

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07F 17/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94120496.0

[45]授权公告日 2000 年 9 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1056148C

[22]申请日 1994.12.21 [24]颁证日 2000.6.30

[21]申请号 94120496.0

[30]优先权

[32]1993.12.21 [33]DE [31]P4343566.1

[32]1993.12.24 [33]DE [31]P4344631.0

[32]1994.9.14 [33]DE [31]P4432617.3

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 T·韦勒 M·奥尔巴赫 F·库伯

G·厄克 C·帕瑟兹 B·巴克曼

F·奥桑

[56]参考文献

EP490256 1992.6.17 C07F17/00

EP528287 1993.2.25 C07F17/00

审查员 曾武宗

[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

权利要求书 3 页 说明书 78 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 金属茂及其作为催化剂的应用

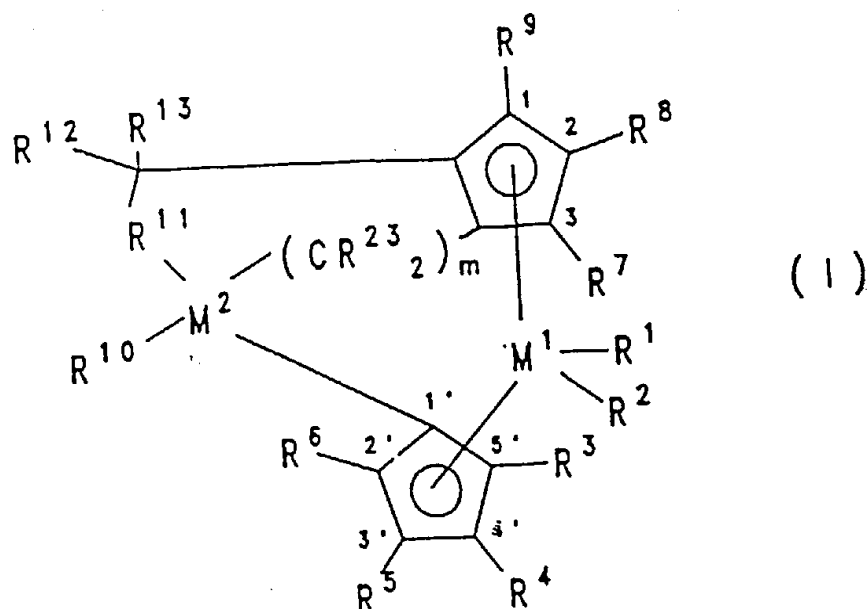
[57]摘要

本发明涉及一种立体刚性金属茂化合物,该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单或多环的环体系上,本发明还涉及一种制备环烯烃共聚物的方法,所制得的环烯烃共聚物具有高断裂强度并适于制造挤出部件和压铸制品。

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

权 利 要 求 书

1. 式 (I) 所示的立体刚性金属茂化合物,



式中

M¹ 是元素周期表 IVb 族的一种金属,

M² 是碳或硅,

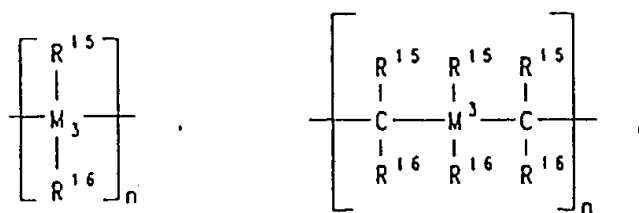
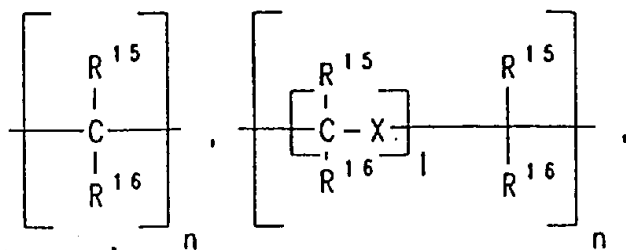
R¹ 和 R² 是相同或不同的, 并且表示氢原子、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₂₅ 芳氧基、卤原子或 NR¹⁴₂, 其中 R¹⁴ 是 C₁-C₁₀ 烷基,

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 和 R⁹ 是相同或不同的, 并且表示氢原子, C₁-C₁₀ 烷基, C₆-C₂₀ 芳基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₇-C₄₀ 烷芳基, -SiR¹⁴₃, 其中 R¹⁴ 是 C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基, 或者两个或多个相邻基团 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 和 R⁹ 一起与同它们相连的原子形成一个芳族烃或脂族烃环系, 它优选含有 4-40

个碳原子,

R^{10} 表示氢原子, $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_6 - C_{20}$ 芳基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷基, $C_7 - C_{40}$ 烷芳基, 它们每一个可带有基团 $-\text{SiR}^{14}_3$ 或 $-\text{OSiR}^{14}_3$, 其中 R^{14} 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基,

R^{11} 是



其中 n 是 1 至 20 的整数, L 是 0 至 20 的整数, X 是 O , $=NR^{14}$ 或 $-S-$, 其中 R^{14} 是 $C_1 - C_{10}$ 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, $C_1 - C_{10}$ 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,

M^3 是硅, 锗或锡,

R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的, 并且表示氢原子, $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_6 - C_{20}$ 芳基, $C_2 - C_{12}$ 链烯基, 或 $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基,

但排除含有以下化合物作为配位体的金属茂:

2. 根据权利要求 1 的立体刚性金属茂化合物, 其中 M^1 是锆,
 R^1 和 R^2 是相同的并且表示卤原子,

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

3. 催化剂组分, 它包括至少一种权利要求 1 或 2 中的金属茂化合物, 它是被负载的和/或是预聚合的。

- 3 -

说明书

金属茂及其作为催化剂的应用

本发明涉及以特殊方式相互连接其向心配位体的立体刚性金属茂化合物。在制造具有高断裂强度的透明环烯烃共聚物时本发明的化合物适于用作催化剂组份。

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可稳定化 (EP 129368, EP 351392)。

在 Tagungsband der 1 st Journal of organometallic Chemistry Conference on Applied Organometallic Chemistry, 1 3 6 页中描述了柄型金属茂配合物，该配合物具有一个取代的三环烃作为配位体系。

由文献已知，可用金属茂-铝噁烷体系生产环烯烃均聚物和环烯烃共聚物 (EP 283 164, EP 407 807)。可以在保持循环的情况下使环烯烃进行聚合并可在溶剂或本体中进行聚合。作为溶剂可以使用例如烃。

可以生产具有高环烯烃含量的环烯烃共聚物而且它具有高玻璃化温度。由于该化合物具有高热成型稳定性，所以该聚合物适于用作热塑性模塑材料。

在用金属茂技术生产环烯烃共聚物时，可区别两种性能系列。用镜面对称的金属茂生产的环烯烃共聚物具有相当低的断裂应力。与此相比，通过添加 C_2 -对称或不对称的金属茂生产的环烯烃共聚物具有较高的断裂应力。然而，到目前为止已知的用于生产具有高断裂应

力的环烯烃共聚物的金属茂具有不能令人满意的聚合活性 (EP610851)。相应地为生成所谋求的环烯烃共聚物必将在聚合时使用大量的催化剂，同时必将伴有高额生产成本。此外，在用乙烯作共聚单体时常常生成部分结晶的乙烯聚合物作为副产物，该付产物明显影响了环烯烃共聚物的透明性。

因此，本发明的任务是提供一种金属茂化合物，它避免了现有技术上的缺点并尤其在高催化活性时提供具有高断裂强度并且是透明的环烯烃共聚物。

业已发现，通过使用特殊桥接的金属茂化合物可完成该任务。

本发明涉及一种立体刚性的金属茂化合物，该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而相互结合，其中至少一个环戊二烯基稠合在单或多环的环体系上，但扣除含有 $4 - (\eta^5 - 3' - \text{烷基} - \text{环戊二烯基}) - 4, 6, 6 - \text{三甲基} - (\eta^5 - 2 - \text{烷基} - 4, 5 - \text{四氢并戊二烯})$ 作为配位体系的金属茂。

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。

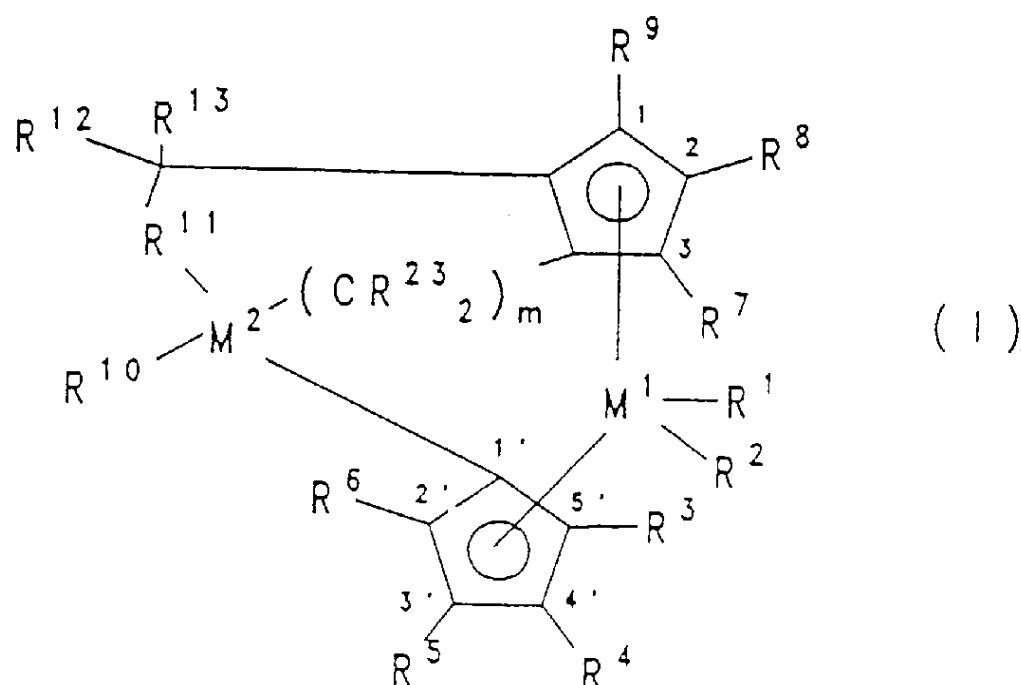
单或多环的环体系可以是芳族的，脂族的或芳族和脂族混合的，并且还可含有杂原子例如氮、氧、硫、硅或锗。优选含有 6 - 40、特别优选 6 - 20 个环原子，尤其碳环原子。单或多环的环体系还可

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。

优选是式 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，

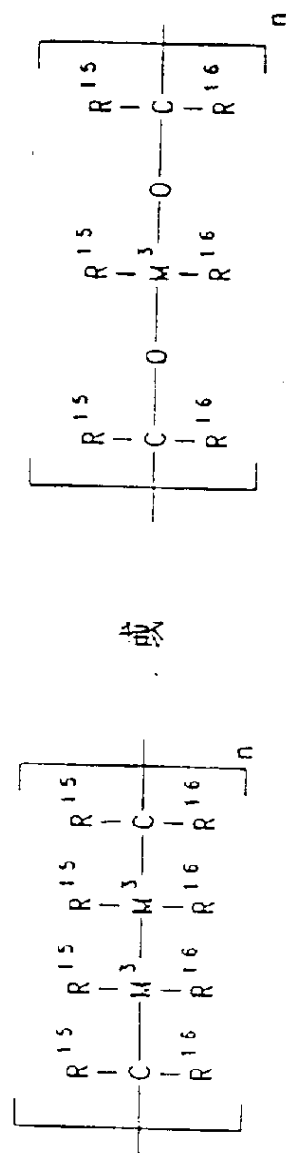
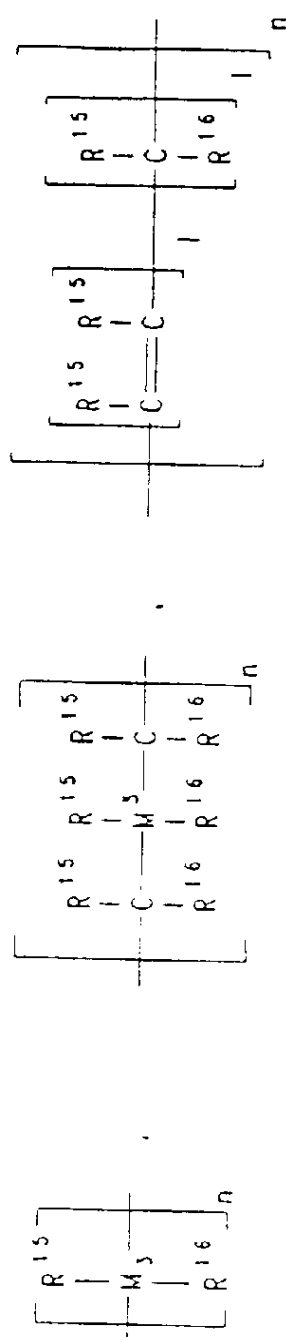
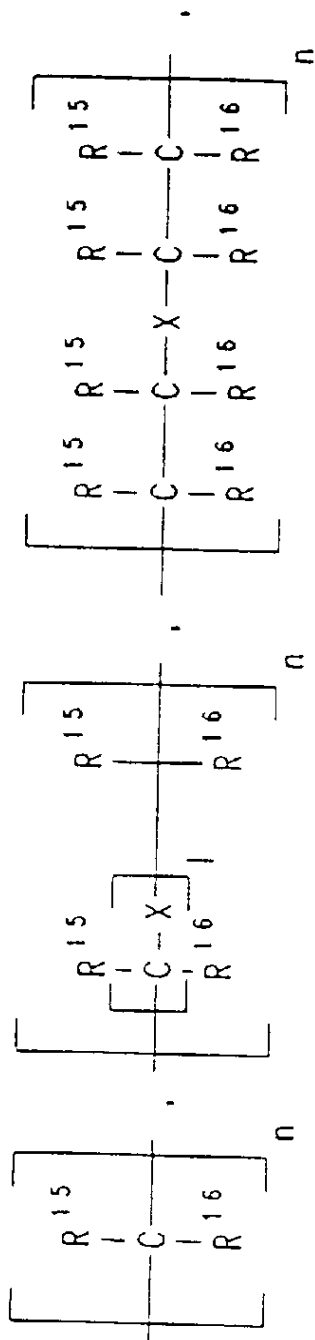
R^1 和 R^2 是相同或不同的，并且表示氢原子， $C_1 - C_{40}$ 烃基如 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、 $C_6 - C_{20}$ 芳氧基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_7 - C_{40}$ 芳烷基或 $C_7 - C_{40}$ 芳基链烯基，OH 基团，卤原子或 NR^{14}_2 ，其中 R^{14} 是卤原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或是 R^1 和 R^2 共同与同它们相连的原子形成环体系，

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



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。

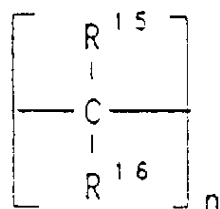
式 I 的化合物中优选的是,

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 - 四氢萘基)] 二氯化钛，

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

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

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

[4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢萘基)] 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 - 四氢萘基)] 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-(η^5 -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-

$(\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 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,
 $[4 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三苯基} - (\eta^5 - 2 -$
 $\text{甲基} - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢茚基})]$ 二氯化钛,
 $[4 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三苯基} - (\eta^5 - 2 -$

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 - 苄基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6,
 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 苄基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6,
 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (η^5 - 苄基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6,
 7 - 四氢茚基)] 二氯化钛,
 [4 - (η^5 - 苄基) - 4, 7, 7 - 三苯基 - (η^5 - 4, 5, 6,
 7 - 四氢茚基)] 二氯化锆,
 [4 - (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,
 [4 - (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 - 苄基) - 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 - 苄基) - 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 -茱基)-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 -茱基)-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-(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,

$[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 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,
 $[5-(\eta^5\text{-}3'\text{-叔丁基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-丁基}-(\eta^5\text{-}4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 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,
 $[5-(\eta^5\text{-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-(\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 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,
 $[5-(\eta^5\text{-芴基})-4,7,7\text{-三苯基}-(\eta^5-4,5,6,7\text{-四氢芴基})]$ 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,
 $[4-(\eta^5-3'\text{-异丙基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'\text{-异丙基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'\text{-异丙基-环戊二烯基})-2\text{-异丙基}-4, 7, 7\text{-三甲基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'\text{-异丙基-环戊二烯基})-2\text{-异丙基}-4, 7, 7\text{-三甲基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基})]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'\text{-异丙基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'\text{-异丙基-环戊二烯基})-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'\text{-异丙基-环戊二烯基})-2\text{-异丙基}-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'\text{-异丙基-环戊二烯基})-2\text{-异丙基}-4, 7\text{-二甲基}-7\text{-苯基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'\text{-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-4'\text{-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基})-4, 7, 7\text{-三甲基}-\eta^5-4, 5, 6, 7\text{-四氢茚基}]$ 二氯化锆,

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

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

[4 - (η^5 - 3' - 三甲基甲硅烷基) - 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' - 三甲基甲硅烷基) - 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' - 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 -

四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 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 - 四氢茛基] 二氯化锆,

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

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

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

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

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,

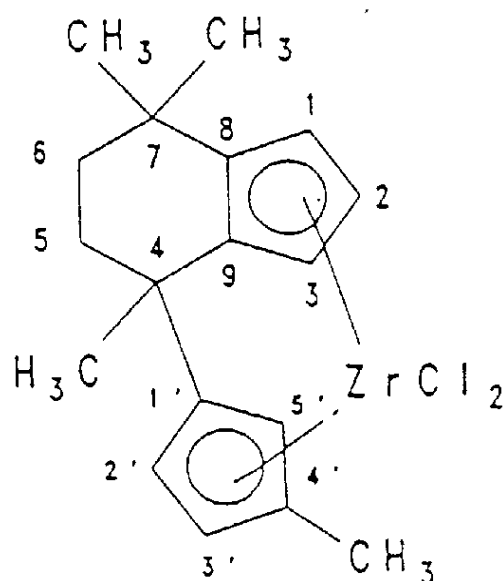
[4-(η^5 -3'-异丙基-环戊二烯基)-2-甲基-4, 7, 7-三甲基- η^5 -4, 5, 6, 7-四氢茚基] 二氯化锆,

- [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 - (η^5 - 3', 4' - 二甲基 - 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,

$[4-(\eta^5-3',4'-\text{二异丙基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 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,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{甲基}-4'-\text{萘基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,
 $[4-(\eta^5-3'-\text{甲基}-4'-\text{丁基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 二氯化锆,

借助化合物 $[4-(\eta^5-4'-\text{甲基-环戊二烯基})-4,7,7-\text{三甲基}-\eta^5-4,5,6,7-\text{四氢茚基}]$ 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稠合到该环体系上，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。

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

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

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

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

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

$[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [6.1.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 9 - \text{甲基} - 9 - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.2.0^{2,6}] \text{十一碳} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$
 $[\eta^5 - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$
 $[\eta^5 - 10 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$

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

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

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

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

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

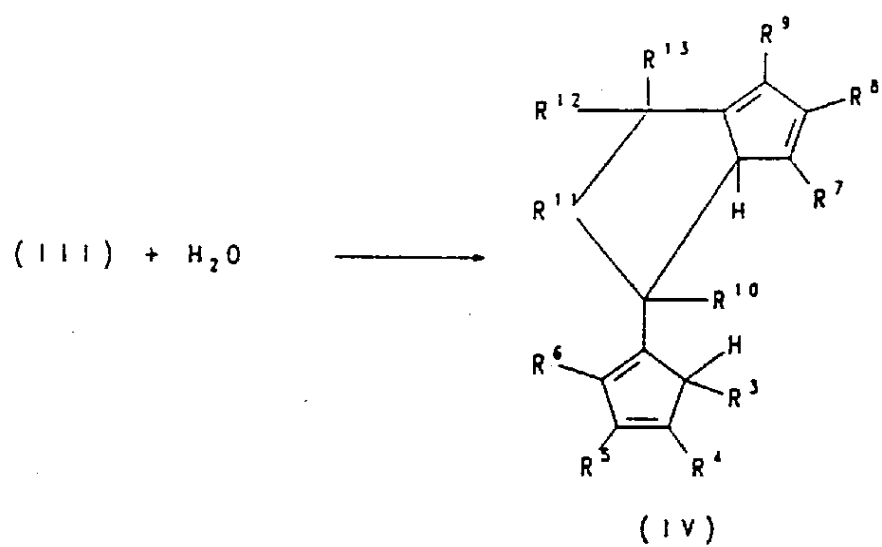
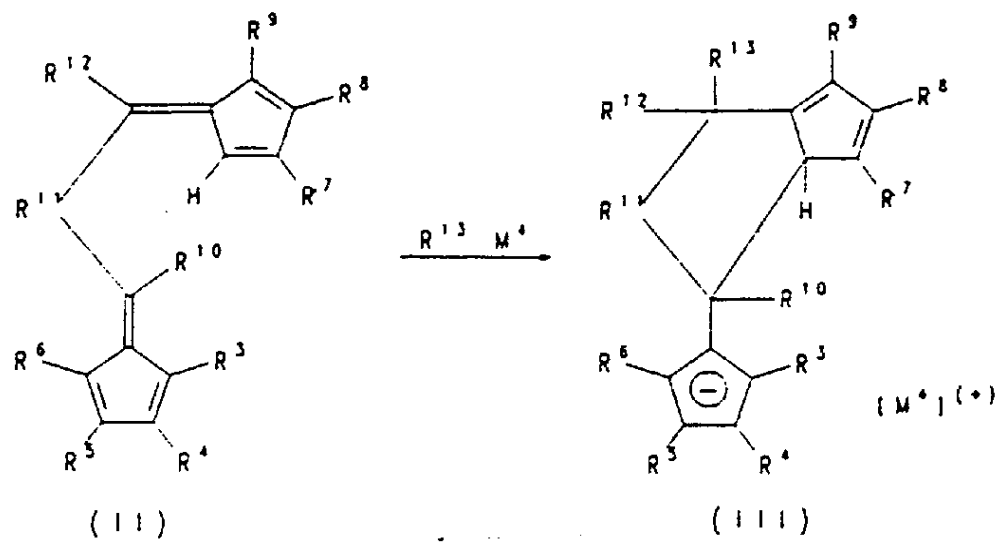
$[\eta^5 - 5 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化钛},$

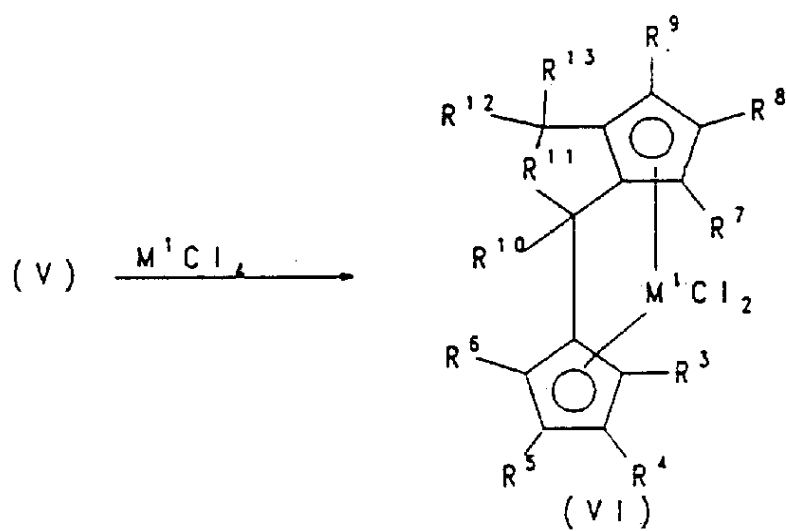
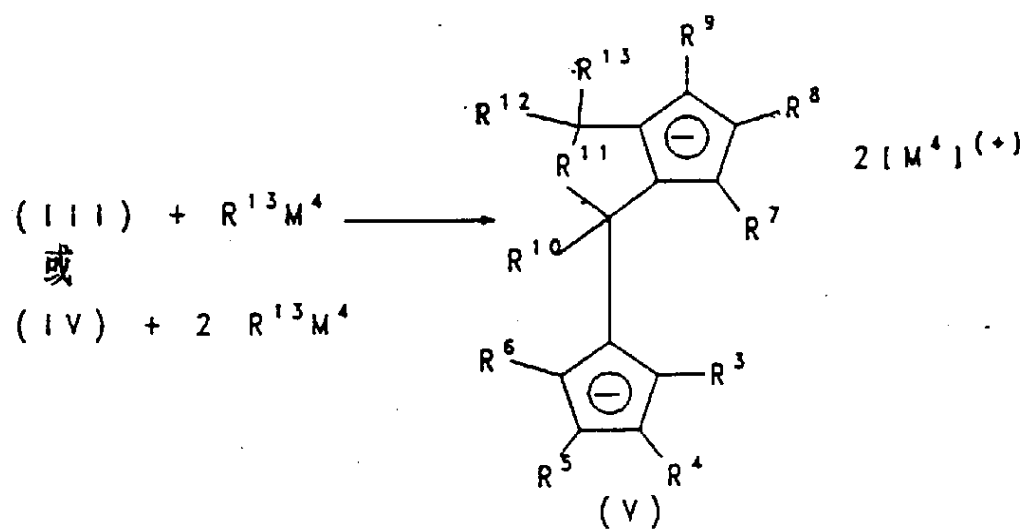
$[\eta^5 - 5 - \text{甲基} - 10 - (\eta^5 - 3' - \text{甲基} - \text{环戊二烯基}) \text{三环} [5.2.1.0^{2,6}] \text{癸} - 2, 5 - \text{二烯基}] \text{二氯化锆},$

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

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

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^+ 表示主族I a, II a 或III a 的金属。





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)。

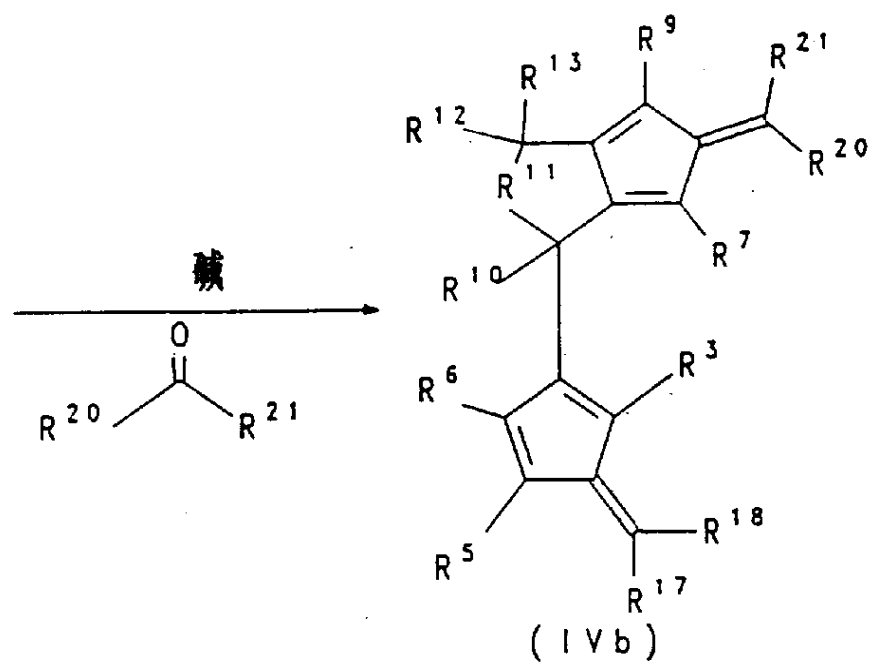
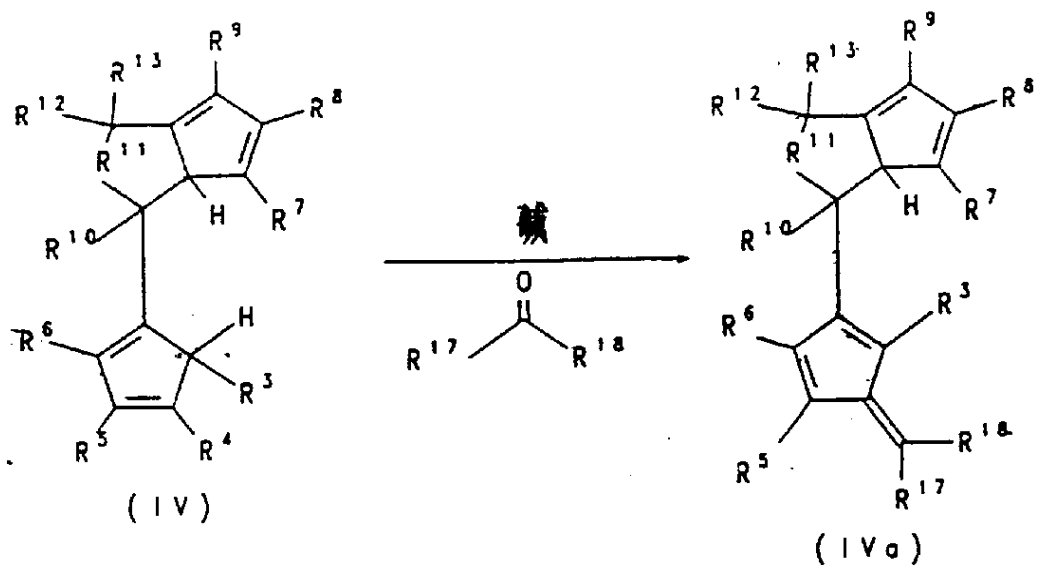
通过与金属有机化合物 (象例如甲基锂, 丁基锂, 苯基锂) 或格利尼雅试剂的转化来将二甲叉茂 II 转化成式 III 的配位体系。

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。

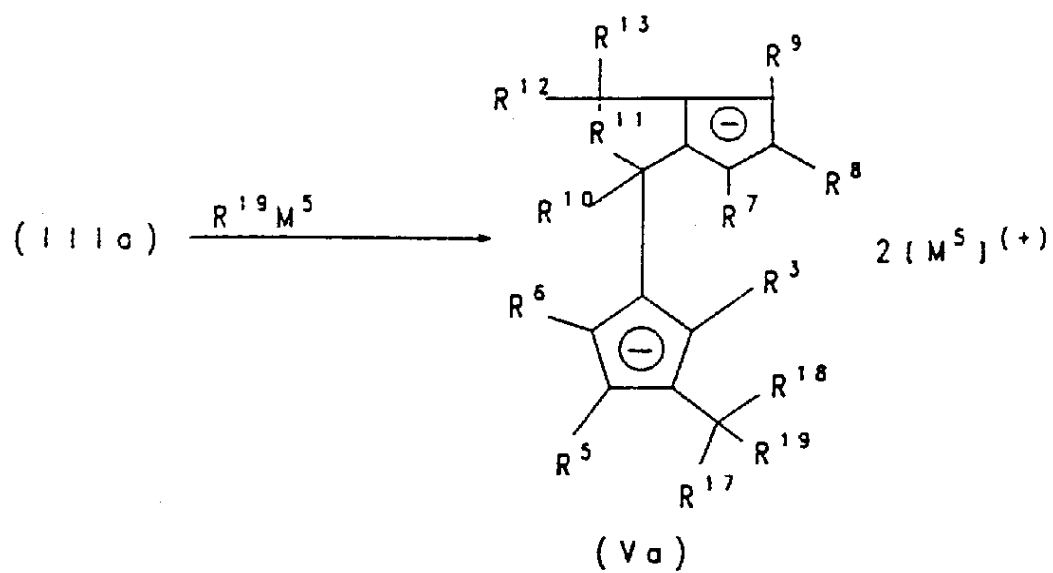
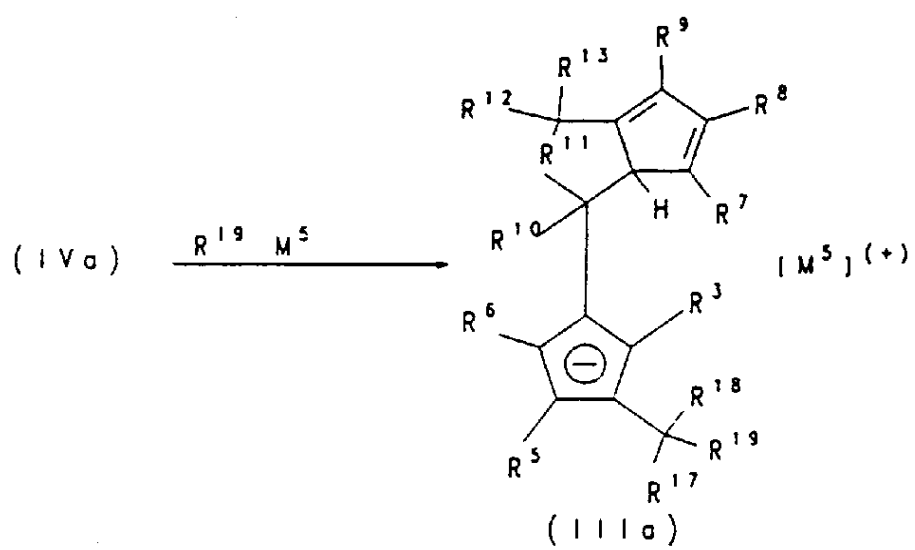
原理上已知生成式 VI 桥接的金属茂的转化反应及所需络合物的离析。因此在惰性溶剂中式 V 的二价阴离子与相应的金属卤化物象例如四氯化锆反应。还可由结构 II 的二甲叉茂无需中间步骤分离直接合成式 VI 的金属茂。

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。

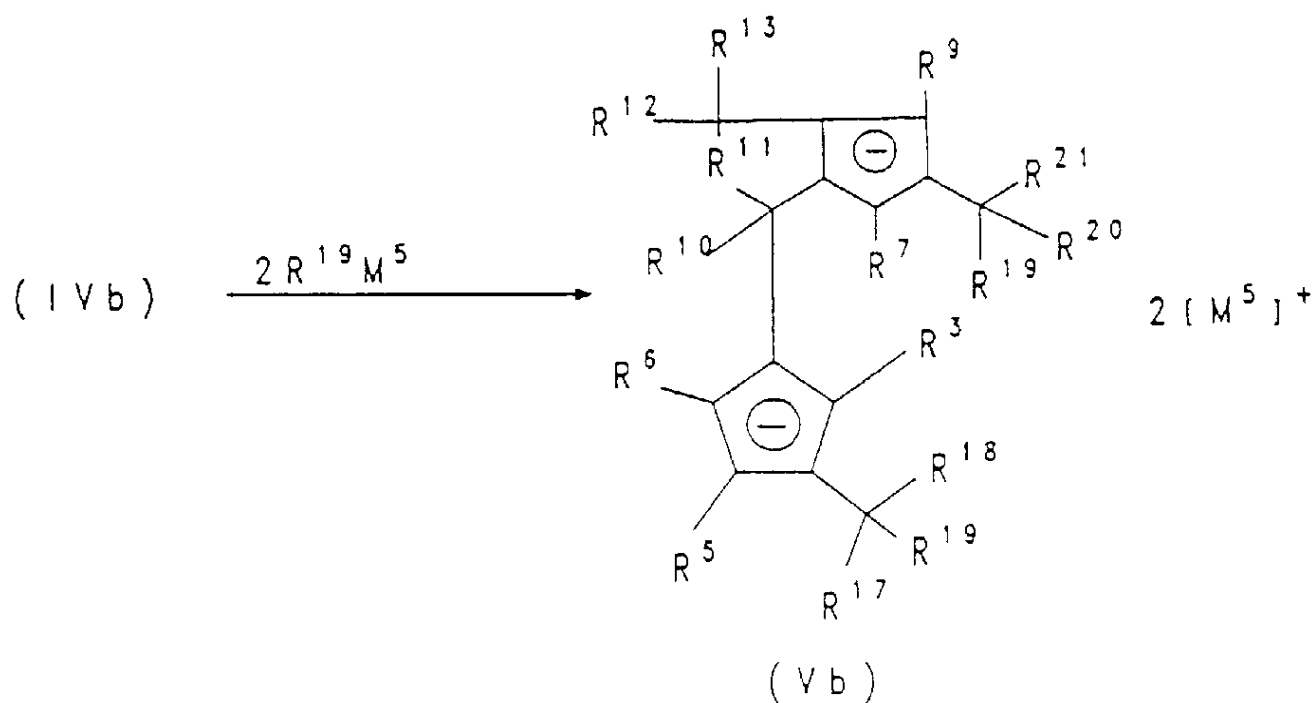
由文献已知的方法可将式 IV 的双环戊二烯基化合物 (其中至少基团 R^3 至 R^6 之一及至少基团 R^7 至 R^9 之一是氢和至少基团 R^3 至 R^9 之一不是氢) 转化成式 IVa 或 IVb 的甲叉茂。这可用下述反应示意图说明, 其中 R^{17} , R^{18} , R^{20} 和 R^{21} 是相同或不同的并且如同 R^{10} 所定义:



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：

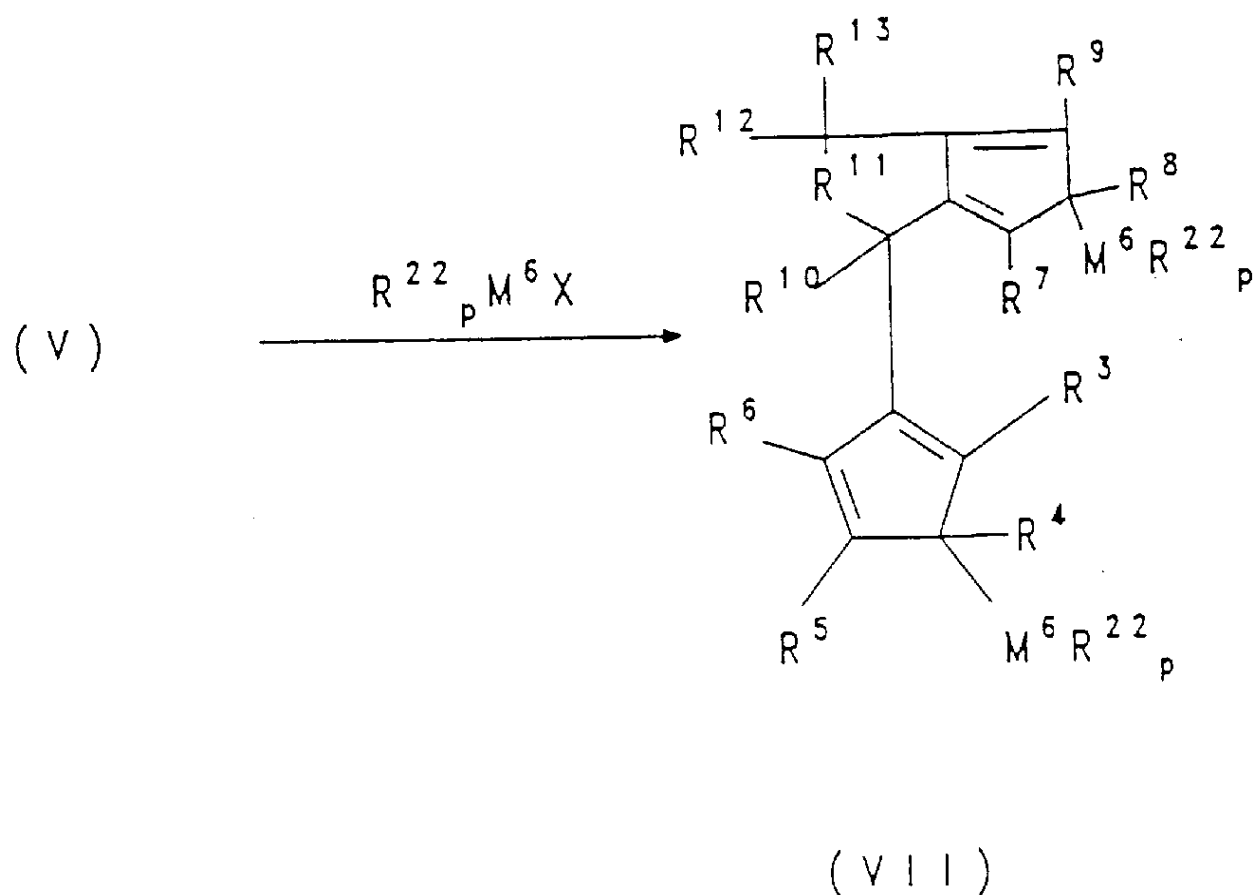


甲叉茂 IVb 的转化相应于 IVa 的转化，生成二价阴离子化合物 Vb



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，其上稠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）。

本发明的金属茂化合物适合在生产环烯烃共聚物中用作高活性催化剂组份。

因此，本发明还涉及一种通过在一种催化剂存在下聚合至少一种多环烯烃、至少一种无环1-烯烃和需要时一种或多种单环烯烃来生产环烯烃共聚物的方法，所述催化剂由至少一种助催化剂和至少一种立体刚性金属茂化合物组成，其中立体刚性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，两个环戊二烯基经一个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。

在确定单或多环的环体系中环原子数时，稠合在环体系上的环戊二烯基的碳原子应计算在内，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。

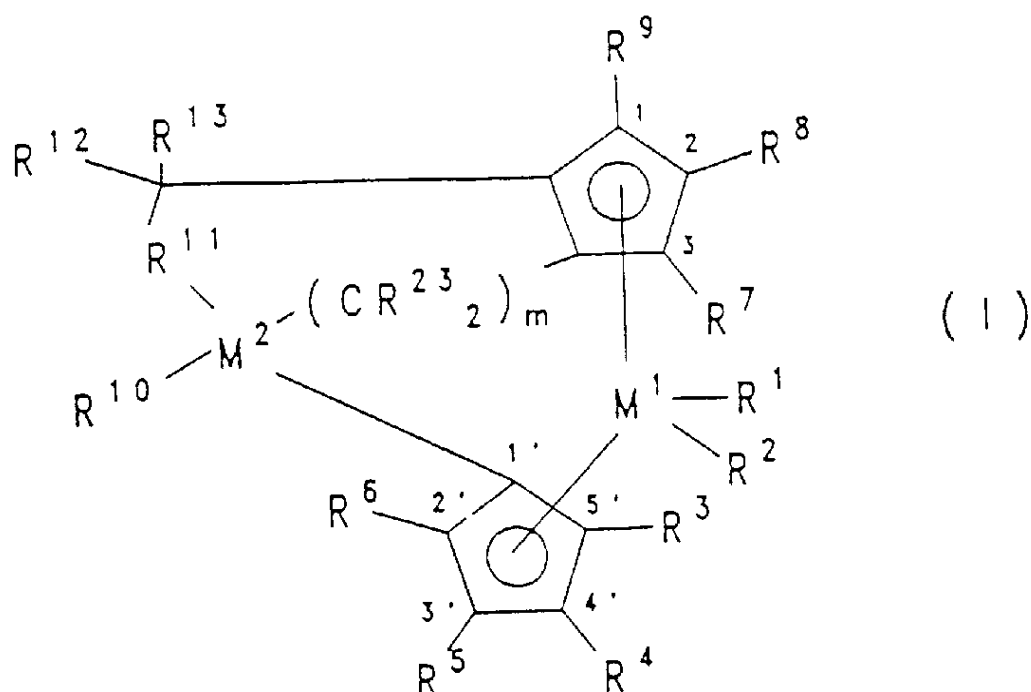
单或多环的环体系可以是芳族的，脂族的或芳族和脂族混合的，并且还可含有杂原子例如氮、氧、硫、硅或锆。优选含有6-40，特别优选6-20个环原子，尤其碳原子。单或多环的环体系还可带有取代基如C₁-C₄₀烃基。

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

本发明金属茂化合物的中心单元 M¹ R^xn 优选由过渡金属原子 M¹、

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^* ，该取代基是相同或不同的，并且优选表示 $C_1 - C_{40}$ 烷基，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。

优选使用式 I 的化合物



其中

M^1 是元素周期表Ⅲb、Ⅳb、Ⅴb 或Ⅵb 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， $C_1 - C_{40}$ 烷基如 C_1

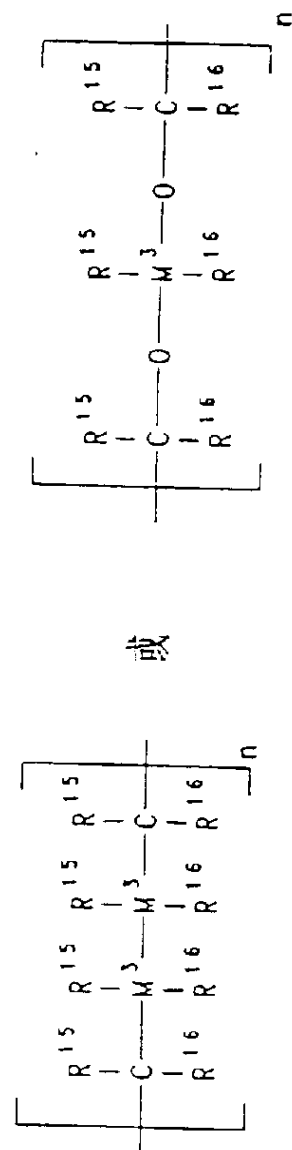
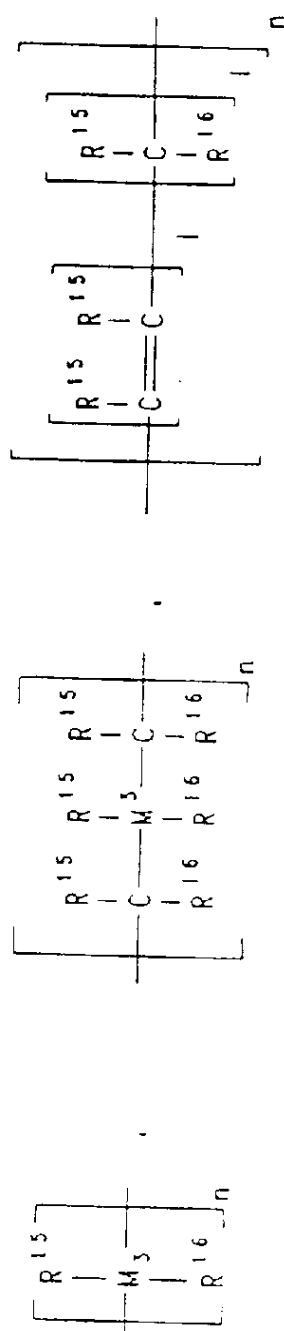
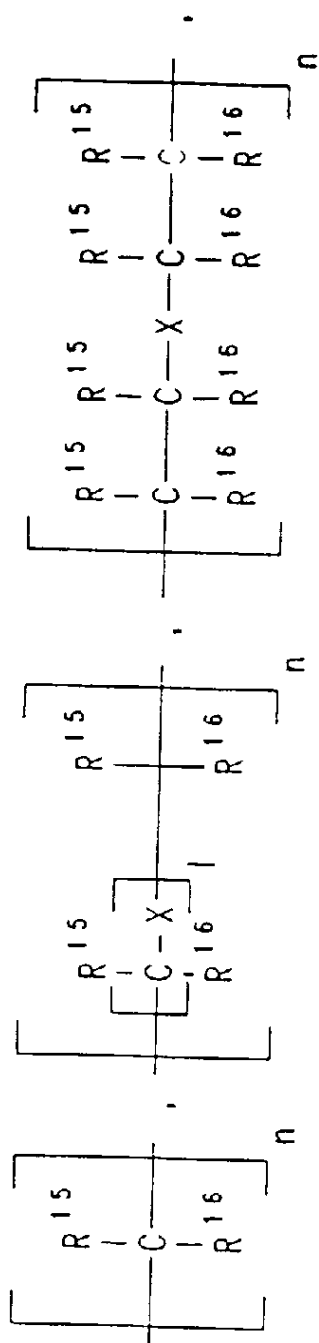
—C₁₀烷基、C₁—C₁₀烷氧基、C₆—C₁₀芳基、C₆—C₂₅芳氧基、C₂—C₁₀链烯基、C₇—C₄₀芳烷基或C₇—C₄₀芳基链烯基，OH基团，卤原子或NR¹⁴₂，其中R¹⁴是卤原子，C₁—C₁₀烷基或C₆—C₁₀芳基，或是R¹和R²一起与同它们相连的原子形成环体系，

R³，R⁴，R⁵，R⁶，R⁷，R⁸和R⁹是相同或不同的，并且表示氢原子，卤原子，C₁—C₂₀烃基例如C₁—C₁₀烷基（它可以是卤化的），C₆—C₂₀芳基，C₆—C₂₀芳氧基，C₂—C₁₂链烯基，C₇—C₄₀芳烷基，C₇—C₄₀烷芳基，或C₈—C₄₀芳基链烯基，—R¹⁴—SiR¹⁴₃—，—NR¹⁴₂—，—SiOR¹⁴₃—，—SiSR¹⁴₃—或—PR¹⁴₂—基团，其中R¹⁴是卤原子，

C₁—C₁₀烷基或C₆—C₁₀芳基，或是两个或多个相邻基团R³，R⁴，R⁵，R⁶，R⁷，R⁸和R⁹一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，

R¹⁰表示氢原子，或C₁—C₄₀烃基如C₁—C₂₀烷基，C₁—C₁₀烷氧基，C₆—C₂₀芳基，C₆—C₂₀芳氧基，C₂—C₁₂链烯基，C₇—C₄₀芳烷基，C₇—C₄₀烷芳基，或C₈—C₄₀芳基链烯基，它们—NR¹⁴₃，—SiR¹⁴₃，—SR¹⁴₂或—OSiR¹⁴₃，其中R¹⁴是卤原子，C₁—C₁₀烷基或C₆—C₁₀芳基，或R¹⁰与一个或多个R³，R⁴，R⁵或R⁶基团相结合，

R¹¹ 是



其中 n 是 1 至 20 的整数, L 是 0 至 20 的整数, X 是 0, $=NR^{14}$, $=CO$, $=PR^{14}$, $=P(O)R^{14}$, $=SO$, $=SO_2$ 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_{20} 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} 中的一个是不同的烷基和/或至少基团 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^9 中的一个不同时是氢。

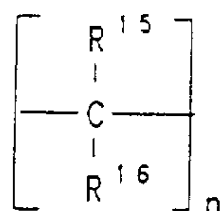
式 I 的化合物中优选的是,

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 $C_1 - C_8$ 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 至 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。

在上述一览表中所列的是在本发明方法中可使用的金属茂的例子。此外，还可使用化合物例如 (4 - (η^5 - 3 - 叔丁基 - 环戊二烯基) - 4, 6, 6 - 三甲基 - (η^1 - 2 - 叔丁基 - 4, 5 - 四氢并戊二烯)) 二氯化锆，

(4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 6, 6 - 三甲基 (η^5 - 4, 5 - 四氢并戊二烯)) 二氯化锆，

硅 - 双 (η^5 - (2 - 丙二基) - 环戊二烯基) 二氯化锆，或

锆 - 双 (η^5 - (2 - 丙二基) - 甲基环戊二烯基) 二氯化锆。

在本发明方法中所用的金属茂对于制造环烯烃共聚物来说是高活性催化剂组份。

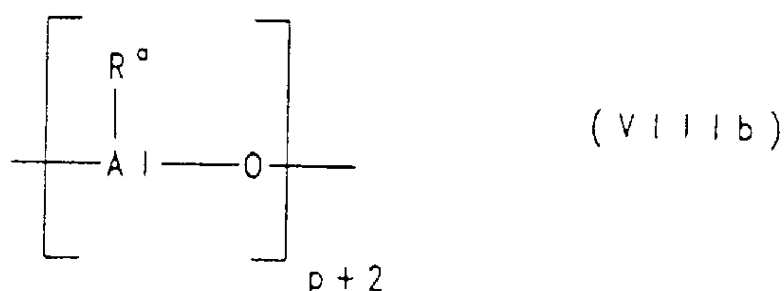
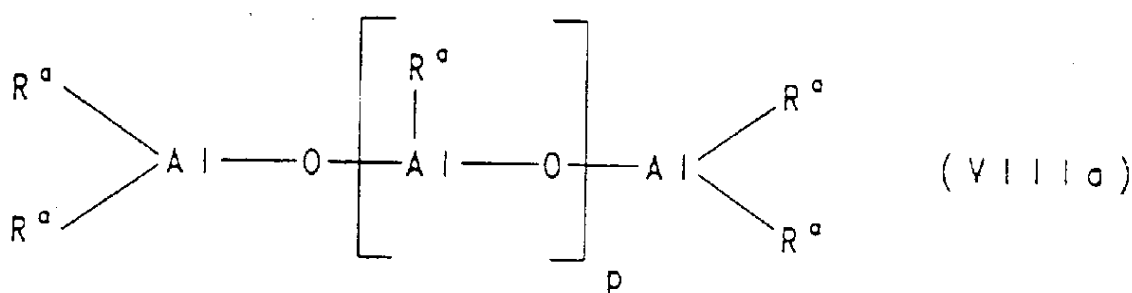
根据配位体的取代类型，本发明的金属茂可以是异构体的混合物。优选以纯异构体使用金属茂。在所有情况下使用外消旋体是足够的。

还可使用 (+) 或 (-) 形式的绝对映体。用绝对映体可生产一种光学活性的聚合物。

对于生产环烯烃共聚物来说，优选使用含至少一种金属茂和一种

助催化剂的催化剂。还可以使用两种或多种金属茂化合物的混合物，尤其在制造反应器共混物或具有宽或多重分子量分布的环烯烃共聚物时更是如此。

作为助催化剂优选使用铝噻烷，它优选具有线型的式Ⅷa 和 / 或环形的式Ⅷb



其中在式Ⅷa 和Ⅷb 中基团 R^a 是相同或不同的，并且表示 $C_1 - C_6$ 烷基， $C_6 - C_{18}$ 芳基，苄基或氢，P 表示 2 至 50 的整数，优选 10 至 35 的整数。

优选基团 R^a 是相同的并且表示甲基，异丁基，苯基或苄基，特别优选甲基。

如果基团 R^a 是不同的，那么优选的是甲基和氢或者也可甲基

和异丁基，其中含有氢或异丁基优选的量为（基团 R^a 的）0.01-40%。

根据已知方法以不同方式可制造铝噁烷。方法之一是例如，在惰性溶剂（例如甲苯）中铝烃化合物和/或氢化铝烃化合物与水（气态、固态、液态或结合水—例如作为结晶水）反应。为了生成具有不同烷基 R^a 的铝噁烷，按相应的所需组成将两种不同三烷基铝

$(AlR_3 + AlR'_3)$ 与水反应 (S. PaSynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429, EP-A 302 424)。铝噁烷准确的立体结构是不清楚的。

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。

还可以将铝噁烷载带在载体上，然后以被载带的形式作为悬浮液使用。已知多种载带方法 (EP 578 838)，例如用硅胶作载体。

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。

在溶液中进行过渡金属化合物的预活化。因此，优选在铝噁烷和惰性烃的溶液中溶解金属茂。作为惰性烃适宜的是脂族或芳族烃，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 。

可使用金属茂进行预聚合反应。预聚合反应中优选使用聚合中所用的烯烃。

还可以在载体上载带金属茂。示例性适宜的载体是硅胶，氧化铝，

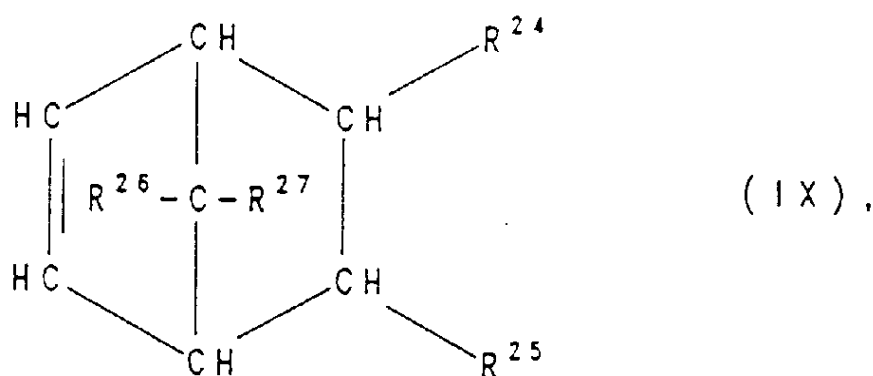
固体铝噁烷或其它无机载体材料。适宜的载体材料还可以是细分散的聚烯烃粉末。

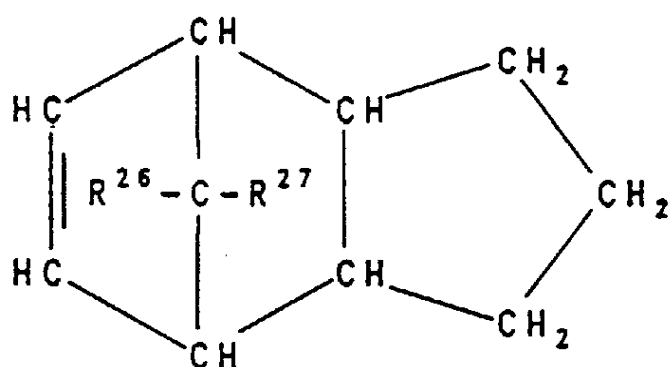
本发明方法的另一种实施方案在于，替代或除了铝噁烷之外，使用式 BR_3 ， $R_xNH_4-xBR'_4$ 或 $R_3PHBR'_4$ 的盐类化合物作为助催化剂。其中 $X = 1, 2$ 或 3 ； $R =$ 烷基或芳基， R 优选具有 $1 - 20$ 个碳原子并且是相同或不同的； $R' =$ 芳基， R' 优选具有 $1 - 20$ 个碳原子，是相同或不同的，并且还可以是氟化或部分氟化的。在该情况下催化剂由一种所述化合物与金属茂的反应产物所组成 (EP-A 277004)。

如果向反应混合物加入溶剂，那么所涉及的是所需惰性溶剂象例如脂族或环脂烃，汽油或氢化柴油馏分或甲苯。

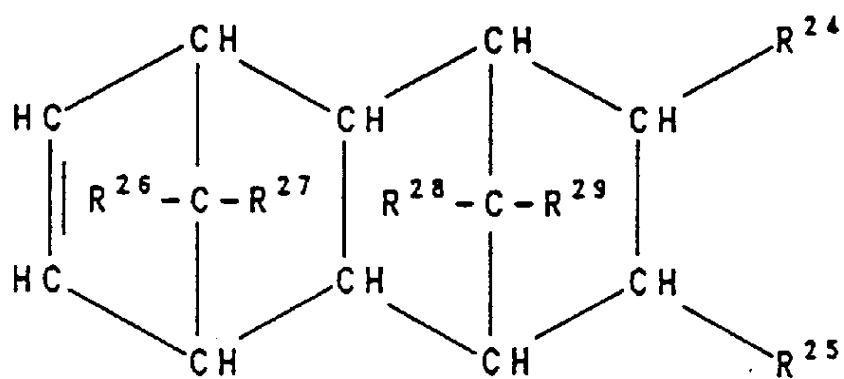
优选以 (外) 消旋体形式使用金属茂。金属茂化合物的优选使用浓度以过渡金属计为每 dm^3 反应器容积 $10^{-3} - 10^{-8}$ ，优选 $10^{-4} - 10^{-7} mol$ 过渡金属。铝噁烷使用浓度以铝含量计为每 dm^3 反应器容积 $10^{-4} - 10^{-1}$ ，优选 $10^{-4} - 2 \times 10^{-2} mol$ 。而原则上还可以是更高的浓度。

在本发明的方法中使用优选式 IX，X，XI，XII，XIII 或 XIV 的一种或多种多环烯烃：

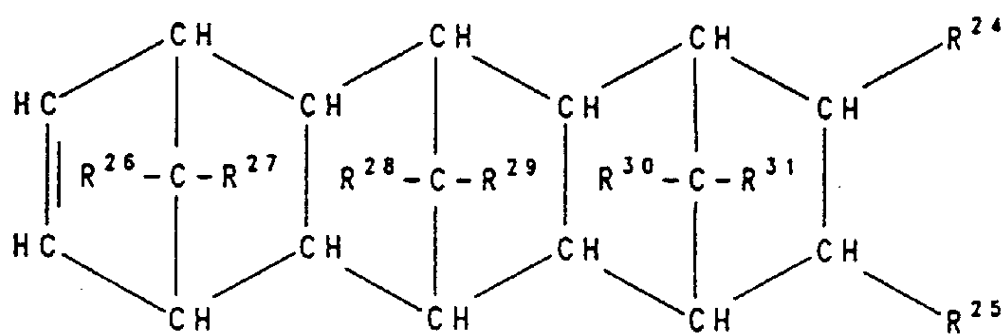




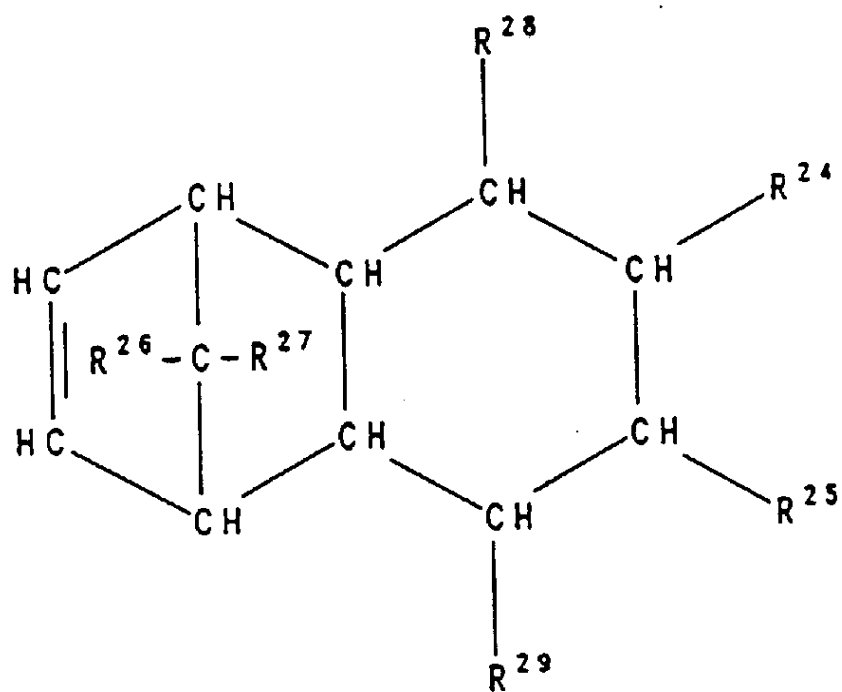
(X),



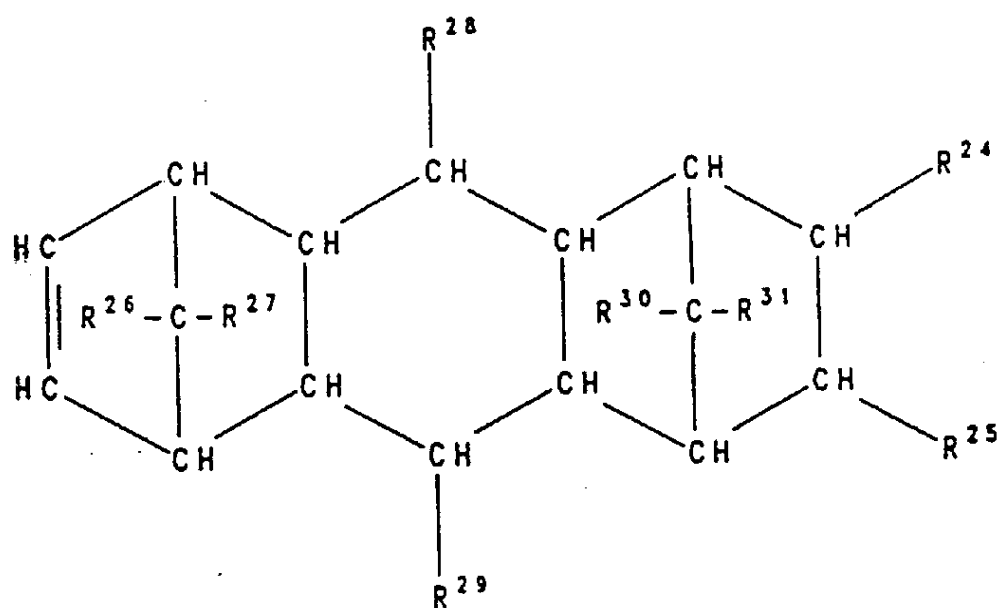
(XI),



(XII),



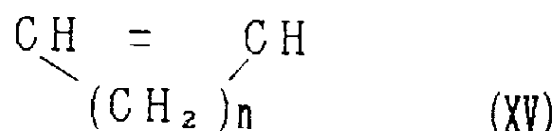
(XIII).



(XIV).

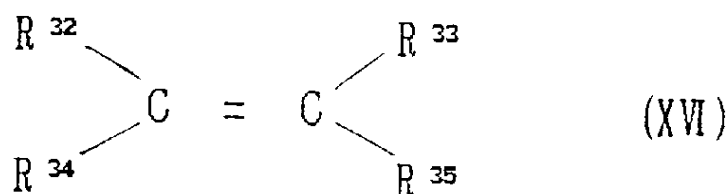
式中 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 是相同或不同的并且表示氢原子或 $C_1 - C_{20}$ 烃基如 $C_1 - C_8$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基，或两个或多个基团 $R^{24} - R^{31}$ 一起形成 $C_4 - C_{40}$ 环体系，其中相同的基团 $R^{24} - R^{31}$ 在不同的式中可以具有不同的含义。特别优选的是式Ⅷ或X的环烯烃，其中 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 是相同或不同的并且表示氢原子或 $C_1 - C_{20}$ 烃基，尤其 $C_6 - C_{10}$ 芳基或 $C_1 - C_8$ 烷基，其中相同的基团 $R^{24} - R^{31}$ 在不同的式中可以具有不同的含义。

需要在制造环烯烃共聚物时还可使用式 XV 的单环烯烃：



式中 n 是 2 至 10 的数。

此外，在制造环烯烃共聚物时使用一种或多种优选式 XVI 的无环 1-烯烃：



式中 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 和 R^{35} 是相同或不同的并且表示氢原子或 $C_1 - C_{20}$ 烃基，优选 $C_6 - C_{10}$ 芳基和 $C_1 - C_9$ 烷基。而优选的是乙烯。

尤其生产优选式Ⅲ和Ⅳ的多环烯烃与乙烯的共聚物。

特别优选的多环烯烃是降冰片烯和四环十二烯，它们可以被（ $C_1 - C_8$ ）-烷基取代。它们优选与乙烯共聚合；特别重要的是乙烯/降冰片烯共聚物。

以总单体量为基准计，多环烯烃的用量为 0.1 - 99.9%（重量），单环烯烃的用量为 0 - 99.9%（重量），和无环烯烃的用量为 0.1 - 99.9%（重量）。

在给定压力和给定温度条件下，所用无环烯烃的浓度由其在反应介质中的溶解度得出。

作为多环烯烃，单环烯烃和无环烯烃还可以理解为各类型的两种或多种烯烃的混合物。也就是说，根据本发明的方法，除了多环二元共聚物外还可生产三元或多元共聚物。根据本发明的方法还可以得到单环烯烃和无环烯烃的共聚物。

单环烯烃中优选的是环戊二烯，它可以是被取代的。

优选在温度为 -78 至 150°C 、尤其 0 至 100°C ，和压力为 0.01 至 64 巴的条件下实施本发明的方法。

在液体环烯烃本身中或在环烯烃溶液中进行聚合反应，其中有利的压力超过 1 巴。

在共聚物生产中，多环烯烃对所用开链烯烃的摩尔比可在很宽范围内变化。优选环烯烃对开链烯烃的摩尔比为 $3 : 1$ 至 $100 : 1$ 。通过选择聚合温度，通过催化剂组分的浓度和所用的摩尔比或气态开链烯烃的压力可以几乎任意调节共聚单体的构成比率。优选环组份的构成比率在 20 和 $80 \text{ mol } \%$ 之间，而特别优选环组份的构成比率在 40 和 $60 \text{ mol } \%$ 之间。

可以多步进行聚合反应，其中还可生成嵌段共聚物 (EP 560 090)。

用已知方法，通过注入氢，催化剂浓度的变化或温度变化来调节生成聚合物的平均分子量。

具有值为 1.9 至 3.5 的环烯烃共聚物的多分散性 M_w/M_n 是相当窄的，由此导致的结果是它特别适合于压铸。

用本发明方法可生产非晶质环烯烃共聚物，它不含部分结晶的乙烯聚合物。共聚物是透明的，硬的和可热塑加工的。断裂应力（根据 DIN 53457）在 50 至 100 MPa 范围内，优选在 55 和 70 MPa 之间。不仅在挤出而且在压铸时在温度为 300 °C 时未发现分解反应或粘度裂解。

本发明制成的环烯烃共聚物特别适合于生产模制品如挤出部件（例如膜，软管，管，条和纤维）或任意形状和尺寸的压铸件。膜可以是挤出膜，研光膜，铸膜，单或双轴定向膜或多层膜，并且特别适合于作食品包装膜或疱包覆。它们具有高防水作用和低气体渗透性。本发明生产的环烯烃共聚物还适于作其聚合物膜（尤其聚烯烃膜如聚丙烯膜或聚乙烯膜）的添加剂，例如为改善流动性，改善可涂漆性，影响 E-模量和生产不透明膜为目的而用它作添加剂。

本发明生产的环烯烃共聚物的一个重要性能是它的透明性。因此，特别对由环烯烃共聚物构成的挤出或压铸部件的光学用途具有很大意义。在下述实施例中描述的反应产物的用阿贝折射仪和混合光测定的折射率在 1.520 和 1.555 范围内。由于折射率很接近于无铅玻璃（ $n = 1.51$ ），因此作为玻璃代用品，本发明的产品有许多用途，象例如透镜，棱镜，光数据存储器磁盘、致密盘的支承板或膜，太阳能电池的盖或聚焦片，能量光学系统 (Leistungsoptik) 的盖或分光板，

纤维或膜形式的光波导体。

在冲击韧性改性体中，本发明生产的环烯烃共聚物可在不同的技术领域用作结构材料 (EP 566 988)。

本发明得到的环烯烃共聚物还可用于制造聚合物合金。可以在熔融物或溶液中制造合金。合金均具有确定用途的组份间适宜性能的结合。可用于与本发明环烯烃共聚物制造合金的优选是下述聚合物：聚乙烯，聚丙烯，(乙烯-丙烯)共聚物，聚丁烯，聚(4-甲基-1-戊烯)，聚异戊二烯，聚异丁烯，天然橡胶，聚甲基丙烯酸甲酯，其它的聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸酯，(丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯)共聚物，聚苯乙烯，(苯乙烯-丙烯腈)共聚物，双酚-A-聚碳酸酯，其它的聚碳酸酯，芳烃聚酯碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，非晶形聚芳基化合物，尼龙-6，尼龙-66，其它聚酰胺，聚芳基酰胺，聚醚酮，聚甲醛，聚氧乙烯，聚氨基甲酸乙酯，聚砜，聚醚砜，聚偏氟乙烯。

本发明的方法尤其以高活性提供具有高断裂强度的透明环烯烃共聚物。

用DSC(差示扫描量热法)以20℃/分的加热速率测定在下述例子中所述的玻璃化温度。根据DIN 53728得到所述的粘度值。在拉伸应变试验中测定机械性能(DIN 53457, Instron 4302)。

以每时间单位和每毫摩尔金属茂生成的聚合物来作为衡量催化剂活性的单位：

$$\text{活性} = \frac{\text{聚合物 (g)}}{\text{时间单位 (h)} \times \text{金属茂的量 (mmol)}} = A^*$$

总体说明：在排除空气和湿气及在氩气保护（Schlenk 技术）条件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多小时沸腾并接着在氩气下蒸馏来纯化所有需用的溶剂。

按照文献已知的方法制备作为原料化合物用的双酮和酮醛。通过二聚物的裂化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 裂解试样并在标准条件下测定生成水解气体的体积以及通过按 Schwarzenbach 在溶解试样中铝的配位滴定来得到 Al/CH_3 -比例。

用 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 和红外光谱来表明化合物的特性。

下述实施例用于说明本发明而无限制作用。

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 °C 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 °C 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 mol, 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, 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 °C 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 - 1 H - 茚的合成

在 70 m l 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 m l 冰醋酸中断反应。红色澄清的反应溶液用 200 m l 水来水解, 并 3 次每次用 50 m l 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 - 1 H - 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 m l 二乙醚和 50 m l 四氢呋喃中的溶液中滴加 293 m l 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 ℃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 m l 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 V a 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 1 2 小时, 过滤 (abfritten), 用戊烷洗涤和用油泵真空干燥后得到二锂盐, 它不再描述特性而真接继续反应。

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 1 0) 溶解在 1 0 0 m l 二乙醚中, 冷却到 0 °C 并与 57.6 m l 正丁基锂溶液 (1.60M 在己烷中, 92.0 mmol) 滴加混合。在室温搅拌 1 8 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 - 7 8 °C 的 9.58g (30.7 mmol) 二锂化合物 (例 2) 在 2 0 0 m l 甲苯中的悬浮液在 1 0 分钟内分份添加 7.50g (32.2 mmol) 四氯化锆。在室温搅拌 5 0 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，Fp.: 223 °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)，Fp.: 259 °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100mg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 1 5

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700mg (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 17

{ 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) 四氯化锆后，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锆茂，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 的二氯化锆茂。

G、二烷基金属茂络合物的合成

例 18

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 10) 在 50 ml 二乙醚中的悬浮液中缓慢滴加 3.30 ml (5.33 mmol , 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 19

[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 20

[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 21

[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 22

7 - (3' - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 4, 7 - 三甲基 - 4, 5,

6, 7-四氢-1H-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 8a) 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 $\times$ 射线测结构的结晶，它可归于 $(4R^* - \{4 - [3' - \text{异丙基} - (\eta^5 - \text{环戊二烯基})] - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - (\eta^5 - 4, 5, 6, 7 - \text{PR}^* - \text{四氢茚基})\} \text{二氯化锆非对映体})$ 。

例 2 3

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

a) 由 $2 - \text{异丙基茚} - 4 - [3' - \text{异丙基茚} - \text{环戊} - 1', 4' - \text{二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - (4, 5, 6, 7 - \text{四氢} - 2\text{H} - \text{茚})$ 合成 $4 - [3' - \text{异丙基} - (\eta^5 - \text{环戊二烯基}) - 4, 7, 7 - \text{三甲基} - (2 - \text{异丙基} - 4, 5, 6, 7 - \text{四氢} - 1\text{H} - \text{茚})$

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℃。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 - 1 H - 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 °C 再搅拌 1.5 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 2.3 b) 溶解在 10 ml 二乙醚中并且在 0 °C 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 °C 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

在一个先用乙烯彻底地清扫过的 1.5 dm^3 高压釜中，加入 600 cm^3 降冰片烯在甲苯中的 85% (重量) 的溶液。通过乙烯 (18 巴) 的多倍加压用乙烯使溶液饱和。在这样准备的反应器中，以逆流加入 5 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) 并在 70°C 搅拌 30 分钟。15 分钟预活化之后加入 1.0 mg 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 5 cm^3 甲苯的铝噁烷溶液中形成的溶液。(在氢调节的

情况下在该处压入氢)。

在搅拌 (750 UPM) 下于 70 °C 聚合一小时, 其中乙烯压力通过后补充保持在 18.0 巴。

反应时间结束后, 将聚合混合物排入到一容器中并立刻加入 5dm³ 丙酮, 搅拌 10 分钟, 接着过滤生成的产物。轮流用 10% 盐酸和丙酮洗涤滤饼各三次。接着用水中性洗涤, 残留物悬浮在丙酮中并重新过滤。这样纯化的聚合物在 80 °C 真空下 (0.2 巴) 干燥 15 小时。

干燥后得到 224 g 无色聚合物, 它的玻璃化温度为 179 °C, 粘度值为 52 cm³ / g, 断裂应力为 59 MPa 和断裂伸长为 3.1%。活性 A* 为 80512 g 聚合物 / h × mmol。

例 B (比较例)

按照例 1 的方法, 但使用亚异丙基 (环戊二烯基) (1-茚基) 二氯化锆作为金属茂。得到 89 g 聚合物, 它具有玻璃化温度 150 °C, 粘度值 57 cm³ / g, 断裂应力为 61 MPa 和断裂伸长 3.3%。活性 A* 为 34000g 聚合物 / h × mmol。

例 C

在预先用乙烯彻底清扫过的 1.5 dm³ 高压釜中, 加入 600cm³ 降冰片烯在甲苯中的 85% (重量) 的溶液。通过乙烯的多倍加压 (18 巴) 用乙烯饱和溶液。在如此备好的反应器中以逆流加入 5 cm³ 甲苯的甲基铝噻烷溶液 (10.1% (重量) 按冰点降低法测定的摩尔质量为 1300 g / mol 的甲基铝噻烷溶液) 并在 80 °C 搅拌 30 分钟。15 分钟预活化之后加入 1.0 mg 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 5 cm³ 甲苯的铝噁烷溶液中形成的溶液。(在氢调节的情况下在该处压入氢)。

在搅拌(750 UPM)下聚合一小时, 其中乙烯压力由后补充保持在 17.8 巴和反应器内的温度保持在 80 °C。

反应时间结束后, 将聚合混合物排入到一容器中并立刻加入 5cm³ 丙酮, 搅拌 10 分钟, 接着过滤生成的产物。轮流用 10% 盐酸和丙酮洗涤滤饼各三次。接着用水中性洗涤, 残留物悬浮在丙酮中并重新过滤。这样纯化的聚合物在 80 °C 真空下 (0.2 巴) 干燥 15 小时。

干燥后得到 16.0 g 无色聚合物, 它的玻璃化温度为 145 °C, 粘度值为 156 cm³ / g, 断裂应力为 64 MPa 和断裂伸长为 3.1%。活性 A* 为 68300 g 聚合物 / h × mmol。

例 D

在预先用乙烯彻底清扫过的 1.5 dm³ 高压釜中, 加入 600cm³ 降冰片烯在甲苯中的 50% (重量) 的溶液。通过乙烯的多倍加压 (18 巴) 用乙烯饱和该溶液。在如此备好的反应器中以逆流加入 5 cm³ 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) 并在 80 °C 搅拌 30 分钟。15 分钟预活化之后加入 0.2 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 5 cm³ 甲苯的铝噁烷溶液中形成的溶液。(在氢调节的情况下在该处压入氢)。

在搅拌(750 UPM)下聚合一小时, 其中乙烯压力由后补充

保持在 17.8 巴和反应器内的温度保持在 70 °C。

反应时间结束后，将聚合混合物排入到一容器中并立刻加入 5cm³ 丙酮，搅拌 10 分钟，接着过滤生成的产物。轮流用 10 % 盐酸和丙酮洗涤滤饼各三次。接着用水中性洗涤，残留物悬浮在丙酮中并重新过滤。这样纯化的聚合物在 80 °C 真空下 (0.2 巴) 干燥 15 小时。

干燥后得到 98 g 无色聚合物，它具有玻璃化温度为 184 °C，粘度值为 114 cm³ / g，断裂应力为 61 MPa 和断裂伸长为 3.1%。活性 A* 为 10450 g 聚合物 / h × mmol。

例 E

在预先用乙烯彻底清扫过的 1.5 dm³ 高压釜中，加入 600cm³ 降冰片烯在甲苯中的 50 % (重量) 的溶液。通过乙烯的多倍加压 (18 巴) 用乙烯饱和该溶液。在如此备好的反应器中以逆流加入 5 cm³ 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) 并在 80 °C 搅拌 30 分钟。15 分钟预活化之后加入 1.0 mg 4 - (η⁵ - 异丙基 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η⁵ - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) 二氯化锆在 5 cm³ 甲苯的铝噁烷溶液中形成的溶液。(在氢调节的情况下在该处压入氢)。

在搅拌 (750 UPM) 下聚合一小时，其中乙烯压力由后补充保持在 17.8 巴和反应器内的温度保持在 50 °C。

反应时间结束后，将聚合混合物排入到一容器中并立刻加入 5cm³ 丙酮，搅拌 10 分钟，接着过滤生成的产物。轮流用 10 % 盐酸和丙酮洗涤滤饼各三次。接着用水中性洗涤，残留物悬浮在丙酮中并重新

过滤。这样纯化的聚合物在 80°C 真空下 (0.2 巴) 干燥 15 小时。

干燥后得到 31 g 无色聚合物，它具有玻璃化温度为 121°C ，粘度值为 $203\text{ cm}^3/\text{g}$ ，断裂应力为 65 MPa 和断裂伸长为 3.3%。活性 A^* 为 $13200\text{ g 聚合物}/\text{h}\times\text{mmol}$ 。

例 F

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 降冰片烯在甲苯中的 5% (重量) 溶液。通过乙烯的多倍加压 (18 巴) 用乙烯饱和该溶液。在如此备好的反应器中以逆流加入 5 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) 并在 80°C 搅拌 30 分钟。15 分钟预活化之后加入 0.83 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 5 cm^3 甲苯的铝噁烷溶液中形成的溶液。(在氢调节的情况下在该处压入氢)。

在搅拌 (750 UPM) 下聚合一小时，其中乙烯压力由后补充保持在 18.0 巴和反应器内的温度保持在 90°C 。

反应时间结束后，将聚合混合物排入到一容器中并立刻加入 5 cm^3 丙酮，搅拌 10 分钟，接着过滤生成的产物。轮流用 10% 盐酸和丙酮洗涤滤饼各三次。随后用水中性洗涤，残留物悬浮在丙酮中并重新过滤。这样纯化的聚合物在 80°C 真空下 (0.2 巴) 干燥 15 小时。

干燥后得到 45 g 无色聚合物，它具有玻璃化温度为 130°C ，粘度值为 $107\text{ cm}^3/\text{g}$ ，断裂应力为 62 MPa 和断裂伸长为 3.2%。活性 A^* 为 $24200\text{ g 聚合物}/\text{h}\times\text{mmol}$ 。

例 G

相似于例 A 的方法，但使用 0.92 mg 4 - (η^5 - 苄基环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) 二氯化锆。聚合温度为 90 °C。得到 3.1 g 具有下述性能的聚合物： $T_g = 141^\circ\text{C}$ ， $VZ = 80 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，断裂应力 = 63 MPa，断裂伸长 = 3.6%， $A^* = 18900 \text{ g 聚合物}/\text{h} \times \text{mmol}$ 。

例 H

相似于例 A 的方法，但使用 1.0 mg 4 - (η^5 - 环戊二烯基) - 4, 7, 7 - 三甲基 - (η^5 - 4, 5, 6, 7 - 四氢茚基) 双(二甲基氨基)锆。得到 1.80 g 具有下述性能的聚合物： $T_g = 169^\circ\text{C}$ ， $VZ = 54 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，断裂应力 = 59 MPa，断裂伸长 = 3.2%， $A^* = 71900 \text{ g 聚合物}/\text{h} \times \text{mmol}$ 。

例 I

相似于例 A 的方法，但使用 1.1 mg 4 - (η^5 - 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。得到 3.3 g 具有下述性能的聚合物： $T_g = 124^\circ\text{C}$ ， $VZ = 228 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，断裂应力 = 64 MPa，断裂伸长 = 3.8%， $A^* = 27400 \text{ g 聚合物}/\text{h} \times \text{mmol}$ 。