

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01813401.7

[51] Int. Cl.

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 30/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332966C

[22] 申请日 2001.5.21 [21] 申请号 01813401.7

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 30 [33] US [31] 60/215,459

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,304

[32] 2000. 6. 30 [33] US [31] 60/215,597

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,749

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,752

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,764

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,175

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,302

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,748

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,750

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,759

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,198

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,303

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,522

[86] 国际申请 PCT/US2001/016573 2001.5.21

[87] 国际公布 WO2002/002576 英 2002.1.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.27

[73] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 T·J·伯克哈特 U·M·斯特林

J·R·哈特 W·T·海古德

R·T·李 J·C·维奇尼

M·C·库奇塔

审查员 田丁丁

[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 邓 毅

权利要求书 3 页 说明书 84 页

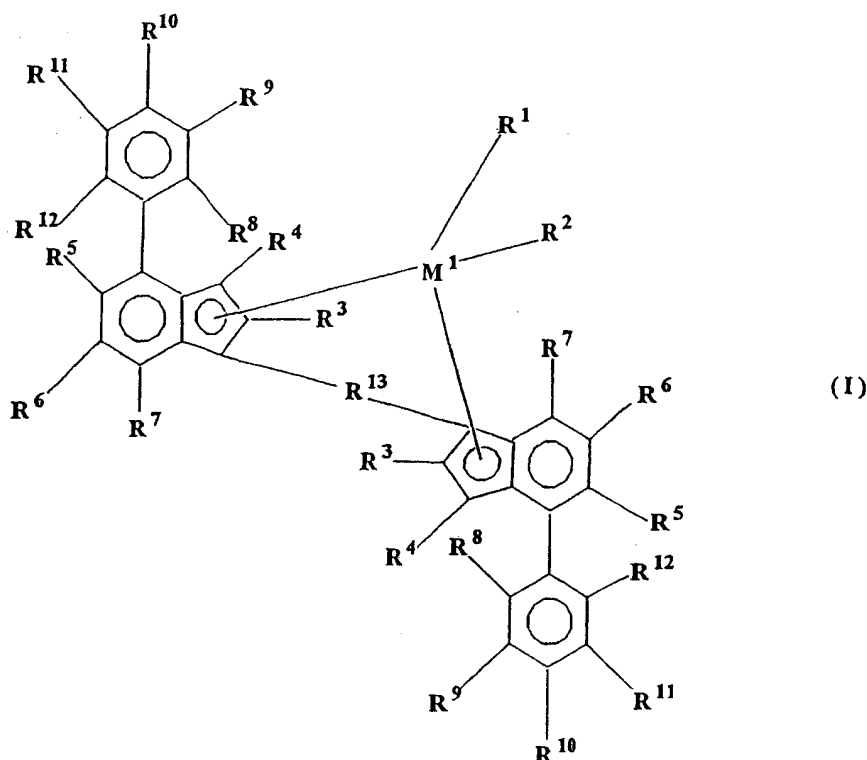
[54] 发明名称

桥接双(茚基)金属茂化合物

[57] 摘要

本发明涉及金属茂组合物和它们在烯烃聚合，特别是丙烯聚合用催化剂体系制备中的用途。该金属茂组合物可由通式表示，其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、钨或钛，最优选锆； R^9 和 R^{11} 相同或不同且是含有 1-20 个碳原子的 IVA 族基团，或每个是伯、仲或叔丁基，芳基，异丙基，氟烷基，三烷基甲硅烷基，或具有相似尺寸的其它基团，优选叔丁基。

1. 一种桥接双(2- R^3 -4-苯基茚基)金属茂, 其由如下通式表示:



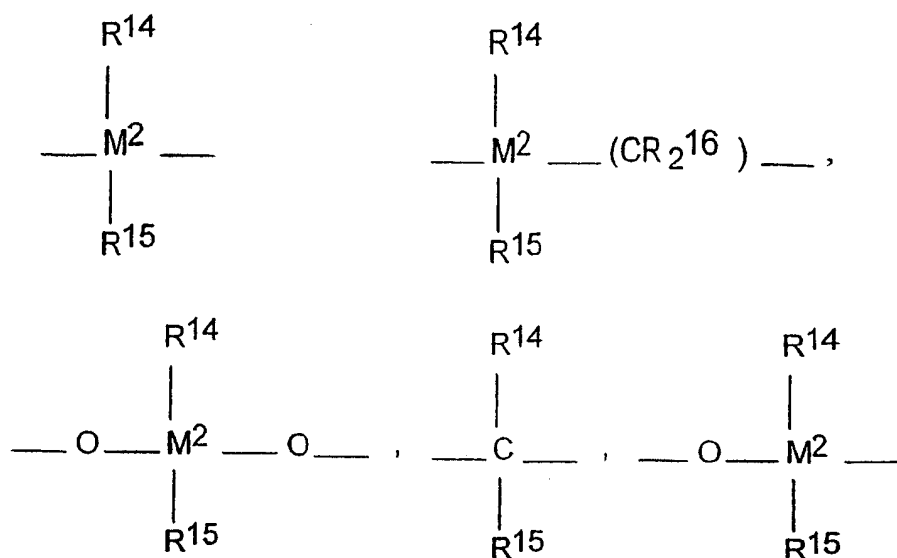
其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨;

R^1 和 R^2 可以相同或不同, 且每个是氢原子、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基、 C_2 - C_{40} 烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基、 C_7 - C_{40} 烷芳基、 C_8 - C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子, 或共轭二烯烃, 该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或三(烃基)甲硅烷基烃基取代, 该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子;

R^3 可以相同或不同, 且每个是氢原子、甲基或乙基;

R^4 - R^7 可以相同或不同, 且每个是氢原子、甲基、乙基、或两个或多个相邻的 R^5 - R^7 与连接它们的茚基原子一起形成一个或多个环;

R^{13} 是:



-B(R¹⁴)-、-Al(R¹⁴)-、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R¹⁴)-、-CO-、-P(R¹⁴)-、或-P(O)(R¹⁴)-、或酰氨基硼烷基团；

其中：

R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶相同或不同且是氢原子、卤素原子、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀氟烷基或硅烷基、C₆-C₃₀芳基、C₆-C₃₀氟芳基、C₁-C₂₀烷氧基、C₂-C₂₀烯基、C₇-C₄₀芳烷基、C₈-C₄₀芳烯基、C₇-C₄₀烷芳基、或一个R¹⁴和一个R¹⁵与R¹³中连接它们的原子一起形成一个或多个环；

M²是一个或多个碳、硅、锆或锡；

R⁸、R¹⁰和R¹²相同或不同，且每个是氢原子、甲基或乙基；

R⁹和R¹¹可以相同或不同且每个是丁基。

2. 权利要求1的化合物，其中R³两者是甲基。

3. 权利要求1或2的化合物，其中R⁹和R¹¹两者是叔丁基。

4. 权利要求1或2的化合物，其中R⁴-R⁷是氢原子。

5. 权利要求3的化合物，其中R⁴-R⁷是氢原子。

6. 权利要求4的化合物，其中R¹⁴-R¹⁶是氢原子。

7. 权利要求5的化合物，其中R¹⁴-R¹⁶是氢原子。

8. 一种催化剂组合物，包括权利要求1-7中任一项的化合物和助催化剂的反应产物。

9. 一种负载催化剂体系，包括载体材料、助催化剂和权利要求

1-7 中任一项的化合物的产物。

10. 权利要求 9 的催化剂体系，其中载体材料包括氯化镁、二氧化硅或其混合物。

11. 权利要求 8-10 中任一项的催化剂组合物，其中助催化剂包括非配位阴离子活化剂。

12. 权利要求 8-10 中任一项的催化剂组合物，其中助催化剂包括烷基铝氧烷活化剂。

13. 权利要求 11 的催化剂组合物，其中助催化剂包括非配位阴离子活化剂和烷基铝氧烷活化剂。

14. 一种聚合方法，包括在聚合条件下使一种或多种选自 C_2-C_{14} 烯烃的单体与权利要求 9-13 中任一项的催化剂组合物接触。

15. 权利要求 14 的方法，其中单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯和1-己烯。

桥接双(茚基)金属茂化合物

技术领域

本发明涉及金属茂组合物和它们在烯烃聚合，特别是丙烯聚合用催化剂体系制备中的用途。

背景技术

金属茂组合物在烯烃聚合中的用途是公知的。包含取代的，桥接茚基衍生物的金属茂显著在于它们生产具有高全同规整度和窄分子量分布的全同立构丙烯聚合物的能力。已经进行致力于获得金属茂生产的具有愈来愈高分子量和熔点的丙烯聚合物，同时保持合适催化剂活性的相当努力。

为此目的已经发现在其中金属茂是取代的方式，和得到聚合物的分子结构之间的直接关系。对于取代的，桥接茚基类型金属茂，现在公知的是取代基在茚基上的类型和布置，以及连接茚基的桥的类型，确定如分子量和熔点的聚合物属性。令人遗憾地，尽管可以确认倾向，此时不能精确地关联具体的取代方式与具体的聚合物属性。

例如，U. S. 专利 No. 5, 840, 644 描述了包含芳基取代的茚基衍生物作为配体的某些金属茂，称该金属茂提供了具有高全同规整度，窄分子量分布和非常高分子量的丙烯聚合物。

同样，U. S. 专利 No. 5, 936, 053 描述了据称用于生产高分子量丙烯聚合物的某些金属茂化合物。在金属茂化合物的每个茚基上，这些金属茂含有在 2 位置的具体的烃取代基和在 4 位置上的未取代芳基取代基。

W098/40419 和 W099/42497 两者描述了用于生产具有高熔点的丙烯聚合物的某些负载催化剂体系。金属茂组合物和它们的活化剂通常与载体材料结合以获得较不易引起反应器结垢的催化剂体系。然而，已知的是与如果不负载金属茂而获得的相比，负载的金属茂催化剂体

系倾向于导致具有更低熔点的聚合物。

目前在此领域中的许多研究已经致力于在商业相关工艺条件下使用金属茂催化剂体系，以获得丙烯聚合物，该丙烯聚合物的熔点高于已知金属茂催化剂体系和接近于，或与使用常规 Ziegler-Natta 催化剂体系获得的丙烯聚合物一样高，即 160℃ 或更高。本发明人已经发现不仅仅具有此能力，而且在负载时保持它的金属茂化合物。

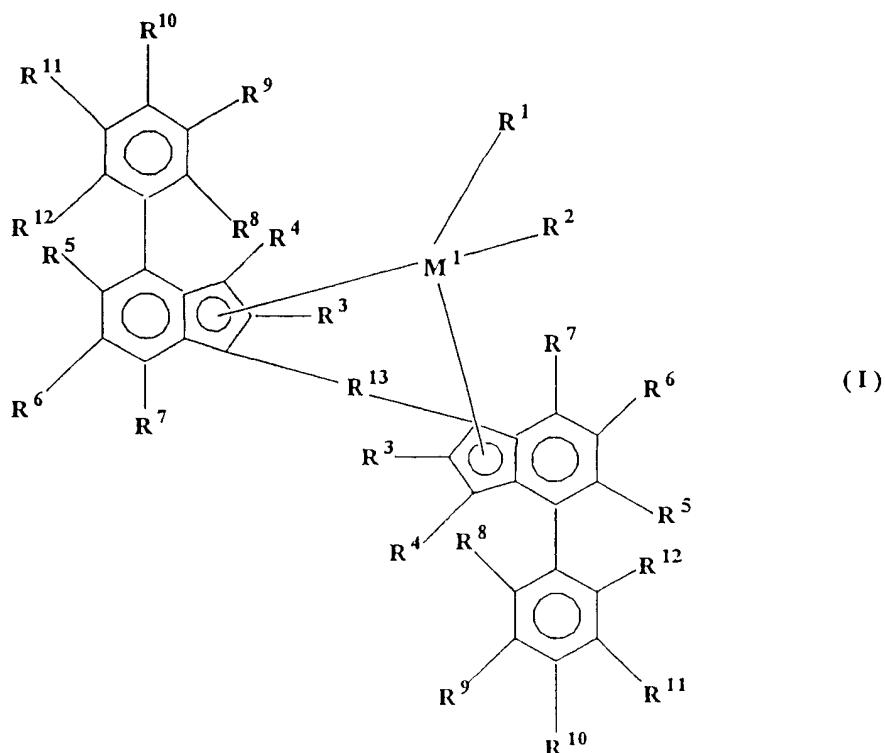
发明概述

本发明一般涉及能够提供具有高熔点和分子量的丙烯聚合物的新颖金属茂组合物。本发明进一步涉及包括一种或多种这些组合物和一种或多种活化剂或助催化剂，和非必要地载体材料的金属茂催化剂体系，和涉及这样的金属茂催化剂体系在烯烃聚合，特别是丙烯聚合物聚合中的用途。

发明描述

本发明的金属茂可以描述为一种桥接双(2-R³-4-苯基茚基)金属茂，其中：基团 R³ 可以相同或不同，且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C₁-C₁₀ 烷基、可以卤化的 C₆-C₁₀ 芳基、C₂-C₁₀ 烯基、C₇-C₄₀ 芳烷基、C₇-C₄₀ 烷芳基、C₈-C₄₀ 芳烯基、-NR'₂、-SR'、-OR'、-OSiR'₃ 或 -PR'₂ 基团，其中 R' 是卤素原子、C₁-C₁₀ 烷基、或 C₆-C₁₀ 芳基之一；苯基环在 3' 和 5' 位置被基团取代，该基团可以相同或不同且每个是含有 2-20 个碳原子的 IVA 族基团，金属茂在苯基和/或茚基环上的剩余位置处非必要地被取代，条件是当 R³ 是氢原子、甲基或乙基时，则两个苯环在 3' 和 5' 位置被可以相同或不同的丁基取代。

本发明的金属茂可以由如下通式表示：



其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、铪或钛，最优选锆；

R^1 和 R^2 相同或不同，且是如下之一：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} 芳氧基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{40} 烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基、 C_7 - C_{40} 烷芳基、 C_8 - C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子； R^1 和 R^2 也可以结合在一起以形成烷烃二基或共轭 C_{4-40} 二烯烃配体，它可以金属环戊烯方式配位到 M^1 上； R^1 和 R^2 也可以是相同或不同的共轭二烯烃，它非必要地被一个或多个烷基、三(烷基)甲硅烷基或三(烷基)甲硅烷基烷基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子且与 M 形成 π 配合物，例子包括 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、1,4-二苄基-1,3-丁二烯、1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯、和 1,4-二萘基-1,3-丁二烯；

优选 R^1 和 R^2 相同且是 C_1 - C_3 烷基或烷氧基、 C_6 - C_8 芳基或芳氧基、 C_2 - C_4 烯基、 C_7 - C_{10} 芳烷基、 C_7 - C_{12} 烷芳基、或卤素原子，优选氯；

R^3 相同或不同，且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1 - C_{10}

烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中 R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基之一；优选 R^3 不是氢原子；

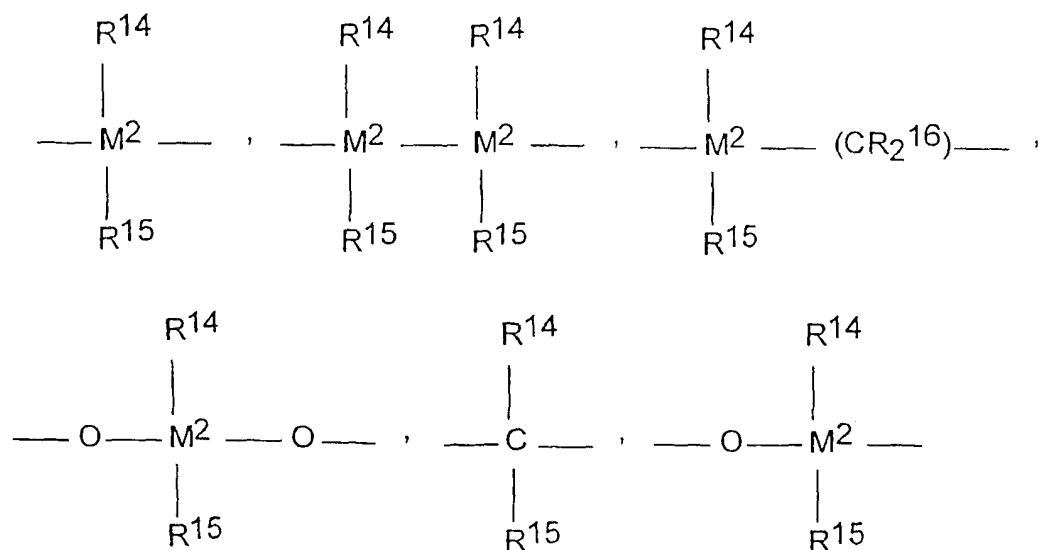
优选每个 R^3 相同且是氟、氯或溴原子、可以卤化的 C_1-C_4 烷基、可以卤化的 C_6-C_8 芳基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中 R' 是氯原子、 C_1-C_4 烷基、或 C_6-C_8 芳基之一；

更优选， R^3 相同且每个是 C_3 烷基，最优选是异丙基；

或者， R^3 是 C_1 或 C_2 烷基；

R^4-R^7 相同或不同，且是氢原子，或如对于 R^3 所定义或两个或多个相邻的 R^5-R^7 与连接它们的原子一起形成一个或多个环，优选 6 元环，优选 4-8 元环；

R^{13} 是：



$-B(R^{14})-$ 、 $-Al(R^{14})-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^{14})-$ 、 $-CO-$ 、 $-P(R^{14})-$ 、或 $-P(O)(R^{14})-$ ；

其中： R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同且是氢原子、卤素原子、 C_1-C_{20} 支化或线性烷基、 C_1-C_{20} 氟烷基或硅烷基、 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 氟芳基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 C_7-C_{40} 烷芳基、或 R^{14} 和 R^{15} 与结合它们的原子一起形成环状环；

优选 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 相同且是氢原子、卤素原子、 C_1-C_4 烷基、 CF_3

基团、 C_6-C_8 芳基、 C_6-C_{10} 氟芳基，更优选五氟苯基、 C_1-C_4 烷氧基，特别是甲氧基、 C_2-C_4 烯基、 C_7-C_{10} 芳烷基、 C_8-C_{12} 芳烯基、或 C_7-C_{14} 烷芳基；

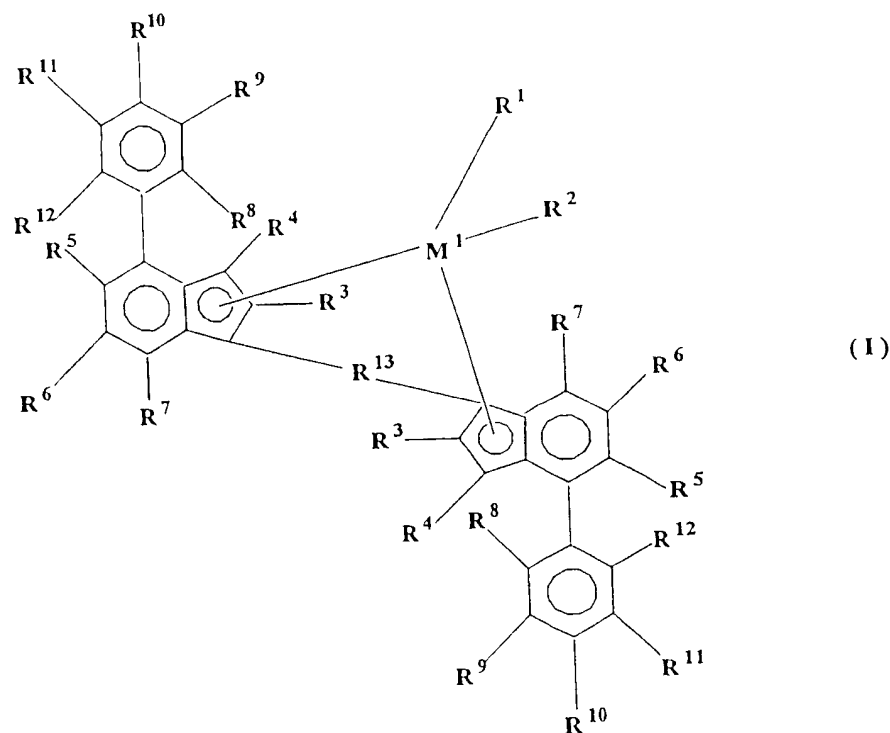
M^2 是一个或多个碳、硅、锗或锡，优选硅；

R^{13} 也可以是如在 WO 00/20426 (在此全文引入作为参考) 中描述的酰氨基硼烷类型基团；

R^8 、 R^{10} 和 R^{12} 相同或不同且具有对于 R^4-R^7 所述的含义；

R^9 和 R^{11} 相同或不同且是含有 1-20 个碳原子的 IVA 族基团，或每个是伯丁基、仲丁基或叔丁基、芳基、异丙基、氟烷基、三烷基甲硅烷基、或具有相似尺寸的其它基团，优选叔丁基。

在另一个实施方案中，本发明的金属茂由如下通式表示：



其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨；

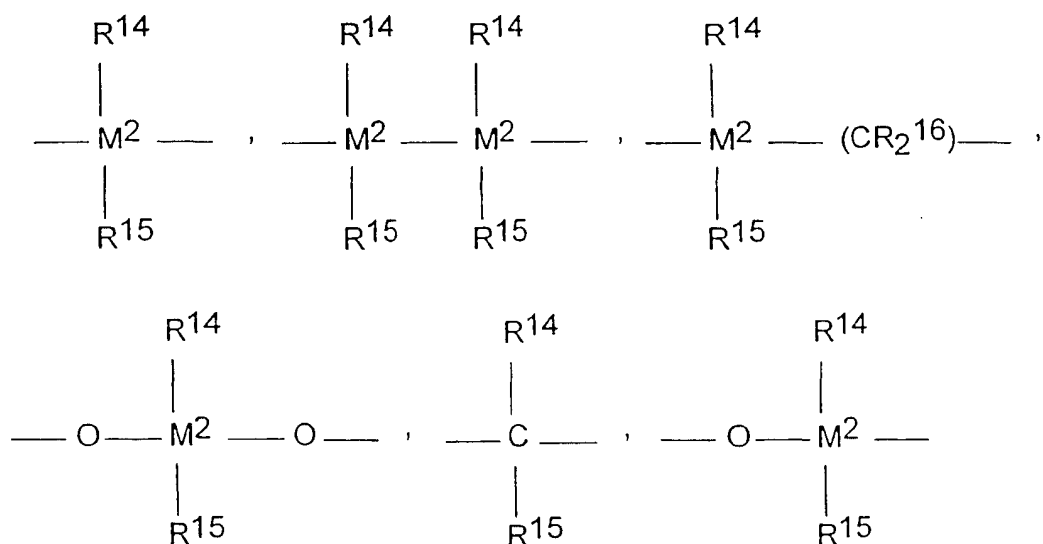
R^1 和 R^2 相同或不同，且是如下之一：氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或共轭二烯烃，该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或

三(烷基)甲硅烷基烷基取代, 该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子;

R^3 相同或不同, 且每个是卤素原子、可以卤化的 C_3-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团, 其中 R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基之一;

R^4-R^7 相同或不同, 且是氢原子, 如对于 R^3 所定义或两个或多个相邻的 R^5-R^7 与连接它们的原子一起形成一个或多个环;

R^{13} 是:



$-B(R^{14})-$ 、 $-Al(R^{14})-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^{14})-$ 、 $-CO-$ 、 $-P(R^{14})-$ 、或 $-P(O)(R^{14})-$ 、或酰氨基硼烷基团;

其中: R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 相同或不同且是氢原子、卤素原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 氟烷基或硅烷基、 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 氟芳基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 C_7-C_{40} 烷芳基、或 R^{14} 和 R^{15} 与连接它们的原子一起形成环状环;

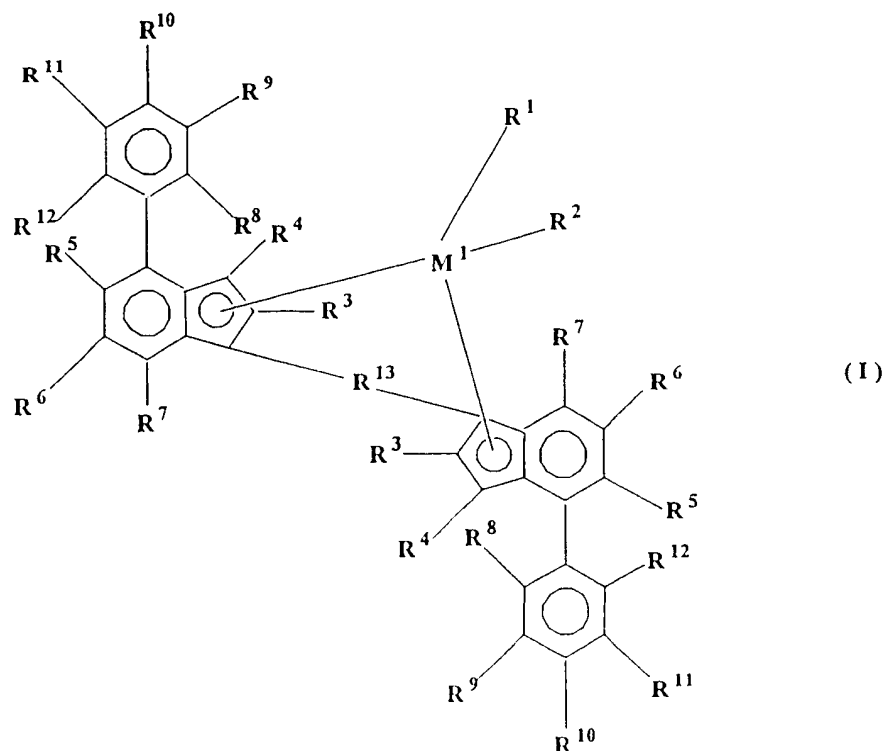
M^2 是一个或多个碳、硅、锆或锡;

R^8 , R^{10} 和 R^{12} 相同或不同且具有对于 R^4-R^7 所述的含义; 和

R^9 和 R^{11} 相同或不同且每个是含有 2-20 个碳原子的 IVA 族基团或每个是伯丁基、仲丁基或叔丁基、芳基、异丙基、三烷基甲硅烷基、

或氟烷基。

在另一个实施方案中，本发明的金属茂由如下通式表示：



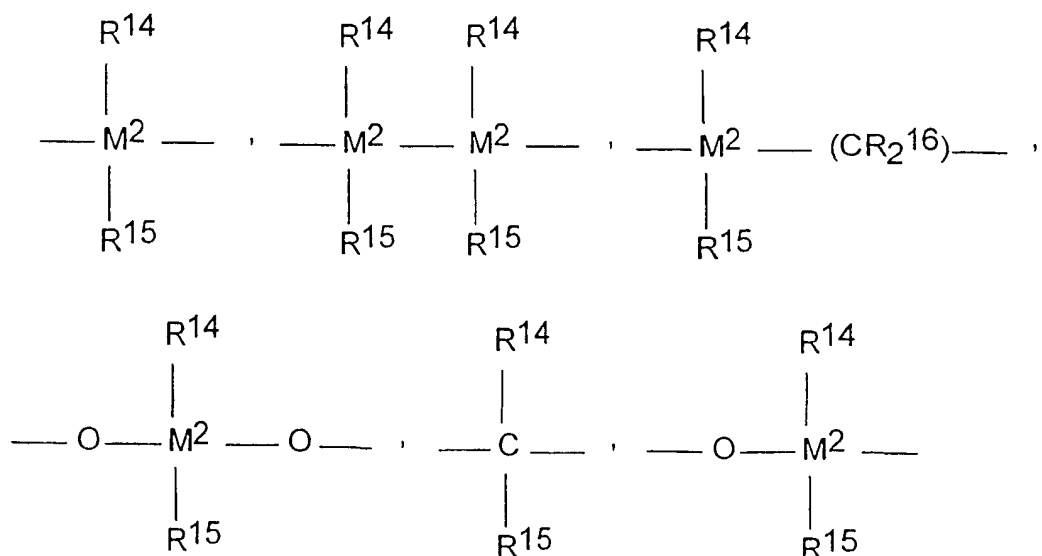
其中 M^I 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨；

R^1 和 R^2 相同或不同，且是如下之一：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} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或共轭二烯烃，该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或三(烃基)甲硅烷基烃基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子；

R^3 相同或不同，且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中 R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基之一；

R^4-R^7 相同或不同且是氢，如对于 R^3 所定义或两个或多个相邻的 R^5-R^7 与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

R^{13} 是：



-B(R¹⁴)-、-Al(R¹⁴)-、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R¹⁴)-、-CO-、-P(R¹⁴)-、或-P(O)(R¹⁴)-、或酰氨基硼烷基团；

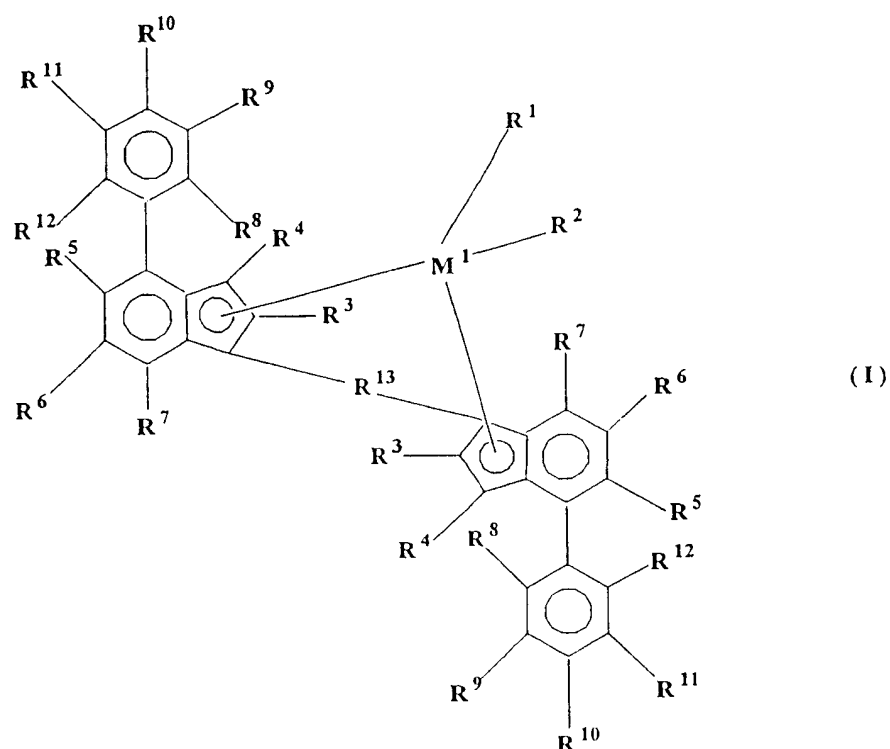
其中：R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶相同或不同且是氢原子、卤素原子、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀氟烷基或硅烷基、C₆-C₃₀芳基、C₆-C₃₀氟芳基、C₁-C₂₀烷氧基、C₂-C₂₀烯基、C₇-C₄₀芳烷基、C₈-C₄₀芳烯基、C₇-C₄₀烷芳基、或R¹⁴和R¹⁵与连接它们的原子一起形成环状环；

M²是一个或多个碳、硅、锆或锡；

R⁸、R¹⁰和R¹²相同或不同且具有对于R⁴-R⁷所述的含义；和

R⁹和R¹¹相同或不同且每个是伯丁基、仲丁基或叔丁基。

在另一个实施方案中，本发明的金属茂由如下通式表示：



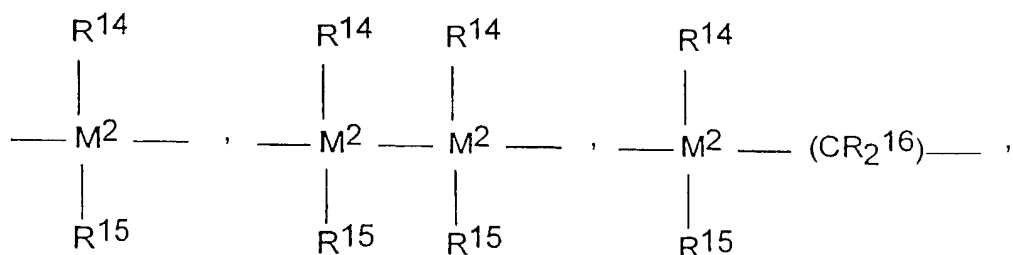
其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨；

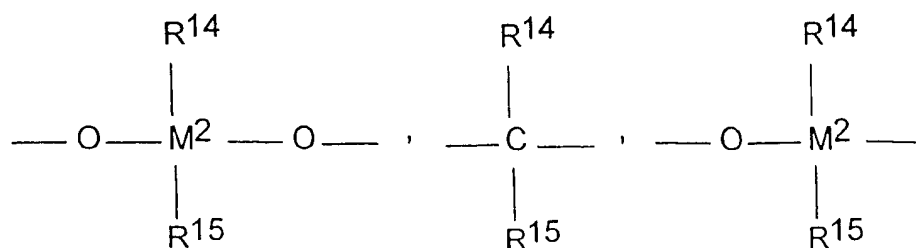
R^1 和 R^2 相同或不同，且是如下之一：氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或共轭二烯烃，该二共轭二烯烃非必要地被一个或多个烷基、三(烷基)甲硅烷基或三(烷基)甲硅烷基烷基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子；

R^3 相同或不同且每个是 C_1 或 C_2 烷基、 C_3 烷基或 C_4-C_{10} 烷基；

R^4-R^7 相同或不同且是氢，如对于 R^3 所定义或两个或多个相邻的 R^5-R^7 与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

R^{13} 是：





-B(R¹⁴)-、-Al(R¹⁴)-、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(R¹⁴)-、-CO-、-P(R¹⁴)-、或-P(O)(R¹⁴)-、或酰氨基硼烷基团；

其中：R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶相同或不同且是氢原子、卤素原子、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀氟烷基或硅烷基、C₆-C₃₀芳基、C₆-C₃₀氟芳基、C₁-C₂₀烷氧基、C₂-C₂₀烯基、C₇-C₄₀芳烷基、C₈-C₄₀芳烯基、C₇-C₄₀烷芳基、或R¹⁴和R¹⁵与连接它们的原子一起形成环状环；

M²是一个或多个碳、硅、锆或锡；

R⁸、R¹⁰和R¹²相同或不同且具有对于R⁴-R⁷所述的含义；和

R⁹和R¹¹相同或不同且每个是伯丁基、仲丁基或叔丁基。

在此使用的单独或结合的术语“烷基”表示可以非必要地取代的直链、支链、或环状烷基。这样基团的例子包括，但不限于，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等，包括它们的取代类似物。术语“烯基”表示含有一个或多个双键的直链、支链、或环状烃基。这些烯基是可以非必要地取代的。合适烯基的例子包括，但不限于，乙烯基、丙烯基、烯丙基、1,4-丁二烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基等，包括它们的取代类似物。术语“烷氧基”表示烷基醚基团，其中：术语烷基如上所定义。合适烷基醚基团的例子包括，但不限于，甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。术语“芳基”表示苯基、萘基、或蒽基等，它们可非必要地包含杂原子和/或带有一个或多个取代基，例如烷基、烷氧基、卤素、羟基、氨基、硝基等。

如下是特别优选的金属茂：

二氯·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)

基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚

基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛

基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二氯·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

二甲基·rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合铪;

rac-二甲基硅二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚

基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-正丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-异丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基硅二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]

茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

二氯·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛
基)₂合锆;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛

基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯

基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-二甲基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]
茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]
茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]
茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]
茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]
茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]
茛基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛
基)₂η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基

苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-二异丙基酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-

二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茚基)₂合锆;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茚基)₂η⁴-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-双-三氟甲基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4-1, 4$ -二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茛基) $_2\eta^4$ -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-甲基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基, 4-[3', 5'-二叔丁基苯基]茛基) $_2$ 合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

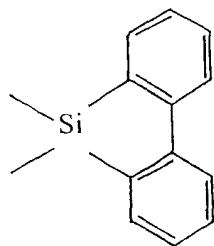
二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-正丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-异丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

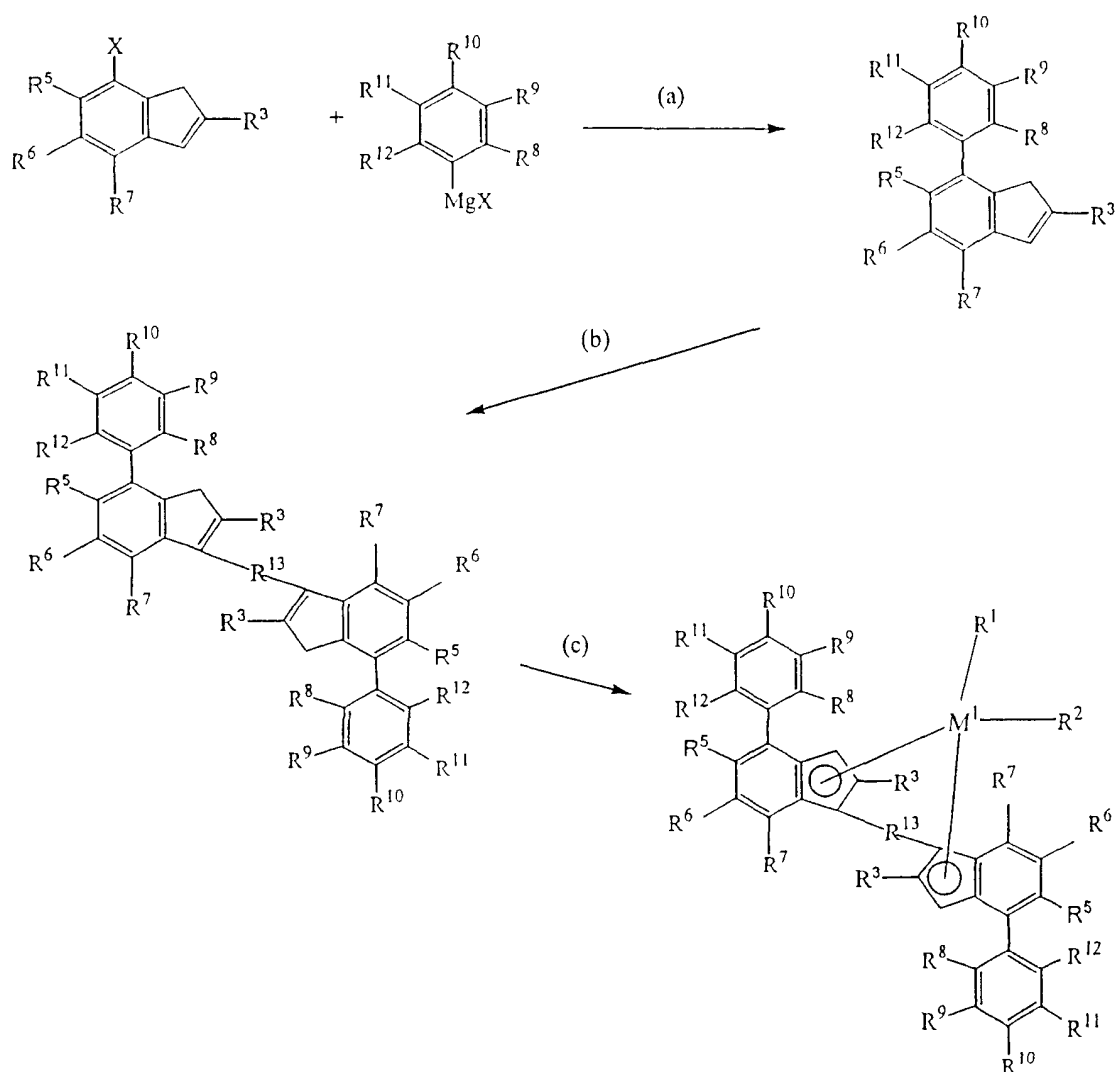
二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-仲丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-双(三甲基甲硅烷基)酰氨基硼烷(2-叔丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合锆;



根据从文献, 例如 U.S. 专利 Nos. 5, 789, 634 和 5, 840, 644 (两个文献在此全文引入作为参考) 已知的通用技术制备本发明的金属茂。

一般情况下, 此类型的金属茂按如下合成: 其中 ($R^1=H$) (a) 是在醚类型溶剂中, 在室温下由 $NiCl_2(PPh_3)_2$ 催化的 4-卤取代茚和芳基格氏试剂之间的芳基偶合反应以回流。通常通过柱色谱或蒸馏精制产物。(b) 是通过烷基阴离子金属盐 (如 $n-BuLi$) 的脱质子以形成茚化物, 随后通过与合适桥接前体 (如 Me_2SiCl_2) 的反应。反应通常在醚类型溶剂中在环境温度下进行。通过柱色谱或蒸馏精制最终产物。(c) 是通过烷基阴离子 (如 $n-BuLi$) 的双脱质子以形成二阴离子, 随后与金属卤化物 (如 $ZrCl_4$) 的反应。反应通常在醚类型或芳族溶剂中在环境温度下进行。通过粗固体的重结晶获得最终产物。



本发明的金属茂是烯烃聚合的高度活性催化剂组分。金属茂优选以手性外消旋体采用。然而，也可以使用以(+)或(-)形式的纯对映体。纯对映体允许制备光学活性聚合物。然而，应当除去金属茂的内消旋形式，这是由于在中心金属原子处的镜对称使得在这些化合物中的聚合活性中心(金属原子)不再是手性的且因此不能生产高度全同立构的聚合物。如果不除去内消旋形式，除全同立构聚合物以外形成无规立构聚合物。对于某些应用，这可能是完全所需的。

金属茂一般与一些形式的活化剂结合使用以产生活性催化剂体系。术语“活化剂”和“助催化剂”互换使用且在此定义为表示能够增强用于聚合烯烃的一种或多种金属茂能力的任何化合物或组分，或化合物或组分的结合物。烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷(MAO)通常用作金属茂活化剂。烷基铝氧烷一般包含5-40个重复单元：

线性种类的 $R(AlRO)_xAlR_2$ 和

环状种类的 $(AlRO)_x$

其中 R 是包括混合烷基的 C_1-C_8 烷基。特别优选是其中 R 是甲基的化合物。可以从商业销售商处以具有各种浓度的溶液获得铝氧烷溶液，特别是甲基铝氧烷溶液。有各种制备铝氧烷的方法，它们的非限制性例子描述在如下文献中：U.S. 专利 Nos. 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,103,031 和 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594-218 和 W094/10180，每个文献在此全文引入作为参考。

离子化活化剂也可用于活化金属茂。这些活化剂是中性的或离子的，或是如四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵的化合物，它离子化中性金属茂化合物。这样的离子化化合物可包含活性质子，或与离子化化合物的剩余离子缔合，但不配位或仅松散配位到离子化化合物剩余离子上的一些其它阳离子。也可以使用活化剂的结合物，例如，铝氧烷和离子化活化剂结合物，参见例如，W094/07928。

用于配位聚合由非配位阴离子活化的金属茂阳离子组成的离子催化剂的描述出现在如下文献的较早工作中：EP-A-0 227 003、EP-A-0 277 004 和 U.S. 专利 No. 5, 198, 401 和 WO-A-92/00333(每个文献在此引入作为参考)。这些文献教导了所需的制备方法，其中：由阴离子前体将金属茂质子化使得从过渡金属夺取烷基/氢化物基团以使它为如下两者：阳离子的和由非配位阴离子电荷平衡的。合适的离子盐包括四取代的硼酸盐或含有氟化芳基取代基如苯基、联苯基或萘基的铝盐。

术语“非配位阴离子”(NCA)表示这样的阴离子，它并不配位到该阳离子上或它仅弱配位到该阳离子上因此剩余部分足够易于由中性路易斯碱替换。“相容”非配位阴离子是当初始形成的配合物分解时并不降解到中性的那些。此外，阴离子不会转移阴离子取代基或片段到阳离子以引起它从阴离子形成中性四配位金属茂化合物和中性副产物。用于本发明的非配位阴离子是那些物质，它们是相容的，在+1下平衡它的离子电荷情况下稳定金属茂阳离子，仍然保持允许在聚合期间由烯属或炔属不饱和单体替换的足够易变性。

不包含活性质子但能够产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子两者的离子化离子化合物的用途也是已知的。参见，例如，EP-A-0 426 637 和 EP-A-0 573 403(每个文献在此引入作为参考)。制备离子催化剂的另外方法使用离子化阴离子前体，它初始是中性路易斯酸但在与金属茂化合物的离子化反应时形成阳离子和阴离子，例如三(五氟苯基)硼烷的使用。参见 EP-A-0 520 732(在此引入作为参考)。也可以通过包含金属氧化基团以及阴离子基团的阴离子前体由过渡金属化合物金属中心的氧化制备加聚用离子催化剂，参见 EP-A-0 495 375(在此引入作为参考)。

当金属配体包括卤素部分(例如，双环戊二烯基二氯化锆)时，它不能够在标准条件下进行离子化夺取，它们可以通过与有机金属化合物如氢化锂或氢化铝或烷基，烷基铝氧烷、格氏试剂等的已知烷基化反应而转化。参见 EP-A-0 500 944 和 EP-A1-0 570 982(每个文献在

此引入作为参考)的原位方法,该方法描述了在活化阴离子化合物加入之前或随活化阴离子化合物的加入,烷基铝化合物与二卤素取代金属茂化合物的反应。

包括金属茂阳离子和 NCA 的离子催化剂的负载方法描述在如下文献中: W09950311、U.S. 专利 Nos. 5,643,847 和 5,972,823、1998 年 11 月 2 日提交的 U.S. 专利申请 No. 09184358 和 1998 年 11 月 2 日提交的 U.S. 专利申请 No. 09184389(每个文献在此引入作为参考)。

当金属茂负载的催化剂组合物的活化剂是 NCA 时,优选首先向载体组合物中加入 NCA 随后加入金属茂催化剂。当活化剂是 MAO 时,优选将 MAO 和金属茂催化剂一起溶于溶液中。然后将载体与 MAO/金属茂催化剂溶液接触。其它方法和加入顺序对于本领域技术人员是显然的。

优选使用多孔微粒材料(例如,滑石、无机氧化物、无机氯化物如氯化镁,和树脂类材料如聚烯烃或聚合物复合物)负载用于制备本发明组合物的催化剂体系。

优选,载体材料是多孔无机氧化物材料,它包括来自元素周期表 2, 3, 4, 5, 13 或 14 族金属/准金属氧化物的那些。特别优选是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、及其混合物。可以单独或与二氧化硅、氧化铝、或二氧化硅-氧化铝结合采用的其它无机氧化物是氧化镁、氧化钛、氧化锆等。

优选载体材料是表面积为 $10-700\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 $0.1-4.0\text{cc/g}$ 和平均孔径为 $10-500\mu\text{m}$ 的多孔二氧化硅。更优选,表面积为 $50-500\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.5-3.5\text{cc/g}$ 和平均孔径为 $20-200\mu\text{m}$ 。最所需的表面积为 $100-400\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.8-3.0\text{cc/g}$ 和平均孔径为 $30-100\mu\text{m}$ 。典型多孔载体材料的平均孔径为 $10-1000$ 埃。优选,使用的载体材料的平均孔直径为 $50-500$ 埃,和最所需的为 $75-350$ 埃。可特别需要在 $100^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$ 下在任何地方将二氧化硅脱水 3-24 小时。

可以采用许多方式结合金属茂,活化剂和载体材料。也可以使用多于一种的金属茂。合适载体技术的例子描述在 U.S. 专利

Nos. 4, 808, 561 和 4, 701, 432 (每个文献在此引入作为参考)。优选将金属茂和活化剂结合且将它们的反应产物负载在多孔载体材料上, 如在如下文献中描述的那样: U. S. 专利 No. 5, 240, 894 和 W094/28034、W096/00243、和 W096/00245 (每个文献在此引入作为参考)。或者, 可以单独将金属茂预活化且然后单独或一起与载体材料结合。如果单独负载金属茂, 则优选, 在用于聚合之前, 将它们干燥然后以粉末结合。

不管是否将金属茂和它们的活化剂单独预接触或是否将金属茂和活化剂立即结合, 在一些情况下可以优选施加到多孔载体上的反应溶液总体积小于 4 倍多孔载体总孔体积, 更优选小于 3 倍多孔载体总孔体积和甚至更优选为大于 1-小于 2.5 倍多孔载体总孔体积。测量多孔载体总孔体积的程序在本领域是公知的。一种这样的方法描述在卷 1, 催化剂研究中的试验方法, Academic Press, 1968, 67-96 页。

负载的催化剂体系可以直接用于聚合或可以使用本领域公知的方法预聚合催化剂体系。对于预聚合的详细情况, 参见美国专利 Nos. 4, 923, 833 和 4, 921, 825、和 EP0 279 863 和 EP0 354 893 (每个文献在此全文引入作为参考)。

在此描述的金属茂催化剂体系用于所有类型烯烃的聚合。这包括生产均聚物, 共聚物, 三元共聚物等以及嵌段共聚物和抗冲击共聚物的聚合方法。可以在溶液中, 在悬浮液中或在气相中, 连续或间歇地, 或其任何结合, 在一个或多个步骤中, 优选在 60°C-200°C, 更优选 30°C-80°C, 特别优选 50°C-80°C 的温度下进行这些聚合方法。使用通式 $R^aCH=CH-R^b$ 的烯烃进行聚合或共聚。在此通式中, R^a 和 R^b 相同或不同且是氢原子或含有 1-14 个碳原子的烷基。然而, R^a 和 R^b 或者可与连接它们的碳原子一起形成环。这样烯烃优选是 C_2-C_{14} 烯烃, 例如乙烯、丙烯、1-己烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、降冰片烯和降冰片二烯。特别地, 聚合丙烯和乙烯。本发明的金属茂和金属茂催化剂体系最适于丙烯类聚合物的聚合。

如需要, 加入氢气作为分子量调节剂和/或以增加活性。聚合体

系的总压力为 0.5-100 巴。优选在 5-64 巴的工业特别感兴趣压力范围中进行聚合。

典型地，在聚合中以基于过渡金属的如下浓度使用金属茂：每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器体积 10^{-3} - 10^{-8} mol，优选 10^{-4} - 10^{-7} mol 过渡金属。当铝氧烷用作助催化剂时，它的使用浓度是每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器体积 10^{-5} - 10^{-1} mol，优选 10^{-4} - 10^{-2} mol。以关于金属茂的合适等摩尔量使用提及的其它助催化剂。然而原则上，更高的浓度也是可能的。

如果聚合进行为悬浮或溶液聚合，典型地使用通常用于 Ziegler 低压工艺的惰性溶剂例如，在脂族或脂环族烃中进行聚合；它的例子是丙烷、丁烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷和甲基环己烷。也可以使用苯或氢化柴油馏分。也可以使用甲苯。优选在液体单体中进行聚合。如果使用惰性溶剂，以气体或液体形式计量单体。

在催化剂，特别是负载催化剂加入之前，可以将另一种烷基铝化合物，例如，三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝或异戊二烯基铝另外引入反应器中以使聚合体系为惰性的（例如用于烯烃中存在的催化剂毒物）。以每 kg 反应器内容物 100-0.01 mmol 的 Al 的浓度向聚合体系中加入此化合物。优选是浓度为每 kg 反应器内容物 10-0.1 mmol 的 Al 的三异丁基铝和三乙基铝。这允许在负载催化剂体系的合成中在低水平下选择 Al/M¹ 摩尔比。

然而原则上，用于聚合反应催化的另外物质的使用是不必须的，即，根据本发明的体系可用作烯烃聚合的唯一催化剂。

根据本发明的方法显著在于如下事实：描述的金属茂可得到具有非常高分子量，熔点，和非常高立构规整度的丙烯聚合物，在 50℃-80℃ 的工业特别感兴趣聚合温度范围中具有高催化剂活性。

甚至在温度，压力和催化剂活性的商业相关条件下用于方法中时，本发明的催化剂体系能够提供特别高分子量和熔点的聚合物，特别是丙烯均聚物和共聚物。优选的熔点至少为 155℃ 高，更优选至少 157℃，甚至更优选至少 157℃，和最优选 160℃ 或更大。

本发明的催化剂体系也能够提供具有高立体定向度和区域定向度的丙烯聚合物。在大于 98% 的三单元组立构规整度下，根据本发明方法制备的全同立构丙烯聚合物可具有小于 0.5% 的 2-1-插入丙烯单元的比例。优选没有可测量的 2-1-插入丙烯单元比例。使用 ^{13}C -NMR 根据 J. C. Randall, 聚合物序列测量: 碳-13NMR 方法, Academic Press 纽约 1978, 测量三单元组立构规整度。使用在此描述的方法制备的聚合物在包括纤维、注塑部件、膜、管子等的所有应用中找到了用途。

尽管已经通过参考特定的实施方案描述和说明了本发明，可以由本领域技术人员理解的是，本发明提供它自身没有在此说明的许多不同变化。则由于这些原因，仅应当参考所附的权利要求用于确定本发明真实范围的目的。

尽管根据 U. S. 专利实践从属权利要求具有单一的从属性，但任何从属权利要求中的每个特征可以与其它从属权利要求或主权利要求中的每个特征结合。

实施例

在氮气净化的干燥箱中进行所有空气敏感的试验。所有溶剂购自商业来源。4-溴-2-甲基茚，4-氯-2-甲基茚和在甲苯中的三(五氟苯基)硼烷购自商业来源。烷基铝以烃溶液购自商业来源。商业甲基铝氧烷(“MAO”)以在甲苯中的 30wt% 溶液购自 Albemarle。从商业来源获得金属茂二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆和二氯·外消旋二甲基硅二基(4-[1-萘基]-2-甲基茚基)₂合锆。

对比例 1

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆

负载对比金属茂催化剂体系 1

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-

苯基茛基)₂合锆(对比金属茂 1, 0.055g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中且搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 22 分钟。负载的催化剂回收为淡橙色, 自由流动固体(5.63g)。

对比例 2

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茛基)₂合锆

负载对比金属茂催化剂体系 2

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茛基)₂合锆/MAO 在 100mL 圆底烧瓶中, 将二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茛基)₂合锆(对比金属茂 2, 0.064g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中且搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时。负载的催化剂回收为橙色, 自由流动固体(4.72g)。

实施例 3

二氯·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)合锆

1-溴-3, 5-二叔丁基苯

1000mL 三颈圆底烧瓶装配有机械搅拌器, 压力补偿滴液漏斗, 和回流冷凝器。将带有过压阀的氮气流应接器连接在回流冷凝器的顶

部。轻微的氮气流在设备中保证惰性气体气氛。向烧瓶中加入 181g 三苯基膦(690mmol)和 160mL 乙腈(HPLC 级)。将白色悬浮液在冰浴中冷却 15 分钟。同时搅拌,在 40 分钟内滴加 101.5g 溴(635mmol)。在溴加入之后,除去冰浴。以一个部分加入 124g 的 3,5-二叔丁基苯酚(601mmol)和 140mL 乙腈。橙色/白色悬浮液在加热时转化成橙色溶液。由蛋形搅拌棒替换机械搅拌器。将溶液在温和回流温度下搅拌 3 小时。

然后将烧瓶进行简单蒸馏和在水吸气器压力下蒸馏乙腈。在已经除去所有乙腈之后,采用连接到由水半填充的 500mL 玻璃洗涤瓶的短的、大直径玻璃管以替换冷凝器。将液体混合物在 280-310℃下搅拌 80 分钟。将反应混合物冷却到大约 100℃和倾入 1000mL 烧杯中。向烧杯中吹入轻微氮气流保持产物混合物干燥。在室温下,将固体送入干燥箱中,破碎成细片,和在研钵中研磨。将研磨的材料采用 200mL 戊烷搅拌 4 次。将液体相离心,结合,采用饱和 NaHCO_3 溶液(200mL)洗涤,采用 MgSO_4 干燥,并蒸发溶剂。柱色谱(二氧化硅/戊烷)得到 41.6g (25.7%) 白色结晶产物。

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3 = 7.24ppm): δ 7.30 (s, 3H), 1.28 (s, 18H)。

4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛

格氏盐的制备: 向 100mL 烧瓶中加入 1.88g 的 Mg(77.3mmol)和 10mL 的 THF。将 13.36g 的 3,5-二叔丁基溴苯(49.6mmol)溶于 45mL 的 THF 和缓慢加入到 Mg 变化。一旦反应开始将烧瓶在油浴中加热到 50℃,且在溴苯加入完成之后将此温度保持 1 小时。将油浴温度升高并保持温和回流 4 小时。

偶合反应: 向 100mL 烧瓶中加入 7.42g 的 4-氯-2-甲基茛(45.1mmol), 0.723g 的 1,3-双(二苯基膦)丙烷氯化镍(II)(1.334mmol), 和 30mL 的 Et_2O 。将红色悬浮液冷却到-20℃,在 20 分钟内加入以上得到的格氏盐悬浮液。将悬浮液在油浴中加热到 50℃,并在此温度下搅拌 40 小时。在冰浴中冷却烧瓶。同时搅拌,加入 4mL 水和 15mL 的 10%含水 HCl。将 THF 相分离,将水相采用 Et_2O

洗涤, 和将结合的有机相采用 MgSO_4 干燥。在溶剂蒸发之后进行柱色谱的精制。二氧化硅用作固定相和戊烷用作溶剂。稍后将溶剂改变成戊烷/ Et_2O 混合物 (98:2)。将包含产物的所有馏分结合, 完全蒸发溶剂。将产物在最小可能量的戊烷中再结晶, 在 4°C 下贮存, 透析溶剂, 和将固体在真空下干燥。产量是 3.14g (9.96mmol, 21.9%)。产物是两种异构体的混合物。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3 = 7.24\text{ppm}$): δ 7.40-7.12 (m, $2\times 6\text{H}$), 6.64 (s, 1H), 6.53 (t, 1H), 3.36 (s, $2\times 2\text{H}$), 2.13 (s, $2\times 3\text{H}$), 1.36 (s, $2\times 18\text{H}$)。

二甲基硅二基-双(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚)

将 3.12g 的 4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚 (9.8mmol) 溶于 20mL 的 THF 中。向 100mL 烧瓶中加入 0.65g 的 KH 和 25mL 的 THF。在 -75°C 的温度下, 在 8 分钟内将茚溶液加入到 KH 悬浮液中。允许悬浮液在 40 分钟内温热到 -50°C , 且然后在 75 分钟内温热到 -35°C 。在室温下搅拌 90 分钟之后, 使固体沉降, 和将橙色溶液转移到第二烧瓶中。在 -35°C 将 0.6mL 二氯二甲基硅烷 (4.95mmol) 加入到 K 盐溶液中。将溶液在室温下搅拌过夜。加入 3mL 饱和 NH_4Cl 溶液停止反应。将溶液从白色沉淀物过滤并采用 MgSO_4 干燥。5g 二氧化硅的加入和溶剂的完全蒸发得到二氧化硅/原料产物混合物。柱色谱通过 125g 二氧化硅和戊烷/ Et_2O =99:1 (500mL) 和然后 98:2 (500mL)。回收由茚起始材料轻微污染的定量产量。产物是两种异构体的混合物。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3 = 7.24\text{ppm}$): δ 7.48-7.13 (m, $2\times 12\text{H}$), 6.80 (m, $2\times 2\text{H}$), 3.85 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 1.38+1.37 (2s, $2\times 36\text{H}$), -0.20 (s, 3H), -0.22 (s, $2\times 3\text{H}$), -0.26 (s, 3H)。

二氯·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆

将 4g 以上硅烷 (5.77mmol) 溶于 6mL 戊烷和 43mL 的 THF 中。在 -85°C 下, 在 11 分钟内加入 4.6mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M, 11.5mmol)。溶液的颜色从黄色变成红棕色。将溶液在 30 分钟

内温热到 -60°C 和在室温下搅拌 1 小时。完全蒸发溶剂，加入 10mL 甲苯，随后再次进行溶剂的完全蒸发。将红棕色残余物溶于 45mL 甲苯并冷却到 -85°C 。1.32g 的 ZrCl_4 (5.66mmol) 的加入得到了棕色悬浮液。在 2 小时内将悬浮液温热到室温，和然后回流 6.5 小时。这得到亮橙色悬浮液。完全蒸发甲苯，加入 60mL 戊烷以搅拌悬浮液过夜。通过 C 盐的过滤和采用 45mL 戊烷洗涤橙色残余物得到透明橙色滤液。通过戊烷溶液对干燥箱气氛的缓慢蒸发，外消旋锆茂从溶液结晶出来。将溶液从固体萘析，将固体采用几 mL 冷戊烷洗涤和干燥。通过在 C 盐上采用甲苯洗涤橙色残余物，可以获得透明橙色甲苯溶液。一半甲苯的蒸发和加入至少一半体积的戊烷得到结晶内消旋锆茂。外消旋锆茂的产量是 1.5g (1.76mmol, 30.5%)。可以分离 0.51g (0.60mmol, 10.4%) 内消旋锆茂。对于外消旋锆茂，

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3 = 7.24\text{ppm}$): δ 7.64 (d, 2 $\times$ 1H), 7.51 (s, 4H), 7.40 (d, 2 $\times$ 1H), 7.39 (s, 2H), 7.10 (t, 2 $\times$ 1H), 6.95 (s, 2 $\times$ 1H), 2.24 (s, 2 $\times$ 3H), 1.33 (s, 2 $\times$ 3H), 1.30 (s, 12 $\times$ 3H) 和对于内消旋锆茂 δ 7.62 (d, 2 $\times$ 1H), 7.45 (s, 4H), 7.37 (t, 2 $\times$ 1H), 7.11 (d, 2 $\times$ 1H), 6.86 (m, 2 $\times$ 1H), 6.78 (s, 2 $\times$ 1H), 2.44 (s, 2 $\times$ 3H), 1.46 (s, 3H), 1.31 (s, 12 $\times$ 3H), 1.23 (s, 3H)。

负载金属茂催化剂体系 3A

二氯·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆 (0.075g) 加入到 MAO 溶液 (6.74g, 7.4mL) 中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯 (14mL) 洗涤。向结合的滤液中，加入脱水二氧化硅 (4.0g, Davison 948 Regular, 600°C 脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟，然后在 40°C 下在真空下于旋转蒸发器上干燥 1 分钟直到液体蒸发，和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 20 分钟。负载的催化剂回收为淡粉红色，自由流动固体 (5.4g)。

二甲基·二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)合锆

将二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)ZrCl₂ (488mg, 0.57mmol)溶于 30mL 甲苯以得到透明橙色溶液。在室温下通过注射器加入 3.0M 的 MeMgBr 在 Et₂O 中的溶液 (0.76mL, 2.28mmol)并将反应在回流下搅拌过夜。在此时间之后, 将反应冷却和将 0.5mL 的 1,4-二噁烷和 0.5mL 的 Me₃SiCl 加入到溶液中。将溶液通过 C 盐填装的玻璃料过滤并在真空下除去甲苯。将剩余的黄色固体采用戊烷洗涤和在真空下干燥以得到 257mg (55.3%) 的所需金属茂。

负载金属茂催化剂体系 3B

二甲基·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)合锆/NCA

在 50ml 烧杯中, 集合 1.07g (0.232mmol) 的三(全氟苯基)硼烷在甲苯中的 11.05wt% 溶液。加入 0.035g (0.232mmol) 的 N,N-二乙基苯胺 (Aldrich, 98+%), 随后加入 4.5g 甲苯。获得粉红色溶液。将此溶液吸取移入包含 2.0g 二氧化硅 (Grace Davison, 在 500℃ 下采用 3-wt% 的 (NH₄)₂SiF₆ 煅烧) 和磁力搅拌棒的 50ml 圆底烧瓶中。用 4.5g 甲苯清洗烧杯、移液管、以及烧瓶侧。在油浴中将烧瓶加热到 50℃。将混合物搅拌 30 分钟。将 0.023g (0.028mmol) 的二甲基·二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)合锆作为固体加入以产生红色淤浆。在 50℃ 下继续搅拌 1 小时。在此时间之后, 中断搅拌和加热。将溶剂在真空下汽提过夜以得到 2.13g 肉色粉末。质量组成: 锆: 0.013mmol/g 催化剂, 硼: 0.11mmol/g 催化剂。

负载金属茂催化剂体系 3C

二甲基·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)合锆/NCA

此催化剂制备使用与以上相同的原材料。在 50ml 烧杯中，集合 2.68g (0.58mmol) 的三(全氟苯基)硼烷在甲苯中的 11.05wt% 溶液。加入 0.088g (0.59mmol) N,N-二乙基苯胺，随后加入 15g 甲苯。获得粉红色溶液。将此溶液吸取移入包含 5.0g 二氧化硅和磁力搅拌棒的 100ml 圆底烧瓶中。将 1.0g 甲苯用于清洗烧杯、移液管、和烧瓶侧。在油浴中将烧瓶加热到 50℃。将混合物搅拌 30 分钟。将 0.0061g (0.075mmol) 二甲基·二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基)合锆作为固体加入以产生红色淤浆。在 50℃ 下继续搅拌 30 分钟。在此时间之后，中断搅拌和加热。将溶剂在真空下汽提过夜以得到 5.36g 肉色粉末。质量组成：锆：0.013mmol/g 催化剂，硼：0.11mmol/g 催化剂。

实施例 4

二氯·二甲基硅二基-双-[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)茛基)]合锆

4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茛

将 4-氯-2-甲基茛 (8.9g, 54mmol) 和 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8g, 2.8mmol) 溶于 150mL 的 Et_2O 中。将为 Et_2O 溶液的 3,5-二甲基苯基溴化镁 (10g, 54mmol) 加入到溶液中且在室温下将反应搅拌过夜。在过夜搅拌之后，将反应采用 H_2O 缓慢骤冷以中和未反应的格氏试剂。将溶液随后采用 100mL 的 10% $\text{HCl}(\text{aq})$ 处理，采用饱和碳酸氢钠水溶液中和。将有机层采用硫酸镁干燥并通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的残余物装载到硅胶柱上和采用己烷洗脱。产量是 5.6g (44%)。

锂 4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茛

将 4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茛 (5.6g, 23.9mmol) 溶于 80mL 戊烷中。向此溶液中加入 9.6mL 的 n-BuLi (在己烷中的 2.5M) 并使反应在室温下搅拌 4 小时。白色固体从溶液沉淀且将该固体通过玻璃料

过滤收集和采用另外的戊烷洗涤。产量是 4.5g (80%)。

二甲基硅二基双[4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茚]

将 SiMe_2Cl_2 (1.2g, 9.4mmol) 溶于 80mL 的 THF 中。同时搅拌，向此溶液中缓慢加入为干燥粉末的锂 4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茚 (4.5g, 18.7mmol) 并使内容物在室温下搅拌过夜。在真空中除去溶剂并将残余物在戊烷中溶解并过滤以除去 LiCl 盐。在真空中除去戊烷以得到薄片状白色固体 (4.23g, 87%)。

二甲基硅二基双[4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茚] ZrCl_2

将二甲基硅二基双[4-(3',5'-二甲基苯基)-2-甲基茚] (4.23g, 8.0mmol) 溶于 60mL 的 Et_2O 。同时搅拌，加入 6.4mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M) 并允许在室温下搅拌 2 小时。在此时间之后，将溶液冷却到 -35°C 并将 ZrCl_4 (1.58g, 8.0mmol) 加入并在室温下搅拌 3 小时。然后将溶剂在真空下除去且将残余物在二氯甲烷和戊烷的混合物中溶解并过滤以除去 LiCl 盐。然后将滤液浓缩和急冷到 -35°C 以诱导结晶。获得 0.23g (5.0%) 的纯外消旋化合物。

负载金属茂催化剂体系 4

二氯·二甲基硅二基-双-(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)茚基)]

合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·二甲基硅二基-双-(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)茚基)] 合锆 (0.061g) 加入到 MAO 溶液 (6.74g, 7.4mL) 中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯 (14mL) 洗涤。向结合的滤液中，加入脱水二氧化硅 (4.0g, Davison 948 Regular, 600°C 脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟，然后在 40°C 下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发，和然后将固体干燥总计约 2 小时 34 分钟。负载的催化剂回收为淡橙色，自由流动固体 (5.36g)。

实施例 5

二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-双三氟甲基苯基)-2-甲基-茚基)]合锆

4-[3',5'-双(三氟甲基)苯基]-2-甲基茚

将 4-溴-2-甲基茚 (10.7g, 51mmol) 和 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8g, 2.8mmol) 溶于 150mL 的 Et_2O 中。将为 Et_2O 溶液的 3,5-双(三氟甲基)苯基溴化镁 (51mmol) 在剧烈搅拌下加入并在室温下将反应搅拌过夜。在过夜搅拌之后, 将反应采用 H_2O 缓慢骤冷以中和未反应的格氏试剂。将溶液随后采用 100mL 的 10% $\text{HCl}(\text{aq})$ 处理, 并采用饱和碳酸氢钠水溶液中和。将有机层采用硫酸镁干燥和通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的残余物装载到硅胶柱上和采用己烷洗脱。产量是 2.2g (13%)。

4-[3',5'-双(三氟甲基)苯基]-2-甲基茚化锂

将 4-[3',5'-双(三氟甲基)苯基]-2-甲基茚 (2.2g, 6.5mmol) 溶于 50mL 戊烷中。向此溶液中加入 2.6mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M) 且使反应在室温下搅拌 4 小时。黄白色固体从溶液中沉淀并将该固体通过玻璃料过滤收集和采用另外的戊烷洗涤。产量是 1.6g (73%)。

二甲基硅二基双[4-(3',5'-双(三氟甲基)苯基)-2-甲基茚

将 SiMe_2Cl_2 (0.48g, 3.7mmol) 溶于 80mL 的 THF 中。在搅拌下, 加入为干燥粉末的 4-(3',5'-双(三氟甲基)苯基)-2-甲基茚化锂 (2.6g, 7.5mmol) 并使内容物在室温下搅拌过夜。在真空中除去溶剂和将残余物在戊烷中溶解并过滤以除去 LiCl 盐。在真空中除去戊烷, 并将粗产物装载在硅胶柱上和采用己烷洗脱。产量是 2.2g (80%)。

二甲基硅二基双[4-(3',5'-双(三氟甲基)苯基)-2-甲基茚] ZrCl_2

将二甲基硅二基双[4-(3',5'-双(三氟甲基)苯基)-2-甲基茛] (2.2g, 3.0mmol)溶于 50mL 的 Et_2O 。在搅拌下, 加入 2.4mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M) 并在室温下搅拌 2 小时。在此时间之后, 将溶液冷却到 -35°C 和将 ZrCl_4 (0.69g, 3.0mmol) 加入并在室温下搅拌 3 小时。然后将溶剂在真空下除去和将残余物在甲苯中溶解并过滤以除去 LiCl 盐。然后将滤液浓缩和急冷到 -35°C 以诱导结晶。获得 90mg (3.3%) 的纯外消旋化合物。

负载金属茂催化剂体系 5

二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-双三氟甲基苯基)-2-甲基-茛基)合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中, 将二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-双三氟甲基苯基)-2-甲基-茛基)合锆 (0.075g) 加入到 MAO 溶液 (6.32g, 6.75mL) 中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯 (13mL) 洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅 (3.75g, Davison 948 Regular, 600°C 脱水)。将此淤浆搅拌 30 分钟, 然后在 40°C 下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 20 分钟。负载的催化剂回收为暗红粉色, 自由流动固体 (5.03g)。

实施例 6

二氯·二甲基硅二基双(4-(3',5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茛基)合锆

3,5-二溴-三甲基甲硅烷基-苯

将 42.4g 三溴苯 (134.6mmol) 溶于 600mL 的 Et_2O 中。将溶液急冷到 -55°C , 在该温度下起始材料沉淀。在 20 分钟内加入 54mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M, 135mmol)。在 -52°C 下搅拌 35 分钟之后, 在 7 分钟内加入 20ml 的 TMSCl (158mmol) 和 20mL 的 Et_2O 。悬浮液在 -42°C

下转变成溶液，且细沉淀物在 -30°C 下出现。将悬浮液在室温下搅拌过夜。将100mL的2M HCl用于水解混合物。在搅拌30分钟之后，将 Et_2O 相采用 MgSO_4 干燥，过滤，和蒸发溶剂直到化合物从溶液中结晶出来。将烧瓶在 $+4^{\circ}\text{C}$ 下贮存过夜。将结晶的化合物过滤，采用少量冷戊烷洗涤，和在真空下干燥。从滤液获得结晶化合物的第二馏分。产量：31.9g (103.5mmol, 77%)。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3 = 7.24\text{ppm}$): δ 7.62 (t, 1H), 7.49 (d, 2H), 0.25 (s, $3\times 3\text{H}$)。

3,5-双-三甲基甲硅烷基-溴苯

将17.18g的3,5-二溴-三甲基甲硅烷基-苯 (55.8mmol) 溶于380mL的 Et_2O 中。将溶液急冷到 -68°C ，在18分钟内加入22.3mL的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的2.5M)，55.8mmol。溶液颜色从透明转变成黄色，并将溶液在 -68°C 下搅拌45分钟。在6分钟内加入7.5mL的 TMSCl ，59mmol。溶液温度在1小时内升高到 -33°C ，且在另外30分钟后升高到 -18°C 。将溶液在室温下搅拌过夜。向白色悬浮液中加入60mL的2M HCl。搅拌30分钟导致两个透明相。将 Et_2O 相采用 MgSO_4 干燥，过滤，和蒸发溶剂。将粗产物在 $70\text{--}76^{\circ}\text{C}$ 温度和0.1-0.2mbar下蒸馏。结合所有纯馏分并得到15.8g产物 (52.4mmol, 94%)。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3 = 7.24\text{ppm}$): δ 7.56 (s, 2H), 7.50 (t, 1H), 0.25 (s, $6\times 3\text{H}$)。

4-(3',5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茛

格氏盐的制备：向100mL烧瓶中加入2.9g的Mg (119mmol) 和10mL的THF。在室温下将15.8g的3,5-双-三甲基甲硅烷基-溴苯 (52.4mmol) 溶于45mL的THF并缓慢加入到Mg变化。5分钟之后反应开始，导致黑棕色的热溶液。将混合物搅拌过夜并保持温和回流温度。

偶合反应：向100mL烧瓶中加入8.2g的4-氯-2-甲基茛 (49.8mmol) 和1.14g的1,2-双(二苯基膦)乙烷氯化镍(II) (2.16mmol)。在室温下将以上的格氏盐悬浮液倾入茛/镍催化剂

悬浮液中。将悬浮液在温和回流温度下搅拌 16 小时。在搅拌下，加入 5ml 水和 10ml 的 10%含水 HCl。将 THF 相分离，将水相采用 Et₂O 洗涤，并将结合的有机相采用 MgSO₄ 干燥。在溶剂蒸发之后进行柱色谱的精制。二氧化硅用作固定相和戊烷用作溶剂。稍后将溶剂改变成戊烷/Et₂O 混合物(98:2)。将包含产物的所有馏分结合，完全蒸发溶剂。产量是 15.35g, 43.8mmol (83.5%)。产物是两种非对映异构体的混合物。¹H-NMR (CHCl₃ = 7.24ppm): δ 7.67-7.63 (m, 2×3H), 7.37-7.10 (m, 2×3H), 6.61 (s, 1H), 6.53 (d, 1H), 3.36 (s, 2H), 3.34 (s, 2H), 2.13 (s, 2×3H), 0.29 (s, 2×18H)。

二甲基硅二基双(4-(3', 5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚)

将 15.35g 的 4-(3', 5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚(43.8mmol)溶于 70mL 的 THF 中。向第二烧瓶中加入 2.6g 的 KH 和 70ml 的 THF。在-65℃的温度下，在 20 分钟内将茚溶液加入到 KH 悬浮液中。在室温下搅拌 2 小时之后，使固体沉降 30 分钟，并将红色溶液转移到新烧瓶中。将几 mL 的 THF 加入到 KH 悬浮液中，搅拌并沉降，且也将此溶液转移到新烧瓶中。在-35℃将 2.6mL 的二氯二甲基硅烷(21.4mmol)加入到 K 盐溶液中。将溶液在室温下搅拌过夜。加入 10mL 饱和 NH₄Cl 溶液停止反应。将溶液从白色沉淀物中过滤和采用 MgSO₄ 干燥。22g 二氧化硅的加入和溶剂的完全蒸发得到二氧化硅/粗产物混合物。通过 250g 二氧化硅和 99:1 到 96:4 的戊烷/Et₂O 混合物进行柱色谱。获得 11.2g 产物(14.79mmol, 67.5%)，和 2.7g 较不纯的馏分。产物是两种异构体的混合物。¹H-NMR (CHCl₃ = 7.24ppm):

δ 7.68-7.14 (m, 2×12H), 6.78 (m, 2×2H), 3.85 (s, 2H), 3.81 (s, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 0.31 (2s, 2×36H), -0.19 (s, 3H), -0.23 (s, 3H), -0.26 (s, 6H)。

二氯·二甲基硅二基双(4-(3', 5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚基)合锆

将 4.1g 的以上硅烷(5.4mmol)溶于 50mL 的 THF 中。在-83℃的冷

却浴温度下，在 1 分钟内加入 4.3mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M, 10.8mmol)。溶液的颜色从黄色变成红棕色。将溶液在 100 分钟内温热到 -30°C 并然后在室温下搅拌 100 分钟。完全蒸发溶剂，加入 13mL 甲苯，随后再次进行溶剂的完全蒸发。将残余物溶于 50mL 甲苯中并冷却到 -82°C 。1.26g 的 ZrCl_2 (5.41mmol) 的加入得到淡棕色悬浮液。将悬浮液在室温下搅拌过夜，和回流 5.5 小时，并再次在室温下搅拌过夜。这得到橙色悬浮液。通过 C 盐的过滤和甲苯的完全蒸发得到橙色固体。将 40mL 戊烷加入到固体中，并搅拌悬浮液。使用玻璃料过滤，采用 3mL 冷戊烷洗涤，并在真空下干燥得到馏分 1 (1.56g)。馏分 1 的外消旋/内消旋比是 8:92。从滤液蒸发所有溶剂，并精确加入 8mL 戊烷以溶解残余物。将溶液放入在 -35°C 下的冰箱中，它引发固体化合物的结晶。使用玻璃料过滤，采用几 mL 冷戊烷洗涤，并在真空下干燥得到馏分 2 (0.63g)。馏分 2 的外消旋/内消旋比是 85:15。从滤液蒸发所有溶剂，并将固体保持为馏分 3 (1.77g)。馏分 3 的外消旋/内消旋比是 73:27。对于外消旋锆茂

$^1\text{H-NMR}$

($\text{CHCl}_3 = 7.24\text{ppm}$): δ 7.78 (s, $2\times 2\text{H}$), 7.70 (d, $2\times 1\text{H}$), 7.64 (s, $2\times 1\text{H}$), 7.41 (d, $2\times 1\text{H}$), 7.12 (m, $2\times 1\text{H}$), 6.91 (s, $2\times 1\text{H}$), 2.25 (s, $2\times 3\text{H}$), 1.32 (s, $2\times 3\text{H}$), 0.24 (s, $12\times 3\text{H}$) 和对于内消旋锆茂 δ 7.72 (s, $2\times 2\text{H}$), 7.66 (s, $2\times 1\text{H}$), 7.62 (s, $2\times 1\text{H}$), 7.12 (d, $2\times 1\text{H}$), 6.88 (m, $2\times 1\text{H}$), 6.75 (s, $2\times 1\text{H}$), 2.43 (s, $2\times 3\text{H}$), 1.46 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 0.25 (s, $12\times 3\text{H}$)。

负载金属茂催化剂体系 6

二氯·二甲基硅二基双(4-(3', 5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚基)合锆 (0.080g) 加入到 MAO 溶液 (6.74g, 7.3mL) 中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯 (14mL) 洗涤。向结合的滤液中，加入脱水二氧化硅 (4.0g,

Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 并然后将固体进一步干燥总计约 4 小时 30 分钟。负载的催化剂回收为粉红色, 自由流动固体(5.15g)。

实施例 7

二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚)]合锆

4-[3',5'-二甲基苯基]-2-异丙基茚

将 4-氯-2-异丙基茚(10.0g, 54mmol)和 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8g, 2.8mmol)溶于 150mL 的 Et_2O 中。将为 Et_2O 溶液的 3,5-二甲基苯基溴化镁(54mmol)在剧烈搅拌下加入且在室温下将反应搅拌过夜。在过夜搅拌之后, 将反应采用 H_2O 缓慢骤冷以中和未反应的格氏试剂。将溶液随后采用 100mL 的 10% $\text{HCl}(\text{aq})$ 处理, 采用饱和碳酸氢钠水溶液中和。将有机层采用硫酸镁干燥和通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的残余物装载到硅胶柱上和采用己烷洗脱。产量是 5.5g (39%)。

4-[3',5'-二甲基苯基]-2-异丙基茚化锂

将 4-[3',5'-二甲基苯基]-2-异丙基茚(5.5g, 21mmol)溶于 80mL 戊烷中。向此溶液中加入 8.3mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M)并使反应在室温下搅拌 4 小时。白色固体从溶液中沉淀并将该固体通过玻璃料过滤收集和采用另外的戊烷洗涤。产量是 3.3g (60%)。

二甲基硅二基双[4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚

将 SiMe_2Cl_2 (0.69g, 5.4mmol)溶于 80mL 的 THF 中。同时搅拌, 加入为干燥粉末的 4-[3',5'-二甲基苯基]-2-异丙基茚化锂(2.9g, 11mmol)并使内容物在室温下搅拌过夜。在真空中除去溶剂和将残余物在戊烷中溶解并过滤以除去 LiCl 盐。在真空中除去戊烷以

得到薄片状白色固体(2.1g, 67%)。

二甲基硅二基双[4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚]ZrCl₂

将二甲基硅二基双[4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚](2.1g, 3.6mmol)溶于 60mL 的 Et₂O。在搅拌下, 加入 2.9mL 的 n-BuLi(在己烷中的 2.5M)并在室温下搅拌 2 小时。在此时间之后, 将溶液冷却到-35℃并将 ZrCl₄(0.83g, 3.6mmol)加入并在室温下搅拌 3 小时。然后将溶剂在真空下除去并将残余物在甲苯中溶解并过滤以除去 LiCl 盐。然后将滤液浓缩和急冷到-35℃以诱导结晶。获得 0.24g(6.0%)的纯外消旋化合物。

负载金属茂催化剂体系 7

二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚)]合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中, 将二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚)]合锆(0.066g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 30 分钟。负载的催化剂回收为紫色, 自由流动固体(5.11g)。

聚合

全同立构聚丙烯均聚物

采用上述制备的负载催化剂体系生产均聚物的聚合程序如下。在已经采用丙烯蒸气冲洗的清洁, 干燥的两升高压釜中, 加入 TEAL 清除剂(0.3mL, 1.5M)。如指示在此点加入氢气。氢气的数量是对于每个增加 psi 的 1.55mmol, 如表中所示。将反应器关闭和采用 800mL 液

体丙烯填充。在加热反应器到指示的聚合温度之后，通过采用丙烯(200mL)洗涤加入催化剂。在指示的时间，典型地 1 小时之后，将反应器冷却，并排出过量丙烯。将聚合物除去和干燥。

无规共聚物(RCP)

采用上述制备的负载催化剂体系生产无规共聚物的聚合程序如下。在已经采用丙烯蒸气冲洗的清洁，干燥的两升高压釜中，加入 TEAL 清除剂(0.3mL, 1.5M)。如指示在此点加入氢气。氢气的数量是对于每个增加 psi 的 1.55mmol，如表中所示。将反应器关闭和采用 800mL 液体丙烯填充。在加热反应器到 60℃之后，如指示加入乙烯分压并然后通过采用丙烯(200mL)洗涤加入催化剂。加入乙烯气体以保持恒定的压力。在指示的时间，典型地 1 小时之后，将反应器冷却，并排出过量丙烯和乙烯。将聚合物除去和干燥。

抗冲击共聚物(ICP)

采用上述制备的负载催化剂体系生产 ICP 的聚合程序如下。在已经采用丙烯蒸气冲洗的清洁，干燥的两升高压釜中，加入 TEAL 清除剂(0.3mL, 1.5M)。在此点加入氢气。氢气的数量是对于每个增加 psi 的 1.55mmol，如表中所示。将反应器关闭和采用 800mL 液体丙烯填充。在加热反应器到 70℃之后，通过采用丙烯(200mL)洗涤加入催化剂。在指示的时间，典型地 1 小时之后，将反应器排气到约 170psig 压力并然后在指示的速率下，将乙烯/丙烯气体混合物通过反应器同时保持 200psig。在气相阶段结束，典型地 90-150 分钟时，将反应器排气和在 N₂下冷却。将粒状 ICP 聚合物除去和干燥。

使用负载的对比金属茂催化剂体系 1 进行聚合试验号 1-14。结果见表 1 和 2。

使用负载的对比金属茂催化剂体系 2 进行聚合试验号 15-25。结果见表 3 和 4。

使用负载的金属茂催化剂体系 3A 进行聚合试验号 26-39。结果见

表 5 和 6。

使用负载的金属茂催化剂体系 3B 进行聚合试验号 40-45。结果见表 7 和 8。

使用负载的金属茂催化剂体系 3C 进行聚合试验号 46-64。结果见表 9 和 10。

使用负载的金属茂催化剂体系 4 进行聚合试验号 65-74。结果见表 11 和 12。

使用负载的金属茂催化剂体系 5 进行聚合试验号 75-87。结果见表 13 和 14。

使用负载的金属茂催化剂体系 6 进行聚合试验号 88-92。结果见表 15 和 16。

使用负载的金属茂催化剂体系 7 进行聚合试验号 93-108。结果见表 17 和 18。

聚合物分析

通过凝胶渗透色谱 (GPC) 根据如下技术进行分子量测量。使用装有 Shodex (Showa Denko) AT-806MS 柱和差示折光率 (DRI) 检测器, 在 145℃ 下操作的 Waters 150C 凝胶渗透色谱, 采用 1, 2, 4-三氯苯作为流动相在 1.0mL/min 流量下测量分子量和分子量分布。样品注入体积是 300 微升。使用窄聚苯乙烯标准物标定柱以产生通用标定曲线。使用 $k=8.33 \times 10^{-5}$ 和 $a=0.800$ 作为 Mark-Houwink 系数建立聚丙烯标定曲线。使用在 VAX6410 计算机上运行的 Waters “Expert-Ease” 软件进行数值分析。

通过 FT-IR 使用从其组成由 NMR 确定的样品获得的校准, 测量无规共聚物中的乙烯数量。

DSC 熔点在商业 DSC 仪器上测量并报导为第二熔点。将重量小于 10 毫克的聚合物颗粒加热到 230.0℃ 下 10 分钟并然后在 10℃/分钟下从 230℃ 冷却到 50℃。将样品保持在 50℃ 下 5 分钟。然后当在 10℃/分钟下将样品从 50℃ 加热到 200℃ 时记录第二次熔融。峰值温度

记录为第二熔点。

ICP 聚合物萃取方法

将 ICP 聚合物溶于热二甲苯并然后冷却过夜。在过滤之后，将不溶物干燥。将二甲苯溶解部分蒸发和回收溶解材料。在萘烷中，在 135℃ 下通过使用已知方法和仪器如 Schott A VSPro 粘度自动取样器测量回收溶解材料的 IV。

在非常高的 ICP MFR 下，此方法可萃取一些低分子量全同立构 PP 并因此降低观察到的 IV。

ICP 聚合物分级方法

将 ICP 样品送到 Polyhedron Laboratories, Inc 由 GPC 分级和分析。程序的一般描述见参考文献 J. C. Randall, J. Poly. Sci.: 部分 A 聚合物化学, 36 卷, 1527-1542 (1998)。

表 1
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂体系 (对比)	温度 (°C)	催化剂数量 (mg)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ =/C ₃ = 流量(l/min)
1	1	60	67	274.7	4.10	0	0	60	-
2	1	60	45	71.7	1.59	0	0	60	-
3	1	60	40	134.1	3.35	10	0	60	-
4	1	60	42	221.5	5.27	20	0	60	-
5	1	60	30	121.3	4.04	55	0	60	-
6	1	60	30	130.2	4.34	70	0	60	-
7	1	60	30	101.8	3.39	20	0	60	-
8	1	70	45	293.5	6.52	-	50	60	-
9	1	70	31	198.9	6.42	-	50	60	-
10	1	70	30	291.9	9.73	-	50	60/150	4.0/1.0
11	1	70	30	231.3	7.71	-	50	60/90	4.0/1.0
12	1	70	30	224.8	7.49	-	50	60/90	4.1/0.9
13	1	70	30	209.9	7.00	-	50	60/90	3.6/1.4
14	1	70	30	208.2	6.94	-	50	60/90	4.0/1.0

表 2
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂体系 (对比)	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10min)	熔点 (℃)	MW	MWD	共聚物的 IV
1	1	-	-	-	0.16	149.2	600.0	2.00	-
2	1	-	-	-	0.54	148.2	664.9	1.92	-
3	1	0.67	-	-	0.84	142.0	349.0	2.09	-
4	1	1.28	-	-	2.57	138.4	280.0	1.95	-
5	1	3.77	-	-	6.48	121.4	255.0	2.04	-
6	1	4.43	-	-	5.95	116.0	301.0	2.30	-
7	1	1.44	-	-	2.05	137.5	330.4	2.23	-
8	1	-	-	-	99.6	150.3	120.6	3.01	-
9	1	-	-	-	58.95	150.9	135.7	3.15	-
10	1	13.23	49.20	26.89	178.5	151.2	81.2	3.37	0.7520
11	1	7.58	47.37	16.00	134.05	150.6	98.4	3.25	0.687
12	1	7.82	50.04	15.63	127.16	150.0	100.4	3.11	0.708
13	1	5.3	38.96	13.60	201.9	150.43	91.2	3.28	0.779
14	1	0.47	64.32	0.73	97.1	150.8	116.8	3.42	未给出

表 3
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂体系	催化剂数量 (mg)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C2 [≡] /C3 [≡] 流量(l/min)
15	2	76	332.0	4.37	-	40	60	-
16	2	61	260.8	4.28	-	35	60/120	4.0/1.0
17	2	60	266.2	4.44	-	35	60/120	4.4/0.6
18	2	60	272.6	4.54	-	35	60/120	4.2/0.8
19	2	61	196.9	3.23	-	35	60	-
20	2	61	121.2	1.99	20	5	60	-
21	2	61	118.1	1.94	30	5	60	-
22	2	61	137.7	2.26	40	5	60	-
23	2	62	141.9	2.29	50	5	60	-
24	2	60	138.6	2.31	40	10	60	-
25	2	62	234.8	3.79	-	50	60/90	4.0/1.0

表 4
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终MFR (g/10min)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
15	2	-	-	-	4.08	150.5	299.1	2.78	-
16	2	7.76	47.27	16.42	4.76	151.7	212.1	2.68	1.6567
17	2	16.39	61.45	26.67	1.3	150.8	230.9	3.33	1.7048
18	2	9.74	51.52	18.91	4.98	151.0	210.4	2.96	1.7127
19	2	-	-	-	3.12	151.0	278.0	2.49	-
20	2	1.27	-	-	0.19	138.43	603.0	2.59	-
21	2	1.75	-	-	0.15	136.10	614.8	2.59	-
22	2	2.25	-	-	0.196	131.90	604.5	2.31	-
23	2	2.82	-	-	0.213	127.83	579.0	2.36	-
24	2	2.39	-	-	0.225	131.63	542.8	2.41	-
25	2	3.803	48.39	7.86	4.95	151.43	176.8	2.94	1.425

表 5
二氯·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	催化剂数量 (mg)	温度 (°C)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C2=C3= 流量(l/min)
26	3A	46	60	37.8	0.82	-	0	60	-
27	3A	47	60	83.4	1.8	5	0	60	-
28	3A	45	60	125.8	2.8	10	0	60	-
29	3A	46	60	135.0	2.9	20	0	60	-
30	3A	45	60	268.7	6.0	35	0	58	-
31	3A	20	70	111.2	5.6	-	35	60	-
32	3A	32	70	192.8	6.0	-	35	60	-
33	3A	32	70	186.9	5.8	-	25	60/60	4.0/1.0
34	3A	33	70	227.0	6.9	-	35	60/90	4.0/1.0
35	3A	33	70	245.5	7.4	-	35	60/120	4.0/1.0
36	3A	32	70	204.9	6.4	-	35	60/90	3.6/1.4
37	3A	30	70	194.7	6.5	-	35	45/120	4.0/1.0
38	3A	30	70	238.0	7.9	-	35	60/120	4.4/0.6
39	3A	33	70	266.9	8.1	-	35	60/120	4.2/0.8

表 6
二氯·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10min)	熔点 (℃)	MW	MWD	共聚物的 IV
26	3A	-	-	-	0.12	156.63	681.3	2.44	-
27	3A	0.095	-	-	0.6	153.77	569.1	2.43	-
28	3A	0.34	-	-	1.63	150.23	428.2	2.49	-
29	3A	1.3	-	-	2.65	144.43	316.8	1.91	-
30	3A	1.8	-	-	4.78	140.97	271.4	1.86	-
31	3A	-	-	-	15.03	156.77	192.9	2.37	-
32	3A	-	-	-	6.88	157.37, 143.3minor	220.4	2.50	-
33	3A	4.58	41.88	10.9	7.37	156.57	267.8	3.65	1.003
34	3A	3.87	41.02	9.43	15.37	156.97	185.2	3.21	0.957
35	3A	6.18	41.17	15.0	15.88	157.17	172.2	3.44	0.841
36	3A	3.84	27.28	14.1	12.76	156.50	227.4	3.32	0.824
37	3A	7.45	39.17	19.0	18.61	156.83	163.8	3.23	0.844
38	3A	11.19	54.72	20.4	6.76	157.37	233.5	3.62	1.039
39	3A	7.88	46.66	16.9	12.75	156.43	194.6	3.17	0.876

二甲基·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆/NCA
表 7

试验#	金属茂催化剂体系	催化剂数量 (mg)	温度 (°C)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ =/C ₃ = 流量(l/min)
40	3B	47	60	2.9	0.06	0	60	-
41	3B	202	60	17.2	0.85	0	60	-
42	3B	33	70	162.9	4.94	35	60	-
43	3B	34	70	203.1	5.97	35	60/120	4.2/0.8
44	3B	31	70	187.5	6.05	35	60/120	4.4/0.6
45	3B	31	70	169.7	5.47	35	60/60	4.2/0.8

表 8
二甲基·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆/NCA

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10min)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
40	3B	-	-	-	DNA	156.63	821.6	1.98	-
41	3B	-	-	-	0.075	158.43	898.8	-	-
42	3B	-	-	-	14.7	159.1	202.3	2.30	-
43	3B	7.284	49.49	14.7	28.01	158.23	161.2	2.40	0.908
44	3B	11.13	55.59	20.0	12.3	157.83	180.8	2.29	1.073
45	3B	3.96	48.66	8.14	23.7	158.1	158.8	2.25	1.055

表 9
二甲基·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合钴/NCA

试验#	金属茂催化剂体系	催化剂数量 (mg)	温度 (°C)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)
46	3C	50	70	166.5	3.3	-	50	60
47	3C	50	70	60.9	1.2	-	25	60
48	3C	50	70	153.4	3.1	-	60	60
49	3C	34	60	17.8	0.52	20	0	60
50	3C	35	60	89.1	2.5	20	20	60
51	3C	36	60	96.4	2.7	30	20	60
52	3C	36	60	84.9	2.4	50	20	60
53	3C	60	60	130.3	2.2	30	35	40
54	3C	51	70	138.6	2.7	-	60	60
55	3C	50	70	65.6	1.3	-	40	60
56	3C	50	70	117.6	2.4	-	55	60
57	3C	50	70	65.9	1.3	-	40	60
58	3C	150	70	252.4	1.68	-	40	55
59	3C	101	70	191.0	1.9	-	50	60
60	3C	50	70	133.0	2.7	-	55	60
61	3C	51	70	90.7	1.8	-	55	60
62	3C	62	60	92.7	1.5	30	10	60
63	3C	51	70	122.3	2.4	-	55	60
64	3C	102	70	229.6	2.3	-	55	60

表 10
二甲基·外消旋二甲基硅二基-双-(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)合锆/NCA

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	最终MFR (g/10min)	熔点 (℃)	MW	MWD
46	3C	-	12.53	157.03	187.7	2.33
47	3C	-	0.803	156.9	445.3	2.10
48	3C	-	109.65	157.5	109.1	2.46
49	3C	1.3	6.92	145.43	357.9	1.83
50	3C	1.4	17.01	145.1	203.7	2.04
51	3C	2.1	19.33	139.30	188.7	1.97
52	3C	3.0	27.96	133.63	162.9	1.76
53	3C	1.7	50.22	142.7	152.3	2.52
54	3C	-	486	158.23	79.9	2.84
55	3C	-	6.2	158.17	338.2	2.77
56	3C	-	66.37	157.77	133.7	2.60
57	3C	-	2.42	158.03	381.7	2.62
58	3C	-	5.38	158.3	344.6	2.60
59	3C	-	15.59	157.97	289.3	2.75
60	3C	-	76.4	158.23	125.0	2.14
61	3C	-	5.95	158.63	245.1	2.58
62	3C	1.0	5.93	140.57	277.0	1.83
63	3C	-	6.75	157.7	234.4	3.00
64	3C	-	6.3	157.43	240.2	2.52

表 11
二氯·二甲基硅二基-双-(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	温度 (°C)	催化剂数量 (mg)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C2=C3= 流量(l/min)
65	4	60	45	72.7	1.6	0	0	60	-
66	4	60	45	111.9	2.5	5	0	60	-
67	4	60	47	155.6	3.3	10	0	60	-
68	4	60	46	204.9	4.5	20	0	60	-
69	4	60	45	244.5	5.4	35	0	60	-
70	4	70	30	251.2	8.4	-	35	60/90	4.0/1.0
71	4	70	30	236.8	7.9	-	35	60/90	3.6/1.4
72	4	70	32	259.5	8.7	-	35	60/90	4.2/0.8
73	4	70	33	249.4	7.6	-	35	60/90	4.4/0.6
74	4	70	33	186.8	5.7	-	35	60	-

表 12
二氯·二甲基硅二基-双-(2-甲基-4-(3', 5'-二甲基苯基)茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10min)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
65	4	-	-	-	0.0245	150.9	937.7	2.10	-
66	4	-	-	-	0.17	148.3	671.3	2.15	-
67	4	0.18	-	-	0.59	145.03	463.6	2.01	-
68	4	1.1	-	-	2.68	140.9	303.8	1.89	-
69	4	1.8	-	-	3.98	135.43	255.7	1.74	-
70	4	8.11	49.7	16.3	4.54	152.57	281.1	3.51	0.866
71	4	5.34	40.32	13.2	6.25	151.97	284.5	3.57	0.861
72	4	9.98	58.47	17.1	7.07	152.43	220.4	3.00	1.420
73	4	14.42	61.66	23.4	19.43	152.1	179.4	2.57	1.091
74	4	-	-	-	1.79	151.30	327.9	1.98	-

表 13
二氯·二甲基硅二基-双-(4-(3', 5'-双三氯甲基苯基)-2-甲基-茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化 剂体系	TEAL 数量 (mls)	催化剂数量 (mg)	产量(g)	效率 (Kg/g cat)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ /C ₃ 流量 (l/min)
75	5	0.3	45	5.4	0.12	0	60	-
76	5	0.3	31	82.0	2.6	35	60	-
77	5	0.3	21	47.3	2.3	35	60	-
78	5	0.3	30	102.0	3.4	35	60/90	4.0/1.0
79	5	0.3	32	95.2	3.0	35	60/90	3.6/1.4
80	5	0.3	30	97.9	3.3	35	60/120	4.0/1.0
81	5	0.3	32	98.1	3.1	35	90/120	4.4/0.6
82	5	0.3	30	97.3	3.2	35	60/120	4.2/0.8
83	5	0.3	32	44.7	1.4	35	45/120	4.0/1.0
84	5	0.3	60	88.7	1.5	20	60/90	4.0/1.0
85	5	0.3	61	110.8	1.8	20	60/90	3.6/1.4
86	5	0.3	61	134.0	2.2	20	60/90	4.2/0.8
87	5	0.3	61	134.2	2.2	20	60/90	4.2/0.8

表 14
二氯·二甲基硅二基双(4-(3', 5'-双-三氟甲基苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10min)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
75	5	-	-	-	-	154.5	606.8*	3.32	-
76	5	-	-	-	31.06	155.23	159.9	3.99	-
77	5	-	-	-	28.75	156.5 minor 142.98	172.8	3.74	-
78	5	5.829	52.53	11.1	341.43	154.3	87.4	3.75	1.45
79	5	3.784	44.54	8.5	185.49	154.83	101.8	3.97	0.74
80	5	9.308	52.05	17.9	102.01, 93.56	154.7	110.8	3.17	0.80
81	5	13.09	61.09	21.4	134.68, 127.37	154.5	100.0	3.22	1.03
82	5	15.59	55.49	28.0	36.04, 32.5	155.23	148.8	3.40	0.89
83	5	9.271	51.57	18.0	356.35, 348.24	154.3	78.9	3.60	0.77
84	5	-	-	-	4.08, 5.64	155.43	285.0	2.93	-
85	5	11.75	50.58	23.2	17.27, 18.28	154.57	219.5	4.26	0.79
86	5	11.75	40.45	29.0	35.6	154.70	202.9	4.69	0.78
87	5	14.84	55.87	26.6	14.8	154.70	204.2	4.24	0.84

表 15
二氯·二甲基硅二基双(4-(3',5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	催化剂数量 (mg)	温度 (°C)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	H ₂ (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ =/C ₃ = 流量(l/min)
88	6	60	60	40.8	0.68	0	60	-
89	6	31	70	107.3	3.5	35	60	-
90	6	30	70	123.6	4.1	35	60/90	4.0/1.0
91	6	30	70	112.2	3.7	35	60/90	3.6/1.4
92	6	30	70	123.8	4.1	35	60/90	4.4/0.6

表 16
二氯·二甲基硅二基双(4-(3',5'-双-三甲基甲硅烷基-苯基)-2-甲基茚基)合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙烯 (wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10min)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
88	6	-	-	-	0.13	155.3	594.2	1.92	-
89	6	-	-	-	3.59	155.77	269.8	2.19	-
90	6	4.148	44.34	9.4	61.05	156.1	128.1	2.79	
91	6	4.069	24.09	16.9	19.73	156.97	171.4	3.00	
92	6	6.852	52.48	13.1	12.82	156.5	155.6	3.71	

表 17
二氯·二甲基硅二基-双-[4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚基]合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	催化剂数量 (mg)	温度 (°C)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	H ₂ (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ =/C ₃ = 流量(l/min)
93	7	304	60	16.6	0.05	0	60	-
94	7	300	70	47.5	0.16	5	20	-
95	7	60	70	25.5	0.43	5	60	-
96	7	121	70	63.0	0.52	5	60	-
97	7	120	70	79.4	0.66	5	60/90	4.0/1.0
98	7	122	70	99.1	0.81	5	60/90	4.1/0.9
99	7	123	70	71.2	0.57	5	60/90	3.6/1.4
100	7	120	70	95.2	0.79	5	60/120	4.0/1.0
101	7	121	70	143.7	1.2	10	60/90	4.0/1.0
102	7	124	70	167.6	1.4	10	60/90	4.2/0.8
103	7	120	70	101.5	0.85	10	60	-
104	7	121	70	121.2	1.0	10	60/90	4.4/0.6
105	7	121	70	167.6	1.4	20	60	-
106	7	124	70	259.3	2.1	35	60	-
107	7	30	70	99.3	3.31	35	60/90	4.0/1.0
108	7	33	70	80.3	2.4	35	60	-

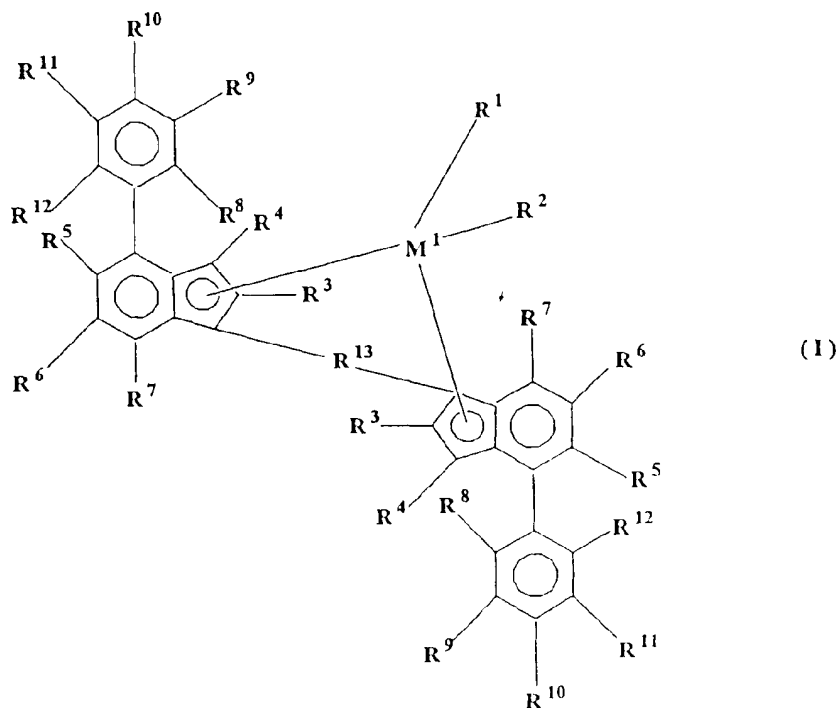
表 18
二氯·二甲基硅二基-双-[4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚基]合锆/MAO

试验	金属茂催	笔记本	总乙烯	橡胶中的	总橡胶	最终	熔点	MW	MWD	共聚物的 IV
#	化剂体系	(21810-)	(wt%)	乙烯 (wt%)	(wt%)	MFR (g/10min)	(°C)			
93	7	077	-	-	-	25.61	154.5	167.1	39.73	-
94	7	078	-	-	-	175.39	151.97	129.2	4.86	-
95	7	079	-	-	-	87.33	152.03	134.5	3.39	-
96	7	080	-	-	-	76.55	151.83	138.5	2.20	-
97	7	081	8.199	39.92	20.5	14.16	153.43	213.6	3.05	2.833
98	7	082	7.068	42.81	16.5	15.43	152.03	196.3	3.01	2.505
99	7	083	8.294	26.52	31.3	4.92	152.77	248.0	3.28	2.662
100	7	084	15.85	39.17	40.5	0.479	153.23	306.7	4.14	3.667
101	7	086	7.521	37.72	19.9	27.72	153.03	204.7	3.61	2.202
102	7	087	10.02	44.73	22.4	5.8	152.63	235.8	3.58	3.508
103	7	089	-	-	-	75.86	151.03	135.8	2.30	-
104	7	097	21.21	56.17	37.8	0.53	152.10	280.9	3.84	3.356
105	7	104	-	-	-	84.22	151.83	136.1	2.31	-
106	7	105	-	-	-	511.36	150.17	88.7	2.47	-
107	7	106	2.133	44.04	4.84	824.95	150.17	83.6	2.95	1.29
108	7	107	-	-	-	906.0	150.30	82.9	2.65	-

尽管已经通过参考特定的实施方案描述和说明了本发明，可以由本领域技术人员理解的是，本发明提供它自身没有在此说明的许多不同变化。则由于这些原因，仅应当参考所附的权利要求用于确定本发明真实范围的目的。

摘要

本发明涉及金属茂组合物和它们在烯烃聚合，特别是丙烯聚合用催化剂体系制备中的用途。该金属茂组合物可以由如下通式表示：



其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、铪或钛，最优选锆；

R^1 和 R^2 相同或不同，且是如下之一：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} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或共轭二烯烃，该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或三(烃基)甲硅烷基烃基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子；

优选 R^1 和 R^2 相同且是 C_1-C_3 烷基或烷氧基、 C_6-C_8 芳基或芳氧基、 C_2-C_4 烯基、 C_7-C_{10} 芳烷基、 C_7-C_{12} 烷芳基、或卤素原子，优选氯；

R^3 相同或不同，且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中 R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基之一；优选 R^3 不是氢原子；

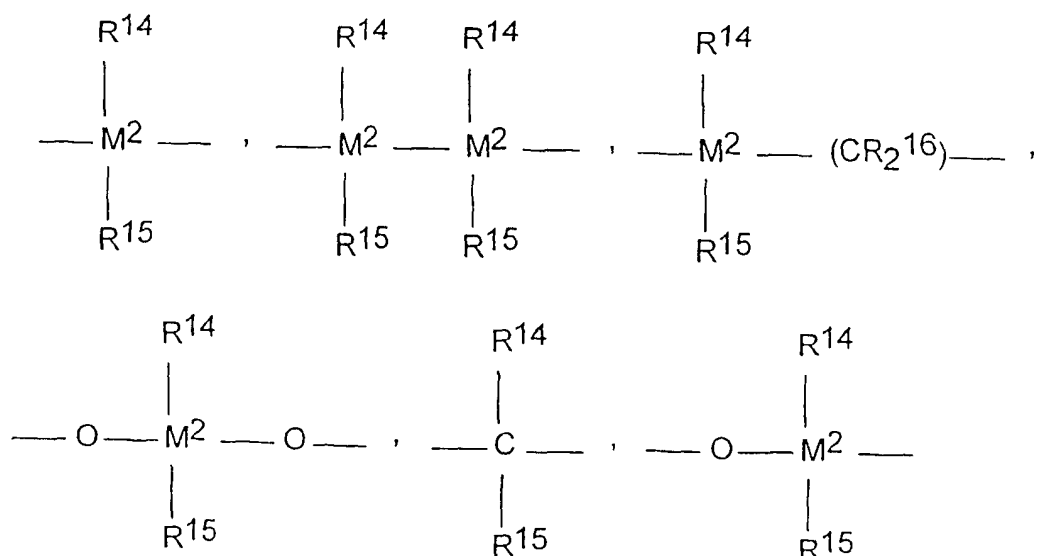
优选每个 R^3 相同且是氟、氯或溴原子、可以卤化的 C_1 - C_4 烷基、可以卤化的 C_6 - C_8 芳基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中 R' 是氟原子、 C_1 - C_4 烷基、或 C_6 - C_8 芳基之一；

更优选， R^3 相同且 R^3 是 C_3 烷基，最优选异丙基；

或者， R^3 是 C_1 或 C_2 烷基；

R^4 - R^7 相同或不同，且是氢原子，如对于 R^3 所定义或两个或多个相邻的 R^5 - R^7 与连接它们的原子一起形成一个或多个环，优选 4-8 元环，更优选 6 元环；

R^{13} 是：



$-B(R^{14})-$ 、 $-Al(R^{14})-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^{14})-$ 、 $-CO-$ 、 $-P(R^{14})-$ 、或 $-P(O)(R^{14})-$ 、或酰氨基硼烷基团；

其中：

R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同且是氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 氟烷基或硅烷基、 C_6 - C_{30} 芳基、 C_6 - C_{30} 氟芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基、 C_8 - C_{40} 芳烯基、 C_7 - C_{40} 烷芳基、或 R^{14} 和 R^{15} 与结合它们的原子一起形成环状环；

优选 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 相同且是氢原子、卤素原子、 C_1 - C_4 烷基、 CF_3 基团、 C_6 - C_8 芳基、 C_6 - C_{10} 氟芳基，更优选五氟苯基、 C_1 - C_4 烷氧基，特别是甲氧基、 C_2 - C_4 烯基、 C_7 - C_{10} 芳烷基、 C_8 - C_{12} 芳烯基、或 C_7 - C_{12} 烷芳

基;

M^2 是一个或多个碳、硅、锗或锡, 优选硅;

R^8 , R^{10} 和 R^{12} 相同或不同且具有对于 R^4 - R^7 所述的含义;

R^9 和 R^{11} 相同或不同且每个是含有 1-20 个碳原子的 IVA 族基团, 或每个是伯丁基、仲丁基或叔丁基、芳基、异丙基、氟烷基、三烷基甲硅烷基、或具有相似尺寸的其它基团, 优选叔丁基。