



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00806463.6

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137148C

[22] 申请日 2000.4.12 [21] 申请号 00806463.6

[30] 优先权

[32] 1999.4.21 [33] DE [31] 19917985.9

[86] 国际申请 PCT/EP00/03263 2000.4.12

[87] 国际公布 WO00/62928 德 2000.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.19

[71] 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 J·舒泰克 P·拜克尔

审查员 刘克宽

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 50 页

[54] 发明名称 催化剂体系

[57] 摘要

描述了一种催化剂体系，含有金属茂、助催化剂、载体材料和可选其它有机金属化合物。该催化剂体系可有利地用于烯烃聚合。在此可不用铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂而仍可实现高催化活性和良好的聚合物形态。

1. 一种催化剂体系, 包含:

A) 金属茂,

B) 式 I 的路易斯碱



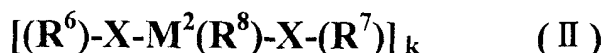
其中:

R^3 、 R^4 、 R^5 相同或不同, 各自是氢原子或 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、 C_6-C_{40} 芳基、 C_6-C_{40} 卤代芳基、 C_7-C_{40} 烷基芳基或 C_7-C_{40} 芳烷基, 或者两个或全部三个基团 R^3 、 R^4 和 R^5 经 C_2-C_{20} 单元可以相互连接,

M^1 是元素周期表中主族 V 的一种元素,

C) 载体,

D) 和有机硼或有机铝化合物, 由式 II 的单元构成并共价结合在载体上,



其中:

R^6 、 R^7 相同或不同, 各自是氢原子, 卤素原子、不含硼 C_1-C_{40} 基团、或 $Si(R^9)_3$ 基团,

其中 R^9 是一不含硼 C_1-C_{40} 基团,

R^8 可与 R^6 和 R^7 相同或不同, 是氢原子、卤素原子、 C_1-C_{40} 基团、或 $OSi(R^9)_3$ 基团,

X 可相同或不同, 是元素周期表第 V 或 VI a 族的每一种元素或是 NH 基团,

M^2 是元素周期表 III a 族的一种元素, 和

k 是一从 1—100 的自然数。

2. 权利要求 1 的催化剂体系, 其中:

M^1 是氮或磷,

R^6 、 R^7 是氢原子, 卤素原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、 C_1-

C₁₀ 烷氧基、C₆—C₂₀ 芳基、C₆—C₂₀ 卤代芳基、C₆—C₂₀ 芳氧基、C₇—C₄₀ 芳烷基、C₇—C₄₀ 卤代芳烷基、C₇—C₄₀ 烷基芳基、C₇—C₄₀ 卤代烷基芳基、或 Si(R⁹)₃ 基团，

其中 R⁹ 是 C₁—C₂₀ 烷基、C₁—C₂₀ 卤代烷基、C₁—C₁₀ 烷氧基、C₆—C₂₀ 芳基、C₆—C₂₀ 卤代芳基、C₆—C₂₀ 芳氧基、C₇—C₄₀ 芳烷基、C₇—C₄₀ 卤代芳烷基、C₇—C₄₀ 烷基芳基、C₇—C₄₀ 卤代烷基芳基，

R⁸ 是氢原子、卤素原子、C₁—C₂₀ 烷基、C₁—C₂₀ 卤代烷基、C₁—C₁₀ 烷氧基、C₆—C₂₀ 芳基、C₆—C₂₀ 卤代芳基、C₆—C₂₀ 芳氧基、C₇—C₄₀ 芳烷基、C₇—C₄₀ 卤代芳烷基、C₇—C₄₀ 烷基芳基、C₇—C₄₀ 卤代烷基芳基，或 OSi(R⁹)₃ 基团。

3. 权利要求 1 或 2 的催化剂体系，进一步包含式(IV)的有机金属化合物：



其中：

M⁵ 是元素周期表中主族 I、II 或 III 的元素，

R²⁰ 相同或不同，是氢原子、卤素原子或 C₁—C₄₀ 基团，

p 是 1—3 的整数，和

q 是 1—4 的整数。

4. 权利要求 3 的催化剂体系，其中：

M⁵ 是锂、镁或铝，

R²⁰ 是氢原子、卤素原子、C₁—C₂₀ 烷基、C₆—C₄₀ 芳基、C₇—C₄₀ 芳烷基或 C₇—C₄₀ 烷基芳基。

5. 一种制备聚烯烃的方法，通过在权利要求 1—4 任一项的催化剂体系存在的条件下由一种或多种烯烃聚合。

催化剂体系

技术领域

本发明描述了一种催化剂体系，含有金属茂，助催化剂、载体材料和可选其它有机金属化合物。该催化剂体系可有利地用于烯烃聚合。在此可不用铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂而仍可实现高催化活性和良好的聚合物形态。

背景技术

使用金属茂在齐格勒-纳塔聚合中阳离子配合物的作用是公认的(H.H.Brintzinger, D.Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew, Chem, 1995, 107,1255-1283).

MAO 是迄今为止最有效的助催化剂但缺点是不得不大量过量使用，这导致聚合物中有很高含量的不需要的铝。阳离子烷基配合物的制备开辟了具有相当活性的不含 MAO 催化剂的制备途径，助催化剂几乎能以化学计量使用。

“阳离子类”金属茂聚合催化剂的合成描述于 J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623。根据上述原则制备通式 LMX^+XA^- 的盐的方法公开于 EP-A-0 520 732。

EP-A-0 558 158 描述了由二烷基金属茂化合物和通式 $[R_3NH]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ 的盐制备的两性离子催化剂体系。该类盐与例如 Cp_2ZrMe_2 反应通过质子迁移消除甲烷而形成甲基锆茂阳离子作为中间体。此反应经 C-H 活化作用得到两性离子 $Cp_2Zr^+-(\text{间}-C_6H_4)-BPh_3^-$ 。这样，Zr 原子共价结合在苯环的一个碳原子上并通过不可知的(agostic)氢键而稳定。

US-A-5, 348, 299 描述了由二烷基金属茂化合物和式 $[R_3NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 的盐通过质子迁移制备的两性离子催化剂体系。这里不发生 C-H 活化后序反应。

EP-A-0 426 637 采用了一种方法，其中路易斯酸性 CPh_3^+ 阳离子用于

从金属中心夺取甲基。 $B(C_6F_5)_4^-$ 同样起弱配位阴离子的作用。

工业使用金属茂催化剂要求催化剂体系制成不均匀的以保证所得聚合物的适当形态。在载体上施以上述硼酸根阴离子为基础的阳离子金属茂催化剂述于 WO 91/09882。这里通过将二烷基金属茂化合物和布朗斯苔德(Brönsted)酸性的、具有一个非配位阴离子如：四(五氟苯基)硼酸根的季节铵化合物施于无机载体上形成催化剂体系。载体材料借助三烷基铝化合物事先进行改性。

此法施加载体的缺点在于仅有小部分所用金属茂通过物理吸附而固定在载体材料上。当催化剂体系计量加入反应器时，金属茂容易从载体表面脱去。导致部分均聚而形成不能令人满意的聚合物形态。WO 96/04319描述了一种催化剂体系，其中助催化剂共价结合于载体材料。然而，此催化剂体系聚合活性低，另外载体化阳离子金属茂催化剂的高敏感性会在导入聚合体系过程中引起问题。

发明内容

因此需要开发一种催化剂体系，既可在导入反应器前活化又可在聚合高压釜中活化。

本发明的一个目的是提供一种催化剂体系，避免了现有技术中不利之处而仍能保证高的聚合活性和良好的聚合物形态。进一步的目的是开发一种制备此催化剂体系的方法，使此催化剂体系既能在导入聚合高压釜之前活化又可在聚合高压釜中活化。

我们发现通过载体化催化剂体系和一种制备它的方法实现了这些目的。本发明进一步提供了将本发明的催化剂体系用于制备聚烯烃，并且提供了相应的聚合方法。

本发明的催化剂体系包含：

- A) 至少一种金属茂，
- B) 至少一种式 I 的路易斯碱



其中：

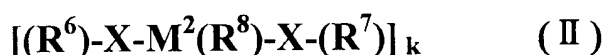
R^3 、 R^4 、 R^5 相同或不同，各自是氢原子或 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、 C_6-C_{40} 芳基、 C_6-C_{40} 卤代芳基、 C_7-C_{40} 烷基芳基或 C_7-C_{40}

芳烷基, 或者两个或全部三个基团 R^3 、 R^4 和 R^5 经 C_2-C_{20} 单元可以相互连接,

M^1 是元素周期表中第 V 主族的一种元素, 特别是氮或磷,

C) 至少一种载体,

D) 和至少一种有机硼或有机铝化合物, 由式 II 的单元构成, 并共价结合在载体上,



其中:

R^6 、 R^7 相同或不同, 各自是氢原子, 卤素原子、不含硼 C_1-C_{40} 基团如: C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 卤代芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 卤代芳烷基、 C_7-C_{40} 烷基芳基、 C_7-C_{40} 卤代烷基芳基、或 $Si(R^9)_3$ 基团,

其中 R^9 是一不含硼的 C_1-C_{40} 基团, 如: C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 卤代芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 卤代芳烷基、 C_7-C_{40} 烷基芳基、 C_7-C_{40} 卤代烷基芳基,

R^8 可与 R^6 和 R^7 相同或不同, 是氢原子、卤素原子、 C_1-C_{40} 基团如: C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 卤代烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 卤代芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 卤代芳烷基、 C_7-C_{40} 烷基芳基、 C_7-C_{40} 卤代烷基芳基, 或 $OSi(R^9)_3$ 基团,

X 可相同或不同, 是元素周期表第 IV、V 或 VI a 族的每一种元素或是 NH 基团,

M^2 是元素周期表 III a 族的一种元素, 和

k 是 1—100 的自然数。

具体实施方式

式(II)化合物可以是单体形式或线形、环状或笼状低聚物。下标 k 是本发明式(II)化合物的路易斯酸碱相互作用的结果, 其中它们相互形成二聚体、三聚体或更高的低聚体。

特别优选 M^2 为铝或硼的化合物。

优选的式(I)化合物是三乙胺、三异丙胺、三异丁胺、三正丁胺、

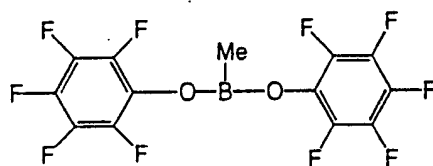
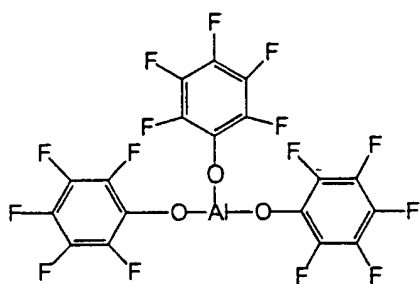
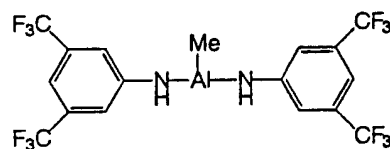
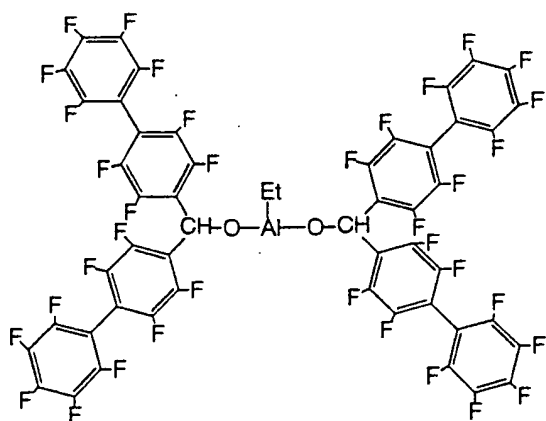
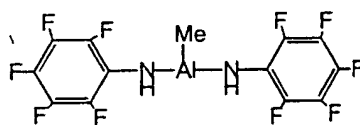
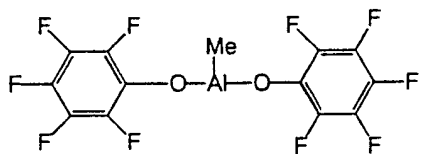
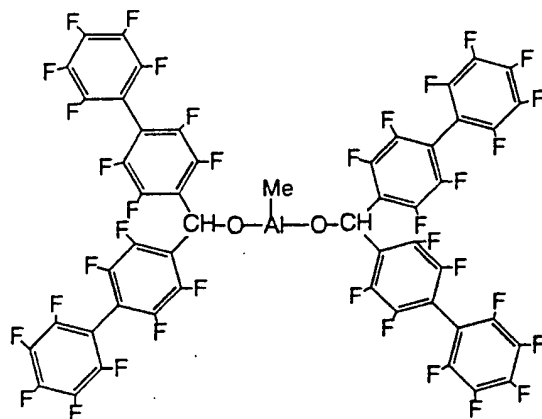
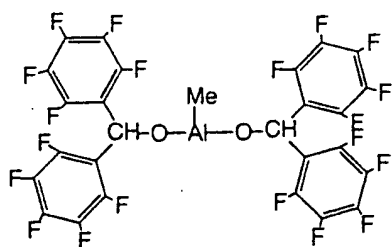
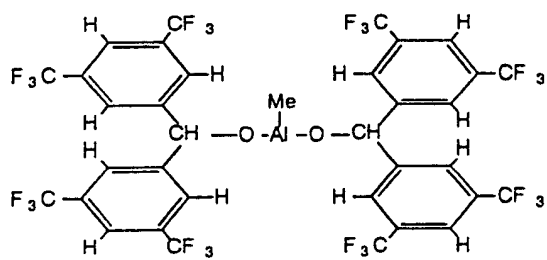
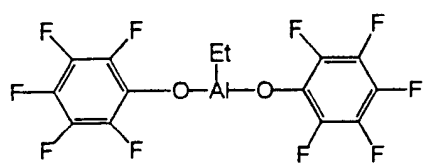
N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-2,4,6-五甲基苯胺、二环己胺、吡啶、吡嗪、三苯膦、三(甲基苯基)膦、三(二甲基苯基)膦。

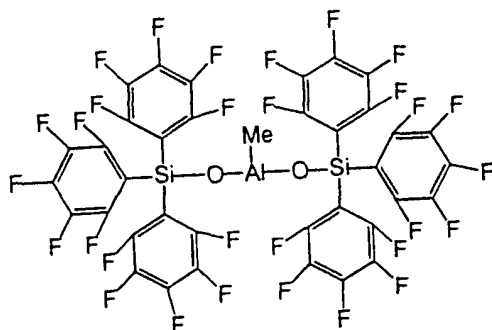
优选的式(II)助催化活性化合物是其中：X 是氧原子或 NH 基团，而基团 R^6 和 R^7 分别是不含硼 C_1 - C_{40} 烃基，可用卤素如氟、氯、溴或碘卤化，优选全卤化，特别是卤化的，尤其是全卤化 C_1 - C_{30} 烷基如：三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基或卤化 C_6 - C_{30} 芳基如五氟苯基、2,4,6-三氟苯基、七氟萘基、七氟萘基、七氟甲苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基、九氟联苯基或 4-(三氟甲基)苯基。同样优选作为 R^6 和 R^7 的基团如：苯基、萘基、茴香基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基、联苯基或 2,3-二甲苯基。特别优选的基团 R^6 和 R^7 是五氟苯基、苯基、联苯基、双苯基亚甲基、3,5-双(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苯基、九氟联苯基、双(五氟苯基)亚甲基和 4-甲基苯基。

R^8 特别优选不含硼 C_1 - C_{40} 烃基，可通过卤素如氟、氯、溴或碘而卤化，优选全卤化，特别是卤化、尤其是全卤化 C_1 - C_{30} 烷基如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基或卤化 C_6 - C_{30} 芳基如：五氟苯基、2,4,6-三氟苯基、七氟萘基、七氟萘基、七氟甲苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基、九氟联苯基或 4-(三氟甲基)苯基。同样优选作为 R^8 的基团如苯基、萘基、茴香醚、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基、联苯基或 2,3-二甲苯基。特别优选的基团 R^8 是甲基、乙基、异丙基、丁基、五氟苯基、苯基、联苯基、双苯基亚甲基、3,5-双(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苯基、九氟联苯基、双(五氟苯基)亚甲基和 4-甲基苯基。

非常优选的式(II)助催化活性化合物是其中 X 为氧、硫或 NH 基团而 M^2 是铝或硼。

说明式(II)(也可是未氟化的)的非限制例子是：





本发明催化剂体系的载体组分可为任何有机或无机惰性固体，特别是多孔载体，如滑石、无机氧化物和聚合物细粉末(如聚烯烃)。

适合的无机氧化物是元素周期表中第 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族元素的氧化物。作为载体优选的氧化物的例子包括二氧化硅、氧化铝和这两种元素的混合氧化物及相应的氧化物混合物。可单独使用或与上述优选氧化物载体结合使用的其它无机氧化物是，例如， MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 或 B_2O_3 ，仅列举出一分部。

所用载体材料比表面积范围是 $10\text{-}1000\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积范围 $0.1\text{-}5\text{ml/g}$ ，平均粒径 $1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ 。优选载体比表面积范围 $50\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ ，孔体积范围 $0.5\text{-}3.5\text{ml/g}$ 和平均粒径范围 $5\text{-}350\text{ }\mu\text{m}$ 。特别优选载体比表面积范围 $200\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积范围 $0.8\text{-}3.0\text{ml/g}$ 和平均粒径 $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ 。

如果所用载体材料天然具有低含量水分或残余溶剂，使用前则可忽略脱水或干燥。若非如此，如用硅胶作为载体材料时，脱水和干燥则是可行的。载体材料热脱水或干燥可在减压下进行同时用惰性气体掩蔽(如氮气)。干燥温度范围 $100\text{-}1000^\circ\text{C}$ ，优选 $200\text{-}800^\circ\text{C}$ 。在此情况下参数压力并不重要。干燥时间可从 $1\text{-}24$ 小时。更短或更长的干燥时间都是可能的，只要在所选条件下可达到与载体表面上羟基平衡，一般进行 $4\text{-}8$ 小时。

载体材料脱水或干燥也可由吸收水和表面上的羟基与适当的钝化

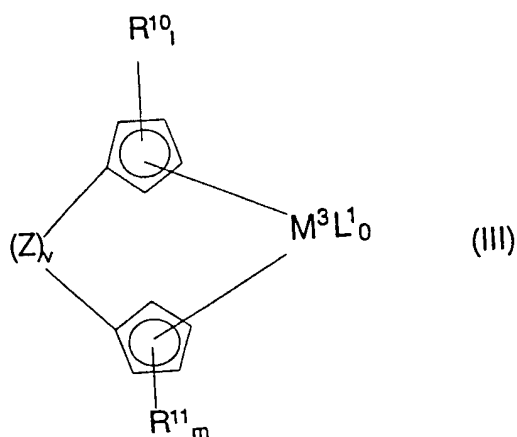
剂反应通过化学方式进行。与钝化剂反应可将所有或部分羟基转化成对催化活性中心不产生有害作用的形式。适合的钝化剂是，例如，卤化硅或硅烷，如：四氯化硅、氯三甲基硅烷、二甲基氨基三氯硅烷或者铝、硼和镁的有机金属化合物，例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三乙基硼烷、二丁基镁。载体材料化学脱水或钝化例如可通过在没有空气和水份存在下将载体材料于适合溶剂中的悬浮液与纯的钝化试剂或钝化试剂在适当溶剂中的溶液反应而进行。适合的溶剂是，例如，脂族或芳族烃如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二甲苯。钝化作用在 25℃-120℃，优选 50-70℃ 进行。更高和更低的温度都可能。反应时间范围 30 分钟~20 小时，优选 1~5 小时。化学脱水完成后，惰性条件下过滤分离载体材料，如上所述以适合的惰性溶剂冲洗一次或多次，之后在惰性气体流或减压下干燥。

有机载体材料如聚烯烃细粉末(如：聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯)也可使用并且在使用前同样应通过适当的纯化和干燥操作使之不含粘附水分、溶剂残余物或其它杂质。

根据本发明所用的式(I)化合物可与过渡金属有机金属化合物一起用作催化剂体系。所用过渡金属有机金属化合物例如可以是金属茂化合物。这些化合物可以是，例如，桥接或非桥接的双环戊二烯基配合物，如 EP-A-0 129 368、EP-A-0 561 479、EP-A-0 545 304 和 EP-A-0 576 970 所述，单环戊二烯基配合物如 EP-A-0 416 815 中所述桥接酰胺环戊二烯基配合物，多核环戊二烯基配合物如 EP-A-0 632 063 所述， π -配体取代四氢并环戊二烯如 EP-A-0 659 758 所述，或者 π -配体取代四氢茚如 EP-A-0 661 300 所述。也可能使用配位体不含环戊二烯基配位体的有机金属化合物。例子是元素周期表中第Ⅲ和Ⅳ副族的二胺配合位，这些述于，例如，D.H. McConville 等，大分子，1996，29，5241 和 D.H. McConville 等，J. Am. Chem. Soc., 1996，118，10008。也可用元素周期表第Ⅷ副族的二胺配合物(如 Ni^{2+} 或 Pd^{2+} 配合物)，述于 Brookhart 等，J. Am. Chem. Soc. 1995，117，6414 和 Brookhart 等 J. Am. Chem. Soc., 1996，118，267。也可用元素周期表第Ⅷ副族的 2,6-双(亚

氨基)吡啶基配合物(如 Co^{2+} 或 Fe^{2+} 配合物), 述于 Brookhart 等, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049, 和 Gibson 等 Chem. Commun. 1998, 849. 另外还能用配位体含杂环的金属茂化合物。该类化合物的例子述于 WO 98/22486.

优选金属茂化合物是式(III)非桥接或桥接的化合物:



其中,

M^3 是元素周期表中第 III、IV、V 或 VI 副族的金属, 特别是 Ti、Zr 或 Hf,

R^{10} 相同或不同, 是氢原子或 $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$, 其中 R^{12} 相同或不同, 是氢原子或 C_1-C_{40} 基团, 优选 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{10} 氟烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{10} 氟代芳基、 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} 烷基芳基或 C_8-C_{40} 芳基链烯基, 或者 R^{10} 是 C_1-C_{30} 基团, 优选 C_1-C_{25} 烷基如甲基、乙基、特丁基、

环己基或辛基, C_2-C_{25} 链烯基、 C_3-C_{15} 烷基链烯基、 C_6-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_7-C_{30} 芳烷基、 C_7-C_{30} 烷基芳基、氟化 C_1-C_{25} 烷基、氟化 C_6-C_{24} 芳基、氟化 C_7-C_{30} 芳烷基、氟化 C_7-C_{30} 烷基芳基或 C_1-C_{12} 烷氧基, 或者两个或多个基团 R^{10} 可以相互连接其方式使得基团 R^{10} 和连接它们的环戊二烯基环的原子形成可接着被取代的 C_2-C_{24} 环体系,

R^{11} 相同或不同, 为氢原子或 $Si(R^{12})_3$, 其中 R^{12} 相同或不同, 是氢原子或 C_1-C_{40} 基团, 优选 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{10} 氟烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_6-C_{10} 氟代芳基、 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} 烷基芳基或 C_8-C_{40} 芳基链烯基, 或者 R^{11} 是 C_1-C_{30} 基团, 优选 C_1-C_{25} 烷基如甲基、乙基、特丁基、环己基或辛基, C_2-C_{25} 链烯基、 C_3-C_{15} 烷基链烯基、 C_6-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_5-C_{24} 烷基杂芳基、 C_7-C_{30} 芳烷基、 C_7-C_{30} 烷基芳基、氟化 C_1-C_{25} 烷基、氟化 C_6-C_{24} 芳基、氟化 C_7-C_{30} 芳烷基、氟化 C_7-C_{30} 烷基芳基或 C_1-C_{12} 烷氧基, 或者两个或多个基团 R^{11} 可以相互连接其方式使得基团 R^{11} 和连接它们的环戊二烯基环的原子形成可接着被取代的 C_2-C_{24} 环体系,

l 当 $v=0$ 时是 5, 而 $v=1$ 时 l 是 4,

m 当 $v=0$ 时是 5, 而 $v=1$ 是 m 是 4,

L^1 可相同或不同, 是氢原子、 C_1-C_{10} 烃基如 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基、卤素原子、或者 OR^{16} 、 SR^{16} 、 $OSi(R^{16})_3$ 、 $Si(R^{16})_3$ 、 $P(R^{16})_2$ 或 $N(R^{16})_2$, 其中 R^{16} 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、卤代 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基或卤代 C_6-C_{20} 芳基, 或者 L^1 是甲苯磺酰基、三氟乙酰基、三氟乙酰氧基、三氟甲磺酰基、九氟丁磺酰基或 2,2,2-三氟乙磺酰基,

o 是 1—4 的整数, 优选 2,

Z 是两个环戊二烯环之间的桥接结构单元, 而 v 是 0 或 1.

Z 的例子是 $M^4R^{13}R^{14}$ 基团, 其中 M^{14} 是碳、硅、锆或锡, R^{13} 和 R^{14} 相同或不同, 各自为 C_1-C_{20} 基团如: C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基

或三甲基甲硅烷基。z 优选 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$ 、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、邻- C_6H_4 或 2,2'-(C_6H_4)₂。Z 也可与一个或多个基团 R^{10} 和/或 R^{11} 一起形成单环或多环体系。

优选式(III)的手性桥接金属茂化合物,特别是那些其中 v 是 1 并且一个或两个环戊二烯基环被取代而形成茚环的。茚环优选特别在 2 位、4 位、2,4,5 位、2,4,6 位、2,4,7 位或 2,4,5,6 位被 C_1-C_{20} 基团如 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基取代,其中茚环的两个或多个取代基也可共同形成环体系。

式(III)的手性桥接金属茂化合物可作为纯外消旋或纯内消旋化合物使用。但也可用一种外消旋化合物和一种内消旋化合物的混合物。

金属茂化合物的例子有:

二甲基硅烷二基双(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(4-萘基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(2-萘基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-叔丁基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-乙基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4- α -萘-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2,4-二甲基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-乙基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基-茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 5-二异丙基-茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷二基双(2, 4, 6-三甲基-茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷二基双(2, 5, 6-三甲基-茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷二基双(2, 4, 7-三甲基-茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基-茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-叔丁基-茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基-茚基)二氯化
 锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基-茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 5-苯并-茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 5-(甲基苯并)-茚基)二
 氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 5-(四甲基苯并)-茚基)
 二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4- α -萘-茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基-茚基)二氯化锆
 1, 2-乙二基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆
 1, 4-丁二基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆
 1, 2-乙二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基-茚基)二氯化锆
 1, 4-丁二基双(2-甲基-4-二异丙基-茚基)二氯化锆
 1, 4-丁二基双(2-甲基-4, 5-苯并-茚基)二氯化锆
 1, 2-乙二基双(2-甲基-4, 5-苯并-茚基)二氯化锆
 1, 2-乙二基双(2, 4, 7-三甲基-茚基)二氯化锆
 1, 2-乙二基双(2-甲基-茚基)二氯化锆
 1, 4-丁二基双(2-甲基-茚基)二氯化锆
 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4, 6, 6-三甲基-(η^5 -4, 5-四氢并环戊二

烯)) 二氯化锆

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

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

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

[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'-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)]二氯化钛

(叔丁基酰胺基)-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-二甲基甲硅烷基-二氯化钛

(叔丁基酰胺基)-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 2-乙二基-二氯化钛

(甲基酰胺基)-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-二甲基甲硅烷基-二氯化钛

(甲基酰胺基)-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 2-乙二基-二氯化钛

(叔丁基酰胺基)-(2,4-二甲基-2,4-戊二烯-1-基)-1,2-乙二基-二氯化钛

双-(环戊二烯基)-二氯化锆

双-(正丁基环戊二烯基)-二氯化锆

双-(1,3-二甲基环戊二烯基)-二氯化锆

四氯-[1-[双(η^5 -1H-茚-1-亚基)甲基甲硅烷基]-3- η^5 -环戊-2,4-二烯-1-亚基]-3- η^5 -9H-芴-9-亚基)丁烷]二锆

四氯-[2-[双(η^5 -2-甲基-1H-茚-1-亚基)甲氧基甲硅烷基]-5- η^5 -2,3,4,5-四甲基环戊-2,4-二烯-1-亚基]-5-(η^5 -9H-芴-9-亚基)己烷]二锆

四氯-[1-[双(η^5 -1H-茚-1-亚基)甲基甲硅烷基]-6-(η^5 -环戊-2,4-二烯-1-亚基)-6-(η^5 -9H-芴-9-亚基)-3-氧杂庚烷]二锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)茚基)二氯化

锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)茚基)二氯化

锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)茚基)二甲基

锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)苄基)二甲基锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(叔丁基-苯基)苄基)二甲基锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)苄基)二甲基锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)苄基)二乙基锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)苄基)二甲基
锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)苄基)二甲基锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化铪
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化钛
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-己基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-乙基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-正丙基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-正丁基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-己基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-戊基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-环己基苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-乙基-苯基)-苄基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-异丙基-苯基)-苄基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-乙基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-正丙基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-异丙基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-正丁基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-己基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-环己基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-仲丁基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-乙基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-正丙基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-异丙基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-正丁基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-己基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-环己基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-仲丁基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)-二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)双(二甲基胺)
化锆
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二苄基锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆

二甲基锗烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
二甲基锗烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化铟
二甲基锗烷二基双(2-丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化钛
二甲基锗烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
乙叉双(2-乙基-4-苯基)-茚基)二氯化锗
乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
乙叉双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
乙叉双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化钛
乙叉双(2-己基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二苺基锗
乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二苺基铟
乙叉双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二苺基钛
乙叉双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基铟
乙叉双(2-正丙基-4-苯基)-茚基)二甲基钛
乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)双(二甲基胺)化锗
乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)双(二甲基胺)化铟
乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)双(二甲基胺)化钛
甲基乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
甲基乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化铟
苯基磷烷二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
苯基磷烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
苯基磷烷二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锗
二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基)-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)-二氯化锗
二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基)-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)-二氯化锗
二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基)-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)-二氯化锗
二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基)-4-(4'-

甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基 N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基 N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茚基)二氯化锆

基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基

苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基

苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁

基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-

(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基

苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲

基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷
苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷
苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-
金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-
金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-
金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚
烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚
烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚
烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-
(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-
(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷
苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷
苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷
苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚
烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚

烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5,6-二氢-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基-四氢茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁

基苯基-茚基)二氯化锆

乙叉(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-三甲基甲硅烷基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基甲锍烷基二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

甲基乙叉(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二异丙基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2,6-二甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(6'-叔丁基萘基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(6'-叔丁基蒽基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-磷杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二苯基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

甲基苯基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

亚甲基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基亚甲基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二苯基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二苯基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆
二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化
锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化
锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)二氯化锆
二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)二氯化锆

此外, 其中锆片段“二氯化锆”具有下列意义的金属茂也是本发明金属茂的例子:

单氯-单(2,4-二叔丁基酚)化锆
单氯-单(2,6-二叔丁基酚)化锆
单氯-单(3,5-二叔丁基酚)化锆
单氯-单(2,6-二仲丁基酚)化锆
单氯-单(2,4-二甲基酚)化锆
单氯-单(2,3-二甲基酚)化锆
单氯-单(2,5-二甲基酚)化锆
单氯-单(2,6-二甲基酚)化锆
单氯-单(3,4-二甲基酚)化锆
单氯-单(3,5-二甲基酚)化锆

单氯-单酚化锆
单氯-单(2-甲基酚)化锆
单氯-单(3-甲基酚)化锆
单氯-单(4-甲基酚)化锆
单氯-单(2-乙基酚)化锆
单氯-单(3-乙基酚)化锆
单氯-单(4-乙基酚)化锆
单氯-单(2-仲丁基酚)化锆
单氯-单(2-叔丁基酚)化锆
单氯-单(3-叔丁基酚)化锆
单氯-单(4-仲丁基酚)化锆
单氯-单(4-叔丁基酚)化锆
单氯-单(2-异丙基-5-甲基酚)化锆
单氯-单(4-异丙基-3-甲基酚)化锆
单氯-单(5-异丙基-2-甲基酚)化锆
单氯-单(5-异丙基-3-甲基酚)化锆
单氯-单(2,4-双(2-甲基-2-丁基)-酚)化锆
单氯-单(2,6-二叔丁基-4-甲基-酚)化锆
单氯-单(4-壬基酚)化锆
单氯-单(1-萘酚)化锆
单氯-单(2-萘酚)化锆
单氯-单(2-苯基酚)化锆
单氯-单(叔丁氧)化锆
单氯-单(N-甲基苯胺)化锆
单氯-单(2-叔丁基苯胺)化锆
单氯-单(叔丁基胺)化锆
单氯-单(二异丙基胺)化锆
单氯-单甲基锆
单氯-单苄基锆

单氯-单新戊基锆。

还优选相应的二甲基锆化合物、相应的 η^4 -丁二烯锆化合物和相应的有 1,2-(1-甲基乙烷二基)、1,2-(1,1-二甲基乙烷二基)或 1,2-(1,2-二甲基乙烷二基)桥的化合物。

本发明的催化剂体系可进一步含有式(IV)的有机金属化合物：



其中：

M^5 是元素周期表中主族 I、II 或 III 的元素，优选锂、镁或铝，特别是铝。

R^{20} 相同或不同，是氢原子、卤素原子或 C_1-C_{40} 基团如 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{40} 芳基、 C_7-C_{40} 芳烷基或 C_7-C_{40} 烷基芳基，

p 是 1-3 的整数，和

q 是 1-4 的整数。

式(IV)的有机金属茂化合物同样是中性的路易斯酸。

式(IV)优选的有机金属化合物的例子是三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三己基铝、三辛基铝、三正丁基铝、三正丙基铝、三异戊二烯基铝、二甲基铝一氯化物、二乙基铝一氯化物、二异丁基铝一氯化物、甲基铝倍半氯化物、乙基铝倍半氯化物、二甲基铝氢化物、二乙基铝氢化物、二异丙基铝氢化物、二甲基铝(三甲基硅氧化物)、二甲基铝(三乙基硅氧化物)、苯基铝烷、五氟苯基铝烷、邻甲苯基铝烷。

本发明的催化剂体系可通过式(I)的路易斯碱和式(II)单元构成的有机硼或有机铝化合物与载体反应而得到。接着与式(III)的一种或多种金属茂化合物溶液或悬浮液和任选一种或多种式(IV)的有机金属化合物反应。

因此催化剂体系活化可在导入反应器前或者仅在反应器中进行。本发明也描述了一种聚烯烃制备方法。在聚合前加入其它化合物作为添加剂会有另外的益处。

为制备本发明的催化剂体系，载体材料悬浮于有机溶剂中。适合的溶剂是芳族或脂族溶剂如己烷、庚烷、甲苯或二甲苯或卤化烃如二

氯甲烷或卤化芳烃如邻-二氯苯。载体可事先用式(IV)化合物预处理。接着,式(I)的一种或多种化合物加入此悬浮液,反应时间可从1分钟~48小时,优选10分钟~2小时。产物可从反应溶液中分离出来,接下来再悬浮,或者反应溶液可直接与式(II)的助催化活性有机硼或有机铝化合物反应。反应时间在此从1分钟~48小时,优选10分钟~2小时。为制备本发明的催化剂体系,式(I)的一种或多种路易斯碱可与式(II)的一种或多种助催化活性有机硼或有机铝化合物反应。优选1~4当量式(I)的路易斯碱与1当量助催化活性化合物反应。特别优选1当量式(I)路易斯碱与1当量助催化活性化合物反应。此反应的反应产物是成金属茂(metallocenium-forming)的化合物,共价固定于载体材料上。下文将称作改性载体材料。反应溶液接着进行过滤并用上述溶剂之一冲洗固体。然后改性载体材料高真空干燥。但各组份添加也可以任何其它顺序进行。

将一种或多种金属茂化合物,优选式(III)化合物和式(IV)的一种或多种有机金属化合物施涂于改性载体材料上是通过将式(III)的一种或多种金属茂化合物溶解或悬浮于上述溶剂之一并接下来与式(IV)的一种或多种化合物反应,同样优选溶解或悬浮的形式。式(III)金属茂化合物与式(IV)的有机金属化合物之化学计量比是 $100:1$ 到 $10^{-4}:1$ 。此比率优选 $1:1$ 到 $10^{-2}:1$ 。改性载体材料可与上述溶剂之一一起或直接放入聚合反应器中或反应烧瓶中。接着加入式(III)金属茂化合物和式(IV)的有机金属化合物的混合物。但是,也可能将式(III)的一种或多种金属茂化合物加入到改性载体材料而不必先加入式(IV)的有机金属化合物。

改性载体与式(III)的金属茂化合物之比优选 $10\text{g}:1\mu\text{mol}$ 至 $10^{-2}\text{g}:1\mu\text{mol}$ 。式(V)的金属茂化合物与式(II)的助催化活性化合物之化学计量比从 $100:1$ 到 $10^{-4}:1$,优选 $1:1$ 到 $10^{-2}:1$ 。

载体化催化剂体系可直接用于聚合。但也可除去溶剂然后固体以再悬浮形式用于聚合。此活化方法有利之处在于它提供了使聚合活性催化体系仅在反应器中形成的选择。这防止了导入空气敏感型催化剂

时发生的部分分解。

本发明还描述了一种在本发明催化剂体系存在条件下制备烯烃聚合物的方法。聚合反应可为均聚或共聚。

优选聚合式 $R-CH=CH-R^b$ 烯烃，其中 R 和 R^b 相同或不同，各自为氢原子、卤素原子、烷氧基、羟基、烷基羟基、醛、羧酸或羧酸酯基团或者 1—20 个碳原子，特别是 1—10 个碳原子的饱和或不饱和烃基，可被烷氧基、羟基、烷基羟基、醛、羧酸或羧酸酯基团所取代，或 R^a 和 R^b 与连接它们的原子一起形成一个或多个环。该类烯烃的例子是 1-烯烃如：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、苯乙烯，环烯烃如降冰片烯、乙烯基降冰片烯、四环十二碳烯、亚乙基降冰片烯，二烯如：1,3-丁二烯或 1,4-己二烯、双环戊二烯或甲基丙烯酸甲酯。

特别优选使丙烯或乙烯均聚、乙烯与一种或多种 C_3-C_{20} -1-烯烃，特别是丙烯，和/或一种或多种 C_4-C_{20} 二烯，特别是 1,3-丁二烯共聚、或降冰片烯和乙烯共聚。

聚合优选在 $-60 \sim 300^\circ\text{C}$ 下进行，特别优选 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 。压力从 0.5 ~ 2500bar，优选 2 ~ 1500bar。聚合可连续或分批，一或多阶段，在溶液、悬浮液、气相或超临界介质中进行。

载体化催化剂体系既可在聚合体系中直接形成或者以干燥粉末或仍含溶剂潮气的形式再悬浮并以惰性悬浮介质中的悬浮体量入聚合体系。

预聚合可借助本发明的催化剂体系进行。优选用聚合所用烯烃(或烯烃之一)进行预聚。

为制备分子量分布宽的烯烃聚合物，优选使用包含两种或多种不同过渡金属化合物如金属茂的催化剂体系。

为除去存在于烯烃中的催化毒物，用烷基铝如三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝纯化是有利的。纯化可在聚合体系中进行或者将烯烃在导入聚合体系之前与 Al 化合物接触，接着再分离出来。

若需要，则加入氢作为摩尔质量调节剂和/或用于增加活性。聚合

体系总压力 0.5 ~ 2500bar, 优选 2 ~ 1500bar.

本发明化合物的使用浓度, 以过渡金属为基础, 优选 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ mol, 更优选 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ mol 过渡金属/dm³ 溶剂或/dm³ 反应器体积.

制备本发明的载体化合物和本发明的催化剂体系都适合的溶剂是脂族或芳族溶剂如己烷或甲苯、醚溶剂如四氢呋喃或乙醚或卤代烃如二氯甲烷或卤代芳烃如邻二氯苯.

在本发明催化剂体系导入聚合体系之前或本发明的催化剂体系在聚合体系中活化之前, 烷基铝化合物如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝或异戊二烯基铝可另外导入反应器以使聚合体系惰性(例如除去存在于烯烃中的催化毒物). 加入聚合体系中的浓度是 200 ~ 0.001mmol Al/kg 反应器容量. 使用三异丁基铝或三乙基铝优选浓度是 10 ~ 0.01mmol Al/kg 反应器容量, 这样, 合成载体化催化剂体系可选择低 Al/M¹ 摩尔比.

另外, 在本发明的方法中可用添加剂如抗静电剂, 如用以改善聚合物颗粒形态.

一般可使用适合聚合的所有抗静电剂. 例子是如 DE-A-3543360 所述的 Medialan 酸钙盐和 N-硬脂酰基氨基甲酸铬盐的盐混合物. 其它适合的抗静电剂, 例如, 碱金属或碱土金属的 C₁₂—C₂₂ 脂肪酸皂、磺酸酯的盐、聚乙二醇与脂肪酸的酯、聚氧乙烯烷基醚等. 抗静电剂的综述见 EP-A-0 107 127.

也可用 Medialan 酸金属盐、氨基甲酸金属盐和多胺的混合物作抗静电剂, 如 EP-A-0 636 636 所述.

市售产品如 Dupont 的 Stadis[®]450, 即甲苯、异丙醇、十二烷基苯磺酸、多胺、1-癸烯和 SO₂ 的共聚物和 1-癸烯的一种混合物, 或 Shell 公司的 ASA[®]-3 和 ICI 公司的 ARU5R[®]163 同样可用.

抗静电剂优选用作溶液; 在优选 Stadis[®]450 的情况下, 优选 1—50wt% 此溶液, 优选 5—25wt%, 以所用载体催化剂(载体与共价固定的成金属茂化合物和如式 IV 的一个或多个金属茂化合物)质量为基础. 但是, 所需抗静电剂量可在很宽范围内变化, 取决于所用抗静电

剂类型。

下列实施例证明了本发明：

一般程序：在没有空气和水分存在的氩气条件下(Schlenk 技术)制备和处理化合物。所有要求的溶剂在使用前进行干燥，先用适当的干燥剂沸腾数小时接着在氩气下蒸馏。为表征化合物，要从各反应混合物取样并油泵真空干燥。

实施例 1：合成双-(五氟苯氧基)甲基铝烷(1)

5.2ml 三甲基铝(Exxol 中 2M, 10.8mmol)与 40ml 甲苯一同放入反应器并冷至-40℃。4.0g(21.6mmol)在 40ml 甲苯中的五氟苯酚经 30 分钟滴加入此溶液。混合物在-40℃搅拌 15 分钟，接着使反应溶液暖至室温。室温下再搅拌 1 小时。得到无色双(五氟苯氧基)甲基铝烷溶液(0.14M, 以 Al 为基础)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -160.5 \text{ ppm (m, 4F, o-C}_6\text{F}_5\text{)}; -161.8 \text{ ppm (m, 2F, p-C}_6\text{F}_5\text{)}; -166.3 \text{ ppm (m, 4F, m-C}_6\text{F}_5\text{)}.$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.4 \text{ ppm (s, 3H, CH}_3\text{)}.$

实施例 2：合成双(五氟苯氧基)乙基铝烷(2)

5.0ml 三乙基铝(Varsol 中 2.1M, 10.5mmol)与 40ml 甲苯一同放入反应器并冷至-40℃。4.0g(21.0mmol)在 40ml 甲苯中的五氟苯酚经 30 分钟滴加入此溶液。混合物在-40℃搅拌 15 分钟，接着使反应溶液暖至室温。室温下再搅拌 1 小时。得到无色双(五氟苯氧基)乙基铝烷溶液(0.13M, 以 Al 为基础)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -160.9 \text{ ppm (m, 4F, o-C}_6\text{F}_5\text{)}; -162.1 \text{ ppm (m, 2F, p-C}_6\text{F}_5\text{)}; -167.3 \text{ ppm (m, 4F, m-C}_6\text{F}_5\text{)}.$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.5 \text{ ppm (t, 3H, CH}_3\text{)}, 1.6 \text{ ppm (q, 2H, CH}_2\text{)}.$

实施例 3：合成双(五氟苯胺基)甲基铝烷(3)

5.0ml 三甲基铝(Exxol 中 2M, 10.5mmol)与 40ml 甲苯一同放入反应器并冷至-40℃。3.8g(21.0mmol)在 40ml 甲苯中的五氟苯胺经 30 分钟滴加入此溶液。混合物在-40℃搅拌 15 分钟，接着使反应溶液暖至室温。室温下再搅拌 2 小时。得到黄色双(五氟苯胺基)甲基铝烷溶液

(0.13M, 以 Al 为基础)。

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -162.9$ ppm (m, 4F, o- C_6F_5); -164.1 ppm (m, 2F, p- C_6F_5); -171.3 ppm (m, 4F, m- C_6F_5)

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.4$ ppm (t, 3H, CH_3), 5.6 ppm (s, 1H, NH)。

实施例 4: 合成双(双-(五氟苯氧基)亚甲基)甲基铝烷 (4)

5.0ml 三甲基铝(Exxol 中 2.1M, 10.5mmol)与 40ml 甲苯一同放入反应器并冷至 -40°C 。7.6g(21.0mmol)在 40ml 甲苯中的双(五氟苯基)甲醇经 30 分钟滴加入此溶液。混合物在 -40°C 搅拌 15 分钟, 接着使反应溶液暖至室温。室温下再搅拌 2 小时。得到黄色双(双(五氟苯基)亚甲基)甲基铝烷溶液(0.13M, 以 Al 为基础)。

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -140.6$ ppm (m, 4F, o- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); -151.7 ppm (m, 2F, p- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); -159.5 ppm (m, 4F, m- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$)。

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.2$ ppm (s, 1H, CH)。

实施例 5: 合成双(双(五氟甲基)苯胺)甲基铝烷 (5)

5.0ml 三甲基铝(Exxol 中 2.1M, 10.5mmol)与 40ml 甲苯一同放入反应器并冷至 -40°C 。4.8g(21.0mmol)在 40ml 甲苯中的 3,5-双(三氟甲基)苯胺经 30 分钟滴加入此溶液。混合物在 -40°C 搅拌 15 分钟, 接着使反应溶液暖至室温。室温下再搅拌 4 小时。轻微浑浊的溶液经 G_4 玻璃料过滤。得到黄色双(双(3,5-三氟甲基)苯胺)甲基铝烷溶液(0.13M, 以 Al 为基础)。

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -61.5$ ppm (s, 12F, CF_3)。

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.5$ ppm (s, 1H, NH), 6.3 ppm (s, 2H, Ar-H), 7.2 ppm (s, 1H, Ar-H)。

实施例 6: 合成双-(九氟联苯氧基)甲基铝烷 (6)

5.0ml 三甲基铝(Exxol 中 2.1M, 10.5mmol)与 40ml 甲苯一同放入反应器并冷至 -40°C 。7.0g(21.0mmol)在 40ml 甲苯中的九氟联苯基-1-酚经 40 分钟滴加入此溶液。混合物在 -40°C 搅拌 30 分钟, 接着使反应

溶液暖至室温。室温下再搅拌 1 小时。轻微浑浊的溶液经 G₄ 玻璃料过滤。得到透明双(九氟联苯氧基)甲基铝烷溶液(0.14M, 以 Al 为基础)。

¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -134.0 ppm (m, 2F, 2,2'-F); -137.2 ppm (m, 2F, 3, 3'-F); -154.6 ppm (m, 2F, 4, 4'-F); 157.0 ppm (m, 1F, 6-F); 161.7 (m, 2F, 5, 5'-F)。

¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.3 ppm (s, 3H, CH₃)。

载体施涂、催化剂制备和聚合程序之总述

A) 载体施加:

14.0g SiO₂ (XPO2107, Grace 公司, 600℃ 于氩气流中干燥)与 20ml 甲苯一同放入反应器, 滴加 2.6ml N,N-二甲基苯胺(20.80mmol), 混合物在室温搅拌两小时。接着在 0℃ 加入 20.80mmol 溶于 40ml 甲苯的适当催化剂。悬浮液暖至室温并在此温度下搅拌 2 小时。过滤所得浅蓝色悬浮液, 残余物用 50ml 甲苯冲洗然后每次用 100ml 正戊烷冲洗 3 次。残余物接着油泵真空干燥。这样得到载体化催化剂体系, 称重。

B) 催化剂体系制备

0.30ml 三甲基铝(20%浓度, Exxol 中, 700 μ mol)加入到 50mg(80 μ mol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆在 50ml 甲苯的溶液中, 该溶液室温搅拌 1.5 小时。A 中载体施加所制备的 960 μ mol/g [SiO₂]助催化剂接着分批加入。溶液在室温搅拌 30 分钟。然后油泵真空除去溶剂。得到淡红色自由流动粉末。

实施例 4: 聚合

为导入聚合体系, 适量 B 中制备的载体化催化剂体系(6 μ mol 金属茂)于 30ml Exxol 中再悬浮。

与之平行, 一 16dm³ 干燥反应器先用氮气接着用丙烯吹洗并装入 10dm³ 液体丙烯。0.5cm³ 20%浓度用 30cm³ Exxol 稀释的三异丁基铝 Varsol 溶液接着导入反应器, 混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。接着催化剂悬浮体导入反应器。反应混合物加热到 60℃ 聚合温度(4℃/分钟)并通过冷却保持聚合体系在 60℃ 1 小时。除去剩余的丙烯停止反应。聚合物在真空干燥炉中干燥。反应器内壁或搅拌器上无沉积物。

聚合结果:

由实施例产品制备的载体化催化剂产品	1	2	3	4	5	6
金属茂量[mg]	50	50	50	50	50	50
金属茂(mmol)	80	80	80	80	80	80
助催化剂(mmol)	960	960	960	960	960	960
SiO ₂ 加入量[g]	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
SiO ₂ 产出量[g]	19.95	19.28	19.46	23.60	21.49	23.49
载体化助催化剂加入量[mg]	923	1074	1000	1074	893	997
催化剂体系产出量[mg]	975	1124	1050	1124	943	1047
聚合用催化剂体系加入量[mg] [6mmol 金属茂]	73	85	79	85	71	79
时间(分钟)	60	60	60	60	60	60
PP(kg)	0.622	0.480	0.484	0.589	0.281	0.589
活性 ¹⁾	166	128	129	157	75	157

1) 活性: kg PP/g 金属茂 · h