)钛(2.31 mmol)在约 50 mL THF 中的溶液中, 慢慢加入 0.75 g (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺(2.31 mmol)粉末。将该黄-绿色(透射红光)反应混合物搅拌过夜。在减压下除去溶剂并将残余物用约 80 mL 甲苯萃取, 将溶液过滤, 从深橄榄色-绿色-棕色滤液中除去极淡紫色固体。将两部分产物均在减压下干燥。将甲苯可溶的黑色产品用己烷萃取、过滤并从深棕色溶液中除去溶剂, 得到 0.9113 g 外观为黑色粉末的产品 (93 %)。质子 NMR 仅显示在 0.8 - 2.4 ppm 区域内的宽驼峰。ESR 在 $g = 1.98$ 处显示信号, 与 Ti(III)配合物一致。将在过滤器上收集的浅灰色固体用 THF 萃取, 过滤并在减压下除去溶剂, 得到 0.29 g 浅紫粉色固体 (87 %, 基于 LiC_5H_5)。向 0.20 g “ LiC_5H_5 ” (2.78 mmol)在约 20 mL THF 中的溶液中加入 0.179 g FeCl_2 (1.40 mmol)。将该溶液搅拌约 4-5 小时。在减压下除去溶

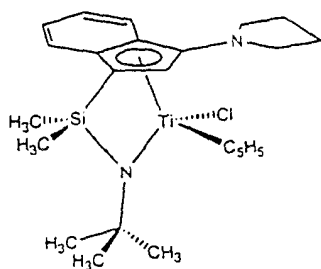
剂。将残余物用甲苯萃取，过滤并在减压下除去溶剂，得到 0.22 g 确认为二茂铁的橙色粉末。收率 85 %。

^1H (C_6D_6) δ 4.00 (s).

^{13}C (C_6D_6) δ 68.3.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ 的高分辨 MS: 计算值 186.0132, 实测值 186.0124

实施例 30



(66)

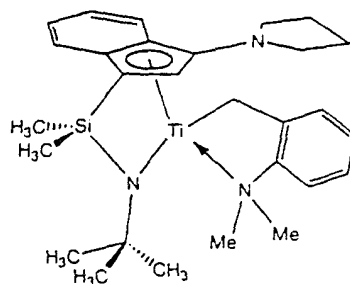
制备氯(环戊二烯基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(66)。向 0.0240 g 上面得到的环戊二烯基(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(0.056 mmol)在 NMR 管中的约 0.5 - 1mL C_6D_6 中的溶液中，加入 0.048 g PbCl_2 (0.17 mmol)。黑色溶液立即变为品红色。约 20 -30 分钟后，对该粗反应混合物测定 NMR 谱。

^1H (C_6D_6) δ 0.52 (s, 3H), 0.64 (s, 3H), 1.17 (br, 4H), 1.34 (s, 9H), 3.16 (br, 2H), 3.52 (br, 2H), 5.73, (s, 5H), 5.83, (s, 1H), 6.83 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.2 (m, 2H), 7.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ 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.

$C_{24}H_{33}ClN_2SiTi$ 的高分辨 MS: 计算值 460.1581, 实测值 460.1580

实施例 31

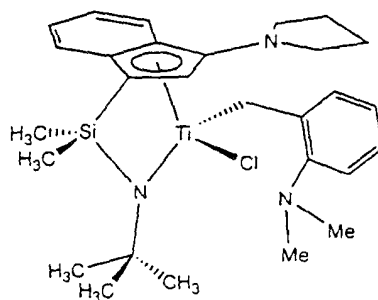


(67)

制备(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((2-(二甲基氨基-N)苄基)甲基-C)钛, (67)。向 0.3390 g 环戊二烯基(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛 (0.797 mmol) 在约 20 mL Et_2O 的溶液中慢慢加入 0.1125 g (2-(N,N-二甲基氨基)苄基)锂 (0.797 mmol) 粉末。将该反应混合物搅拌过夜。在减压下从深棕红色溶液中除去溶剂, 用己烷萃取残余物, 并从深黑色固体 (该固体在己烷中的溶解性很小) 中过滤出极易溶的棕红色溶液。将这两种产物级分在减压下干燥。两种产品 (在 C_6D_6 中) 的质子 NMR 显示宽的无特征峰, 这些峰与其它 Ti(III) 化合物观察到的峰一致。用 $PbCl_2$ 氧化样品后, 通过 1H NMR 测定, 原来的反应不完全。用 C_6D_6 萃取玻璃料上的固体并过滤, 然后与其它产品组分合并。在减压下除去溶剂并将残余物收集于约 15 mL Et_2O 中, 然后向其中再加入 0.0170 g (2-(N,N-二甲基氨基)苄基)锂 (总计 0.918 mmol) 粉末。搅拌过夜并在减压下除去溶剂后, 将残余物用己烷萃取, 过滤并将深黑色滤液浓缩, 将从玻璃料上收集的固体物质与约 0.075 g $FeCl_2$ 和约 3 mL THF 置于管形瓶中, 并使其静置过夜。在减压下除去溶

剂,将残余物用 C_6D_6 萃取并滤入 NMR 管中。NMR 谱显示存在 Cp_2Fe , 它看起来为无机物质的 THF 配合物。 ^1H (C_6D_6) δ 2.00 (br s), 4.01 (s), 5.06 (br s)。 ^{13}C (C_6D_6) δ 72.0, 68.2, 35.1。将滤液浓缩后,开始结晶出深黑色固体,剩下深紫血红色溶液。滤出固体,用己烷洗涤并在减压下干燥。得到深红棕色产品: 0.1718 g。0.0399 g 该物质在 C_6D_6 中的 NMR 显示不明显结构的宽峰。ESR 在 $g = 1.98$ 处显示峰,这与 Ti(III) 配合物一致。磁敏感度(Evans'方法): 1.57 mB

实施例 32



(68)

制备氯(1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((2-(二甲基氨基)苯基)甲基钛, (68)。将约 0.070 g PbCl_2 加入到在 NMR 管中的 0.0224 g 1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氨合(2-)-N)((2-(二甲基氨基-N)苯基)甲基-C)钛(来自上面)在 1/2 至 1 mL C_6D_6 中的溶液中。将该反应混合物振摇,然后让其静置过夜。NMR 谱显示存在两种异构体(比例为约 1:2)和少量(氯)(环戊二烯基)配合物。一种异构体的 ^1H (C_6D_6) 的特征峰 δ 0.67

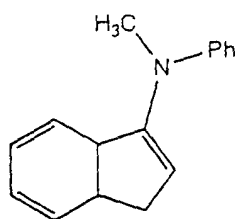
(s, 1H), 0.81 (s, 1H), 1.63 (s, 9H), 2.07, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz), 2.54 (s, 6H), 2.64, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz), 3.17 (m, 2H), 3.57 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 6.35 (s, 1H).

另一异构体的特征峰 δ 0.71, (s, 1H), 0.88 (s, 1H), 1.61 (s, 9H), 2.19, (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz), 2.21 (m, 2H), 2.53 (s, 6H), 2.76 (m, 2H), 3.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz), 5.06 (s, 1H), 7.90 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz). 两种异构体的共同峰

δ 1.38 (br, 4H), 6.66 (m), 6.76 (m), 6.87 (m), 7.08 (m), 7.40 (m).

^{13}C (C_6D_6) (两种异构体) 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.

实施例 33



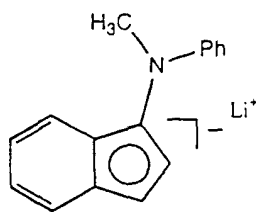
(69)

制备 N-甲基-苯基-1H-茚-3-胺, (69)。在装有 Dean-Stark 阱和回流冷凝器的烧瓶中投入 1-茚酮 (10.0 g, 75.7 mmol)、N-甲基苯胺 (15.1 g, 141 mmol) 和甲苯 (200 mL)。加入催化量的对甲苯磺酸 (0.1 g) 并将混合物在 N_2 中回流 96 小时。将该反应混合物冷却并在减压下除去甲苯, 然后将剩余物质在真空下蒸馏。收集最高沸点馏分 (6.8 g; bp 150-2 °C/0.7 mm Hg), 为黄色油状物, 将其静置固化得到黄橙色固体。将该物质贮存于手套箱中。NMR 分析显示在产品中存在 10 % 的 N-甲基苯胺。然而, 对已蒸馏的烯胺进一步蒸馏不能成功地降低产品中不需要的

胺。

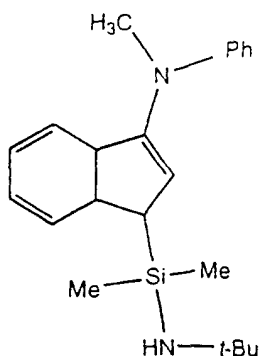
^{13}H NMR (dg-PhMe) δ 6.78- 7.25 (m, 9H); 5.62 (t, 1H); 3.24 (d, 2H); 3.05 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (dg-PhMe) δ 149.84, 149.02, 144.30, 141.85, 129.05, 125.82, 124.98, 124.06, 121.79, 121.69, 121.19, 113.66, 42.01, 35.89.



(70)

制备(3-(甲基苯基氨基)-1-H-茚基)锂, (70)。将 N-甲基-苯基-1H-茚-3-胺 (6.8 g, 30.7 mmol) 溶于 100 mL 己烷中并用注射器在 15 分钟内滴加入 12.3 mL 2.5 M n-BuLi (0.936 eq)。该溶液在加入 n-BuLi 后形成黄色沉淀, 将该淤浆搅拌过夜。然后过滤出固体, 用 50 mL 己烷洗涤, 并使其在真空中干燥过夜得到所需的阴离子, 为黄橙色固体 (5.83 g, 25.6 mmol), 收率 89 % (按锂试剂计)。

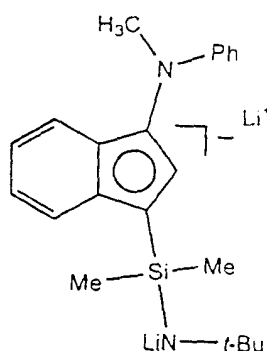


(71)

制备 N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷胺, (71)。将(3-(甲基苯基氨基)-1-H-茚基)锂(3.10 g, 13.64 mmol)溶于 50 mL THF 中并在 30 分钟内滴加入叔丁基二甲基甲硅烷基氯(2.17 g, 16.35 mmol)在 35 mL THF 中的溶液中, 继续搅拌 25 小时。将该溶剂蒸发并将所得油真空干燥 4 小时。将该油溶于 100 mL 己烷中并过滤出 LiCl。在真空下除去溶剂并过夜真空脱挥发性组分, 得到黑红色油产品 (4.66 g, 13.3 mmol), 收率 98 %。

^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, $J = 8.0$), 6.83 (m, 1H), 6.125 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 3.464 (d, 4H, $J = 2.0$ Hz), 3.14 (s, 3H), 1.08 (s, 9H), 1.0 (br s, 1H N-H), 0.04 (s, 3H), 0.00 (s, 3H).

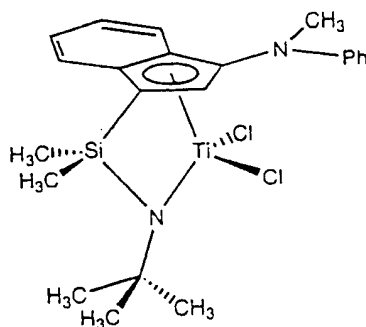
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) δ 149.3, 147.6, 145.7, 141.2, 129.3, 124.8, 124.3, 123.6, 121.4, 120.7, 120.3, 118.8, 68.1, 49.7, 44.9, 41.6, 34.1, 33.9, 33.6, 25.3, 0.54, -0.1.



(72)

制备(1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(甲基苯基氨基)-1H-茚基)锂, 锂盐(72)。在干燥箱中, 将 4.47 g (12.3 mmol) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(3-(甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷胺与 80 mL 己烷

混合。向该溶液中滴加入 15.9 mL (25.5 mmol) *n*-BuLi (1.6 M)。 *n*-BuLi 加完后，将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物，用 50 mL 己烷洗涤并在减压下干燥，得到 4.25 g 产品。收率 92 %。



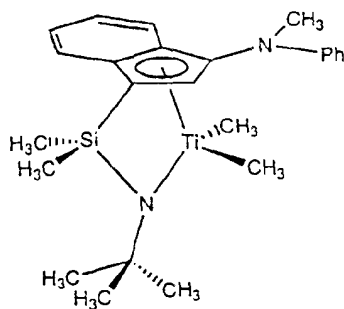
(73)

制备二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛, (73)。在干燥箱中，将 1-(((1,1-二甲基乙基)氨基)二甲基甲硅烷基) -3-(甲基苯基氨基)-1H-茚基)锂，锂盐 (4.25 g, 11.72 mmol) 溶于 30 mL THF 中。向该溶液中加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (4.34 g, 11.72 mmol) 固体。1 小时后，加入 PbCl_2 (1.63 g, 5.86 mmol) 固体。然后将该反应混合物再搅拌 1 小时。在减压下除去溶剂。将该残余物用 70 mL 甲苯萃取并过滤。在减压下除去甲苯并将残余物用己烷研制。过滤收集固体，用己烷洗涤，在减压下干燥后得到 1.57 g 产品。收率 29 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.47 (s, 3H), 0.62 (s, 3H), 1.30 (s, 9H), 3.25 (s, 2H), 5.97 (s, 2H), 6.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz), 6.80 (m, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.06 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz), 7.33 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.58 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 1.44, 3.89, 33.01, 43.21, 61.72, 93.96, 108.97, 125.93, 126.21, 126.33, 127.51, 128.15, 128.51, 135.53, 146.83, 148.49.

实施例 34



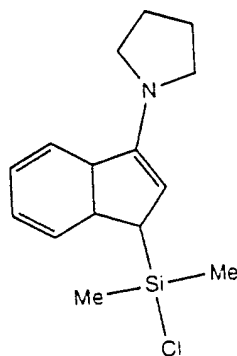
(74)

制备(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛, (74)。将 0.60 g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-甲基苯基氨基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(0.80 mmol)悬浮于 40 mL Et₂O 中。向该悬浮液中在搅拌下在 20 分钟内滴加入 0.57 mL MeMgI (3.0M)。MeMgI 加完后, 将该溶液搅拌 40 分钟。然后在减压下除去 Et₂O 并将残余物用己烷萃取, 将溶液过滤, 将滤液在减压下蒸发至干, 得到 0.35 g 产品。收率 96 %。

¹H (C₆D₆) δ 0.62 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.54 (s, 9H), 3.29 (s, 3H), 6.04 (s, 1H), 6.88 (m, 2H), 6.96 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.16 (t, 4H), 7.28 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz) 7.55 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ 1.58, 4.00, 34.07, 41.48, 52.29, 54.13, 58.24, 83.55, 112.67, 121.05, 121.98, 124.76, 126.24, 129.03, 132.45, 140.91, 148.68.

实施例 35

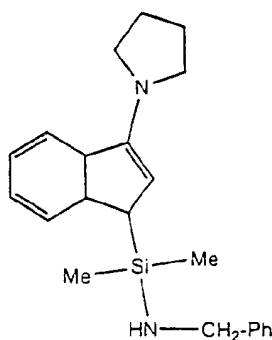


(75)

制备 1-(1-(氯二甲基甲硅烷基)-1H-茚-3-基)吡咯烷, (75)。在 30 分钟内将(1-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂 (2.00 g, 10.46 mmol)在 25 mL THF 中的溶液加入含 SiMe_2Cl_2 (8.1 g, 62.76 mmol) 的 50 mL THF 溶液。加料完后, 将反应混合物搅拌过夜。然后在减压下除去溶剂。将残余物用己烷洗涤并将溶液过滤。在减压下除去溶剂后, 得到 2.40 g 产品。收率 82 %。

^1H (C_6D_6) 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).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -0.75, 0.48, 25.51, 42.72, 50.52, 100.02, 103.77, 121.18, 121.29, 124.30, 124.70, 125.58, 141.29, 144.61, 150.50.

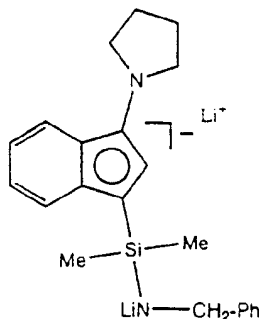


(76)

制备 1,1-二甲基-N-(苯甲基)-1-(3-(吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺, (76)。将苄氨基锂(0.97 g, 8.64 mmol)在 75 mL THF 中的溶液在 30 分钟内滴加入 1-(1-(氯二甲基甲硅烷基)-1H-茚-3-基)吡咯烷(2.40 g, 8.64 mmol)的 150 mL THF 溶液中。加完料后将该反应混合物搅拌过夜。在减压下蒸出溶剂。将残余物用己烷洗涤并将溶液过滤。然后在减压下除去溶剂, 得到 2.99 g 产品。收率 99 %。

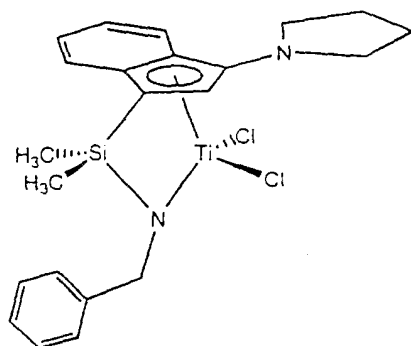
^1H (C_6D_6) δ -0.04 (s, 3H), 0.06 (s, 3H), 1.58 (m, 4H), 3.22 (m, 4H), 3.76 (d, 4H), 5.32 (s, 1H), 7.24 (m, 7H), 7.47 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.63 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ -2.42, -3.16, 25.47, 43.84, 48.61, 50.91, 104.08, 121.65, 124.64, 126.65, 127.24, 128.46, 141.43, 144.42, 146.68, 148.87.



(77)

制备(1-(((苯甲基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐(77)。在干燥箱中, 将 2.99 g (8.50 mmol) 1,1-二甲基-N-(苯甲基)-1-(3-(吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷胺与 80 mL 己烷混合。向该溶液中滴加入 11.25 mL (18.0 mmol) *n*-BuLi (1.6 M)。 *n*-BuLi 加完后, 将该溶液搅拌过夜。过滤收集所得沉淀物, 用 50 mL 己烷洗涤并在减压下干燥, 得到 2.87 g 产品。收率 93 %。

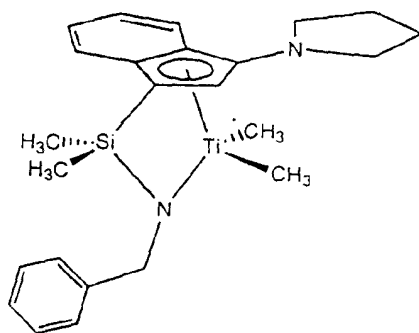


(78)

制备二氯(1,1-二甲基-N-(苯甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛, (78)。在干燥箱中, 将 1-(((苯甲基)氨基)二甲基甲硅烷基)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚基)锂, 锂盐(2.87 g, 7.96 mmol)溶于 30 mL THF 中。向该溶液中加入 $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.95g, 7.96 mmol) 固体。1 小时后, 加入 PbCl_2 (1.10 g, 3.98 mmol) 固体。然后将该反应混合物再搅拌 1 小时。在减压下除去溶剂。将该残余物用 70ml 甲苯萃取并过滤。在减压下除去甲苯并将残余物用己烷研制。过滤收集固体, 用己烷洗涤, 在减压下干燥后得到 2.30 g 产品。收率 62 %。

^1H (C_6D_6) δ 0.17 (s, 3H), 0.27 (s, 3H), 1.48 (m, 4H), 3.19 (m, 2H), 3.50 (m, 2H), 5.25 (AB q, 2H, $^2J = 18.7$ Hz) 7.03 (m, 5H), 7.21 (m, 2H), 7.57 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz), 7.61 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz).

实施例 36



(79)

制备(1,1-二甲基-N-(苯甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)二甲基钛, (79)。将 0.30 g 二氯(1,1-二甲基-N-(苯甲基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛(0.64 mmol)悬浮于 40 mL Et₂O 中。向该悬浮液中在搅拌下在 20 分钟内滴加入 0.45 mL MeMgI (3.0M)。MeMgI 加完后, 将该溶液搅拌 40 分钟。然后在减压下除去 Et₂O 并将残余物用己烷萃取, 将溶液过滤, 将滤液在减压下蒸发至干, 得到 0.84 g 产品。收率 84 %。

¹H (C₆D₆) δ 0.12 (s, 3H), 0.18 (s, 3H), 0.36 (s, 3H), 0.78 (s, 3H), 1.52 (m, 4H), 3.24 (m, 4H), 5.20 (AB q, 2H, ²J_{H-H} = 18.0 Hz), 5.48 (s, 1H), 6.88 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.00 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.15 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.19 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.30 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.51 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz) 7.78 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz).

¹³C{¹H}(C₆D₆) δ -0.63, 1.44, 25.82, 49.57, 50.68, 54.28, 55.29, 105.19, 125.19, 125.21, 126.02, 127.08, 128.64, 128.73, 134.75, 142.57, 143.72, 146.24.

包含本发明金属配合物的催化剂体系的聚合数据在表 2 中给出。

表 2 聚合数据

化合物名称 ^a	密度 ^b	MI ^c	效率 ^d
[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-[(1,2,3,4,5-η)-2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯-1-基]硅烷氧合(2-)-N-二甲基钛	0.895	5	946,000
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-茚-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛	0.907	<0.04 e	2,228,000
(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氧合(2-)-N)((2-(二甲基氨基-N)苯基)甲基-C)钛	0.910	0.22	2,960,000
N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛	0.886	0.38	885,000
(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氧合(2-)-N)二甲基钛	0.905	<0.04	1,808,000
(1,1'-(η ⁴ -1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯)(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氧合(2-)-N)钛	0.909	0.07	1,349,000
(1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(二甲基氨基)-1H-茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基硅烷氧合(2-)-N)((2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)钛	0.908	0.04	5,031,000

a) 助催化剂为 B(C₆F₅)₃b) g/cm³

c) 熔体指数 (g/10 min)

d) g 聚合物 / g Ti

e) GPC 分析显示 M_w = 246000, M_n = 116500, M_w/M_n = 2.11

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛的 X-射线结构测定

数据收集

将一尺寸 0.22 x 0.21 x 0.19 mm 的深紫色块状晶体浸入油(Paratone N. Exxon)并附着在薄玻璃纤维上。将该晶体转移入装有石墨单色晶体、MoK α 辐射源($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)、CCD (电荷耦合装置)和与晶体保持 5.078 cm 的面积检测器的 Siemens SMART PLATFORM 衍射仪中。在数据收集期间将晶体保持于冷氮气流(-100 °C)中。用 ω 扫描法在 10 秒曝光时间内收集覆盖空间三个垂直扇形面的三组各 20 帧。对这些帧进行积分,然后确定反射指数和进行最小二乘法校准,得到晶体取向矩阵和单斜晶格。

建立数据收集,以便在四次不同的收集覆盖一个以上全半球数据的总计 1381 帧,帧扫描参数列于下表中。

次数	2 θ	ω	ϕ	χ	扫描 轴	扫描 宽度(°)	帧 (#)	曝光 时间(秒)
1	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	626	10
2	-29	-21.00	90.00	54.68	2	-0.3	455	10
3	-29	-23.00	180.00	54.68	2	-0.3	250	10
4	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	50	10

最后一次(#4)为再次测量来自第 1 次的开始 50 帧的测定值。这样做的目的在于检测晶体和衍射仪的稳定性并校准晶体衰减。

衍射仪设置包括提供直径 0.8 mm 的 X-射线束的 0.8 mm 准直仪。射线发生器功率设定为 50 KV 和 30 mA。程序 SMART¹用于衍射仪控制、帧扫描、标定指数、取向矩阵计算、晶胞参数的最小二乘校准、晶面测量

和实际数据收集。程序 ASTRO SMART、SMART 和 XPREP 为用于单晶数据收集、还原和处理的 Siemens 晶体学软件包的各部分，用于设定数据收集策略。

数据处理

通过程序 SAINT 读取所有 1381 个晶体原始数据帧并用 3D 断面算法积分。将所得数据换算，以得到 hkl 反射指数和其强度，并评估标准偏差。对这些数据进行 Lorentz 和极化效应校准。收集代表 2.7 至 3.99 多余度的总计 16988 个反射，这些反射数据具有的 R_{sym} 值为 3.3 %（在最小 2 θ 反射层处）至 4.4 %（在最大 2 θ 反射层处(55°)）。进行晶体衰减校准，其值低于 1 %。通过对设定的 7091 个反射角进行最小二乘法处理，精确校准单位晶胞参数。单位晶胞参数为：

$$\begin{aligned}a &= 12.2988 (3) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\b &= 16.8313 (4) \text{ \AA} & \beta &= 106.871 (1)^\circ \\c &= 12.6265 (3) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\V &= 2501.25 (10) \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

用程序 SADABS Sheldrick, G. M. (1996)进行吸收校准。SADABS 为实施基于按照 Blessing, Blessing, R.H. (1995), 晶体学报(Acta Cryst) A51, 33-38 进行 ψ 扫描的吸收校准。吸收系数为 0.617 mm^{-1} ，最小和最大透射分别为 0.761 和 0.915。

用程序 XPREP 进行数据处理。确定空间群为 $P2_1/n$ （基于 systematic absences）。XPREP 提供如下晶体参数：具有指数 $-13 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 15$ 的 5659 个独特反射（ $R_{\text{int}}=3.65\%$ ）。

结构解释和校准

结构通过 SHELXTL5 Sheldrick, G. M. (1995) 中的直接法解决（SHELXTL5 晶体软件包，Siemens Analytical, Inc. Madison,

Wisconsin USA)，由该软件包获得所有非氢原子的位置。同样在 SHELXTL5 中用全矩阵最小二乘法校准确定结构。用各向异性热参数准确确定非氢原子，所有氢原子通过 Difference Fourier 图定位并在无任何束缚下准确确定。甲苯分子位于转换中心，占据环中心。因此，对于占据对位的甲基位置是无序的（每一个具有 50 % 的位置占据系数）。在最后一次校准中，使用具有 $I > 2\sigma(I)$ 的 4206 个观察到的反射，得到的 R_1 、 wR_2 和 S （拟合优度）分别为 3.59 %、8.38 % 和 1.023。用 $x = 0.0029(4)$ 实施二次消光校准。Difference Fourier 图中的最大和最小残余电子密度峰分别为 0.419 和 -0.272。用 F^2 而不是 F 值进行准确校准。计算 R 值以提供与常规 R 值（但其函数未最小化）参照。此外， wR_2 而不是 R_1 为最小化的函数。

图 1 给出二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛的晶体结构。

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛的 X-射线结构测定

数据收集

将一尺寸 0.30 x 0.21 x 0.09 mm 的深紫色块状晶体浸入油(Paratone N. Exxon)并附着在薄玻璃纤维上。将该晶体转移入装有石墨单色晶体、 $\text{MoK}\alpha$ 辐射源($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)、CCD (电荷耦合装置)) 和与晶体保持 5.078 cm 的面积检测器的 Siemens SMART PLATFORM 衍射仪中。在数据收集期间将晶体保持于冷氮气流 (-100 °C) 中。用 ω 扫描法在 10 秒曝光时间内收集覆盖空间三个垂直扇形面的三组各 20 帧。对这些帧进行积分，然后确定反射指数和进行最小二乘法校准，得到晶体取向矩阵和单斜 晶格。

建立数据收集，以便在四次不同的收集覆盖一个以上全半球数据的总

计 1381 帧，帧 扫描参数列于下表中。

次数	2 θ	ω	ϕ	χ	扫描 轴	扫描 宽度($^{\circ}$)	帧 (#)	曝光 时间(秒)
1	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	626	10
2	-29	-21.00	90.00	54.68	2	-0.3	455	10
3	-29	-23.00	180.00	54.68	2	-0.3	250	10
4	-29	-26.00	0.00	54.68	2	-0.3	50	10

最后一次(#4)为再次测量来自第 1 次的开始 50 帧的测定值。这样做的目的在于检测晶体和衍射仪的稳定性并校准晶体衰减。

衍射仪设置包括提供直径 0.8 mm 的 X-射线束的 0.8 mm 准直仪。射线发生器功率设定为 50 KV 和 30 mA。程序 SMART¹ 用于衍射仪控制、帧扫描、标定指数、取向矩阵计算、晶胞参数的最小二乘校准、晶面测量和实际数据收集。程序 ASTRO 用于设定数据收集策略。

数据处理

通过程序 SAINT 读取所有 1381 个晶体原始数据帧并用 3D 断面算法积分。将所得数据换算，以得到 hkl 反射指数和其强度，并评估标准偏差。对这些数据进行 Lorentz 和极化效应校准。收集代表 2.59 至 3.76 多余度的总计 24545 个反射，这些反射数据具有的 R_{sym} 值为 4.5 %（在最小 2 θ 反射层处）至 6.0 %（在最大 2 θ 反射层处(55 $^{\circ}$)）。进行晶体衰减校准，其值低于 1 %。通过对设定的 6109 个反射角进行最小二乘法处理，精确校准单位晶胞参数。单位晶胞参数为：

$$\begin{aligned} a &= 23.7620 (1) \text{ \AA} & \alpha &= 90^{\circ} \\ b &= 11.4403 (2) \text{ \AA} & \beta &= 108.929 (1)^{\circ} \\ c &= 14.3161 (2) \text{ \AA} & \gamma &= 90^{\circ} \end{aligned}$$

$$V = 3681.29 (8) \text{ \AA}^3$$

用程序 SADBS 按照 BLessing, Blessing, 进行吸收校准。吸收系数为 0.617 mm^{-1} , 最小和最大透射分别为 0.755 和 0.942。

用程序 XPREP 进行数据处理。确定空间群为 $C2/c(\#15)$ (基于 systematic absences)。XPREP 提供如下晶体参数: 具有指数 $-31 \leq h \leq 30$, $-15 \leq k \leq 8$, $-18 \leq l \leq 19$ 的 4203 个独特反射 ($R_{\text{int}} = 3.06\%$)。

结构解释和校准

结构通过 SHELXTL5 直接法解决, 由其获得所有非氢原子的位置。同样在 SHELXTL5 中用全矩阵最小二乘法校准确定结构。用各向异性热参数准确确定非氢原子, 所有氢原子通过 Difference Fourier 图定位并在无任何束缚下准确确定。在最后一次校准中, 使用具有 $I > 2\sigma(I)$ 的 3333 个观察到的反射, 得到的 R_1 、 wR_2 和 S (拟合优度) 分别为 3.00 %、6.93 % 和 1.026。用 $x = 0.00037 (9)$ 实施二次消光校准。Difference Fourier 图中的最大和最小残余电子密度峰分别为 0.342 和 -0.295。用 F^2 而不是 F 值进行准确校准。计算 R_1 值以提供与常规 R 值 (但其函数未最小化) 参照。此外, wR_2 而不是 R_1 为最小化的函数。

图 2 给出二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-甲氧基-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N)钛的晶体结构。

[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N][(2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)]钛的 X-射线结构测定

数据收集

将一尺寸 $0.28 \times 0.24 \times 0.21 \text{ mm}$ 的深紫色针状晶体浸入油 (Paratone N, Exxon) 并附着在薄玻璃纤维上。将该晶体转移入装有石墨单色晶体、 $\text{MoK}\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)、CCD (电荷耦合装置) 和与晶体保持

4.931 cm 的面积检测器的 Siemens SMART PLATFORM 衍射仪中。在数据收集期间将晶体保持于冷氮气流 ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中。用 ω 扫描法在 10 秒曝光时间内收集覆盖空间三个垂直扇形面的三组各 20 帧。对这些帧进行积分, 然后确定反射指数和进行最小二乘法校准, 得到晶体取向矩阵和单斜晶格。

建立数据收集, 以便在四次不同的收集覆盖一个以上全半球数据的总计 1381 帧, 帧扫描参数列于下表中。

次数	2 θ	ω	ϕ	χ	扫描轴	扫描宽度($^{\circ}$)	帧 (#)	曝光时间(秒)
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

最后一次(#4)为再次测量来自第 1 次的开始 50 帧的测定值。这样做的目的在于检测晶体和衍射仪的稳定性并校准晶体衰减。

衍射仪设置包括提供直径 0.8 mm 的 X-射线束的 0.8 mm 准直仪。射线发生器功率设定为 50 KV 和 30 mA。程序 SMART¹ 用于衍射仪控制、帧扫描、标定指数、取向矩阵计算、晶胞参数的最小二乘校准、晶面测量和实际数据收集。程序 ASTRO 用于设定数据收集策略。

数据处理

通过程序 SAINT 读取所有 1381 个晶体原始数据帧并用 3D 断面算法积分。将所得数据换算, 以得到 hkl 反射指数和其强度, 并评估标准偏差。对这些数据进行 Lorentz 和极化效应校准。收集代表 1.48 至 2.18 多余度的总计 8673 个反射, 这些反射数据具有的 R_{sym} 值为 2.5 % (在最小 2 θ

反射层处)至 2.6 % (在最大 2 θ 反射层处(55°))。进行晶体衰减校准,其值低于 1 %。通过对设定的 6908 个反射角进行最小二乘法处理,精确校准单位晶胞参数。单位晶胞参数为:

$$\begin{aligned} a &= 9.7153 (1) \text{ \AA} & \alpha &= 86.327(1)^\circ \\ b &= 9.7215 (1) \text{ \AA} & \beta &= 89.217 (1)^\circ \\ c &= 13.3635 (1) \text{ \AA} & \gamma &= 82.840 (1)^\circ \\ V &= 1249.72 (2) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

用程序 SADBS 按照 BLessing, Blessing, 进行吸收校准。吸收系数为 0.405 mm^{-1} , 最小和最大透射分别为 0.805 和 0.928。

用程序 XPREP 进行数据处理。确定空间群为 P1#2 (基于 systematic absences)。XPREP 提供如下晶体参数: 具有指数 $12 \leq h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 18$ 的 5563 个独特反射 ($R_{\text{int}}=3.06\%$)。

结构解释和校准

结构通过 SHELXTL5 直接法解决, 由其获得所有非氢原子的位置。同样在 SHELXTL5 中用全矩阵最小二乘法校准确定结构。用各向异性热参数准确确定非氢原子, 所有氢原子通过 Difference Fourier 图定位并在无任何束缚下准确确定。在最后一次校准中, 使用具有 $I > 2\sigma(I)$ 的 4838 个观察到的反射, 得到的 R_1 、 wR_2 和 S (拟合优度) 分别为 3.13 %、7.17 % 和 1.023。用 $x = 0.0018 (7)$ 实施二次消光校准。Difference Fourier 图中的最大和最小残余电子密度峰分别为 0.342 和 -0.295。用 F^2 而不是 F 值进行准确校准。计算 R_1 值以提供与常规 R 值 (但其函数未最小化) 参照。此外, wR_2 而不是 R_1 为最小化的函数。

线性吸收系数、原子散射因子和不规则分散校准由 X - 射线晶体学国际表(International Tables for X-ray Crystallography (1974), IV 卷, 55 页 (Birmingham: Kynoch 出版社 (目前经销商: D. Reidel, Dordrecht.)) 中的数值计算。

图 3 给出[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1-吡啶基)-1H-茚-1-基)硅烷氨合(2-)-N][(2,3,4,5-η)-2,4-己二烯)]钛的晶体结构。

下面给出用于上述结构测定的相关函数。

$$R_1 = \hat{A}(|F_o| - |F_c|) / \hat{A}|F_o|$$

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

$$R_{int.} = \hat{A} |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|^2 / \hat{A}[F_o^2]$$

$$S = [\hat{A}[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$$

其中 n 为反射数, p 为校准的参数总数。

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

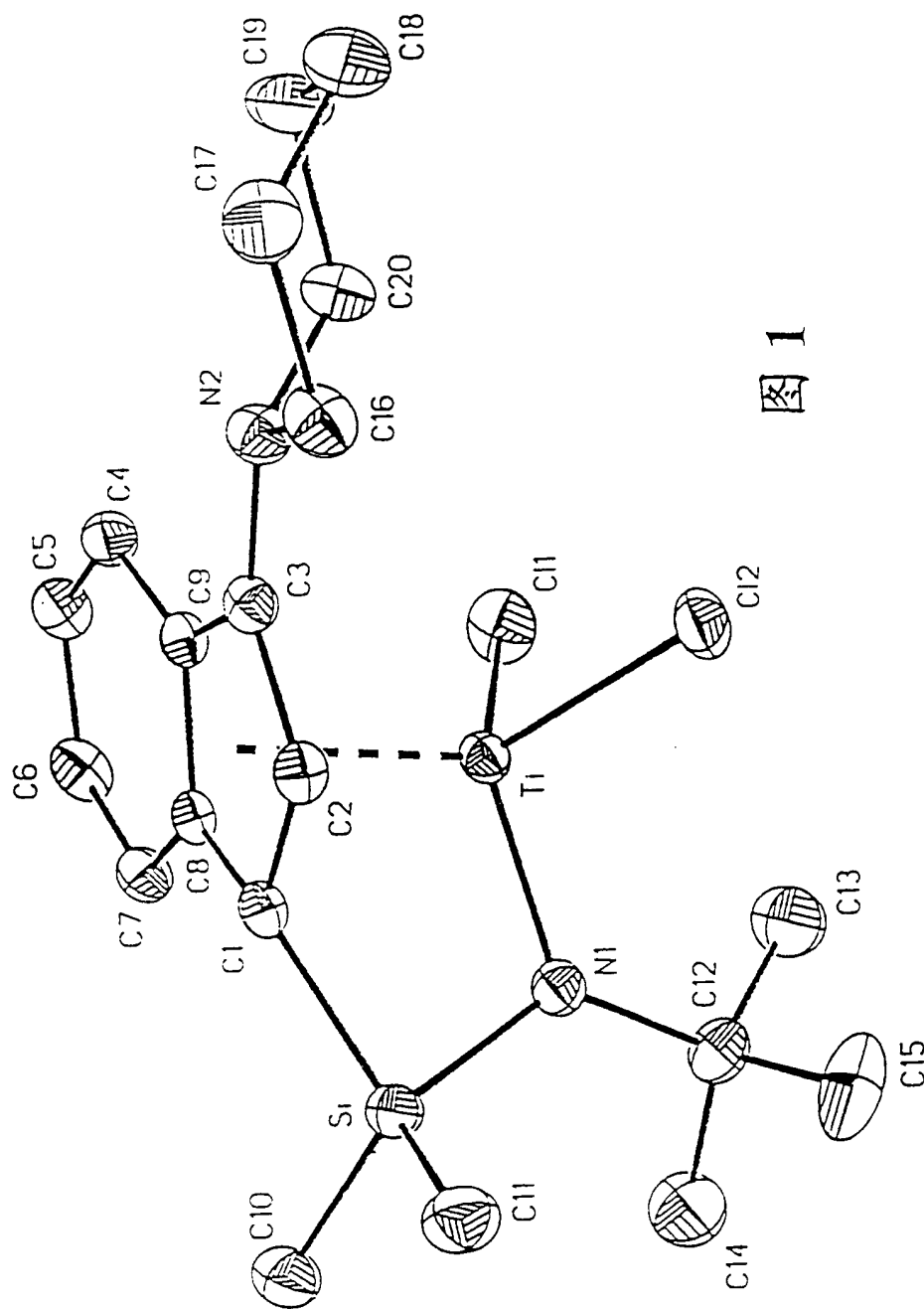


图 1

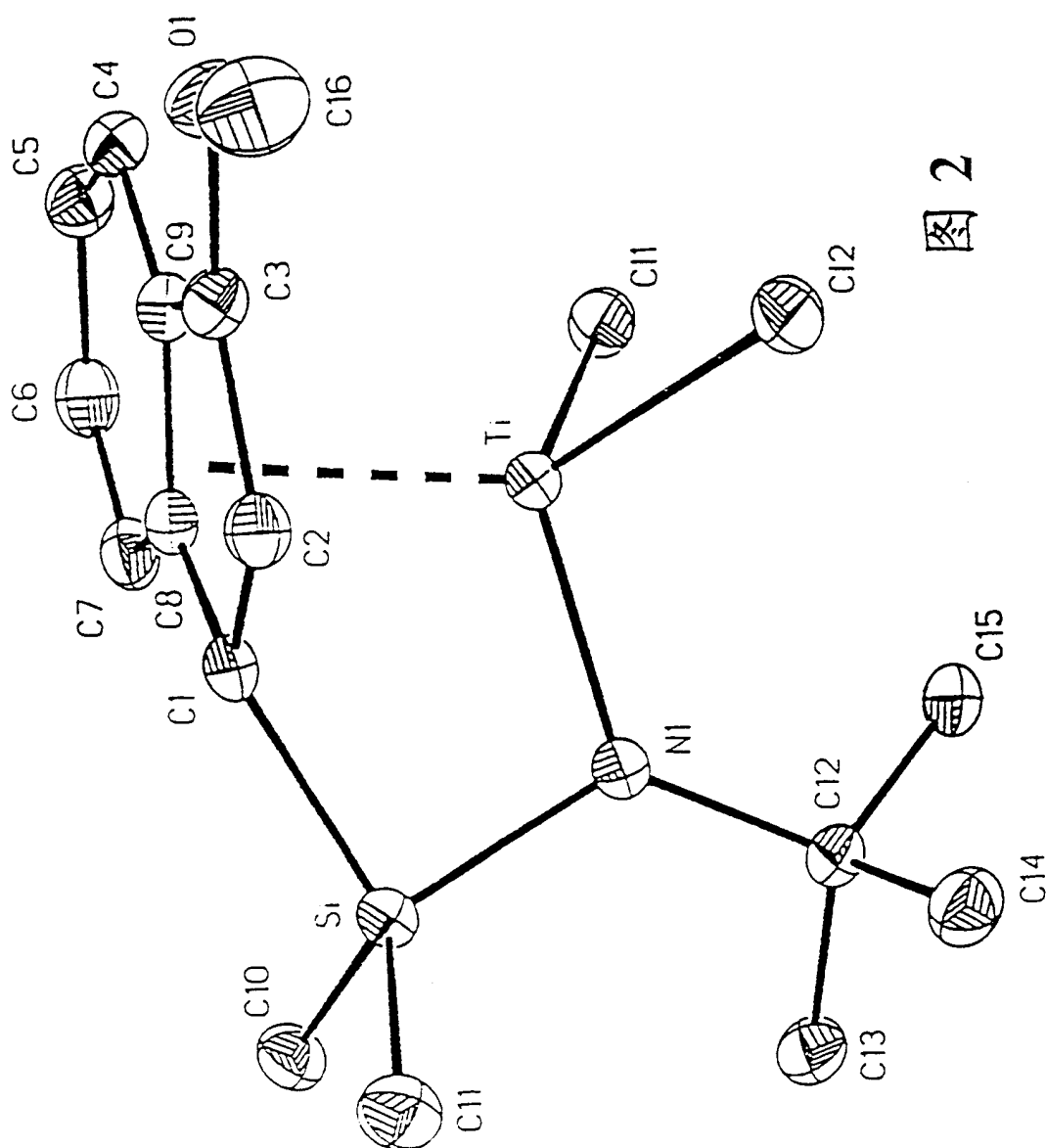


图 2

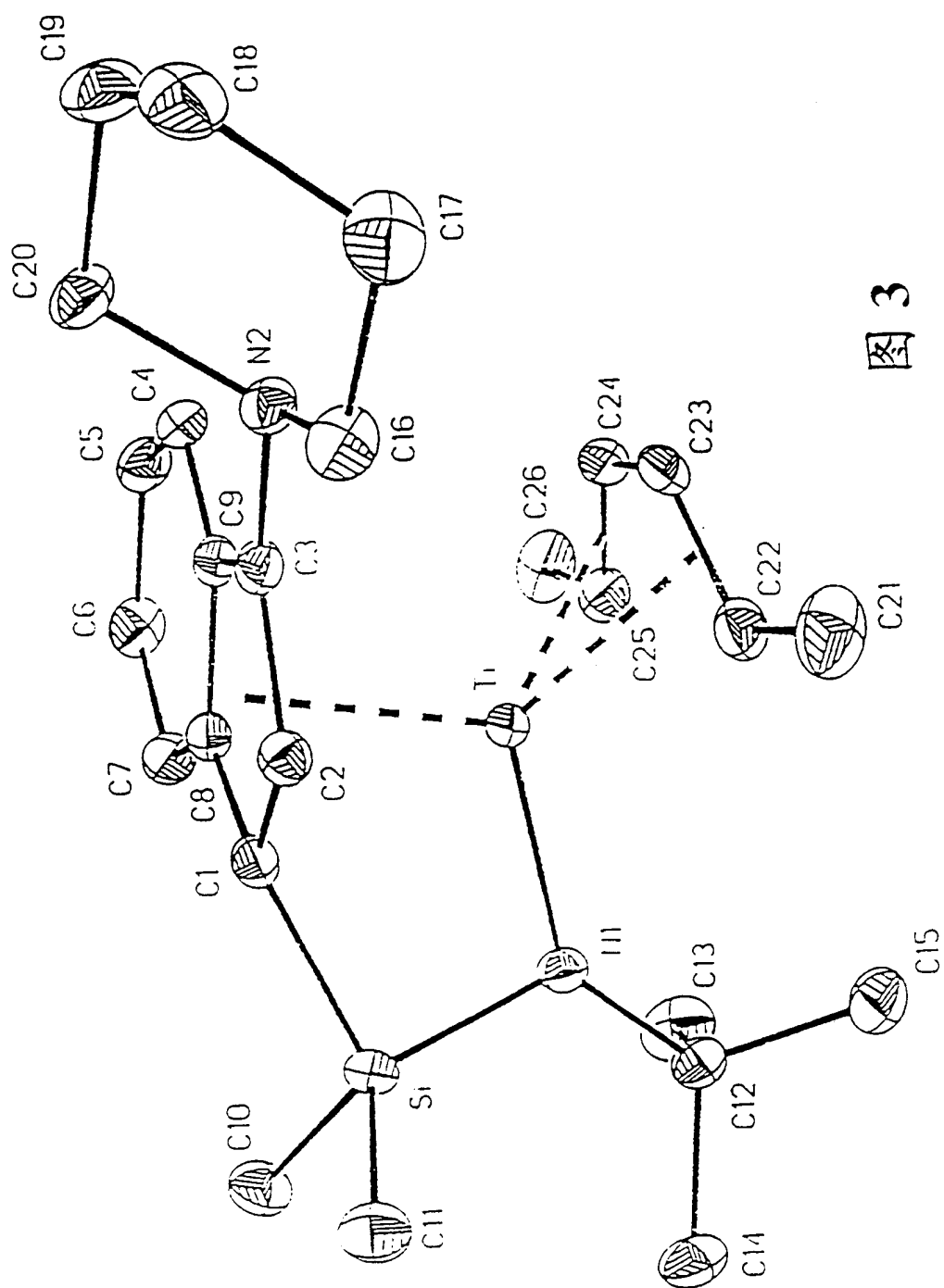


图 3