

[51] Int. Cl⁷

C07F 17/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96121559.3

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1072674C

[22] 申请日 1996.12.17

[21] 申请号 96121559.3

[30] 优先权

[32] 1995. 12. 18 [33] DE [31] 19547247.0

[32] 1995. 12. 18 [33] DE [31] 19547248.9

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 德国法兰克福

[72]发明人 W·考夫曼 T·威瑟 J·斯特里伯

T·林克 R·曾克 M·里德尔

I·卡布里拉

[56] 参考文献

EP574597A 1993. 12. 22 C07F7/08

US5,302,733 1994. 4. 12 C07F7/28

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 减少产品混合物中副产物的方法

[57] 摘要

本发明涉及在金属茂合成时生成的产品混合物中的有机金属和/或无机副产物的减少方法,在此将含有一种或若干种金属茂和一种或若干种有机金属和/或无机副产物的混合物用一种极性萃取剂进行处理。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 用于减少金属茂合成时产生的产品混合物中有机金属和 / 或无机副产物的方法, 在此将含有一种或若干种金属茂和一种或若干种有机金属和 / 或无机副产物的混合物用一种极性萃取剂进行处理, 所述极性萃取剂包括一种极性有机溶剂, 该溶剂是一种醇、酮、或其混合物。

2. 按权利要求 1 的方法, 其中混合物是在金属茂合成中产生的粗产品。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法, 其中极性萃取剂含有以极性萃取剂总体积为基础的 5-100% (体积) 的一种或若干种极性溶剂。

4. 按权利要求 1 的方法, 其中将无机副产物以在本方法中所得产品的总量为基础减少至少于 5% (重量)。

5. 按权利要求 1 的方法, 其中无机副产物是无机盐和 / 或共价金属卤化物。

6. 按权利要求 1 的方法, 其中将有机金属副产物以在本方法中所得产品的总量为基础减少至少于 10% (重量)。

7. 按权利要求 1 的方法, 其中混合物含有外消旋和内消旋型的金属茂。

说明书

减少产品混合物中副产物的方法

本发明涉及减少在合成金属茂时形成的产品混合物中有机金属和/或无机副产物的方法,特别是涉及在金属茂合成时产生的异构金属茂和/或金属卤化物的分离方法。

金属茂,必要时与一种或若干种助催化剂组合,可用作烯烃聚合和共聚的催化剂。特别是含卤素的金属茂配合物用作催化剂前置物,例如它通过铝氧烷可转化成聚合活性的阳离子金属茂配合物(EP-A-129368)。

金属茂的合成是已知的(US 4752597; US 5017714; US 510 30 30; EP-A-336128; EP-A-387690; EP-A-530647; EP-A-537686; EP-A-549900; H. - H. Brintzinger, D. Fischer, R. miilhaupt, B. Rieger 和 R. Waymouth, Angew. Chem., 107 (1955); Angew. Chem. Int. Ed Engl., 34(1995) 1143; M, Aulbach 和 F. Kiiber, Chiu, 28(1994)197)。为此金属化合物,例如金属醇盐或金属卤化物如 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 可与不同的环戊二烯基-金属化合物反应。在此生成大量无机副产物(例如盐),它与金属茂混合在一起。在应用金属茂作烯烃聚合催化剂时这种无机副产物会损害催化剂的活性。为承载金属茂催化剂一般用助催化剂对金属茂进行活化和在一非极性溶剂中形成溶液涂敷在固体的载体上。在此所采用的金属茂中有低含量的无机副产物也还是有益的。

金属茂和无机副产物的分离一般是通过金属茂溶解在有机溶剂中来进行的,其中无机副产物作为难溶组分可被分离。这里作为溶剂特别是经常采用甲苯和二氯甲烷或也用其它溶剂如四氢呋喃、二乙醚、脂肪族的、芳香族的和氯代的烃。此方法的缺点在于,许多金属茂在普通有机溶剂中仅适度地溶解,因此需要大量溶剂,大的过滤设备和耗费时间。除此之外往往采用大量有毒性的或对环境有影响的溶剂。因为无机副产物往往以很细的分布生成,即使加入过滤助

剂和在高升的压力进行过滤,过滤时间仍很长。为使金属茂尽可能完全从滤液中分离出来,一般必须将溶剂蒸馏出去。在此提出了这种金属茂溶液对污染物如痕迹量的水、碱、质子化合物以及热负荷的有限稳定性的问题。

此外,在金属茂合成中生成大量的有机金属副产物(例如异构体),它们与所需的金属茂混合在一起并损害催化剂性能。例如生成对炔类聚合特别具有吸引力的桥接的双-蒾基-金属茂,一般作为外消旋和内消旋型的混合物。然而往往这些异构体中只有一种适用于烯烃定向选择的聚合(例如外消旋型);其它异构体(在桥接的双-蒾基金属茂的情况大多数为内消旋型)往往仅有微小的定向选择性和被分离出。

所需的金属茂的分离可通过在合成中生成的粗产品用一种适当的溶液完全溶解来进行(H. G. Alt. et al., J. Organomet. Chem., 472 (1994) 113 页),在此紧接着通过分步结晶或分步沉淀将所不需要的有机金属副产物(例如异构体)进行缩减。因为许多金属茂在常规的溶剂中只有中等溶解性,因此粗产品的完全溶解需要大量溶剂、大的过滤设备并高耗时。如果要达到一定的金属茂的高纯度,上述方法会导致部分的可观的产率损失。为了完全溶解往往要采用大量有毒的或对环境有害的溶剂。此外许多金属茂在溶解形式上对污染物如痕迹量水份、碱、质子化合物以及热负荷很敏感。

本任务是提供一种减少金属茂合成中生成的有机金属和/或无机副产物的简单的、无损害的有效的办法。

因此本发明涉及一种减少金属茂合成时生成的产品混合物中有机金属和/或无机副产物的办法,在此将含有一种或若干种金属茂和一种或若干种有机金属和/或无机副产物的混合物用极性萃取剂进行处理。

按本发明办法处理的混合物最好是直接在金属茂合成中生成的粗产品,但此粗产品也可以例如用溶剂进行了预处理。

“无机副产物”概念可理解为无机盐或共价金属卤化物(例如氟化物、氯化物、溴化物或碘化物)。无机盐例如具有通式(1)



其中

M^2 是元素周期表中第 I、II、或 III 主族的金属、Zn 或 Cd, 优选为 Li、Na、K、Mg 或 Ca, 特别优选为 Li 或 Na,

X^2 是相同或不同的, 是卤素如氟、氯、溴或碘, 优选为氯、溴或碘, 特别优选为氯,

O 相当于 M^2 的价并是 1, 2 或 3

化学式(1)的盐的例子是 LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、CsF、CsCl、CsBr、CsI、MgF₂、MgCl₂、MgBrCl、BaCl₂、BaI₂、AlF₃、AlCl₃、AlBrCl₂、ZnCl₂、ZnBr₂、CdCl₂、CdBrI。

共价金属卤化物的例子是元素周期表的第 III、IV、V、或 VI, 特别是 IV 副族的金属卤化物、例如 TiCl₄、ZrCl₄ 或 HfCl₄。

当在混合物中所需的金属茂仅为少含量(大约小于 50% (重量))和一个或若干个称作“无机副产物”的组份数量占优势时也可应用概念“无机副产物”。

“有机金属副产物”概念可理解为含有与所需的金属茂同样的金属的所有有机金属化合物, 在此金属上至少有一个含碳的配位体, 特别是 π -配位体, 如环戊二烯基配位体与之相连。所需的金属茂本身排除在该定义之外, 它应被富集或被提纯。

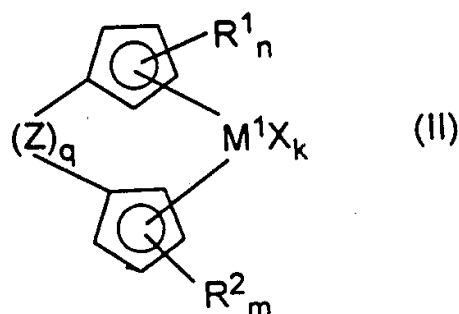
例如“有机金属副产物”概念是指这些金属茂, 它是所需金属茂的异构体, 以及其它金属茂, 它与所需金属茂不成异构体, 还有在金属茂合成中由于不完全的反应所生成的或残留下来的(例如金属烷基化合物如丁基锂或格氏试剂)有机金属化合物, 低聚的和高聚的反应产物, 以及由所需的金属茂或由上述副产物的一种通过与污染物如水、醇、胺、碱性化合物、空气反应或由于热分解生成的化合物。

当所需金属茂在混合物中占小份额(约小于 50% (重量))和一个或若干个称作“有机金属副产物”的组份数量占优势时也可应用“有机金属副产物”概念。

在混合物中所含的金属茂至少含有一个金属中心原子, 在此原

子上至少连接有两个 π -配位体,例如环戊二烯基配位体。除此之外在金属中心原子上还连接有其它取代基,例如卤素、烷基、烷氧基、芳基。金属中心原子优选为元素周期表上第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、或Ⅵ副族的元素,特别是元素周期表的第Ⅳ副族元素,例如 Zr 或 Hf。环戊二烯基配位体可理解为无取代的环戊二烯基或取代的环戊二烯基如甲基环戊二烯基,茚基,2-甲基茚基,四氢茚基,苯并茚基,芴基,苯并芴基,四氢芴基,八氢芴基。 π -配位体,例如环戊二烯基配位体可以不是桥接的或是桥接的,其中可能一次桥接和多次桥接-也可通过环体系。术语金属茂也包括带有多于一个的金属茂碎片的化合物,所谓的多核金属茂。这些金属茂可具有任意的取代模式和桥接变体。这种多核金属茂的各个金属茂碎片可以相同,也可以相互不同。这种多核金属茂的例子例如在(EP-A-632063, JP-A-04/80214, JP-A-04/85310, EP-A-654476)中有说明。

优选的是化学式 11 的无桥接或桥接的金属茂,



其中

M^1 是元素周期表第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、或Ⅵ副族的金属,特别是 Zr 或 Hf,

R^1 是相同或不同的并是氢原子, SiR^3 , 其中 R^3 是相同或不同的, 为氢原子或 C_1-C_{40} 基团如 C_1-20 烷基、 C_1-10 氟代烷基、 C_1-10 烷氧基、 C_6-20 芳基、 C_6-10 氟代芳基、 C_6-10 芳氧基、 C_2-10 链烯基、 C_7-40 芳烷基、 C_7-40 烷芳基或 C_8-40 芳基链烯基, 或是 C_1-30 基团如 C_1-25 烷基, 例如甲基、乙基、叔-丁基、环己基或辛基, 含氟的 C_1-25 烷基、 C_2-25 链烯基、 C_3-15 烷基链烯基、 C_6-24 芳基、 C_5-24 杂芳基如吡啶基或咪唑基或噻啉基、 C_7-30 芳烷基、 C_7-30 烷芳基、含氟的 C_6-24 芳基、含氟的 C_7-30 芳烷基、含氟的 C_7-30 烷芳基、 C_1-12 烷氧基, 或两个或若干个基团 R^1 可以这样相互环状连接, 即 R^1 基和其相

连接的环戊二烯基环的原子形成一个 C_4-24 环体系。此体系在本身方面可以是取代的。

R^2 是相同或不同的并是氢原子, SiR^3 , 其中 R^3 是相同或不同的为氢原子或 C_1-C_{40} 基团如 C_1-20 烷基、 C_1-10 氟代烷基、 C_1-10 烷氧基、 C_6-14 芳基、 C_6-10 氟代芳基、 C_6-10 芳氧基、 C_2-10 链烯基、 C_7-40 芳烷基、 C_7-40 烷芳基或 C_8-40 芳基链烯基, 或是 C_1-30 基团如 C_1-25 烷基, 例如甲基、乙基、叔-丁基、环己基或辛基, 含氟的 C_1-25 烷基、 C_2-25 链烯基、 C_3-15 烷基链烯基、 C_6-24 芳基、 C_5-24 杂芳基如吡啶基或呋喃基或噻啉基、 C_7-30 芳烷基、 C_7-30 烷芳基、含氟的 C_6-24 芳基、含氟的 C_7-30 芳烷基、含氟的 C_7-30 烷芳基、 C_1-12 烷氧基, 或两个或若干个基团 R^2 可以这样相互环状连接, 即 R^2 基和其相连接的环戊二烯基环的原子形成一个 C_4-24 环体系。此体系在本身方面可以是取代的。

n 对 $q=0$ 时等于 5, 和 $q=1$ 时等于 4,

m 对 $q=0$ 时等于 5, 和 $q=1$ 时等于 4

X 是相同或不同的并是一卤原子或带有 C_1-20 的含烃的基团, 例如 C_1-20 烷基, C_1-20 烷氧基或 C_6-14 芳氧基。

k 为 1-4 的整数, 其中在 $M^1 = Ti, Zr$ 或 Hf 情况下 k 优选等于 2。

Z 是在两个环戊二烯基环之间的结构键桥, 和 q 为 0 或 1。

Z 的例子是基团 $(M^2R^4R^5)_y$, 其中 M^2 是碳、硅、锆或锡和 R^4 与 R^5 相同或不同, 是一个 C_1-20 烃基如 C_1-10 烷基或 C_6-14 芳基和 y 等于 1 或 2。Z 优选等于 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)_2Si$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Sn$ 、 $(CH_2)_4Si$ 、 $CH_2Si(CH_3)_2$ 、 $O-C_6H_4$ 或 $2,2'-(C_6H_4)_2$ 。Z 也可与一个或若干个 R^1 基和/或 R^2 基形成环或多环的环体系。

特别优选是化学式 11 的手性桥接的金属茂, 特别是这些在其中 g 等于 1 和一个或两个环戊二烯基环是这样被取代的, 即它形成一个蒈基环金属茂。蒈基环优选是取代的, 特别在 2-、2,4-、2,4,5

-、2,4,6-、2,4,7-或2,4,5,6-位上,用C₁-₂₀基团,如C₁-₁₀烷基或C₆-₂₀芳基取代,在此两个或若干个取代基也可形成一个环体系。

下面金属茂的例子用于解释本发明,但无限制的特性:

1. 双(环戊二烯基)二氯化锆
2. 双(茚基)二氯化锆
3. 双(芴基)二氯化锆
4. (茚基)(芴基)二氯化锆
5. (3-甲基-5-萘基茚基)(2,7-二-叔丁基芴基)二氯化锆
6. (3-甲基-5-萘基茚基)(3,4,7-三甲氧基芴基)二氯化锆
7. (五甲基环戊二烯基)(四氢茚基)二氯化锆
8. (环戊二烯基)(1-辛烯-8-基-环戊二烯基)二氯化锆
9. (茚基)(1-丁烯-4-基-环戊二烯基)二氯化锆
10. [1,3-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基]-(3,4-苯并芴基)二氯化锆
11. 双(环戊二烯基)二氯化钛
12. 二甲基硅烷二基双(茚基)二氯化锆
13. 二甲基硅烷二基双(四氢茚基)二氯化锆
14. 二甲基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二氯化锆
15. 二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆
16. 二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化锆
17. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
18. 二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
19. 二甲基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]芗-7-亚基)二氯化锆
20. 二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
21. 二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)-二氯化锆
22. 二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)-(2-乙基-4-

苯基茚基)二氯化锆

23. 二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
24. 二甲基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二氯化锆
25. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
26. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
27. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
28. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
29. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆
30. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
31. 甲基苯基硅烷二基双(茚基)二氯化锆
32. 甲基苯基硅烷二基双(环戊二烯基)(茚基)二氯化锆
33. 甲基苯基硅烷二基双(四氢茚基)二氯化锆
34. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆
35. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化锆
36. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
37. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
38. 甲基苯基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H环戊[e]萘-7-亚基)二氯化锆
39. 甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
40. 甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
41. 甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
42. 甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
43. 甲基苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二氯化锆
44. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
45. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆

46. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
47. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
48. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆
49. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
50. 二苯基硅烷二基双(茚基)二氯化锆
51. 二苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆
52. 二苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化锆
53. 二苯基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二氯化锆
54. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
55. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
56. 二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
57. 二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
58. 二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
59. 二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
60. 二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二氯化锆
61. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
62. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
63. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
64. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
65. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆
66. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
67. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(茚基)二氯化锆
68. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基茚基)二氯化锆
69. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基茚基)二氯化锆

70. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
71. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
72. 1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
73. 1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
74. 1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-1-(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
75. 1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-1-(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
76. 1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基茚基)-1-(4-苯基茚基)二氯化锆
77. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
78. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
79. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
80. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
81. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆
82. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
83. 双(环戊二烯基)二氯化钛
84. 亚乙基-1,2-双(茚基)二氯化锆
85. 亚乙基-1,2-双(四氢茚基)二氯化锆
86. 亚乙基-1-环戊二烯基-2-(1-茚基)二氯化锆
87. 亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-茚基)二氯化锆
88. 亚乙基-1-环戊二烯-2-(2-甲基-1-茚基)二氯化锆
89. 亚乙基-1,2-双(2-甲基茚基)二氯化锆
90. 亚乙基-1,2-双(2-乙基茚基)二氯化锆

91. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
92. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)-二氯化锆
93. 亚乙基-1,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]萘-7-亚基)二氯化锆
94. 亚乙基-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
95. 亚乙基-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
96. 亚乙基-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
97. 亚乙基-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
98. 亚乙基-1-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二氯化锆
99. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
100. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆
101. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
102. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
103. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆
104. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆
105. 亚丙基-2,2-双(茚基)二氯化锆
106. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(1-茚基)二氯化锆
107. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(4-苯基-1-茚基)-二氯化锆
108. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(9-苄基)二氯化锆
109. -2-环戊二烯基-2-(2,7-二甲氧基-9-苄基)二氯化锆
110. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二-叔丁基-9-苄基)二氯化锆
111. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二溴-9-苄基)二氯化锆
112. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二苯基-9-苄基)二氯化锆

化锆

113. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二甲基-9-芴基)二氯化锆

114. 亚丙基-2-(3-甲基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-芴基)二氯化锆

115. 亚丙基-2-(3-叔丁基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-芴基)二氯化锆

116. 亚丙基-2-(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-2-(3,6-二-叔丁基-9-芴基)二氯化锆

117. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-[2,7-双(3-丁烯-1-基)-9-芴基]二氯化锆

118. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(3-叔丁基-9-芴基)二氯化锆

119. 亚丙基-2,2-双(四氢茚基)二氯化锆

120. 亚丙基-2,2-双(2-甲基茚基)二氯化锆

121. 亚丙基-2,2-双(2-乙基茚基)二氯化锆

122. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆

123. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆

124. 亚丙基-2,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]茈-7-亚基)二氯化锆

125. 亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

126. 亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

127. 亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆

128. 亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化锆

129. 亚丙基-2-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二氯化锆

130. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

131. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-苯并茚基)二氯化锆
132. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
133. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
134. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆
135. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)-二氯化锆
136. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)-二氯化锆]己烷
137. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆]己烷
138. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆]己烷
139. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆]己烷
140. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆]己烷
141. 1,6-双[甲基甲硅烷基(2-甲基-4-苯基茚基)(4,5-苯并茚基)二氯化锆]己烷
142. 1-[甲基甲硅烷基双(四氢茚基)二氯化锆]-6-[乙基锡烷基(环戊二烯基)-(茚基)二氯化锆]己烷
143. 1,6-二硅杂-1,1,6,6-四甲基-1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆]己烷
144. 1,4-二硅杂-1,4-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆]环己烷
145. [1,4-双(1-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅丁烷]双(五甲基环戊二烯基二氯化锆)
146. [1,4-双(9-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅丁烷]双(环戊二烯基二氯化锆)
147. [1,4-双(1-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅丁烷]双(环戊二烯基二氯化锆)
148. [1-(1-茚基)-6-(2-苯基-1-茚基)-1,1,6,6-四乙

- 基-1,6-二硅-4-氧杂己烷]双(叔-丁基环戊二烯基二氯化锆)
149. [1,10-双(2,3-二甲基-1-茚基)-1,1,10,10-四甲基-1,10-二锗癸烷]双(2-甲基-4-苯基茚基二氯化锆)
150. (1-甲基-3-叔丁基环戊二烯基)(1-苯基-4-甲氧基-7-氯代茚基)二氯化锆
151. (4,7-二氯代茚基)(3,6-二苯基茚基)二氯化锆
152. 双(2,7-二-叔丁基-9-环己基茚基)二氯化锆
153. (2,7-二苯基茚基)[2,7-双(1-萘基)茚基]二氯化锆
154. 二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化锆
155. 二丁基锡烷基双(2-甲基茚基)二氯化锆
156. 1,1,2,2-四乙基二硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二氯化锆
157. 亚丙基-1-(2-茚基)-2-(9-茚基)二氯化锆
158. 1,1, -二甲基-1-硅亚乙基双(茚基)二氯化锆
159. [4-(环戊二烯基)-4,7,7-三甲基(四氢茚基)]二氯化锆
160. [4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-苯基(5,6-二甲基四氢茚基)]二氯化锆
161. [4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-(1-萘基)(7-苯基四氢茚基)]二氯化锆
162. [4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-戊基(6,6-二乙基四氢茚基)]二氯化锆
163. [4-(3-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基(四氢茚基)]二氯化锆
164. [4-(1-茚基)-4,7,7-三甲基(四氢茚基)]二氯化锆
165. 双(环戊二烯基)二溴化锆
166. 双(茚基)二碘化钒
167. 双(茚基)二氯化钪
168. (茚基)(茚基)二碘化铈
169. (2-甲基-7-萘基茚基)(2,6-二-叔丁基茚基)二氯化钛
170. (五甲基环戊二烯基)(四氢茚基)溴氯化钪

171. (环戊二烯基)(1-辛烯-8-基环戊二烯基)二氯化铪
172. (茚基)(2-丁烯-4-基环戊二烯基)二氯化钛
173. [1,3-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基](3,4-苯并茚基)二氯化铈
174. 双(环戊二烯基)二溴化钛
175. 二甲基硅烷二基双(茚基)二溴化钛
176. 二甲基硅烷二基双(四氢茚基)二氯化铪
177. 二甲基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二氯化钛
178. 二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化铪
179. 二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)氯化钪
180. 二甲基硅烷二基双(2-丁基-4,5-苯并茚基)二碘化铈
181. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二碘化钛
182. 二甲基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]芗-7-亚基)二氯化钛
183. 二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化钛
184. 二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二溴化铪
185. 二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)氯化钪
186. 二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二溴化钛
187. 二甲基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二溴化铪
188. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲醇铈
189. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲醇钪
190. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化铪
191. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化钪
192. 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)溴氯化铪
193. 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化钛
194. 甲基苯基硅烷二基双(茚基)二氯化钛

195. 甲基苯基硅烷二基双(环戊二烯基)(茚基)二氯化铪
196. 甲基苯基硅烷二基双(四氢茚基)二氯化铪
197. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化钛
198. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化铪
199. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化铪
200. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二碘化钒
201. 甲基苯基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]-
-茱-7-亚基)二碘化钛
202. 甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-
苯基茚基)溴氯化钛
203. 甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-
苯基茚基)二溴化钛
204. 甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-
-苯基茚基)二溴化铪
205. 甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-
-萘基茚基)二溴化铪
206. 甲基苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二氯化钛
207. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲醇铪
208. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化钒
209. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化
钛
210. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化
铪
211. 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化铪
212. 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化钛
213. 二苯基硅烷二基双(茚基)二氯化钛
214. 二苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化铪
215. 二苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化钛
216. 二苯基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二氯化铪
217. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化钛

218. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化铪
219. 二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化铪
220. 二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二碘化钛
221. 二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)二溴化铪
222. 二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二溴化钛
223. 二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二溴化钛
224. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二溴化钛
225. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二溴化铪
226. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化铪
227. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二溴化铪
228. 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化铪
229. 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化钛
230. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(茚基)二甲醇铪
231. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基茚基)二溴化铪
232. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基茚基)二甲醇铪
233. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲醇钛
234. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化铪
235. 1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)氯化铪
236. 1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化铪
237. 1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-1-(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化钛
238. 1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-1-(2-

乙基-4-萆基茛基)二氯化铪

239. 1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基茛基)-1-(4-萆基茛基)二氯化铪

240. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-萆基茛基)二氯化铪

241. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-萆基茛基)溴氯化钛

242. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基)二溴化钛

243. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,6-二异丙基茛基)二氯化钛

244. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-萆基茛基)氯化铪

245. 1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-萆基茛基)二氯化铪

246. 双(环戊二烯基)二氯化钛

247. 亚乙基-1,2-双(茛基)氯化铪

248. 亚乙基-1,2-双(四氢茛基)二氯化钛

249. 亚乙基-1-环戊二烯基-2-(1-茛基)二氯化铪

250. 亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-茛基)溴氯化钛

251. 亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-甲基-1-茛基)二甲醇铪

252. 亚乙基-1,2-双(2-甲基茛基)二碘化铪

253. 亚乙基-1,2-双(2-乙基茛基)二碘化铪

254. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,5-萆并茛基)二氯化铪

255. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4,5-萆并茛基)二氯化钛

256. 亚乙基-1,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]茛-7-亚基)二溴化钛

257. 亚乙基-1-(2-甲基-4,5-萆并茛基)-2-(2-甲基-4-萆基茛基)二溴化钛

258. 亚乙基-1-(2-乙基-4,5-萆并茛基)-2-(2-甲基-4-萆基茛基)二氯化钛

259. 亚乙基-1-(2-甲基-4,5-萆并茛基)-2-(2-乙基-4-萆基茛基)氯化铪

260. 亚乙基-1-(2-乙基-4,5-萆并茛基)-2-(2-乙基-4

- 萘基茚基)二氯化铅

- 261. 亚乙基-1-(2-甲基茚基)-2-(4-萘基茚基)二氯化钛
- 262. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化铅
- 263. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化铅
- 264. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化铅
- 265. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化钛
- 266. 亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化钛
- 267. 亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化铅
- 268. 亚丙基-2,2-双(茚基)二氯化铅
- 269. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(1-茚基)二氯化钛
- 270. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(4-萘基-1-茚基)二氯化钛
- 271. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(9-茚基)二氯化铅
- 272. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二甲氧基-9-茚基)二氯化铅
- 273. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二-叔丁基-9-茚基)二碘化铅
- 274. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二溴-9-茚基)二碘化钛
- 275. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二苯基-9-茚基)二氯化铅
- 276. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二甲基-9-茚基)二氯化钛
- 277. 亚丙基-2-(3-甲基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-茚基)二氯化铅
- 278. 亚丙基-2-(3-叔-丁基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-茚基)二氯化钛
- 279. 亚丙基-2-(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-2-(3,6-二-叔-丁基-9-茚基)二氯化钛
- 280. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-[2,7-双(3-丁烯-1-基)-9-茚基]二碘化铅

281. 亚丙基-2-环戊二烯基-2-(3-叔-丁基-9-芴基)二溴化钛
282. 亚丙基-2,2-双(四氢茚基)二溴化钛
283. 亚丙基-2,2-双(2-甲基茚基)二氯化钛
284. 亚丙基-2,2-双(2-乙基茚基)二氯化钛
285. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化钛
286. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化钛
287. 亚丙基-2,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]茈-7-亚基)二氯化钛
288. 亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(-2-甲基-4-苯基茚基)二氯化钛
289. 亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化钛
290. 亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化钛
291. 亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化钛
292. 亚丙基-2-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二氯化钛
293. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二碘化钛
294. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二碘化钛
295. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二碘化钛
296. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二氯化钛
297. 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化钛
298. 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二氯化钛
299. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化钛]己烷
300. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化钛]己烷
301. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化钛]己烷

302. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化钛]己烷
303. 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化钛]己烷
304. 1,6-双[甲基甲硅烷基(2-甲基-4-苯基茚基)(4,5-苯并茚基)二氯化钛]己烷
305. 1-[甲基甲硅烷基双(四氢茚基)二氯化钛]-6-[乙基锡烷基(环戊二烯基)(苄基)二氯化钛]己烷
306. 1,6-二硅杂-1,1,6,6-四甲基-1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二碘化钛]己烷
307. 1,4-二硅杂-1,4-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二碘化钛]环己烷
308. [1,4-双(1-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(五甲基环戊二烯基二碘化钛)
309. [1,4-双(9-苄基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(环戊二烯基二氯化钛)
310. [1,4-双(1-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(环戊二烯基二氯化钛)
311. [1-(1-茚基)-6-(2-苯基-1-茚基)-1,1,6,6-四乙基-1,6-二硅杂-4-氧杂己烷]双(叔-丁基环戊二烯基二溴化钛)
312. [1,10-双(2,3-二甲基-1-茚基)-1,1,10,10-四甲基-1,10-二锆癸烷]双(2-甲基-4-苯基茚基二溴化钛)
313. (1-甲基-3-叔-丁基环戊二烯基)(1-苯基-4-甲氧基-7-氟苄基)二氯化钛
314. (4,7-二氟茚基)(3,6-二-苯基苄基)二氯化钛
315. 双(2,7-二-叔-丁基-9-环己基苄基)二碘化钛
316. (2,7-二苯基苄基)[2,7-双(1-萘基)苄基]二氯化钛
317. 二甲基甲硅烷基双(苄基)二氯化钛
318. 二丁基锡烷基双(2-甲基苄基)二氯化钛

319. 1,1,2,2-四乙基二硅烷二基(2-甲基茛基)(4-苯基茛基)二氯化钛

320. 亚丙基-1-(2-茛基)-2-(9-茛基)二氯化铪

321. 1,1-二甲基-1-硅杂亚乙基双(茛基)二氯化钛

322. [4-(环戊二烯基)-4,7,7-三甲基(四氢茛基)]二氯化钛

323. [4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-苯基(5,6-二甲基四氢茛基)]二氯化铪

324. [4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-(1-萘基)(7-苯基四氢茛基)]二氯化钛

325. [4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-丁基(6,6-二乙基四氢茛基)]二氯化铪

326. [4-(3-叔-丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(四氢茛基)]二氯化铪

327. [4-(1-茛基)-4,7,7-三甲基(四氢茛基)]二溴化钛

“极性萃取剂”概念可理解为极性溶剂,不同极性溶剂的混合物或也可理解为一种或若干种极性溶剂与一种或若干种非极性溶剂的混合物。极性萃取剂含有5-100%(体积),优选为25-100%(体积),尤其优选为60-100%(体积)的一种或若干种极性溶剂,各以极性萃取剂的总体积为基。作为极性萃取剂可采用例如质子的、非质子的、有机的和无机溶剂以及它们的混合物。

极性溶剂的例子是水、氨或有机溶剂。例如有机溶剂是醇如甲醇,乙醇,1-丙醇,2-丙醇,1-丁醇,2-丁醇,异丁醇,叔-丁醇,1-戊醇,2-戊醇,3-戊醇,戊醇,异戊醇,1-己醇,2-己醇,3-己醇,2-甲基-2-戊醇,2-甲基-3-戊醇,3-甲基-3-戊醇,1-庚醇,2-庚醇,3-庚醇,4-庚醇,2-甲基-2-己醇,3-甲基-3-己醇,4-甲基-4-己醇,2-甲基-4-己醇,4-甲基-2-己醇,2-乙基己醇,苯甲醇,苯酚,间苯二酚,1-苯基乙醇,2-苯基乙醇,1-苯基-2-丁醇,3-苯基-1-丁醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,乙二醇或甘油,胺如乙醇胺,丙醇胺,甲胺,二甲胺,三甲胺,乙胺,二乙胺,三乙胺,甲乙胺,甲

丁胺, 丙胺, 二丙胺, 三丙胺, 二异丙胺, 三异丙胺, 叔-丁胺, 1,2-乙二胺, N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺, 二(正丁基)胺, 三丁基胺, 苯胺, N-甲基苯胺, N,N-二甲基苯胺, 甲苯胺或 N,N-二甲基甲苯胺, 醛如乙醛, 丁醛, 己醛或丙醛, 酮如丁酮, 丙酮, 甲基-丙酮或二乙酮, 羧酸如蚁酸, 醋酸, 丙酸, 丁酸, 异丁酸, 戊酸或己酸, 羧酸酯如甲酸甲酯, 甲酸乙酯, 甲酸丙酯, 甲酸丁酯, 乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸丙酯, 乙酸丁酯, 丙酸甲酯或丙酸丁酯, 醚如二甲醚, 二乙醚, 甲基乙基醚, 二丁醚, 二异丙基醚, 二噁烷, 三噁烷, 四氢呋喃或二甲氧基乙烷, 芳香杂环化合物如呋喃, 吡咯, 吡啶或噻吩, 羧酸酰胺如甲酰胺, 二甲基甲酰胺, 二乙基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 二乙基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮, 腈如乙腈, 丙腈或丁腈, 卤代芳烃如氯苯, 1,2-二氯苯, 1,3-二氯苯或溴苯, 烷基卤化物如溴乙烷, 氯乙烷, 氯丙烷, 溴丁烷, 氯丁烷, 氯甲烷或二氯甲烷和硝基化合物如硝基甲烷, 硝基乙烷, 1-硝基丙烷, 2-硝基丙烷, 1-硝基丁烷, 2-硝基丁烷, 硝基苯, 2-硝基甲苯, 或 3-硝基甲苯。

非极性溶剂的例子是烷烃如丙烷, 丁烷, 异丁烷, 戊烷, 2-甲基丁烷, 新戊烷, 环戊烷, 己烷, 2-甲基戊烷, 三甲基戊烷, 庚烷, 2-甲基己烷, 3-甲基己烷, 环己烷, 辛烷, 异辛烷, 壬烷, 异壬烷或癸烷和芳烃如苯, 甲苯或二甲苯。

优选的极性萃取剂是甲醇, 乙醇, 2-丁醇, 异丁醇, 丙酮, 二氯甲烷, 四氢呋喃, 二噁烷, 二甲氧基乙烷, 甲醇/水, 乙醇/水, 2-丁醇/水, 异丁醇/水, 戊烷/甲醇, 戊烷/乙醇, 己烷/2-丁醇, 庚烷/异丁醇, 辛烷/丙酮或庚烷/甲苯/异丁醇。在此极性溶剂的体积份额总共为 5-100%, 优选为 25-100%, 特别优选为 60-100%。特别优选的极性萃取剂是乙醇, 异丁醇, 丙酮, 四氢呋喃, 二噁烷, 二甲氧基乙烷, 庚烷/异丁醇, 庚烷/甲苯/异丁醇。

在按本发明的方法中一种或若干种无机副产物(例如无机盐或共价的金属卤化物)可溶解于极性萃取剂中。所需的金属茂以固体物质留下和可通过过滤, 离心或倾析将其分离。用此方法可达到加入相对少量的萃取剂在短时间内将不需要的无机副产物无损坏地从

所需的金属茂中分离掉。

在按本发明的方法中一种或若干种有机金属副产物(例如不需要的所需金属茂的异构体)也可溶解在极性萃取剂中(有时在分解情况下溶解)。所需要的金属茂以固体物质留下和例如可通过过滤,离心或倾析被分离。用此方法可达到加入相对少量的萃取剂在短时间内将不需要的有机金属副产物无损坏地从所需的金属茂中分离掉。

本发明方法以高的时-空收率为特征。此外通过按本发明的方法可使分离时间(例如过滤时间)大大缩短,这样也可使大量的金属茂简单、快速和费用省地被富集或被提纯。按本发明的方法特别适用于金属茂的异构体分离,例如在手性金属茂的提纯中用于从外消旋型分离出内消旋型。

本发明的方法例如可以这样来进行,将在金属茂合成中生成的至少含有一种金属茂和至少一种有机金属和/或无机副产物的粗产品,在温度为 -50 和 $+150^{\circ}\text{C}$,优选在 -50 和 100°C 之间,特别优选在 -10 和 $+60^{\circ}\text{C}$ 之间,完全特别优选在 0 和 $+40^{\circ}\text{C}$ 之间悬浮于一种极性萃取剂中并进行强烈的混合。此外,也可将在金属茂合成中生成的含有至少一种金属茂和至少一种无机副产物的粗产品悬浮液,在温度为 -50 和 $+150^{\circ}\text{C}$ 之间,优选在 -50 和 $+100^{\circ}\text{C}$ 之间,特别优选在 -10 和 $+60^{\circ}\text{C}$ 之间,完全特别优选在 0° 和 40°C 之间直接掺入极性萃取剂中。极性萃取剂至少由一种极性溶剂或由不同的极性溶剂的混合物或由一种或若干种极性溶剂和一种或若干种非极性溶剂的混合物组成的。粗产品可直接用极性萃取剂处理。如果应采用极性溶剂和必要情况下非极性溶剂的混合物,可使各个溶剂依次与粗产品接触,例如首先是非极性溶剂,然后是极性溶剂或反过来。当与极性萃取剂接触时间在1分钟和3天之间,优选在5分钟和24小时之间,特别优选在10分钟和6小时之间,有机金属和/或无机副产物就溶解其中。接着留下的固体物从溶液中分离出,例如通过过滤、离心、倾析。在此将有机金属副产物(例如所需的金属茂的异构体,配位体基,配位体碎片或低聚的副产物)和/或无机副产物分离。作为固体物得到的产品含有以富集或净化形式优选以过量形式存在的所

需要的金属茂。本发明方法一般可使无机副产物在用极性萃取剂处理的混合物中的量减少至以所得固体产物的总量为基础的 5% (重量) 以下。无机副产物的减少度也可达到 0.1% (重量) 以下, 特别是通过一次或多次用极性萃取剂重复处理混合物。

以下实施例用于说明本发明但无限制的特性。外消旋/内消旋之比例通过¹ H-NMR 谱(信号在 2.8ppm)进行测定。

实施例 1:

将一种含有 5.0g 二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)-二氯化锆(外消旋/内消旋混合物比为 1/1)、30ml 庚烷和 30ml 丙酮的悬浮液在 25℃ 搅拌 30 分钟和紧接着用一个 G3 玻璃熔结漏斗进行过滤。残留物用 10ml 庚烷洗涤和在真空中脱除溶剂。二甲基硅烷二基双(2-甲基-茚基)二氯化锆的收率为 1.75g(35%)(外消旋/内消旋之比 = 11/1)。

实施例 2:

将一种含有 5.0g 二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆(外消旋/内消旋之比为 1/1)和 20ml 异丁醇的悬浮液, 在 25℃ 搅拌 30 分钟和紧接着用一 G3 玻璃熔结漏斗进行过滤。残留物用 10ml 庚烷洗涤和在真空脱除溶剂。二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)-二氯化锆的收率为 1.9g(38%)(外消旋/内消旋之比:11/1)。

实施例 3:

将一含有 2.5g 二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆和 1.9g 氯化锂的悬浮液在 50ml 庚烷和 35ml 异丁醇中在 0℃ 搅拌 30 分钟和紧接着用一 G3 玻璃熔结漏斗进行过滤。残留物在真空中脱除溶剂。二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆的收率为 2.4g (氯化锂含量 = 2.2%)。

实施例 4:

将一含有 35g 二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆和 3.3g 氯化锂的悬浮液在 350ml 庚烷和 375ml 异丁醇中在 0℃ 搅拌 30 分钟和紧接着通过一个 G3 玻璃熔结漏斗进行过滤。残留物在真空中脱除溶剂。二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆的收率为

25.4g(氯化锂含量:0.8%)。