



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94120705.6

[51]Int.Cl⁶

C08F 10/00

[43]公开日 1995 年 9 月 20 日

[22]申请日 94.12.21

[30]优先权

[32]93.12.21[33]DE[31]P4343566.1

[32]94.9.14 [33]DE[31]P4432617.3

[32]94.10.10[33]DE[31]P4436106.8

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 M·奥尔巴赫 B·巴克曼 G·厄克

C·帕瑟兹 F·库伯 F·奥桑

T·韦勒 H-F·赫尔曼

[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 黄泽雄

C08F 4/642

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 聚烯烃的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种通过在立体刚性金属茂化合物存在下聚合至少一种烯烃来制备聚烯烃的方法,所述金属茂化合物具有至少两个取代或未取代的环戊二烯基作为配位体,这些环戊二烯基经单或多环的环体系相互结合,其中至少一个环戊二烯基稠合在单或多环的环体系上。

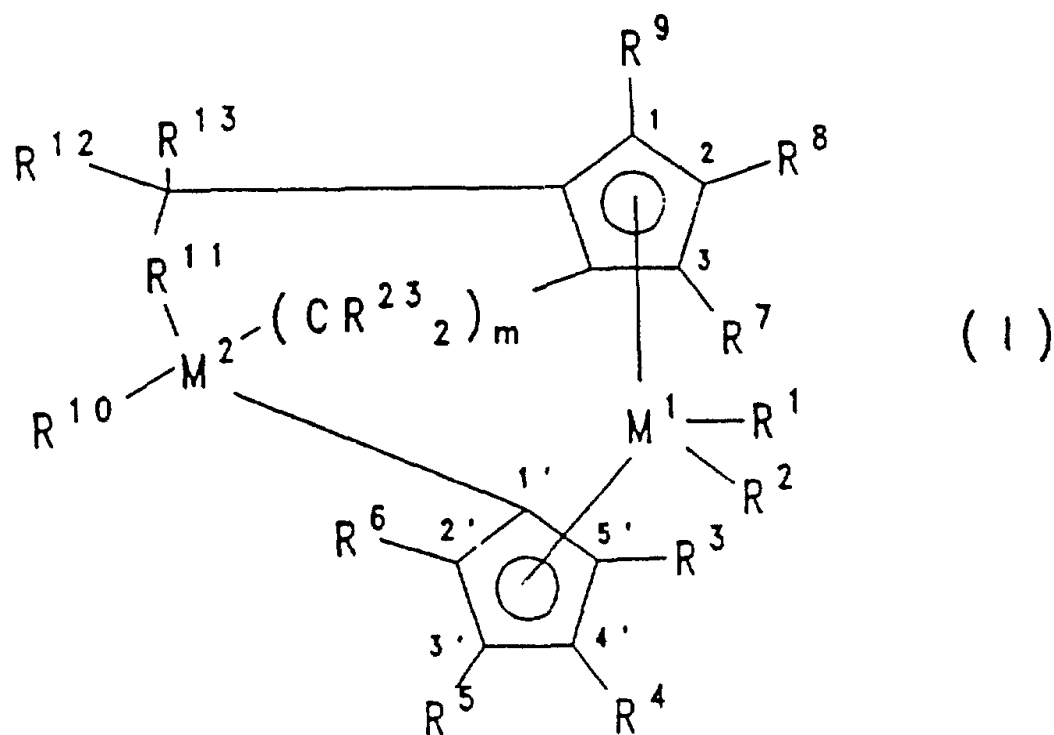
权 利 要 求 书

1. 通过在至少一种立体刚性金属茂化合物存在下聚合至少一种烯烃来制备一种聚烯烃的方法，所述金属茂化合物具有至少两个取代或未取代的环戊二烯基作为配位体，这些环戊二烯基经单或多环的环体系相互结合，其中至少一个环戊二烯基稠合在单或多环的环体系上。

2. 根据权利要求1的方法，其中立体刚性金属茂化合物具有不同于4-(η^5 -3-烷基-环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -2-烷基-4,5-四氢并戊二烯)的配位体系。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中立体刚性金属茂化合物的单或多环的环体系具有至少6个环原子。

4. 根据权利要求1至3中一项或多项的方法，其中立体刚性金属茂化合物具有式I



式中

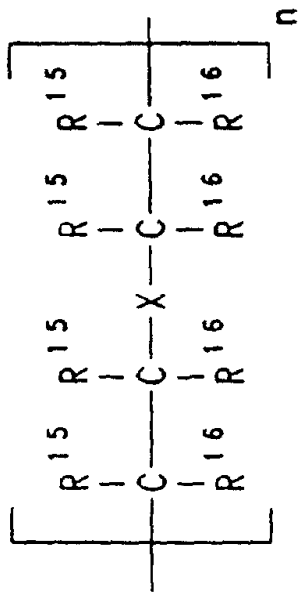
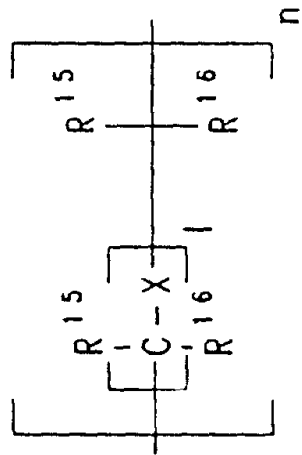
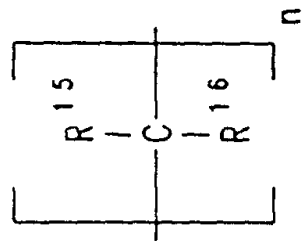
M^1 是元素周期表 IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族的金属，

M^2 是碳、硅或锗，

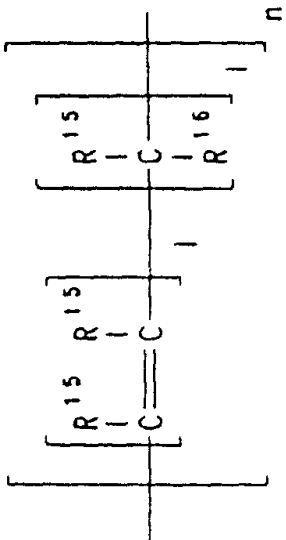
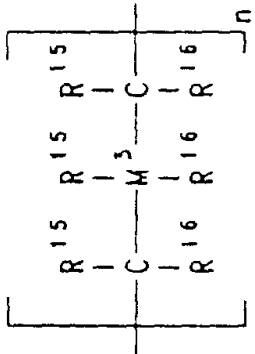
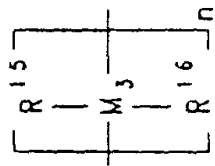
R^1 和 R^2 是相同或不同的，并且表示氢原子， $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、 $C_6 - C_{25}$ 芳氧基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_7 - C_{40}$ 芳烷基或 $C_7 - C_{40}$ 芳基链烯基，OH 基团，卤原子或 NR^{14}_2 ，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或是 R^1 和 R^2 共同与同它们相连的原子形成环体系，

R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 ， R^7 ， R^8 和 R^9 是相同或不同的，并且表示氢原子，卤原子， $C_1 - C_{20}$ 烃基例如 $C_1 - C_{10}$ 烷基，该烷基可以是卤化的， $C_6 - C_{20}$ 芳基， $C_6 - C_{20}$ 芳氧基， $C_2 - C_{12}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基， $C_7 - C_{40}$ 烷芳基，或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基， $-R^{14}-SiR^{14}_3-$ ， $-NR^{14}_2-$ ， $-SiOR^{14}_3-$ ， $-SiSR^{14}_3-$ 或 $-PR^{14}_2-$ 基团，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或是两个或多个相邻基团 R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 ， R^7 ， R^8 和 R^9 一起与同它们相连的原子形成环体系，它优选含有 4 - 40、特别优选含 6 - 15 个碳原子， R^{10} 表示氢原子，或 $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 烷氧基， $C_6 - C_{20}$ 芳基， $C_6 - C_{20}$ 芳氧基， $C_2 - C_{12}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基， $C_7 - C_{40}$ 烷芳基，或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基，它们可载有 $-NR^{14}_3$ ， $-SiR^{14}_3$ ， $-SR^{14}_2$ 或 $-OSiR^{14}_3$ ，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或 R^{10} 与一个或多个选自 R^3 ， R^4 ， R^5 或 R^6 中的基团相结合，

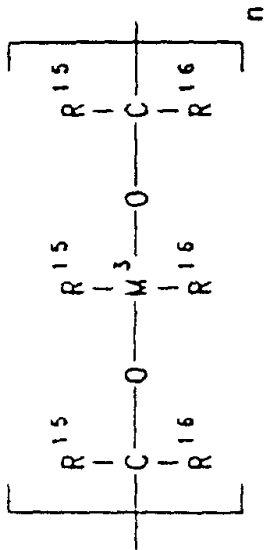
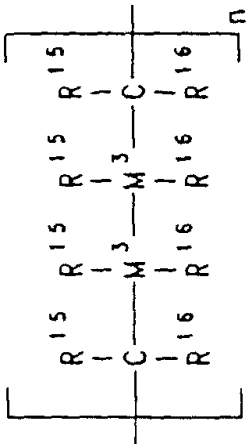
R¹¹ 是



或



或



其中 n 是 1 至 20 的整数， L 是 0 至 20 的整数， X 是 O ， $=NR^{14}$ ， $=CO$ ， $=PR^{14}$ ， $=P(O)R^{14}$ ， $=SO$ ， $=SO_2$ 或 $-S-$ ，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基， R^{15} 和 R^{16} 是相同或不同的，并且表示氢原子，卤原子，或 $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 氟化烷基， $C_1 - C_{10}$ 烷氧基， $C_6 - C_{10}$ 芳基， $C_6 - C_{10}$ 氟化芳基， $C_6 - C_{10}$ 芳氧基， $C_2 - C_{10}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基， $C_7 - C_{40}$ 烷芳基或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基，或是两个基团 R^{15} ，两个基团 R^{16} 或 R^{15} 和 R^{16} 各与同它们相连的原子形成一个或多个环，和 M^3 是硅，锗或锌， R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的，并且表示氢原子， $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 烷氧基， $C_6 - C_{20}$ 芳基， $C_6 - C_{20}$ 芳氧基， $C_2 - C_{12}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基， $C_7 - C_{40}$ 烷芳基或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基，它们可各自带有基团 $-NR^{14}_3$ ， $-SR^{14}_2$ ， $-SiR^{14}_3$ ， $-OSiR^{14}_3$ 或卤素，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基， R^{23} 是相同或不同的，并且表示氢原子，卤原子或 $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 烷氧基， $C_6 - C_{10}$ 芳基， $C_6 - C_{25}$ 芳氧基， $C_2 - C_{10}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基或 $C_7 - C_{40}$ 芳基链烯基，或是一个或多个基团 R^{23} 与一个或多个基团 R^{15} 和 R^{16} 和 / 或一个或多个基团 R^{10} ， R^{11} ， R^{12} 和 R^{13} 相结合，以及 m 是 0 至 24 的整数。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中 M^1 是锆， R^1 和 R^2 是相同的并且表示卤原子， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 是相同或不同的并且表示氢或 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_6 - C_{14}$ 芳基，或 R^8

和 R^9 及 R^3 和 R^4 和 / 或 R^5 和 R^6 一起与同它们相连的原子形成一个芳族烃环体系, M^2 是碳原子, R^{10} 是 $C_1 - C_6$ 烷基, R^{11} 是 $-CH_2 - CH_2 -$, R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的, 并且表示甲基或苯基以及 $m = 0$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中一项或多项的方法, 在催化剂存在下进行该方法, 该催化剂含有 a) 至少一种立体刚性金属茂化合物和 b) 至少一种助催化剂。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中助催化剂是铝噁烷。

8. 根据权利要求 1 至 7 中一项或多项的方法, 其中立体刚性金属茂化合物是被载带的和 / 或预聚合的。

9. 根据权利要求 1 至 8 中一项或多项的方法, 其中聚合一种或多种式 $R^a - CH = CH - R^b$ 的烯烃, 式中 R^a 和 R^b 是相同或不同的, 并且表示一个氢原子或具有 1 至 20 个碳原子的烃基, 或 R^a 和 R^b 一起与同它们相连的原子形成一个或多个环。

10. 由权利要求 1 至 9 中一项或多项的方法生产的聚烯烃。

11. 含有至少一种权利要求 10 的环烯烃共聚物的聚合物合金。

12. 含有至少一种权利要求 10 的环烯烃共聚物的模制体。

13. 含有一种权利要求 11 的聚合物合金的模制体。

14. 一种立体刚性金属茂化合物用于制备聚烯烃的用途, 该金属茂化合物含有至少两个取代或未取代的环戊二烯基作为配位体, 这些环戊二烯基经单或多环的环体系相互结合, 其中至少一个环戊二烯基稠合在环体系上。

说明书

聚烯烃的制备方法

本发明涉及一种在特殊立体刚性金属茂化合物存在下聚烯烃的制备方法。

由文献已知，用可溶解的金属茂化合物与铝噁烷或其它助催化剂结合来制备聚烯烃，该金属化合物基于其路易斯酸性可以使中性金属茂转化成阳离子并使之稳定化 (EP 129368, EP 351392)。

在 Tagungsband der 1 st Journal of organometallic Chemistry Conference on Applied Organometallic Chemistry, 1 3 6 页中描述了金属茂，它具有一个取代的三环烃作为配位体系。

在使用可溶解的基于双（环戊二烯基）二烷基锆或二卤化锆的金属茂化合物与低聚铝噁烷相结合的情况下得到无规聚合物，由于其不均衡和不充分的产物性能，使得该聚合物在技术上讲其意义是不大的。此外，得不到确定的烯烃共聚物。

其两个取代的环戊二烯基经甲基、亚乙基或二甲基亚甲硅烷基桥相互结合的二氯化锆茂的衍生物可基于其构象刚性作为催化剂用于相同种类的烯烃聚合 (Chem. leH. 1989, 1853 至 1856 页或 EP - A 0316155)。特殊意义在于含（取代的）茚基作为配位体的金属茂用于制造具有高结晶度和高熔点的高等规聚合物 (EP 485823, EP 530647)。

然而，在其性能特性上位于两极端之间的聚合物及确定的烯烃共聚物却是非常重要的。

目前存在的任务是，提供一种催化剂体系，它避免了现有技术上

的缺点并适于制备确定的烯烃均聚物和烯烃共聚物，尤其该聚烯烃具有降低的结晶度，提高的冲击韧性，提高的透明度，在加工温度下的高流动性，低摩尔质量和降低的熔点。

因此本发明涉及一种通过在立体刚性金属茂化合物存在下聚合至少一种烯烃来制备聚烯烃的方法，所述金属茂化合物具有至少两个取代或未取代的环戊二烯基作为配位体，这些环戊二烯基经单或多环的环体系相互结合，其特征在于，至少一个环戊二烯基稠合在单或多环的环体系上。

在确定单或多环状环体系的环原子数时，应将稠合在环体系上的环戊二烯基的碳原子计算在内，因为稠合，它们是环体系的一部分。在单或多环的环体系上的取代基不计算在内。

优选的是一个环戊二烯基作为取代基连在单或多环的环体系上（也就是说，环戊二烯基经共价键连在环体系上），而另一个环戊二烯基稠合在单或多环的环体系上。

单或多环的环体系可以是芳族的，脂族的或芳族和脂族混合的，并且还可含有杂原子例如氮、氧、硫、硅或锗。优选含有 6 - 40、特别优选 6 - 20 个环原子，尤其碳环原子。单或多环的环体系还可带有取代基如 $C_1 - C_{40}$ 烃基。

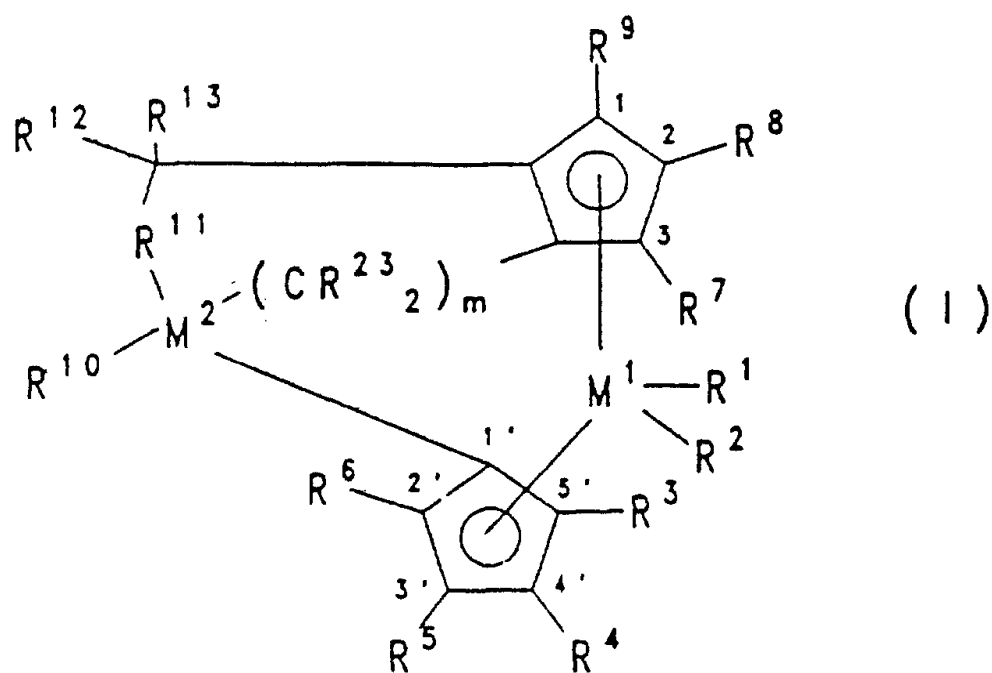
稠合的环戊二烯基简单地（例如经环戊二烯基环的 1, 2 - 或 1, 3 - 位）或多重地（例如经环戊二烯基环的 1, 2, 3 - 或 1, 2, 3, 4 - 位），优选简单地稠合到单环或多环的环体系上。

本发明金属茂化合物的中心单元 $M^1 R^*n$ 优选由过渡金属原子 M^1 、尤其元素周期表 IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族过渡金属原子所构成，该原子带有 n 个取代基 R^* ，这些取代基是相同或不同的，并且优选表

示 $C_1 - C_{40}$ 烃基，卤原子，OH 基团或氢原子。取代基 R^* 数和取代或未取代的环戊二烯基（配位体）数的总和等于过渡金属原子 M^1 的化合价。

在本发明的方法中优选使用具有配位体系的立体刚性金属茂化合物，其中配位体系不是 4 - (η^5 - 3' - 烷基 - 环戊二烯基) - 4, 6, 6 - 三甲基 - (η^5 - 2 - 烷基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢并戊二烯)。

特别优选的是式 1 的化合物



式中

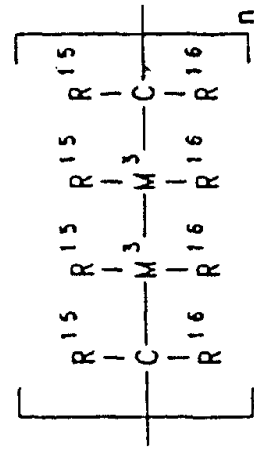
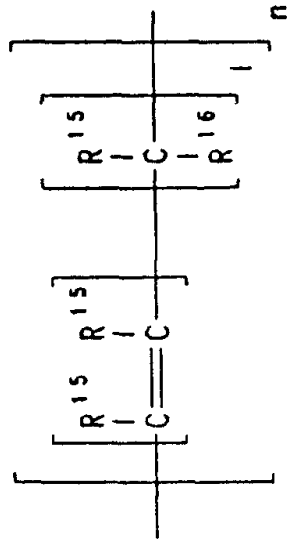
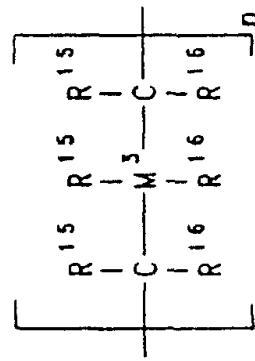
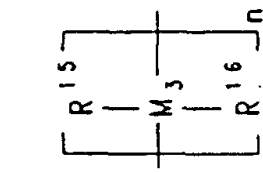
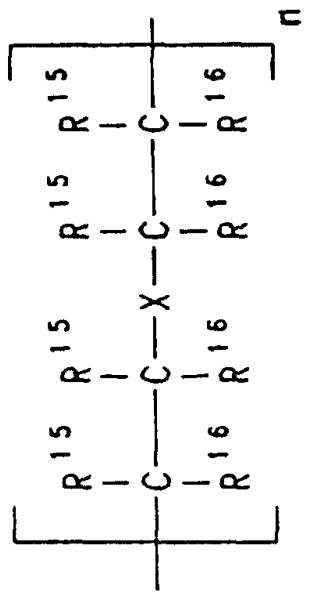
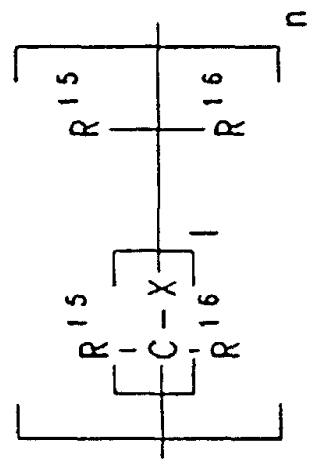
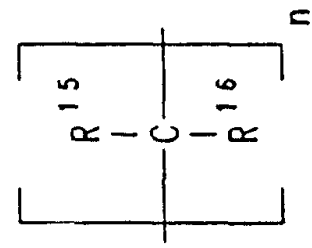
M^1 是元素周期表 IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族的金属，

M^2 是碳、硅或锗，

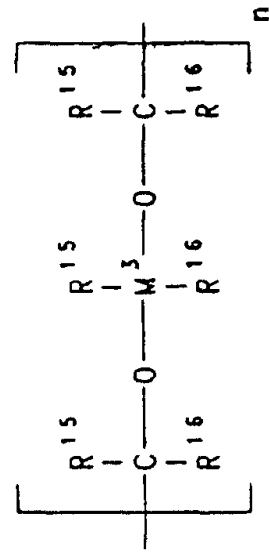
R^1 和 R^2 是相同或不同的，并且表示氢原子， $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、 $C_6 - C_{25}$ 芳氧基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_7 - C_{40}$ 芳烷基或 $C_7 - C_{40}$ 芳基链烯基，OH 基团，卤原子或 NR^{14}_2 ，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或是 R^1 和 R^2 共同与同它们相连的原子形成环体系，

R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 ， R^7 ， R^8 和 R^9 是相同或不同的，并且表示氢原子，卤原子， $C_1 - C_{20}$ 烃基例如 $C_1 - C_{10}$ 烷基（它可以是卤化的）， $C_6 - C_{20}$ 芳基， $C_6 - C_{20}$ 芳氧基， $C_2 - C_{12}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基， $C_7 - C_{40}$ 烷芳基，或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基， $-R^{14}-SiR^{14}_3-$ ， $-NR^{14}_2-$ ， $-SiOR^{14}_3-$ ， $-SiSR^{14}_3-$ 或 $-PR^{14}_2-$ 基团，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或是两个或多个相邻基团 R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 ， R^7 ， R^8 和 R^9 一起与同它们相连的原子形成环体系，它优选含有 4 - 40、特别优选含 6 - 15 个碳原子， R^{10} 表示氢原子，或 $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 烷氧基， $C_6 - C_{20}$ 芳基， $C_6 - C_{20}$ 芳氧基， $C_2 - C_{12}$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基， $C_7 - C_{40}$ 烷芳基，或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基，它们可自带有基团 $-NR^{14}_3$ ， $-SiR^{14}_3$ ， $-SR^{14}_2$ 或 $-OSiR^{14}_3$ ，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或 R^{10} 与一个或多个 R^3 ， R^4 ， R^5 或 R^6 基团相结合，

R¹¹ 是



或



其中 n 是 1 至 20 的整数, L 是 0 至 20 的整数, X 是 O, $=NR^{14}$, $=CO$, $=PR^{14}$, $=P(O)R^{14}$, $=SO$, $=SO_2$ 或 $-S-$, 其中 R^{14} 是卤原子, $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基, R^{15} 和 R^{16} 是相同或不同的, 并且表示氢原子, 卤原子, 或 $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_1 - C_{10}$ 氟化烷基, $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, $C_6 - C_{10}$ 芳基, $C_6 - C_{10}$ 氟化芳基, $C_6 - C_{10}$ 芳氧基, $C_2 - C_{10}$ 链烯基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷基, $C_7 - C_{40}$ 烷芳基或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基, 或是两个基团 R^{15} , 两个基团 R^{16} 或 R^{15} 和 R^{16} 各与同它们相连的原子形成一个或多个环, 和 M^3 是硅, 锗或锌, R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的, 并且表示氢原子, $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, $C_6 - C_{20}$ 芳基, $C_6 - C_{20}$ 芳氧基, $C_2 - C_{12}$ 链烯基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷基, $C_7 - C_{40}$ 烷芳基或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基, 它们可各自带有基团 $-NR^{14}_3$, $-SR^{14}_2$, $-SiR^{14}_3$, $-OSiR^{14}_3$ (其中 R^{14} 是卤原子, $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基) 或卤素, R^{23} 是相同或不同的, 并且表示氢原子, 卤原子或 $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, $C_6 - C_{10}$ 芳基, $C_6 - C_{25}$ 芳氧基, $C_2 - C_{10}$ 链烯基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷基或 $C_7 - C_{40}$ 芳基链烯基, 或是一个或多个基团 R^{23} 与一个或多个基团 R^{15} 和 R^{16} 和 / 或一个或多个基团 R^{10} , R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 相结合, 以及 m 是 0 至 24 的整数, 其中对于 M^2 是 C, m 是 0 和 R^{11} 是 CH_2 的情况来说, 至少基团 R^4 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 中的一个不是烷基和 / 或至少基团 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^9 中的一个不是氢。

式 I 的化合物中优选的是,

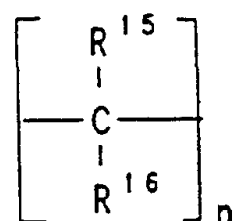
M^1 是锆或铪，尤其是锆，

R^1 和 R^2 是相同的，并且表示 $C_1 - C_3$ 烷基或卤原子，尤其是氯，

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 是相同或不同的，并且是氢原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{24}$ 芳基，或是两或多个相邻基团一起与同它们相连的原子形成一个芳族或脂族的烃环体系，

R^{10} 是氢原子， $C_6 - C_{24}$ 芳基或 $C_1 - C_{10}$ 烷基，尤其是 $C_1 - C_4$ 烷基，

R^{11} 是



其中 n 是 1 至 8 的整数，尤其是 2 至 4 的整数， R^{15} 和 R^{16} 是相同或不同的，并且是氢或 $C_1 - C_{10}$ 烷基，或者是两个基团 R^{15} 、两个基团 R^{16} 或 R^{15} 和 R^{16} 一起与同它们相连的碳原子形成一个烃环体系，
 M^2 是碳，

R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的，并且是氢原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基，尤其 $C_1 - C_4$ 烷基，或 $C_6 - C_{10}$ 芳基以及 $m = 0$ 。

特别优选的是式 I 的化合物，其中

M^1 是锆，

R^1 和 R^2 是相同的，并且表示卤原子，尤其氯， R^3 、 R^4 、 R^5 、

R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 是相同或不同的，并且表示氢或 $C_1 - C_4$ 烷基如甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基或异丁基；或 $C_6 - C_{14}$ 芳基如苯基或萘基；或 R^8 和 R^9 及 R^3 和 R^4 和 / 或 R^5 和 R^6 一起与同它们相连的原子形成一个芳烃环体系，尤其是一个六元环，它可以是被取代的，

M^2 是碳原子，

R^{10} 是 $C_1 - C_6$ 烷基，尤其是甲基，

R^{11} 是 $-CH_2 - CH_2 -$ ，

R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的，并且是甲基或苯基以及 $m = 0$ 。

优选至少 R^3 和 R^9 基团之一，尤其至少基团 R^4 、 R^5 和 R^8 之一不是氢，尤其当 R^{11} 是 $-CH_2 - CH_2 -$ 时更是如此。

本发明金属茂化合物的例子是：

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛，

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆，

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化铪，

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛，

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆，

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - (η^5

- 4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7

-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -茚基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4,

5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

[4-(η^5 -茚基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,

[4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-

$(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} -$
 $(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三苯基} -$
 $(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三苯基} -$
 $(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{苯}$
 $\text{基}(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{苯}$
 $\text{基}(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{萘}$
 $\text{基}(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{萘}$
 $\text{基}(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{丁}$
 $\text{基}(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{丁}$
 $\text{基}(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - (\eta^5 - 2 -$
 $\text{甲基} - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - (\eta^5 - 2 -$
 $\text{甲基} - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三苯基} - (\eta^5 - 2 -$

甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -2-
 甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -
 2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -
 2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -
 2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -
 2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -
 2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -
 2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-
 (η^5 -2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-
 (η^5 -2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-
 (η^5 -2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-
 (η^5 -2-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯

基 - (η^5 - 2 - 甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 3' - 甲基环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯
 基 - (η^5 - 2 - 甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 甲基环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 萘
 基 - (η^5 - 2 - 甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 3' - 甲基环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 萘
 基 - (η^5 - 2 - 甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 甲基环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 丁
 基 - (η^5 - 2 - 甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 3' - 甲基环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 丁
 基 - (η^5 - 2 - 甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 芴基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 萘基 - (η^5 - 4,

5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -茈基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -茈基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4-(η^5 -茈基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13-八氢-5, 6-苯偶茚基)] 二氯化锆,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆,
 [5-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-萘基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化钛,

$[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-萘基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三苯基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三苯基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-萘基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-萘基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化钛,

$[5-(\eta^5-3'-\text{叔丁基-环戊二烯基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{丁基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7, 7-\text{三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7, 7-\text{三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7, 7-\text{三苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7, 7-\text{三苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{萘基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{萘基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{丁基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5-\text{茚基})-4, 7-\text{二甲基}-7-\text{丁基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5-\text{环戊二烯基})-4, 7, 7-\text{三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7-\text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,

$[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-萘基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-萘基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-芴基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化钛,
 $[5-(\eta^5\text{-芴基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化锆,
 $[5-(\eta^5\text{-芴基})-4, 7, 7\text{-三苯基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢芴基})]$ 二氯化钛,

[5 - (η^5 - 苄基) - 4 , 7 , 7 - 三苯基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[5 - (η^5 - 苄基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,

[5 - (η^5 - 苄基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基) 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 三甲基甲硅烷基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 4' - \text{三甲基甲硅烷基} - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 3' - \text{三甲基甲硅烷基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{三甲基甲硅烷基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 4' - \text{三甲基甲硅烷基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{三甲基甲硅烷基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 3' - (\text{叔丁基} - \text{二甲基甲硅烷基}) - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 4' - (\text{叔丁基} - \text{二甲基甲硅烷基}) - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 3' - (\text{叔丁基} - \text{二甲基甲硅烷基}) - \text{环戊二烯基}) - 2 - (\text{叔丁基} - \text{二甲基硅烷基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 4' - (\text{叔丁基} - \text{二甲基甲硅烷基}) - \text{环戊二烯基}) - 2 - (\text{叔丁基} - \text{二甲基硅烷基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 3' - \text{三甲基甲硅烷基}) - \text{环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{苯基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

$[4 - (\eta^5 - 4' - \text{三甲基甲硅烷基}) - \text{环戊二烯基}) - 4, 7 - \text{二甲基} - 7 - \text{苯基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 三甲基甲硅烷基) - 环戊二烯基) - 2 - 三甲基甲硅烷基 - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 三甲基甲硅烷基) - 环戊二烯基) - 2 - 三甲基甲硅烷基 - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 苯基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 苯基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 苯基 - 环戊二烯基) - 2 - 苯基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 苯基 - 环戊二烯基) - 2 - 苯基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 苯基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 苯基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 苯基 - 环戊二烯基) - 2 - 苯基 - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 苯基 - 环戊二烯基) - 2 - 苯基 - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 甲基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

$[4-(\eta^5-4'-\text{甲基}-\text{环戊二烯基})-2-\text{甲基}-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'-\text{甲基}-\text{环戊二烯基})-2-\text{甲基}-4,7-\text{二甲基}-7-\text{苯基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'-\text{叔丁基}-\text{环戊二烯基})-2-\text{叔丁基}-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{叔丁基}-\text{环戊二烯基})-2-\text{叔丁基}-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'-\text{叔丁基}-\text{环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-7-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{苄基}-\text{环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-7-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'-\text{苄基}-\text{环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-7-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{苄基}-\text{环戊二烯基})-2-\text{苄基}-4,7,7-\text{三甲基}-7-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'-\text{苄基}-\text{环戊二烯基})-2-\text{苄基}-4,7,7-\text{三甲基}-7-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-\text{环戊二烯基})-4-\text{丁基}-7,7-\text{二甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-\text{环戊二烯基})-4-\text{丁基}-7-\text{甲基}-7-\text{丁基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-\text{环戊二烯基})-4-\text{甲基}-7,7-\text{二丁基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 - 甲基 - 7 - 丁基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 - 丁基 - 7 - 甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 - 丁基 - 7, 7 - 二甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 - 丁基 - 7, 7 - 二甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 - 丁基 - 7 - 丁基 - 7 - 甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4 - 丁基 - 7 - 甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4 - 丁基 - 7 - 丁基 - 7 - 甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4 - 丁基 - 7 - 甲基 - 7 - 苯基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (2 - 丙烯 - 1 - 基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (2 - 丙烯 - 1 - 基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 -

硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 叔丁基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 叔丁基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 甲基 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4, 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环 {3, 3, 1} 壬基-B) 丙基) - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 乙基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 -

$\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 4' - \text{乙基} - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{乙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{乙基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 4' - \text{乙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{乙基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{异丙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{苯基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 4' - \text{异丙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{苯基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{异丙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{甲基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 4' - \text{异丙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{甲基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 3' - \text{异丙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{苯基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 4' - \text{异丙基} - \text{环戊二烯基}) - 2 - \text{苯基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 2 - \text{茚基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 2 - (4, 5, 6, 7 - \text{四氢}) - \text{茚基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基}] \text{二氯化锆},$
 $[4 - (\eta^5 - 2 - \text{茚基}) - 2 - \text{甲基} - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - \eta^5$

- 4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-(4, 5, 6, 7-四氢)-茚基)-2-异丙基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-茚基)-2-苯基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-(4, 5, 6, 7-四氢)-茚基)-2-丁基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-茚基)-2-三甲基甲硅烷基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-(4, 5, 6, 7-四氢)-茚基)-2-三甲基甲硅烷基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-茚基)-2-异丙基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-(4, 5, 6, 7-四氢)-茚基)-2-甲基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4-(η^5 -2-茚基)-2-丁基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

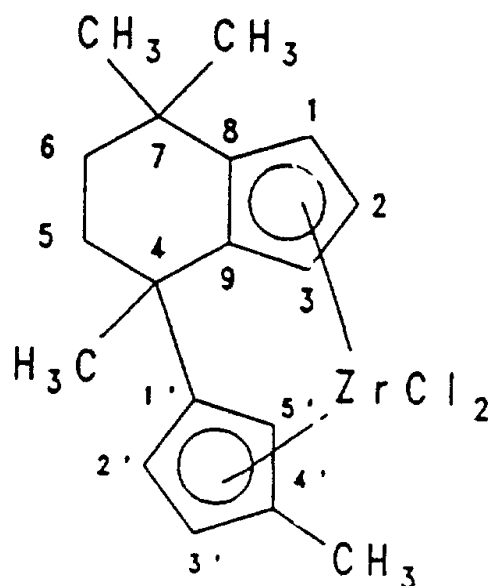
[4-(η^5 -2-(4, 5, 6, 7-四氢)-茚基)-2-苯基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 甲基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 甲基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 4' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 丁基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 4' - 丁基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 丁基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 4' - 丁基 - 环戊二烯基) - 2 - 异丙基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 3' - 丁基 - 环戊二烯基) - 2 - 丁基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 4' - 丁基 - 环戊二烯基) - 2 - 丁基 - 4, 7, 7 - 三甲基 - η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基] 二氯化锆,

$[4-(\eta^5-3',4'-\text{二甲基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3',4'-\text{二异丙基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3',4'-\text{二苯基-环戊二烯基})-2-\text{异丙基-}4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3',4'-\text{二乙基-环戊二烯基})-2-\text{异丙基-}4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3',4'-\text{二丁基-环戊二烯基})-2-\text{异丙基-}4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{甲基-}4'-\text{苯基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{乙基-}4'-\text{苯基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{异丙基-}4'-\text{苯基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{甲基-}4'-\text{异丙基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基-}\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3-\text{叔丁基-环戊二烯基})-4,6,6-\text{三甲基-}(\eta^5-2-\text{叔丁基-}4,5-\text{四氢并戊二烯基})]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-\text{环戊二烯基})-4,6,6-\text{三甲基-}(\eta^5-4,5-\text{四氢并戊二烯基})]$ 二氯化锆,
 硅-双 $(\eta^5-(2-\text{丙烷二基})\text{环戊二烯基})$ 二氯化锆,
 锆-双 $(\eta^5-(2-\text{丙烷二基})-2-\text{甲基环戊二烯基})$ 二氯化锆,

[4 - (η^5 - 3' - 甲基 - 4' - 萘基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 ,
7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] - 二氯化锆 ,
[4 - (η^5 - 3' - 甲基 - 4' - 丁基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 ,
7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] - 二氯化锆 ,

借助化合物 [4 - (η^5 - 4' - 甲基 - 环戊二烯基) - 4 , 7 ,
7 - 三甲基 - η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基] 二氯化锆来说明所
述本发明化合物的名称。桥接该化合物两个环戊二烷基的环体系具有
6 个环碳原子 (C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9) 和三个甲基
取代基。一个环戊二烯基简单地耦合到该环体系上, 而第二个是作为
取代基连到环体系上。



根据 IUPAC 名词汇编命名下述化合物。

$[\eta^5 - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛}$,

$[\eta^5 - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆}$,

$[\eta^5 - 7 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{的癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛}$,

$[\eta^5 - 7 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆}$,

$[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{的癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛}$,

$[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆}$,

$[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛}$,

$[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆}$,

$[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛}$,

$[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆}$,

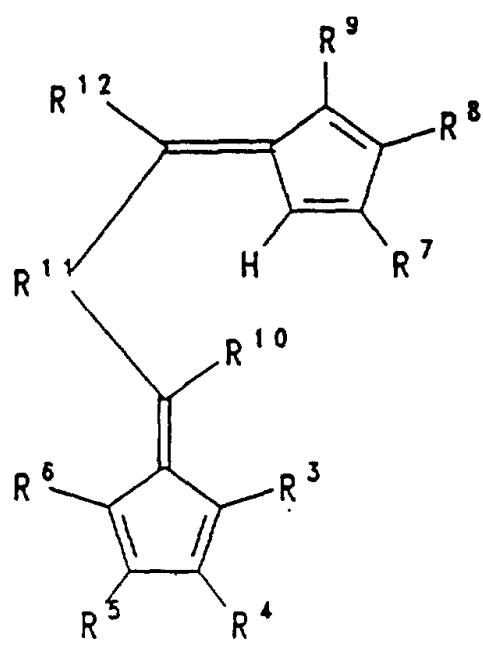
$[\eta^5 - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛}$,

$[\eta^5 - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}]$

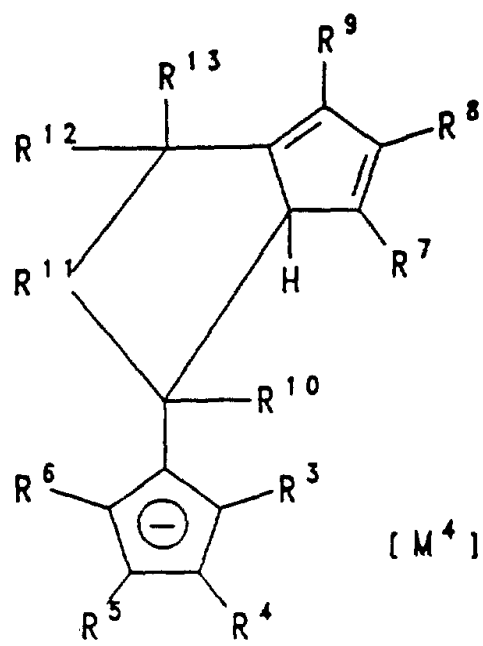
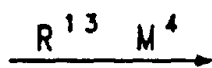
十一碳-2, 5-二烯基] 二氯化锆,
 $[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 4 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 4 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 4, 10 - \text{二甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 4, 10 - \text{二甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 5 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 5 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环}$

$[5.2.1.0^{2,6}]$ 癸-2,5-二烯基]二氯化锆,
 $[\eta^5-5,10\text{-二甲基-}10\text{-(}\eta^5\text{-3'-甲基-环戊二烯基)三环}$
 $[5.2.1.0^{2,6}]$ 癸-2,5-二烯基]二氯化钛,
 $[\eta^5-5,10\text{-二甲基-}10\text{-(}\eta^5\text{-3'-甲基-环戊二烯基)三环}$
 $[5.2.1.0^{2,6}]$ 癸-2,5-二烯基]二氯化锆,

通过借助下述式V I金属茂的反应示意图来说明本发明金属茂的制备。其中 M^4 表示主族I a, II a或III a的金属。



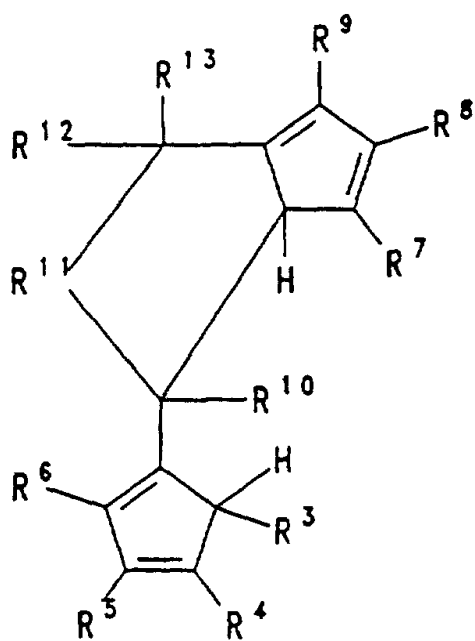
(III)



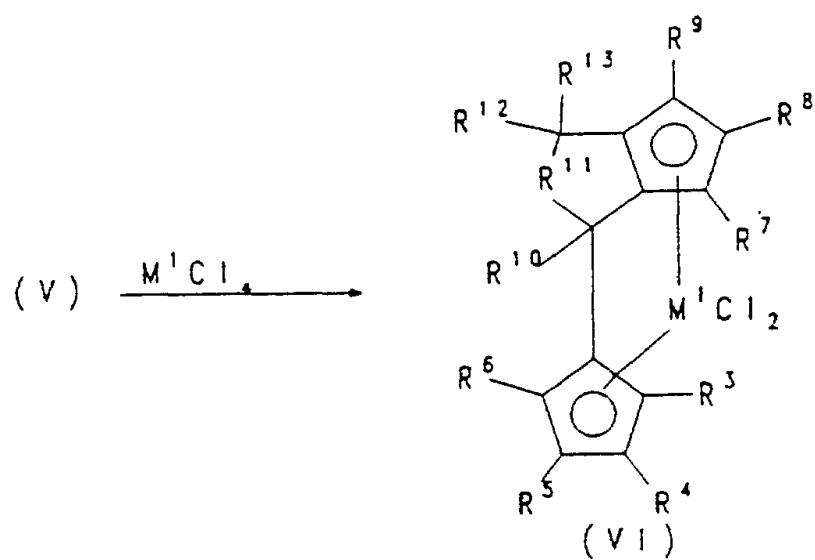
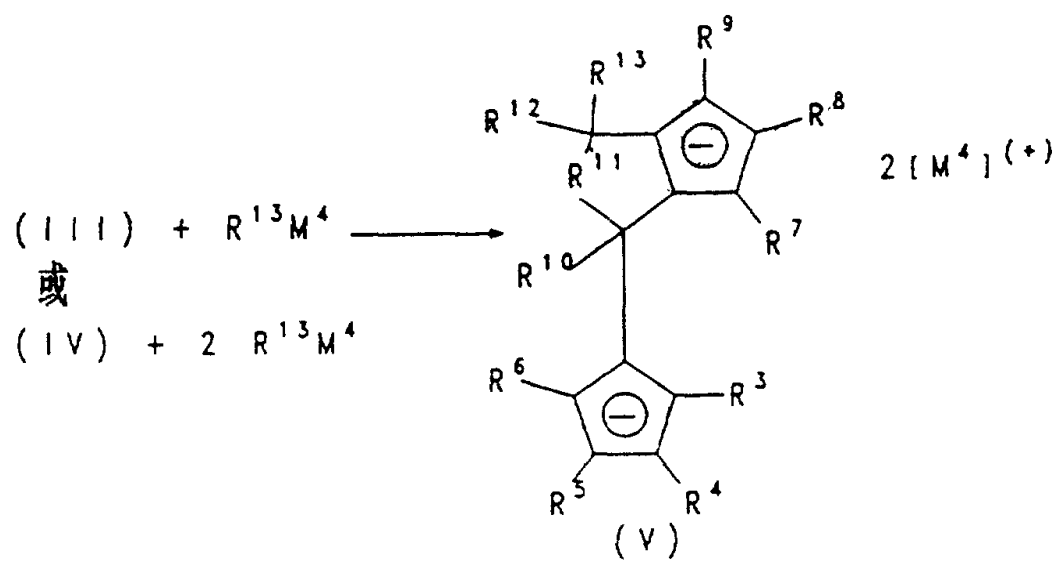
$[M^4]^+$

(III')

(III') + H_2O



(IV)



按照文献已知的方法由双酮 (Chem. Ber. 114,1226 (1981) ibid 109, 3426 (1976); ibid 107,2453 (1974)) 或酮醛制备式 II 的二甲叉茂 (J. Org. Chem. 57 (1992) 2504; ibid, 49 (1984); Chimia, 46 (1992) 377)。

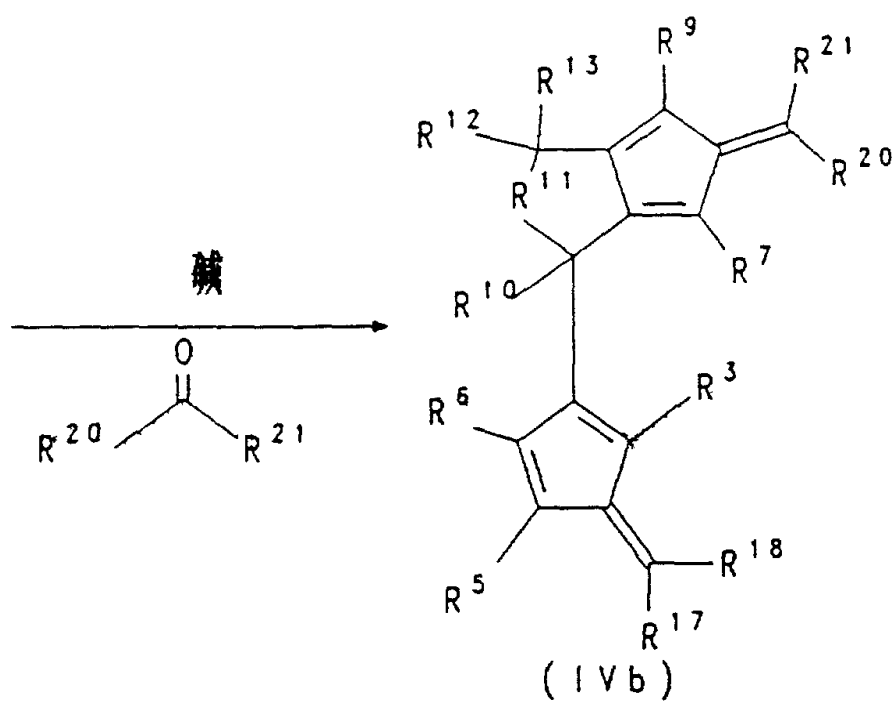
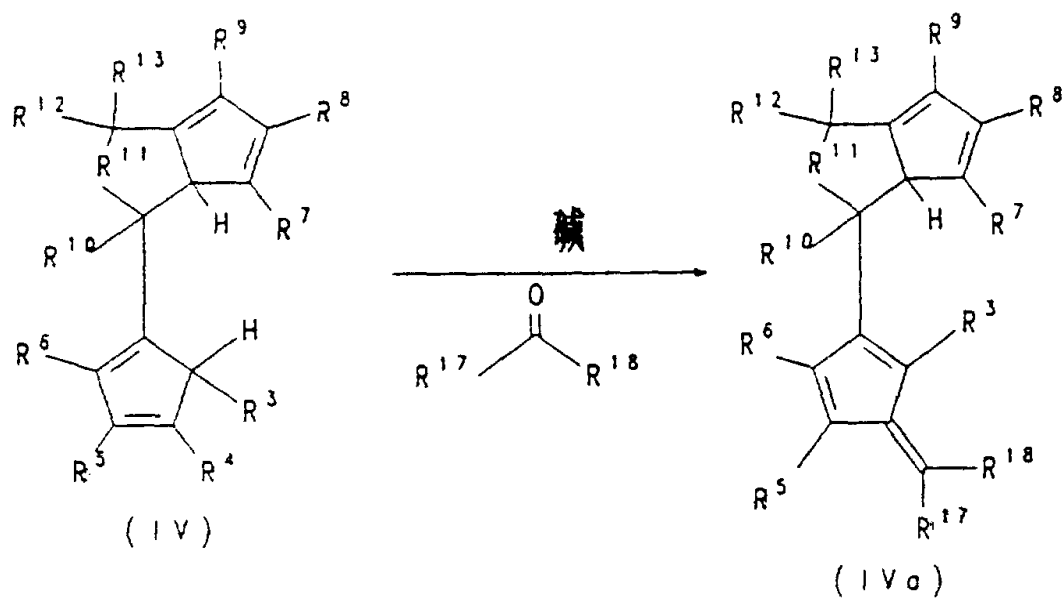
通过与金属有机化合物 (象例如甲基锂, 丁基锂, 苯基锂) 或格利尼雅试剂的转化来将二甲叉茂 II 转化成式 III 的配位体系。

通过用例如丁基锂脱质子化可将式 III 的盐直接转化成式 V 相应的二价阴离子化合物。化合物 III 的水解生成双环戊二烯化合物 IV, 它以结构异构体混合物形式生成并用色层分离纯化。通过用例如丁基锂使 IV 两次脱质子化生成式 V 的二价阴离子化合物。

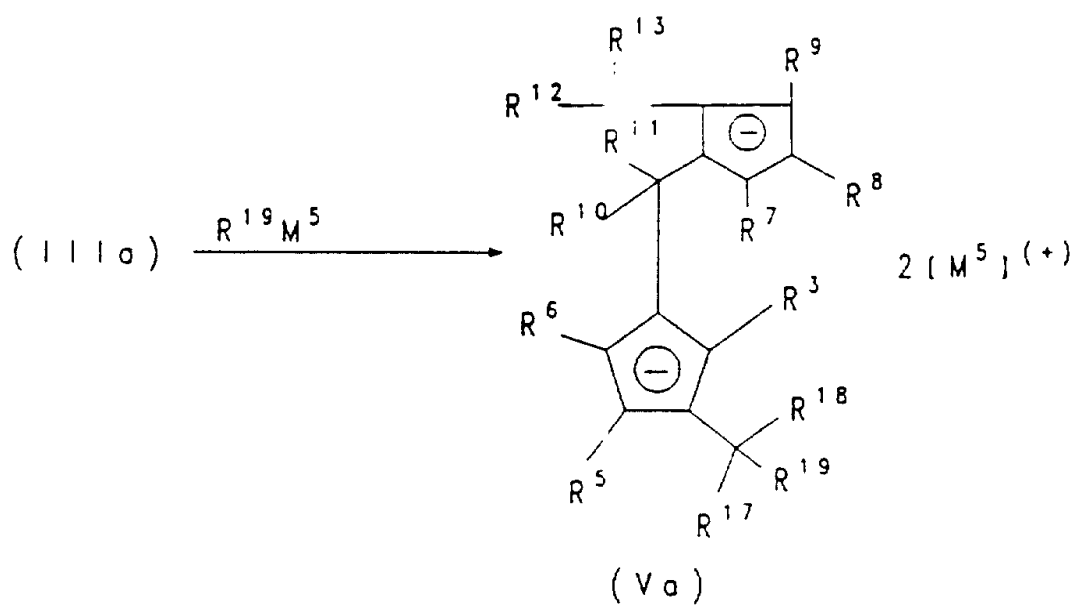
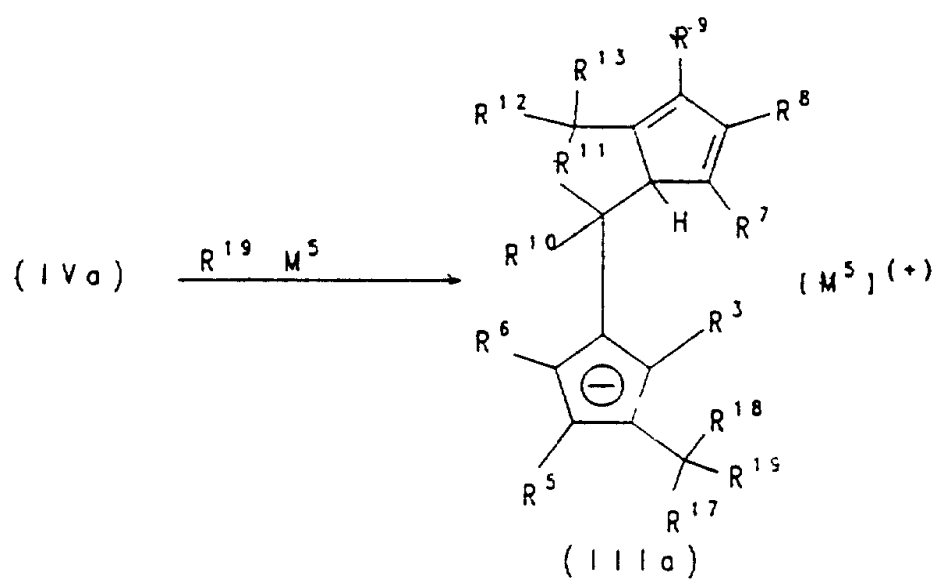
原理上已知生成式 VI 桥接的金属茂的转化反应及所需络合物的离析。因此在惰性溶剂中式 V 的二价阴离子与相应的金属卤化物象例如四氯化锆反应。还可由结构 II 的二甲叉茂无需中间步骤分离直接合成式 VI 的金属茂。

适用的溶剂是脂族或芳族溶剂, 象例如己烷或甲苯; 醚类溶剂, 象例如四氢呋喃或二乙醚; 或卤代烃, 象例如二氯甲烷; 或卤代芳烃象例如邻二氯苯。

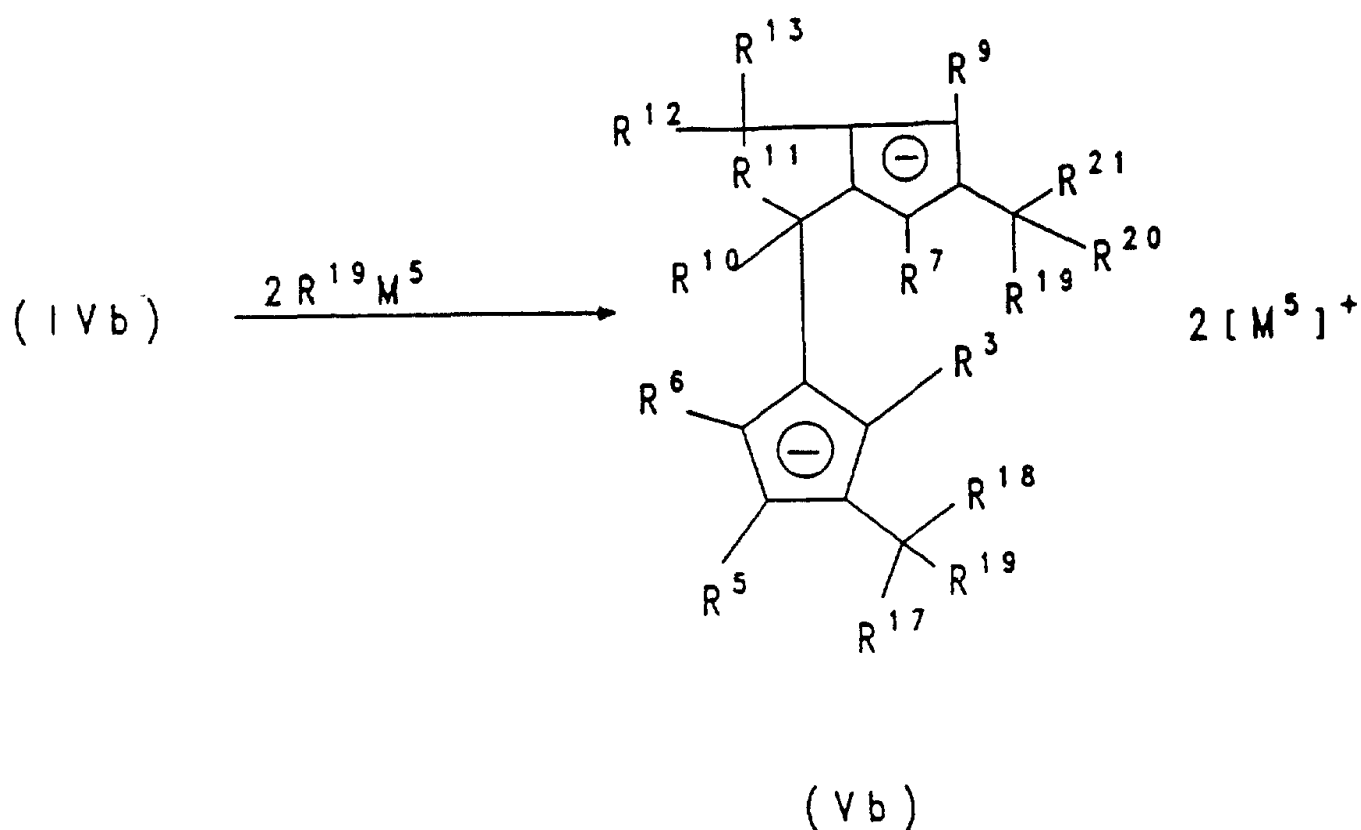
由文献已知的方法可将式 IV 的双环戊二烯基化合物 (其中至少基团 R^3 至 R^6 之一及至少基团 R^7 至 R^9 之一是氢和至少基团 R^3 至 R^9 之一不是氢) 转化成式 IVa 或 IVb 的甲叉茂。这可用下述反应示意图说明, 其中 R^{17} , R^{18} , R^{20} 和 R^{21} 是相同或不同的并且如同 R^{10} 所定义:



通过甲叉茂 IV a 与式 $R^{19}M^5$ 的金属有机化合物（其中 R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 和 R^{21} 是相同或不同的并且如同 R^{10} 所定义； M^5 如 M^4 所定义）的反应生成一价阴离子化合物 III a。使用两当量 $R^{19}M^5$ 直接生成二价阴离子化合物 V a：

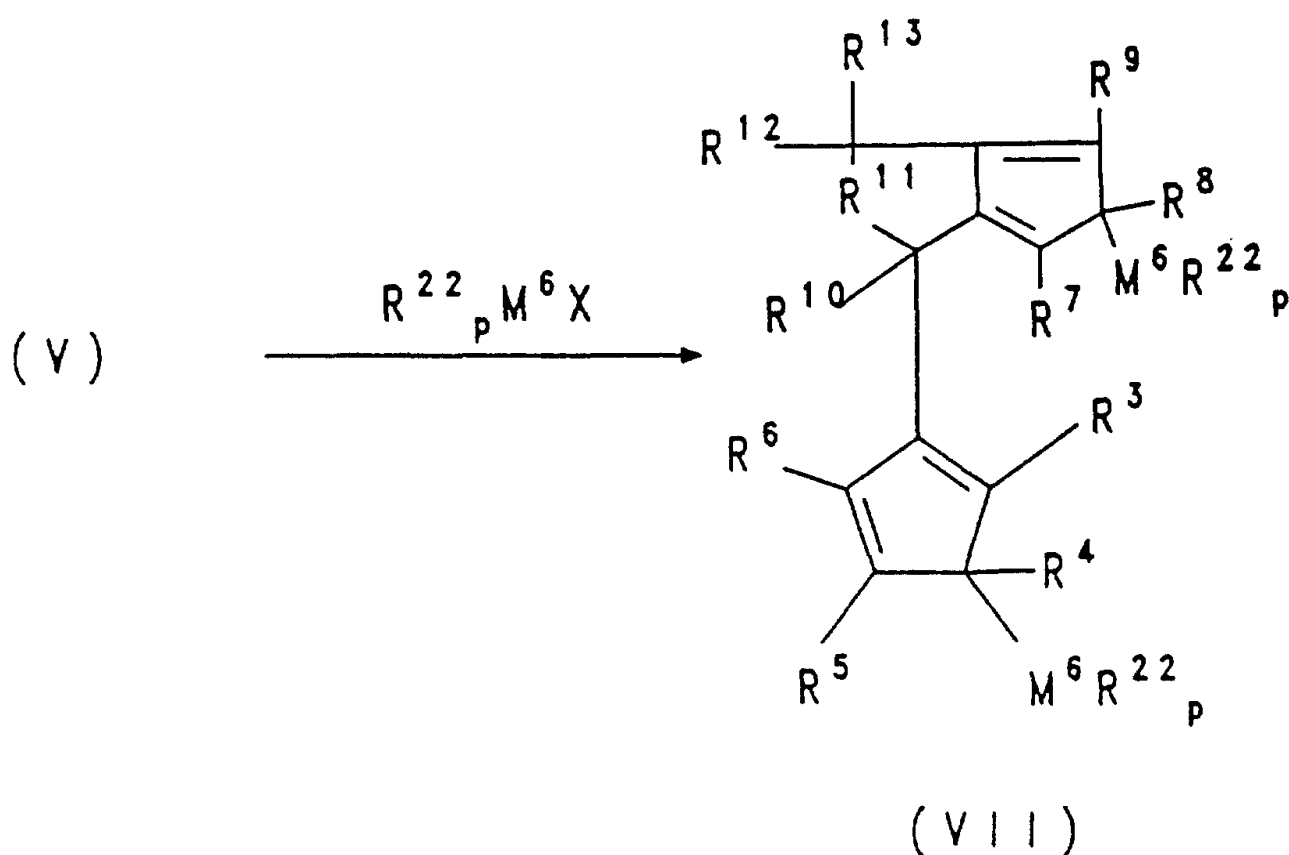


甲叉茂IVb的转化相应于IVa的转化，生成二价阴离子化合物Vb



式V的双环戊二烷基阴离子可与化合物
 $R^{22}P M^6 X$ 反应，其中：
 M^6 是Ⅲ—V主族的元素，
 X 是离去基团如卤素，甲苯磺酸盐，Triflat，
 R^{22} 如同 R^{10} 所定义，和
 P 是1至5的整数。

由下述反应示意图来说明：



式Ⅶ的化合物（其中至少基团 R^3 和 R^6 之一及至少基团 R^7 至 R^9 之一是氢）可生成本发明的金属茂。

通过用例如丁基锂脱质子可使式Ⅲa 的盐直接转化成相应的式Va 的二价阴离子化合物。生成式Ⅰ桥接的金属茂的转化反应相应于由V 向Ⅵ的反应。

制造本发明金属茂化合物的另一种可能性在于，其上耦合有环戊二烯基的单或多环的环体系与例如环戊二烯基或茚基锂化合物反应，其中该单或多环的环体系带有官能团，该官能团可在取代反应中用作离去基团（象例如溴化物或甲苯磺酸盐）。

在本发明方法中所用的金属茂对于烯烃聚合来说是高活性催化剂组份。根据配位体的取代类型，金属茂可以是异构体的混合物，优选以纯异构体使用金属茂。在多数情况下使用外消旋体是足够的。

还可使用(+)或(-)形式的纯对映体。用纯对映体可生产一种光学活性的聚合物。由于该化合物中的聚合活性中心(金属原子)会生成具有其它性能的聚合物,应拆分金属茂的构型异构体形式。对于特定用途来说,例如软模制体,这可能是所希望的。

在本发明的方法中,优选均聚或共聚合一种或多种式 $R^a-CH=CH-R^b$ 的烯烃,其中 R^a 和 R^b 是相同或不同的并表示氢或具有1至20个碳原子的烃基,尤其1至10个碳原子的烃基,或 R^a 和 R^b 一起与同它们相连的原子形成一个或多个环。这样烯烃的例子是1-烯烃如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或1-辛烯,苯乙烯,环状或无环二烯如1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-己二烯、降冰片二烯、乙烯基降冰片烯或5-乙基茚降冰片烯。在本发明方法中优选均聚乙烯,或共聚乙烯与一种或多种含有3至20个碳原子的1-烯烃如丙烯和/或与一种或多种具有4至20个碳原子的二烯如1,3-丁二烯。

优选在温度为-60至250℃、特别优选50至200℃进行聚合反应。压力优选为0.5至2000巴,特别优选为5至64巴。

可在溶液、本体、悬浮或在气相中以连续或间歇、一步或多步方式进行聚合反应。优选的实施形式是气相聚合。

优选在本发明方法中使用的催化剂含有一种金属茂化合物,还可以使用两种或多种金属茂化合物的混合物,例如为了制造具有宽或多样式摩尔质量分布而这样使用。

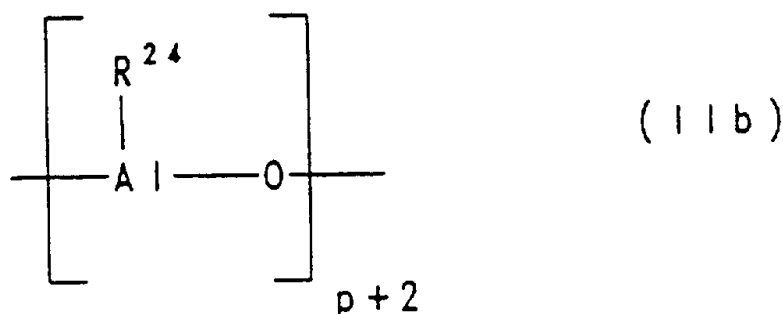
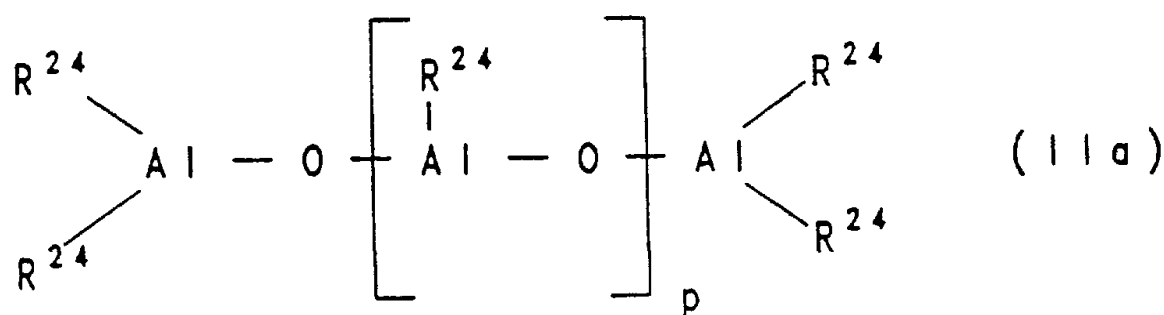
原则上在本发明的方法中每种这样的化合物都宜作助催化剂,只要根据其路易斯酸性可将中性金属茂转化成阳离子并使之稳定化(“不稳定配合”)即可。此外,助催化剂或由其形成的阴离子不再与生

成的金属茂阳离子反应 (EP 427697)。作为助催化剂优选使用铝化合物和或硼化合物。

硼化合物优选具有式 $R^{25}xNH_4-xBR^{26}_4$, $R^{25}xPH_4-xBR^{26}_4$, $R^{25}_3CBR^{26}_4$ 或 BR^{26}_3 , 或中 x 是 1 至 4 的数, 优选 3, 基团 R^{25} 是相同或不同的, 优选是相同的, 并且是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{18}$ 芳基, 或两个基团 R^{25} 一起与同它们相连的原子形成一个环, 基团 R^{26} 是相同或不同的, 优选是相同的, 并且是 $C_6 - C_{18}$ 芳基, 它可是由烷基、卤代烷基或氟取代的。尤其 R^{25} 是乙基, 丙基, 丁基或苯基和 R^{26} 是苯基, 五氟苯基, 3, 5-双三氟甲基苯基, 茱基, 二甲苯基或甲苯基 (EP 277003, EP 277004 和 EP 426638)。

优选用铝化合物如铝噁烷和/或烷基铝作助催化剂。

特别优选使用铝噁烷、尤其式 II a 线型和/或式 II b 环型铝噁烷作助催化剂:



在式 II a 和 II b 中, 基团 R^{24} 是相同或不同的并且表示氢或 $C_1 - C_{20}$ 烃基如 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_6 - C_{18}$ 芳基或苄基, P 是 2 至 50、优选 10 至 35 的整数。

优选 R^{24} 是相同的, 并表示氢, 甲基, 异丁基, 苯基或苄基, 特别优选甲基。

如果基团 R^{24} 是不同的, 那么优选的是甲基和氢或也可甲基和异丁基, 其中氢或异丁基优选的含量为 0.01 - 40% (基团 R^{24})。

制造铝噁烷的方法是已知的。铝噁烷准确的立体结构是不清楚的 (J. Am. Chem. Soc. (1993) 115, 4971)。例如可以想象, 其链或环形成较大的二维或三维结构。

不依赖于生产方法, 在所有铝噁烷溶液中以游离形式或加合物存在的未反应的铝原料化合物的含量总是在变化的。

可以在加入到聚合反应中之前用助催化剂、尤其用铝噁烷预活化金属茂。由此聚合活性明显提高。优选在溶液中进行金属茂化合物的预活化。因此优选将金属茂化合物溶解在在惰性烃中的铝噁烷溶液中。适于作惰性烃的有脂族或芳族烃, 优选使用甲苯。

以总溶液为基准计, 溶液中铝噁烷的浓度在大约 1% (重量) 至饱和极限范围内。优选为 5 - 30% (重量)。所用金属茂的浓度范围可相同, 优选量为 10^{-4} 至 1 mol/mol 铝噁烷。预活化时间为 5 分钟至 60 小时, 优选 5 至 60 分钟。操作温度为 -78°C 至 100°C , 优选 0 至 70°C 。每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器容积使用金属茂化合物的优选浓度以过渡金属计为 10^{-3} 至 10^{-8} , 尤其 10^{-4} 至 10^{-7} mol 过渡金属。每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器容积使用铝噁烷的优选浓度为 10^{-6} 至 10^{-1} , 尤其 10^{-5} 至 10^{-2} mol。可

以与金属茂化合物等摩尔量地使用其它所述助催化剂。而原则上还可以是更高的浓度。

可以用不同的已知方法制备铝噁烷，例如方法之一是，在惰性溶剂（例如甲苯）中铝烃化合物和/或氢铝烃化合物与水（气态、固态、液态或结合水—例如结晶水）反应。为了制备具有不同基团 R^{24} 的铝噁烷，可相应于所需的组成使两种不同的三烷基铝与水反应。

不依赖于生产方法，所有铝噁烷溶液中以游离形式或加合物存在的未反应的铝原料化合物的含量总是在变的。

可以在加入到聚合反应中之前用助催化剂、尤其用铝噁烷活化金属茂。由此聚合活性明显提高和改善了颗粒形态学。在溶液中进行过渡金属的预活化，因此优选将金属茂溶解在在惰性烃中的铝噁烷溶液中。适于作惰性烃的有脂族或芳族烃，优选用甲苯。

以总溶液为基准计，溶液中铝噁烷的浓度在大约 1 %（重量）至饱和极限范围内，优选为 5 - 30 %（重量）。可以等浓度使用金属茂，优选用量为每摩尔铝噁烷 10^{-4} 至 1 mol。预活化 5 分钟至 60 小时，优选 5 至 60 分钟。优选操作温度为 -78 至 150 °C，尤其 0 至 80 °C。

为了除去烯烃中存在的催化剂毒物，有益的是用铝化合物、优选用烷基铝如三甲基铝或三乙基铝来纯化。该纯化即可以在聚合系统中进行，又可以在加到聚合系统之前将烯烃与铝化合物进行接触并随后再将其分离出去。

在本发明方法中可以使用氢作为摩尔质量调节剂和/或用来提高催化剂活性。由此可以得到低分子聚烯烃如蜡。

在本发明的方法中，优选在聚合反应器外于一单独步骤中在用适

当溶剂下进行金属茂化合物与助催化剂的反应，同时可以采用载体化。

在本发明方法中可以用金属茂化合物预聚合。对于预聚合来说优选使用聚合中使用的烯烃。

在本发明方法中使用的催化剂可以是被载带的。通过载带可以例如调节所制备聚烯烃的颗粒形态学。因此，金属茂化合物可先与载体并接着与助催化剂反应。还可以先载带助催化剂并接着与金属茂化合物反应。还可以载带金属茂化合物与助催化剂的反应产物。适宜的载体材料是例如硅胶，氧化铝，固体铝噁烷或其它无机载体材料象例如氯化镁。适用的载体材料还有细分散形式的聚烯烃粉末。可以例如象 EP 567952 中所述那样进行载带助催化剂的生产。

适宜的载体材料是例如硅胶，氧化铝，固体铝噁烷或其它无机载体材料象例如氯化镁。适用的载体材料还有细分散形式的聚烷烃粉末。

优选将助催化剂例如铝噁烷载到载体如硅胶、氧化铝、固体铝噁烷、其它无机载体材料或细分散形式的聚烯烃粉末上，然后再与金属茂反应。

作为无机载体可使用氧化物，它是通过元素卤化物在爆鸣火焰中燃烧而火焰热解生成的，或是以确定的颗粒尺寸分布和颗粒形态生产的硅胶。

例如象在 EP 578838 中所述以下述方式进行载带助催化剂的生产，即在特种钢反应器中，以具有压力级 60 巴的唧压系统、惰性气体供应、通过夹套冷却和经唧压系统中的热交换器的第二冷却循环来调控温度的爆炸保护生产方式来进行生产。唧压系统抽吸反应物经带泵的反应器底部的通路并将其压入到一混合器再通过吸升管导经热交换器返回到反应器中。混合器是这样设置的，在入口处有一收缩的管

状截面，它产生提高的流速，在该湍流区轴向并逆着流向设有一细导管，通过它一循环性地一总可在40巴氩气压下输入定量的水。经唧压循环的采样器来进行反应的控制。

原则上其它反应器当然也是合适的。

在具有 16 dm^3 容积的上述反应器中在惰性条件下放入 5 dm^3 癸烷。在 25°C 加入 0.5 dm^3 ($=5.2\text{ mol}$) 三甲基铝。然后通过固体料漏斗将 250 g 硅胶 SD 3216-30 (Grace AG) 加入到反应器中，该料事先在氩气流化床中于 120°C 进行过干燥，再用搅拌器和唧压系统均匀地分布。以每份 0.1 cm^3 、在3.25小时内每次间隔15秒将总量为 76.5 g 水加入到反应器中。搅拌的氩气和生成的气体的压力通过压力调节阀恒定地保持在10巴。所有水加入后，关掉唧压系统并在 25°C 继续再搅拌5小时。

以此方法生产的被载带的助催化剂以在正癸烷中10%悬浮液的形式使用。铝含量为每 cm^3 悬浮液 1.06 mmol ，分离出的固体物含31% (重量) 铝，悬浮剂含0.1% (重量) 铝。

还可象在 EP 578838 中记载的那样制备被载带的助催化剂。

此后将本发明的金属载带在被载带的助催化剂上，其中将溶解的金属茂和被载带的助催化剂进行搅拌。脱除溶剂并用烃替代，在烃中不仅助催化剂而且金属茂都是不溶解的。

在温度为 -20 至 120°C ，优选 0 至 100°C ，特别优选 15 至 40°C 进行生成载带催化剂体系的反应。金属茂与被载带的助催化剂是以这样方式进行反应的，即助催化剂作为在脂族惰性悬浮剂中含有1—40% (重量)、优选5—20% (重量) 的悬浮液与金属茂在惰性溶剂中的溶液或与细磨的金属茂固体混合反应，其中悬浮剂如

正癸烷，己烷，庚烷，柴油，溶剂如甲苯，己烷，庚烷，二氯甲烷。相反，还可以使金属茂溶液与固体助催化剂进行反应。

在 A^{1+}/M^{1+} 摩尔比为 100/1 至 10000/1、优选 100/1 至 3000/1 及反应时间为 5 至 120 分钟、优选 10 至 60 分钟、特别优选 10 至 30 分钟条件下，于惰性条件下通过强烈混合，例如通过搅拌来进行反应。

在制造被载带的催化剂体系期间，尤其在使用具有最大吸收的本发明金属茂时，在视觉范围内会出现反应混合物的颜色变化，反应进程可以伴随该变色过程。

反应结束后，例如通过过滤或倾析分离过剩的溶液。留下的固体物用惰性悬浮剂洗涤 1 至 5 次以除去在生成催化剂中溶解的成份，尤其除去未反应并溶解的金属茂成份，其中悬浮剂如甲苯，正癸烷，己烷，柴油，二氯甲烷。

如此制备的被载带的催化剂可真空干燥，以粉末或仍含有溶剂的形式再悬浮并以在所述惰性悬浮剂中的悬浮液加入到聚合反应体系中。

当以悬浮聚合或溶液聚合进行聚合反应时，采用对于齐格勒低压方法来说实用的惰性溶剂。例如在脂族烃或脂环烃中进行操作；这些烃的例子有丙烷，丁烷，己烷，庚烷，异辛烷，环己烷，甲基环己烷。此外可以使用汽油或氢化柴油馏分。还可以使用甲苯。优选在液体单体中进行聚合反应。

在催化剂、尤其被载带的催化剂（由一种本发明的金属茂和一种被载带的助催化剂组成或由一种本发明的金属茂和一种在细分散聚烯烃粉末上的有机铝化合物组成）加入之前，可以附加地将另一种烷基铝化合物象例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝或异戊

二烯基铝加到反应器中以使聚合系统惰性化（例如以除去烯烃中存在的催化剂毒物）。所用这种化合物的浓度为聚合系统中每公斤反应物 100 至 0.01 mmol Al。优选浓度为每公斤反应物 10 至 0.1 mmol Al 的三异丁基铝和三乙基铝。因此在被载带的催化剂体系合成时选择低的 Al / M¹ 摩尔比。

如果使用惰性溶剂，那么要加入气体或液体单体。

聚合持续的时间是任意的，因为在本发明方法中所用的催化剂体系其聚合活性的降低与时间仅有很小的依赖关系。

在本发明方法中使用的金属茂适合用于制备具有降低的结晶度、提高的冲击韧性、提高的透明度、在加工温度下的高流动性以及降低的熔点的聚烯烃。

该聚烯烃的应用重点是软化剂和润滑剂配方、热熔胶粘剂应用，涂层，密封，绝缘，浇注料或隔声材料。

通过使用氢或通过提高聚合温度还可生成低分子量聚烯烃，象蜡，通过共聚单体含量可改变其硬度或熔点。

相反，还可通过选择聚合条件生产高分子量聚烯烃，它适于作热塑性材料，特别适于制造模制品如膜、盘或大中空体（如管）。

通过选择聚合方法和共聚单体种类以及共聚单体含量可制备具有弹性的烯烃共聚物象例如乙烯 / 丙烯 / 1, 4 - 乙二烯三元共聚物。

下述实施例用于更详细说明本发明。

在排除空气和湿气及在氩气保护（Schlenk 技术）下进行有机金属化合物的制备和操作。在使用前通过经一种适宜干燥剂若干小时沸腾并接着在氩气下蒸馏净化全部所需溶剂。

按文献已知方法制备用作原料的双酮和酮醛。由二聚物裂解得到

环戊二烯和甲基环戊二烯并在 -35°C 储存。

通过用 H_2SO_4 分解试样并在标准条件下测定生成水解气体的体积以及按 Schwarzenbach 在溶解试样中铝的配位滴定来测定铝噁烷中 Al / CH_3 的比例。

用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和红外光谱来表征化合物。

用以 $10^{\circ} / \text{分}$ 加热速率熔化两次的 DSC 测量得到所述聚合物的熔点和熔化热。

对于比较例来说，采用甲苯溶解的甲基铝噁烷作为 Fa. WITCO 的 10% 甲苯溶液并且按铝测定含有 36 mg Al/ml。

根据 Randall 方法 (Macromolecules 1994, 27, 2120) 用 $^{13}\text{C-NMR}$ 进行共聚用单体构成的测量。

下述实施例用于说明本发明而没有限制作用。

A. 双甲叉茂 II 的制备

例 1 a :

2, 5-双(2, 4-亚环戊二烯-1-基)己烷的合成

按照改进的反应规程 [a], 将 11.0g (96.3 mmol) 2, 5-己二酮和 12.7g (193 mmol) 新裂解的环戊二烯溶解在 60 ml 甲醇中, 冷却到 0°C 并与 8.60g (121 mmol) 吡咯烷混合。在 0°C 搅拌 90 分钟后, 用 5 ml 冰醋酸和 50 ml 水水解反应溶液, 两次每次用 70 ml 二乙醚萃取, 并用饱和氯化钠溶液洗涤纯化的有机相。经硫酸镁干燥并在真空中除去溶剂之后得到 18.0g (89%) 二甲叉茂作为橙红色油质残留物。

[a]=M. S. Erickson, J. M. Cronan, J. G. Garcia, M. L. McLaughlin, J. Org. Chem. 57 (1992) 2504-2508. K. J. stone, R. D. Little, J. Org. Chem. 49 (1984) 1849-1853.

例 1 b :

2, 5-双(亚环戊-2, 4-二烯-1-基)十一烷的合成

将由 3.50g (19.9 mmol), 2, 5-十一烷二酮在 100 ml 甲醇和 10 ml 四氢呋喃中组成的溶液冷却到 0℃并用 3.92 (3.14g, 47.5 mmol) 新裂解的环戊二烯混合。然后, 向橙红色澄清的反应溶液中在 10 分钟内滴加 6.28 ml (5.4g, 76.0 mmol) 新蒸馏的吡咯烷。由此反应溶液在 10 分钟内变成深红色。接着升到室温并再搅拌 3 天以使反应充分。为了加工用 4 ml 冰醋酸中和吡咯烷并用 100 ml 水水解。萃取 2 次, 每次用 100 ml 戊烷, 用饱和氯化钠水溶液多次洗涤纯化的有机相并经硫酸镁干燥。在真空中除去溶剂后得到亚环戊二烯基(2), 粗产率为 78% (4.16g) 的深红色油。

以用三乙胺失活的硅胶酸和戊烷: 二乙醚(100 : 1)为洗脱溶剂混合物通过柱色谱提纯得到橙色油的二甲叉茂。

B、桥接双环戊二烯基阴离子 V 的合成

例 2 :

4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)二锂的合成

在 0℃和强烈搅拌条件下, 向 10.0g (47.5 mmol) 2, 5-双(2, 4-亚环戊二烯-1-基)己烷在 150 ml 二乙醚的溶液中

缓慢滴加 62.4ml (99.8 mmol) 醚的 1.60M 甲基锂溶液。升到室温并在搅拌 24 小时后得到米色沉淀物。过滤 (abfritten) 并用戊烷多次洗涤后得到 13.2g (89%) 二锂盐米色粉末，它与一摩尔当量二乙醚配合。

例 3

4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) 二锂的合成

在 0 °C 向 7.10g (33.7 mmol) 二甲叉茂 (例 1) 在 100 ml 二乙醚的溶液中滴加醚的苯基锂溶液 (83.4 ml, 74.3 mmol, 0.89 M 二乙醚溶液)。大约 5 分钟后开始析出米色沉淀物。升到室温并在 25 °C 再搅拌 12 小时。过滤 (abfritten) , 用戊烷多次洗涤和以油泵真空干燥后得到米色二锂盐, 很易水解的粉末, 产率 82% (10.3g)。

例 4

4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7 - 二甲基 - 7 - 丁基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) 二锂的合成

将 15.0g (71.3 mmol) 双甲叉茂 (例 1) 溶在 100 ml 二乙醚中的溶液冷却到 -30 °C, 并在强烈搅拌下缓慢地与 94 ml (150 mmol) 1.60M 正丁基锂在己烷中的溶液混合。生成柠檬黄色沉淀物。升到室温并再搅拌 24 小时以使反应充分。此后过滤出析出的沉淀物, 用戊烷多次洗涤并以油泵真空干燥。得到 23.0g (91%) 米色二锂盐, 很易水解的粉末再与一摩尔当量二乙醚配合。

C: 桥接环戊二烯 IV 的合成

例 5

7-环戊二烯基-4, 4, 7-三甲基-4, 5, 6, 7-四氢-1H-茚的合成

在 0℃向 7.35g (23.5 mmol) 二锂盐(例 2)在 50 ml 二乙醚的悬浮液中滴加 50 ml 脱气水。米色悬浮液立刻消失并得到澄清的橙色二乙醚相。接着在分液漏斗中分离各相, 再 2 次每次用 25ml 二乙醚萃取水相, 用 20 ml 饱和氯化钠溶液洗涤提纯的有机相。经硫酸镁干燥和真空脱去溶剂后分离出 5.1g (96%) 作为橙红色油的水解产物。

例 6

7-环戊二烯基-4, 7-二甲基-4-苯基-4, 5, 6, 7-四氢-1H-茚的合成

通过缓慢加入 20 ml 脱气水来水解冷却到 0℃的 3.64g (9.72 mmol) 二锂盐(例 3)在 50 ml 二乙醚中的黄色悬浮液。悬浮液消失并得到橙色澄清的反应溶液。两次每次用 20 ml 二乙醚萃取后用饱和氯化钠水溶液多次洗涤提纯的有机相并用硫酸镁干燥。接着真空脱除溶剂, 分离出橙色油的水解产物, 94% 产率 (2.62g)。

例 7 :

7-环戊二烯基-4, 7-二甲基-4-丁基-4, 5, 6, 7-四氢-1H-茚的合成

通过缓慢加入 20 ml 脱气水来水解冷却到 0℃的 5.00g (17.33 mmol) 二锂盐(例 4)在 50 ml 二乙醚中的黄色悬浮液。悬浮液消

失并得到橙色澄清的反应溶液。两次每次用 20 ml 二乙醚萃取后用饱和氯化钠水溶液多次洗涤提纯的有机相并用硫酸镁干燥。接着真空脱除溶剂，分离出作为橙色油的水解产物，96% 产率 (4.59g)。

D、通过后来引入取代基（引入不同的基团 R^{13} , R^{17} , R^{18} , R^{20} , R^{21} ）合成桥接的环戊二烯-甲叉茂配位体 IVa

例 8 a

7-(3'-异亚丙基-环戊-1,4-二烯基)-4,4,7-三甲基-4,5,6,7-四氢-1H-茚的合成

在 70 ml 甲醇中溶解 7.70g (34.0 mmol) 环戊二烯基四氢茚基（例 5）并冷却到 0℃。接着依次用 2.96g (51.0 mmol) 丙酮和 4.83g (68.0 mmol) 吡咯烷混合橙红色反应溶液。在 0℃ 搅拌 5 小时后再在室温搅拌 2 小时以使反应充分，然后再添加 4 ml 冰醋酸中断反应。红色澄清的反应溶液用 200 ml 水来水解，并 3 次每次用 50 ml 二乙醚萃取黄色悬浮液。用饱和氯化钠水溶液多次洗涤纯化的有机相并经硫酸镁干燥之后，得到作为橙红色蜡状残留物的甲叉茂，产率为 88% (8.00g)。

例 8 b

4-环戊二烯基-4,7-二甲基-7-烯丙基-4,5,6,7-四氢-1H-茚的合成

在 0℃ 于 1 小时内在强烈搅拌下向 16.8g (79.8 mmol) 2,5-双(2,4-亚环戊二烯-1-基)己烷（例 1）溶解在 100 ml 二乙醚和 50 ml 四氢呋喃中的溶液中滴加 293 ml 0.6M 烯丙基

格利雅试剂 (175 mmol) 在二乙醚中的溶液。添加完毕后，在室温下搅拌过夜，再将橙黄色悬浮液冷却到 0 °C 并用饱和氯化铵水溶液小心地水解。分离有机相，3 次每次用 50 ml 饱和氯化钠水溶液洗涤并接着经硫酸镁干燥。油真空泵脱除溶剂得到作为橙色油的 17.5g 产物 (87%)。

E、二价阴离子络合物 Va 的合成

例 9 a

4 - [3' - 叔丁基 - (η^5 - 环戊二烯基)] - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 四氢茚基) 二锂的合成

在 0 °C 于四氢茚基甲叉茂 (例 8) 与醚的甲基锂 (2 当量) 的反应中几秒钟后得到深黄色沉淀物。在室温再搅拌 12 小时，过滤 (abfritten)，用戊烷洗涤和用油泵真空干燥后得到二锂盐，它不再描述特性而直接继续反应。

例 9 b

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) 4, 7 - 二甲基 - 7 - 烯丙基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二锂的合成

将 10.5g 烯丙基格利雅产物 (例 10) 溶解在 100 ml 二乙醚中，冷却到 0 °C 并与 57.6 ml 正丁基锂溶液 (1.60M 在己烷中，92.0 mmol) 滴加混合。在室温搅拌 18 小时后过滤出米黄色残留物，用戊烷多次洗涤并用油泵真空干燥。以所述产率分离出作为米黄色固体的二锂盐并再与一当量二乙醚配合。

F、式 I 金属茂的合成

例 1 0

4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基) 二氯化锆的合成

向冷却到 -78°C 的 9.58g (30.7 mmol) 二锂化合物 (例 2) 在 200 ml 甲苯中的悬浮液中加入 10 分钟分份添加 7.50g (32.2 mmol) 四氯化锆。在室温搅拌 50 小时后, 滤出沉淀物, 并真空浓缩橙色滤液至干燥。用戊烷多次洗涤后得到 4.38g 作为橙黄色粉末的二氯化锆茂, 粗产率为 37%。为了纯化, 橙黄色粉末在循环滤板 (Umlauffritte) 中用戊烷萃取多天, 用油泵真空除去溶剂后得到 1.70g 作为黄色粉末的二氯化锆茂, $\text{Fp.} : 223^{\circ}\text{C}$ (Zers., DSC)。

例 1 1

4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基) 二氯化钛的合成

将 5.46g (17.5 mmol) 二锂醚合物 (例 2) 在 200 ml 甲苯中的悬浮液冷却到 -78°C 并与 3.3g (17.5 mmol) 四氯化钛混合。反应溶液立刻成为深红色。在室温搅拌 30 小时, 滤去未溶解物, 用油泵真空浓缩深红色甲苯相至干燥。用戊烷多次洗涤后得到 1.85g 二氯化钛茂, 棕米色粉末。接着在循环滤板 (Umlauffritte) 中用戊烷多天萃取粗产物, 脱除溶剂后得到作为棕色固体的二氯化钛茂, 产率 13% (780 mg), $\text{Fp.} : 259^{\circ}\text{C}$ (Zers., DSD)。

例 1 2

由 2 , 5 - 双 (2 , 4 - 亚环戊二烯 - 1 - 基) 己烷合成 [4 - (η^5

-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆

在 0 °C 于强烈搅拌下向 10.0g (47.5 mmol) 2, 5-双(2, 4-亚环戊二烯-1-基)己烷(例 1)在 150 ml 甲苯中的溶液中缓慢加入 62.4 ml (99.8 mmol) 醚的 1.60M 甲基锂溶液, 添加结束后在室温搅拌 24 小时, 接着冷却到 -30 °C 并加入 9.32g (40 mmol) 四氯化锆。在室温搅拌 30 小时后过滤出 LiCl, 并真空浓缩以干燥滤液。用戊烷多次洗涤后得到 4.02g (26%) 二氯化锆。

例 1 3

4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)二氯化锆的两种非对映体的合成

冷却到 -78 °C 的 4.37g (11.7 mmol) 二锂盐(例 3)在 200 ml 甲苯的悬浮液与 2.72g (11.7 mmol) 四氯化锆一份一份地混合。加热到室温并将该橙色悬浮液在 20 °C 再搅拌 20 小时。过滤(abfritten)后在油泵真空下从滤液中除去溶剂, 并通过在 20 ml 戊烷中强烈搅拌粉化橙红色油状残留物。接着真空除去戊烷后得到 2.64g (50%) 作为黄橙色粉末的二氯化锆。

借助粗产物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱估计非对映体的比例为约 8 : 1。

例 1 4

4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)二氯化锆的两种非对映体的合成

将 7.80g (22.0 mmol) 二锂盐(例 4)在 200 ml 甲苯中的

悬浮液冷却到 -78°C 并与 5.10g (22.0 mmol) 四氯化锆一份一份地混合。加热到室温并将该黄橙色悬浮液再搅拌 48 小时。滤去未溶解的物质并在油泵真空下除去溶剂。通过用戊烷强烈搅拌来粉化红橙色油，由此得到粗产率为 30% (2.72g) 的二氯化锆茂。

在循环滤板中用戊烷多天萃取粗产物来进行纯化。细黄色沉淀物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表明两种信号组，其比率为 $15:1$ 。在 -30°C 存放后，从黄色虹吸抽出的滤液中离析出一些结晶。这些二氯化锆茂的纯非对应体的结晶 (PR, 4R, 7R-4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)二氯化锆) 可以在 $^1\text{H-NMR}$ 中排列具体的信号组。由戊烷溶液结晶出的结晶相当于最少形成的非对映体。还可从 1.35g (14%) 黄色细粉末中离析出结晶，其中在少量二氯甲烷中溶解大约 100 mg 粉末并通过在溶液中戊烷的扩散非常缓慢地析出结晶。该主产物是其它非对映体。

例 15

4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)二氯化锆的合成

向冷却到 -78°C 的 2.00g (5.64 mmol) 二锂盐 (例 4) 在 150 ml 甲苯中的悬浮液中加入 1.81g (5.65 mmol) 四氯化锆。将该橙色悬浮液加热到室温并再搅拌 2 天以使反应充分。接着滤去不溶解物并用油泵真空浓缩以干燥橙红色滤液。用 30 ml 戊烷混合该橙红色残留物并经一夜强烈搅拌。真空除去溶剂后得到作为米色粉末的粗产物产率为 700 mg (24%) 的二氯化锆茂。在粗产物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中仅能发现一种非对映体。

例 1 6

4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - 丁基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基) 二氯化钛的两种非对映体的合成

将 5.95g (16.8 mmol) 二锂盐 (例 4) 悬浮在 120 ml 甲苯中, 在 -78°C 加入 3.18g (16.8 mmol) 四氯化钛时该米色悬浮液立刻变成深红色。该悬浮液在室温再搅拌 36 小时, 分离沉淀物并油泵真空浓缩以干燥深红色滤液。由此得到作为棕红色粉末的二氯化钛茂的两种对映体, 粗产量为 1.54g (%)。在粗产物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中确定两种非对应体的倍号比为 8 : 1。在循环滤板中用戊烷萃取棕红色粉末多天, 从滤液中产生棕色沉淀物。在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中确定, 戊烷溶液含有比例为 1 : 1 的两种异构体 (150mg, 2.3%), 而棕色粉末 (720 mg, 11%) 几乎是纯非对应体。

例 1 7

{ 4 - [3' - 叔丁基 - (η^5 - 环戊二烯基)] - 4 , 7 , 7 - 二甲基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基) } 二氯化钛的合成

将 2.84g (7.71 mmol) 二锂盐 (例 9) 悬浮在 150 ml 甲苯中得到悬浮液并将其冷却到 -78°C 。一份一份地添加 1.79g (7.71 mmol) 四氯化钛后, 加热到室温并再搅拌 48 小时。接着分离不溶解物, 油泵真空浓缩有机甲苯相并通过在戊烷中强烈搅拌粉化橙红色油。由此得到作为橙黄色粉末的局部异构体的二氯化钛茂, 粗产率为 23% (787 mg)。在粗产物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中发现两种异构体的信号比为 1 : 1。通过在循环滤板中用戊烷萃取橙黄色粉末得到 370 mg (11%) 比例为 1 : 1 的二氯化钛茂。

G、二烷基金属茂络合物的合成

例 1 8

4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 , 7 - 三甲基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基) 二甲基锆的合成

根据文献规程 [b], 在 -78°C 向 1.03g (2.66 mmol) 二氯化锆茂 (例 1 0) 在 50 ml 二乙醚中的悬浮液中缓慢滴加 3.30ml (5.33mmol, 1.60M) 的醚的甲基锂溶液。在冷浴中缓慢地升到室温并在室温再搅拌 5 小时。真空除去溶剂并用 $3 \times 50\text{ ml}$ 戊烷萃取无色残留物。浓缩合并的戊烷溶液并保存在 -25°C 以便结晶。在虹吸出溶剂并在油泵真空下干燥之后得到 700 mg (76%) 作为无色结晶粉末的二甲基锆茂。

[b] E. Samuel, M. D. Raush, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6263。

例 1 9

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - (2 - 丙烯 - 1 - 基) - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛的两种非对映体的合成

将 2.45g (7.24 mmol) 二锂化合物 (例 9 b) 溶解在 80 ml 四氢呋喃中得到橙色澄清溶液, 接着将它冷却到 -78°C 并与 2.42g (7.24 mmol) 四氯化钛 - 双 - THF 加合物混合。由此反应混合物立刻变成深红色。加热到室温并再搅拌 2 天。真空除去溶剂后得到棕色粉末。通过在循环滤板 (Umlauffritte) 中粗产物的戊烷萃取, 分离出 0.22g (9%) 作为棕色粉末的两种烯丙基钛茂。在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中发现非对映体比为 2:1 的两种产物。

例 2 0

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - (2 - 丙烯 - 1 - 基) - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆的两种非对映体的合成

将 7.56g (22.3 mmol) 二锂化合物 (例 9 b) 悬浮在 200 ml 甲苯中并冷却到 -78°C 。向它一份一份地加入 5.21g (22.3 mmol) 四氯化锆。在 -78°C 保持 30 分钟后在 4 小时内升到室温并再搅拌 12 小时。橙色悬浮液仅经 G4 - 滤板 (Fritte) 过滤, 残留物两次每次用 30 ml 甲苯洗涤并在油真空泵下浓缩至干燥。由此得到橙红色油, 它可通过加入 50 ml 戊烷并接着强烈搅拌来粉化。真空除去溶剂后得到作为黄橙色粉末状的烯丙基锆茂, 粗产量为 5.04g (55%)。通过在循环滤板中用 100 ml 戊烷多次萃取分离出 2.34g (26%) 作为黄色粉末的烯丙基锆茂; Fp.: 99°C (DSC)。

在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中发现非对映体比为 1.5 : 1 的两种产物 23a 和 23b。

例 2 1

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4 , 7 - 二甲基 - 7 - (3 - (9 - 硼双环) 壬基 - B) 丙基 - (η^5 - 4 , 5 , 6 , 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆的两种非对映体的合成

将 210mg (0.51 mmol) 烯丙基二氯化锆 (例 20) 溶解在 50 ml 甲苯中并在室温下与 62 mg (0.51 mmol) 9-BBN 混合。在室温搅拌 36 小时, 真空除去溶剂并用 30 ml 二乙醚粉化橙色油。将澄清溶液浓缩到 10 ml 并多小时冷却到 -30°C , 由此得到作为橙黄色粉末的 208 mg (78%) 非对映体; Fp.: 74°C (DSC)。

例 2 2

7 - (3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 4, 7 - 三甲基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢 - 1 H - 茚的合成

a) { 4 - [3' - 异丙基 - (η^5 - 环戊二烯基)] - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) } 二氯化锆的合成

在室温下向 2.17g (57.3 mmol) 氢化锂铝在 100 ml 二乙醚中的悬浮液中滴加 6.11g (22.9 mmol) 四氢茚基甲叉茂 (例 8 a) 在 20 ml 二乙醚中的溶液。强烈但不太猛的放热反应之后, 在回流下加热该橙色悬浮液 3 小时, 接着在冰浴中冷却到 0 °C 并用冰水小心水解, 其中白色、容积大的沉淀物再 2 次每次用 50 ml 二乙醚和用氯化钠水溶液洗涤提纯的有机相。然后经硫酸镁干燥和在真空下除去溶剂之后得到 5.63g (92%) 作为橙色油的异丙基取代的柄型配位体。

该产物由多数双键异构体组成, 即仅可粗略排列 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的信号组。

b) { 4 - [3' - 异丙基 - (η^5 - 环戊二烯基)] - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) } 二锂的合成

将 4.21g (15.7 mmol) 异丙基取代的配位体溶解在 70 ml 二乙醚中并在 0 °C 用 21.6 ml (34.5 mmol) 1.60M 甲基锂溶液滴加混合。该溶液迅速脱色同时生成白色沉淀物。滴加结束后在室温再搅拌 15 小时。接着过滤出沉淀物并 2 次每次用 15 ml 二乙醚洗涤。得到 5.20g (93%) 对空气极敏感的作为米色粉末的二锂盐, 它含有一摩尔当量的二乙醚。

c) {4-[3'-异丙基-(η^5 -环戊二烯基)]-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)} 二氯化锆的合成

向冷却到 -78°C 的5.20g (14.7 mmol) 二锂盐在200 ml 甲苯中的悬浮液中缓慢添加3.40g (14.6 mmol) 四氯化锆。在室温搅拌24小时生成的米色悬浮液,分离出不溶解物并在油真空泵下将橙色澄清的滤液浓缩到大约50 ml。甲苯相的 $^1\text{H-NMR}$ 分光光谱测量试验得到的结果,发现两种非对映体的比例为1:1。通过添加20 ml 戊烷和在 -20°C 冰箱中存放产生黄色固体(1.42g),一种非对映体明显增加(8:1)。与此相应地在甲苯相中发现另一种非对映体以相反比例增加(1.62g),总产率49%。

将大约100 mg生成的黄色粉末溶解在二氯甲烷中,在接着于该溶液中戊烷缓慢扩散之后得到能用x射线测结构的结晶,它可归于(4R*-{4-[3'-异丙基-(η^5 -环戊二烯基)]-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-PR*-四氢茚基)}) 二氯化锆非对映体。

例23

{4-[3'-异丙基-(η^5 -环戊二烯基)]-4,7,7-三甲基-[2-异丙基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]} 二氯化锆的合成

a) 由2-异丙基茚-4-[3'-异丙基茚-环戊-1',4'-二烯基]-4,7,7-三甲基-(4,5,6,7-四氢-2H-茚)合成4-[3'-异丙基-(η^5 -环戊二烯基)]-4,7,7-三甲基-(2-异丙基-4,5,6,7-四氢-1H-茚)

将 8.32g (34.2 mmol) “一甲叉茂” (例 8 a) 溶解在 50 ml 甲醇和 20 ml 戊烷组成的混合物中, 得到橙红色澄清溶液并冷却到 0 °C。通过逐渐添加 2.61g (3.31 ml, 45.0 mmol) 丙酮和 6.08g (7.10 ml, 85.5 mmol) 吡咯烷使反应溶液在 30 分钟后变成深红色。在室温搅拌 7 天后, 反应混合物相继与 5 ml 冰醋酸、150 ml 水和 50 ml 戊烷混合。两次用戊烷振摇萃取水相后, 合并的有机相多次用饱和氯化钠水溶液洗涤并经硫酸镁干燥。在油泵真空下脱除溶剂, 分离出作为红色油的粗产量为 9.04g (86%) 的二甲叉茂。

将一部分红色油溶解在戊烷中并在用三乙胺钝化之前在硅胶柱 (Merck, 60 筛目) 上进行色层分离。用戊烷 : 二乙醚 (100 : 5) 混合物作为运行介质 (总产率 < 10%)。

b) 4 - (3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (2 - 异丙基 - 4, 5, 6, 7 - 四氢 - 1 H - 茚) 的合成

在带有强度冷却器和滴液漏斗的一个三颈烧瓶中放入 3.03g (80.0 mmol) 在 100 ml 二乙醚中的氢化锂铝, 在强烈搅拌和室温下用 6.47g (21.1 mmol) 溶解在 50 ml 二乙醚中的二甲叉茂滴加式混合。添加结束后将该混合物在回流下再加热 5 小时, 接着用 100 ml 水小心水解。由此得到灰色氧化铝沉淀物和黄色二乙醚相。将它倾析, 灰色沉淀物再用二乙醚多次萃取并用饱和氯化钠水溶液洗涤合并的二乙醚相。经硫酸镁干燥和真空脱除溶剂之后, 留下 6.25g (96%) 橙红油状还原的二甲叉茂, 不用再提纯用于反应。

c) 经 2, 5-双[(异丙基)亚环戊-1, 4-二烯-1-基]己烷合成 4-(3'-异丙基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(2-异丙基-四氢-1H-茚)

在室温下向由 2.78 ml (2.71g, 23.8 mmol) 2, 5-己二酮和 4.00g (47.6 mmol) 异丙基环戊二烯在 50 ml 甲醇中组成的溶液中滴加 5.90 ml (5.07g, 71.3 mmol) 新蒸馏出的吡咯烷。由此反应溶液立刻变成深红色并在 0℃再搅拌 15 小时。为了加工通过添加 2ml 冰醋酸在 100 ml 水中的溶液来中和吡咯烷。2 次每次用 100 ml 二乙醚萃取, 用饱和氯化钠水溶液多次洗涤合并的有机相并经硫酸镁干燥。真空除去溶剂后得到深红色油状二甲叉茂, 粗产率为 75% (5.20g)。

通过在三乙胺钝化的硅胶柱(戊烷:三乙胺=100:1)上柱色谱处理来进行二甲叉茂的纯化。用戊烷:二乙醚比例为 1:1 的溶剂混合物作为运行介质, 由此分离出 1.72g 红色油状二甲叉茂 (25%)。

d) 4-(3'-异丙基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(2-异丙基-4, 5, 6, 7-四氢-1H-茚)的合成

将 600 mg (2.04 mmol) 双异丙基取代的二甲叉茂(例 23b)溶解在 10 ml 二乙醚中并且在 0℃与 2.55ml 醚的 1.60M 甲基锂溶液缓慢混合。升到室温并在 24 小时后得到橙色悬浮液, 冷却到 0℃再用 10 ml 水水解。用 20 ml 二乙醚萃取和经硫酸镁干燥后得到 520 mg 橙色油状环化的产物, 产率为 82%。

e) {4-[3'-异丙基-(η^5 -环戊二烯基)]-4, 7, 7-三甲基-[2-异丙基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)]} 二氯化锆的合成

在 0 °C 向 500 mg (1.61 mmol) 双异丙基取代的化合物 (例 2 3 a 或例 2 3 b) 在 20 ml 戊烷中的溶液中滴加 2.00 ml (3.22 mmol) 1.60M 醚的甲基锂溶液。升到室温和在 12 小时后得到混浊的橙色悬浮液。将它冷却到 -78 °C 并与 373 mg (1.61 mmol) 四氯化锆混合。在室温搅拌 24 小时后过滤出不溶物并真空除去溶剂。得到橙色粉末状柄型锆茂的两种非对映体, 粗产量为 300 mg (40%)。在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中发现比例为 1:1 的两种非对映体的谐振信号 (根据异丙基基团确定)。

例 2 4

{4-[3'-三甲基甲硅烷基-(η^5 -环戊二烯基)]-4, 7, 7-三甲基-[2-三甲基甲硅烷基(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)]} 二氯化锆的合成

a) 7-[3'-三甲基甲硅烷基-(η^5 -环戊二烯基)]-4, 7, 7-三甲基-(2-三甲基甲硅烷基-4, 5, 6, 7-四氢-1H-茚)的合成

将 6.81g (21.8 mmol) 二锂醚合物 (例 2) 在 50 ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 0 °C 并滴加式用 5.50 ml (4.74g, 43.6 mmol) 三甲基甲硅烷基氯化物混合。经一夜升到室温, 得到橙色混浊的悬浮液。通过添加 50 ml 脱气水将它水解并接着用石油醚萃取。经硫酸镁干

燥和真空脱除溶剂后得到红橙色油状物 6.54g (81%)。

b) {4-[3'-三甲基甲硅烷基-(η^5 -环戊二烯基)]-4,7,7-三甲基-[2-三甲基甲硅烷基(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]} 二锂的合成

将冷却到 0 °C 的 3.30g (8.90 mmol) 双三甲基甲硅烷基取代的化合物在 40 ml 戊烷中的溶液用 11.1 ml (17.8 mmol) 1.60M 醚的甲基锂溶液滴加式混合。由此在气体发生下得到白色沉淀物。在室温再搅拌 24 小时以使反应充分，过滤出白色沉淀物并用戊烷洗涤。油泵真空下干燥后得到白色自燃残留物，产率为 76% (2.60g)。

c) {4-[3'-三甲基甲硅烷基-(η^5 -环戊二烯基)]-4,7,7-三甲基-[2-三甲基甲硅烷基(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]} 二氯化锆的合成

向冷却到 -78 °C 的 2.60g (6.79 mmol) 双三甲基甲硅烷基取代的二锂盐在 100 ml 甲苯中的悬浮液中一份一份地添加 1.58g (6.79 mmol) 四氯化锆。升到室温并在搅拌 24 小时后得到橙色悬浮液。分离出不溶物后，浓缩溶剂至干燥，由此得到红色油。通过添加 20 ml 戊烷和接着加工可得到橙色粉末状柄型锆茂的两种非对映体，粗产量为 1.54g (43%)，Fp.: 151 °C (Zers., DSC)。

聚合实施例

例 A - M

总体试验过程

在一个 500 ml 聚合反应器中加入助催化剂甲基铝噻烷，溶入 250 ml 甲苯并冷却到 -50°C 。用气体导入管通过溶液导入丙烯并由此冷凝，其中过量丙烯可经计泡器放出。存在的液体丙烯一达到所需量（大约 30 至 35 ml），立刻关掉导入管。接着调到所需的聚合温度。达到温度后加入在少量甲苯中的催化剂溶液。适当的反应时间后通过添加 500 ml 盐酸甲醇使反应中止，其中过剩的丙烯在溶液强烈沸腾下放出。通过分离甲苯相并用二乙醚萃取水/甲醇相来分离聚合物，真空浓缩合并的甲苯和二乙醚相至干燥。得到的试验结果列在下表中：

丙烯聚合使用柄型金属茂/甲基铝噻烷催化剂体系，其中金属茂使用 $[4-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4,7,7\text{-三甲基}-(\eta^5\text{-}4,5,6,7\text{-四氢茚基})]\text{二氯化钛 (a)}$ ， $[4-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4,7,7\text{-三甲基}-(\eta^5\text{-}4,5,6,7\text{-四氢茚基})]\text{二氯化锆 (b)}$ ，和 $[4-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4,7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-(\eta^5\text{-}4,5,6,7\text{-四氢茚基})]\text{二氯化锆 (c)}$ 。

例	金属茂	T [°C]	时间 [min]	催化剂 [mg]	比例 助催化剂/催化剂	PP [g]	活性	M _n
A	a)	-60	300	20	550	2,3	110	-
B	a)	-50	240	20	550	4,7	300	680000
C	a)	-40	240	20	550	5,8	370	290000
D	a)	-30	240	19	590	8,7	650	210000
E	a)	-20	180	20	550	5,6	500	56000
F	a)	-11	180	19	590	12,5	1100	23000
G	a)	0	120	22	500	11,2	1300	9000
H	b)	-50	300	20	320	0,4	16	28000
I	b)	-30	240	20	320	6,3	330	25000
J	b)	-5	240	20	320	29,5	1500	2100
K	b)	22	120	20	620	16,8	> 2200	--
L	b)	70	60	10,6	2200	1000	13300	--
M	c)	-30	240	19	390	2,8	180	--

总是使用 10.6% 甲苯的甲基铝噁烷溶液作为助催化剂。按下述等式计算活性：

$$\text{活性} = g \text{ PP} / (g [M] \cdot t \cdot P)$$

$g \text{ PP}$ = 聚丙烯的量, g

$g [M]$ = 催化剂中过渡金属的量

t = 持续时间, h

P = 压力, 巴

例 N

a) 催化剂组份的制造

相应于 EP 567952 在 SiO_2 上载带 $[4 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - (\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化锆。

b) 乙烯的气相聚合

在一台具有抛光壁面的 2 dm^3 钢制高压釜中进行乙烯的气相聚合。在 10 g 聚乙烯粉末前置物作晶种床的情况下借助及壁的双螺旋搅拌器机械地形成流化床。经一压力滴定管先加入助催化剂 (2 mmol 三异丁基铝在 2 cm^3 异戊烷中), 然后加入 1 g 催化剂混合物 ($25.8 \mu \text{mol Zr}$)。接着在 8 巴 乙烯分压于温度为 80°C 下进行 1 小时聚合反应并通过高压釜的降压结束反应。

得到 36 g 聚乙烯, 相应于活性为 $3.6 \text{ kg PE/g 金属茂和 VZ}$ 为 $70 \text{ ml} / \text{g}$ 。

例 O - T

一台干燥的 1.5 dm^3 反应器用氮气清扫并在 20°C 加入 0.75 dm^3 具有沸腾范围为 100 至 120°C 的脱芳烃的汽油馏份。然后通过 5 次 2 巴丙烯加压和无氮减压来清扫反应器的气体空间。然后加入 3.75 dm^3 甲苯的甲基铝噁烷溶液 (5 mmol Al , $n=18$)。在搅拌下将反应器加热到 30°C ，并在 500 rpm 搅拌速度下，通过添加单体（乙烯和丙烯的分压、及 5-亚乙烯基-2-降冰片烯 (cm^3) 的量均见表) 结束反应器的准备。

作为对照，将 0.125 mg 金属茂 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -2-甲基-4,5,6,7-四氢茚基)] 二氯化锆溶解在 1.25 cm^3 甲苯的甲基铝噁烷溶液 (1.67 mmol Al , $\eta=18$) 中，通过放置 15 分钟使反应充分。然后将溶液加入到反应器中，聚合系统升到 50°C 并通过相应的冷却在该温度保持 1 小时。此后通过加入 2 ml 异丙醇停止聚合反应，通过将反应物料放入丙酮中沉淀出聚合物并在 80°C 真空下干燥（用 Lrganox 1010、0.1%（重量）稳定化）。聚合结果同样列在表中。

表：共聚物和三元共聚物

例	丙烯分压	乙烯分压	cm ³ 5-亚乙烯基- 2-降冰片烯 [ENB]	产率 [kg 聚合物/g 金属]	VZ [cm ³ /g]	Tg [°C]	共聚单体含量 乙烯 ENB [重量-%] [重量-%]	
O	2,5	0,5		14	26	-15,5	5,3	-
P	1,0	3,0		12	41	-55,9	35,0	-
Q	1,0	3,0	1,25	20	50	-55,1	40,8	2,5
R	1,0	3,0	2,5	24	51	-56,3	44,2	4,3
S	1,0	3,0	5,0	19	52	-46,5	48,1	9,4
T	1,0	3,0	10,0	26	50	-51,9	49,4	12,2

例 U

在预先用氩彻底清扫过的 1.5 dm^3 高压釜中，加入 600 cm^3 由 180 cm^3 苯乙烯（减压下蒸馏过）在甲苯中形成的溶液。通过氩（1巴）的多次加压用氩饱和溶液。在如此备好的反应器中以逆流加入 10 cm^3 甲苯的甲基铝噁烷溶液（10.1%（重量）按冰点降低法测定的摩尔质量为 1300 g/mol 的甲基铝噁烷溶液）。15分钟预活化后，加入 10 mg 4-（ η^5 -3'-异丙基环戊二烯基）-4,7,7-三甲基-（ η^5 -4,5,6,7-四氢茚基）二氯化锆在 10 cm^3 甲苯的甲基铝噁烷溶液中形成的溶液。（在氢调节的情况下在此处压入氢）。

在搅拌（750 UPM）下聚合2小时，反应器的温度保持在 70°C 。

反应时间结束后，将聚合物混合物排入一容器中并立刻加入 5 dm^3 乙醇，搅拌10分钟并接着过滤生成的产物。轮流用10%盐酸和乙醇洗涤滤饼各三次。接着用水中性洗涤，残留物悬浮在乙醇中并再重新过滤。这样纯化的聚合物在 80°C 真空（0.2巴）下干燥15小时。

干燥后得到 5.2g 聚合物，其玻璃化温度为 102°C 。

例 U 1 :

在预先用乙烯彻底清扫过的 1.5 dm^3 高压釜中，加入 600 cm^3 由 180 cm^3 苯乙烯（减压下蒸馏过）在甲苯中形成的溶液。通过乙烯（1巴）的多次加压用乙烯饱和溶液。在如此备好的反应器中以逆流加入 10 cm^3 甲苯的甲基铝噁烷溶液（10.1%（重量）按冰点降低法测定的摩尔质量为 1300 g/mol 的甲基铝噁烷溶液）。

15分钟预活化后，加入 10 mg 4-（ η^5 -异丙基环戊二烯基）

-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)二氯化锆在 10 cm^3 甲苯的甲基铝噁烷溶液中形成的溶液。(在氢调节的情况下在此处压入氢)。

在搅拌 (750 UPM) 下聚合 1 小时, 其中乙烯的压力由后补充保持在 1 巴和反应器的温度保持在 70°C 。

反应时间结束后, 将聚合物混合物排入一容器中并立刻加入 5 dm^3 乙醇, 搅拌 10 分钟并接着过滤生成的产物。轮流用 10% 盐酸和乙醇洗涤滤饼各三次。接着用水中性洗涤, 残留物悬浮在乙醇中并再重新过滤。这样纯化的聚合物在 80°C 真空 (0.2 巴) 下干燥 15 小时。

干燥后得到 21 g 无色聚合物, 其玻璃化温度为 -24°C , 粘度值为 $30\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

例 V

为制造催化剂溶液将 10 mg 金属茂溶解在 10 ml MAO 在甲苯中的溶液中并搅拌 15 分钟。

于此同时, 将 900 ml 柴油 (沸点 100 至 120°C) 加到惰性的 1.5 dm^3 搅拌反应器中并加热到 70°C 。加入催化剂溶液并在 750 upm 下用 7 巴乙烯聚合 1 小时。接着使反应器降压, 从悬浮液中滤出聚合物, 用丙酮洗涤并在真空下干燥 12 小时。

生成 39.2g 聚乙烯, 其 VZ 为 72 ml/g 。

例 W 至 E A:

用所述量的金属茂 1 至 5 重复例 A, 其中在例 A A 和 C A 中用聚合温度以及在例 W 和 F A 中用 0.5 巴氢, 再用乙烯补充压力至 7 巴。

1: [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-(η^5 -

4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆

2: [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基-
(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆

3: [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基-
(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆

4: [4-(η^5 -3-甲基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-
(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆

5: [4-(η^5 -3-叔丁基-环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基-
(η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基)] 二氯化锆

例	金属茂	[mg]	温度 [°C]	乙烯 [巴]	H ₂ [巴]	活性 [kg/g 金属茂/h]	VZ [mg/g]
W	1	10	70	7	0	3,92	72
X	1	10	70	6,5	0,5	3,8	20
Y	2	10	70	7	0	11,8	100
Z	3	7	70	7	0	2	75
AA	4	2	70	7	0	37	186
BA	5	8	50	7	0	4,2	320
CA	5	8	70	7	0	39	205
DA	5	4	85	7	0	68,4	70
EA	5	8	70	6,5	0,5	24,8	44

例 F A :

在氮气保护下将 500 ml 柴油 (沸点 100 至 120 °C)、20 ml 己烯和 10ml 10% (重量) 甲基铝噁烷在甲苯中的溶液放入实验室高压釜中, 并在 700 u p m 搅拌下升温到 70 °C。于此同时, 将 10 mg 金属茂 5 溶解在 1ml 10% (重量) MAO 在甲苯中的溶液中。

通过加入金属茂 / MAO 溶液和用 4 巴乙烯加压开始聚合反应。15 分钟后用 CO₂ 停止聚合反应并将反应器中的物料排到 200ml 甲醇的 HCl 中。为除去铝将混合物搅拌 5 小时, 接着过滤出聚合物并用水及丙酮洗涤, 为了确定产率在 80 °C 真空干燥 12 小时。

生成 4.8g 具有 VZ 为 70 mg/g 的乙烯 / 1-己烯共聚物。为了除去残余的共聚单体将 1 g 试样在加热下溶解在柴油 (沸点 100 至 120 °C) 中, 接着沉淀, 过滤, 用丙酮洗涤并再次在 80 °C 真空干燥。在 DSC 中测定熔点为 110.5 °C 和按照 ¹³C-NMR 测定己烯含量为 4.6 mol%。

例 G A :

用 10 mg 金属茂 6 [4 - (η⁵ - 3 - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 二甲基 - (η⁵ - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆重复例 J。生成 4 g 具有 VZ 为 22 mg / g 的共聚物, 纯化后测定 DSC 熔点为 102 °C 和按 ¹³C-NMR 测定己烯含量为 7.1 mol%。