

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/603

C08F 10/00 C07F 5/02

C07F 5/06



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01806497.3

[43] 公开日 2003年6月4日

[11] 公开号 CN 1422287A

[22] 申请日 2001.3.15 [21] 申请号 01806497.3

[30] 优先权

[32] 2000.3.17 [33] DE [31] 10013043.7

[86] 国际申请 PCT/EP01/02938 2001.3.15

[87] 国际公布 WO01/68718 德 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.13

[71] 申请人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

[72] 发明人 J·舒泰克 G·厄科尔 G·科尔

[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 1 页 说明书 54 页

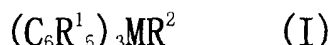
[54] 发明名称 类似盐的化合物,其制备和其在制备聚烯烃催化剂体系中的用途

[57] 摘要

一种类似盐的式(I)所示的化合物,  $(C_6R_3^1)_3MR^2$  (I) 其中  $R^1$  相同或不同, 各自为氢原子、卤原子、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_6-C_{14}$  芳基、 $C_1-C_{10}$  烷氧基、 $C_2-C_{10}$  链烯基、 $C_7-C_{20}$  芳烷基、 $C_7-C_{20}$  烷芳基、 $C_6-C_{10}$  芳氧基、 $C_1-C_{10}$  卤代烷基、 $C_6-C_{10}$  卤代芳基、 $C_2-C_{10}$  炔基或  $C_3-C_{20}$  烷基甲硅烷基, M 是元素周期表中第 III 主族的元素, 和  $R^2$  是取代或未取代的杂环, 该化合物可以用于制备聚烯烃的催化剂体系, 还有它的制备方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种类似盐的式 (I) 所示的化合物,



其中

$R^1$  相同或不同, 各自为氢原子、卤原子、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{14}$  芳基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、 $C_2$ - $C_{10}$  链烯基、 $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳氧基、 $C_1$ - $C_{10}$  卤代烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  卤代芳基、 $C_2$ - $C_{10}$  炔基或  $C_3$ - $C_{20}$  烷基甲硅烷基,

M 是元素周期表中第 III 主族的元素, 和

$R^2$  是取代或未取代的杂环。

2. 一种如权利要求 1 所述类似盐的式 I 的化合物, 其中杂环是吡咯、咪唑或咪唑基团。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述类似盐的式 I 的化合物, 其中 M 是铝或硼。

4. 一种如权利要求 1-3 中任一项所述的类似盐的化合物, 其中杂环  $R^2$  是未取代的或者被至少一种卤原子、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、 $C_2$ - $C_{10}$  链烯基、 $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  卤代烷基、 $C_6$ - $C_{14}$  卤代芳基、 $C_2$ - $C_{10}$  炔基或  $C_3$ - $C_{20}$  烷基甲硅烷基所取代。

5. 一种如权利要求 1-4 中任一项所述的类似盐的化合物, 其中杂环  $R^2$  是未取代的。

6. 一种制备如权利要求 1 所述的式 (I) 所示化合物的方法, 其中, 包括元素周期表第 I 或 II 主族元素的杂环化合物  $R^2$  首先与式  $(C_6R^1_5)_3M$  所示的化合物在溶剂中反应, 从而形成式  $[(C_6R^1_5)_3MR^2]^-$  所示的化合物, 随后其与质子给体反应而被质子化, 当中  $R^1$ 、M 和  $R^2$  如式 (I) 所定义。

7. 一种催化剂体系, 包括至少一种过渡金属的有机金属化合物 (A), 至少一种如权利要求 1 所述的式 (I) 的化合物, 如果希望的话, 元素周期表第 III 或 IV 族元素的烷基化合物 (B), 以及如果希望的话, 至少一种载体组分 (C)。

8. 一种用于烯烃聚合的方法, 其中, 在权利要求 6 所述的催化剂体系的存在下进行聚合。

## 类似盐的化合物，其制备和其在制备 聚烯烃催化剂体系中的用途

本发明涉及类似盐的化合物，其与一种过渡金属的有机金属化合物结合，可以形成有利地用于烯烃聚合的催化剂体系，涉及一种制备它们的方法，还涉及它们在制备聚烯烃的催化剂体系中的用途。

一种齐格勒型催化剂基于成角度的金属茂，该成角度的金属茂包含元素周期表中第4族的元素，该齐格勒型催化剂形成新一代用于 $\alpha$ -烯烃聚合的工业应用的催化剂（H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255-1283）。

为了获得活性催化剂体系，用大大过量的甲基铝氧烷(MAO)处理金属茂配合物（H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, 18, 99）。除了助催化剂成本高之外，还有所得聚合物中铝含量高的缺点。因此已经发展了无需超化学计量用量的活化剂就可以进行的新活化方法。

“类阳离子”金属茂聚合催化剂的合成描述于 *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3623。在该文中，使用基于金属茂计化学计量用量的三（五氟苯基）硼烷来进行从烷基-金属茂化合物中夺取烷基的反应。

EP-A-0427697 描述了这一合成原理和相应的包含不带电荷的金属茂物种（例如  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ）、路易斯酸（例如  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ）和烷基铝的催化剂体系。按照上述原理，在 EP-A-0520732 中描述了一种制备式  $\text{LMX}^+\text{XA}^-$  所示的盐的方法。

EP-A-0558158 描述了两性离子催化剂体系，其由二烷基-金属茂化合物和式  $[\text{R}_3\text{NH}]^+[\text{BPh}_4]^-$  所示的盐而制备。这种盐与例如  $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}_2$  的反应导致消去甲烷的质子迁移，从而得到甲基-茂锆（zirconocene）阳离子作为中间产物。通过 C-H 的活化作用进行这一反应，而获得两性离子  $\text{Cp}_2^*\text{Zr}^+-(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{BPh}_3^-$ 。此处，锆原子共价键合在苯环碳原子上并且通过 agostic 氢键而稳定。

US-A-5348299 描述了使用含全氟化四苯基硼酸根的二甲基苯铵盐的相应的体系。除了它们的活化作用之外，硼酸盐由于其配位体球因而对反应平衡具有很大的影响。大体积配位体有效的防止金属茂铪片段的二聚，因而使平衡向催化活性物种方向移动。迄今已知的单核硼酸盐阴离子带有四个芳基配位体并且当配位体中引入大体积基团时能够影响反应平衡 (W095/24268)。这些体系的缺点是合成法复杂和所得金属茂铪配合物极其敏感。

此外，怀疑大多数起始材料是致癌的、诱变或毒性极大。而且，阳离子性金属茂物种的形成伴随着胺的释放，而因为许多胺有毒性，所以这是不希望的。有时，迄今已知的四苯基硼酸铵由于极度不溶性还导致反应不完全的催化剂体系。就所用金属茂和助催化剂的量而言，这将直接影响催化剂体系的生产率。结果就是高成本和因此受限的商业应用。

W099/64476 描述了通过路易斯酸为基础的配合物来活化的离子催化剂体系。

本发明的一个目的是提供一种化合物，其具有大体积配位体的优点但是避免了已知铵盐型化合物的缺点。

我们发现，通过式 (I) 的类似盐的化合物可以达到这一目的。因而本发明提供了下式的化合物



其中  $\text{R}^1$  相同或不同，各自为氢原子、卤原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$  芳基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$  链烯基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$  芳烷基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$  烷芳基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳氧基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  卤代烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  卤代芳基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$  炔基或  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$  烷基甲硅烷基， $\text{M}$  是元素周期表中第 III 主族的元素，和  $\text{R}^2$  是取代或未取代的杂环。

本发明还提供了一种用于制备式 (I) 的新颖化合物的方法，其中包括元素周期表第 I 或 II 主族元素的杂环化合物  $\text{R}^2$  首先与式  $(\text{C}_6\text{R}^1_5)_3\text{M}$  所示的化合物在溶剂中反应，从而形成式  $[(\text{C}_6\text{R}^1_5)_3\text{MR}^2]^-$  的化合物，随后其与质子给体反应而被质子化，其中， $\text{R}^1$ 、 $\text{M}$  和  $\text{R}^2$  如式 (I) 所定义。

此外，本发明提供了催化剂体系，其包括至少一种过渡金属的有机金

属化合物(A)，至少一种式(I)的化合物，如果希望的话元素周期表第III或IV族元素的烷基化合物(B)，以及如果希望的话至少一种载体组分(C)。

本发明另外提供了一种用于烯烃聚合的方法，其中使用本发明的催化剂体系，该催化剂体系包括至少一种过渡金属的有机金属化合物(A)，至少一种式(I)的化合物，如果希望的话元素周期表第III或IV族元素的烷基化合物(B)，以及如果希望的话至少一种载体组分(C)。为此，聚合包括均聚和共聚。

按照本发明，优选式(I)的化合物，其中元素M是铝或硼，当中硼是特别优选的。

在式(I)化合物的优选的具体实施方案中，基团 $R^1$ 各自独立为卤原子，尤其氟或氯，当中氟是特别优选的。

特别优选的式(I)的卤代化合物包含五氟苯基、2,3,4,6-四氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、2,3,5-三氟苯基、2,3,6-三氟苯基、1,3-二氟苯基、2,3,5,6-四氟-4-甲基苯基或2,3,4,6-四氟-5-甲基苯基作为 $C_6R^1_5$ 基团。

在式(I)化合物中，杂环通常带有正电荷。本发明优选的杂环 $R^2$ 是带有5-或6-元环的杂环化合物。杂环 $R^2$ 优选包含一个或两个杂原子。优选的杂原子是氮原子。

本发明优选的杂环是吡咯鎓、咪唑鎓或咪唑鎓。在式(I)化合物中它们可以是取代或未取代的形式。

在本发明优选的式(I)化合物中，杂环 $R^2$ 是未取代的或者被至少一种卤原子、 $C_1-C_{20}$ 烷基、 $C_6-C_{14}$ 芳基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基、 $C_2-C_{10}$ 链烯基、 $C_7-C_{20}$ 芳烷基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基、 $C_6-C_{10}$ 芳氧基、 $C_1-C_{20}$ 卤代烷基、 $C_6-C_{14}$ 卤代芳基、 $C_2-C_{10}$ 炔基或 $C_3-C_{20}$ 烷基甲硅烷基取代。 $R^2$ 特别优选未取代的或者被 $C_1-C_{20}$ 烷基(例如甲基、乙基、异丙基或叔丁基)、 $C_6-C_{14}$ 芳基或卤原子(例如氟或氯，优选氟)取代的。 $R^2$ 更特别优选未取代的。本发明特别优选的式(I)化合物是：

三(五氟苯基)硼酸吡咯鎓，

三(七氟萘基)硼酸吡咯鎓，

三(五氟苯基)硼酸 2,4-甲基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 2,4-氟吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 2,4-甲基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 2,4-叔丁基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 2,4-叔丁基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 2,4-异丙基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 2,4-异丙基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 3,4-甲基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 3,4-氟吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 3,4-甲基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 3,4-叔丁基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 3,4-叔丁基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 3,4-异丙基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 3,4-异丙基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 2-甲基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 3-甲基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 2-叔丁基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 3-叔丁基吡咯鎓,  
三(五氟苯基)硼酸 2-异丙基吡咯鎓,  
三(七氟萘基)硼酸 3-异丙基吡咯鎓,  
三(2,3,5,6,7,8-六氟萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,4,5,6,7,8-六氟萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(3,4,5,6,7,8-六氟萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,4,6,7,8-六氟萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,4,5,7,8-六氟萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,5,6,7,8-六氟-4-甲基萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,4,5,6,7,8-六氟-3-甲基萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(3,4,5,6,7,8-六氟-2-甲基萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,4,6,7,8-六氟-5-甲基萘基)硼酸吡咯鎓,

三(2,3,4,5,7,8-六氟-6-甲基萘基)硼酸吡咯鎓,  
三(九氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',4,4',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',4,4',5,5'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',4,4',6,6'-八氟-5,5'-甲基联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',4,4',5,5'-八氟-6,6'-甲基联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟-4,4'-联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟-2,2'-联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟-3,3'-联苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,5-三氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,6-三氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(1,3-二氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,5,6-四氟-4-甲基苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,3,4,6-四氟-5-甲基苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(4-甲氧基-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(3-甲氧基-2,4,5,6-四氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2-甲氧基-3,4,5,6-四氟苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,6-二氟-3-甲基苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(2,4-二氟-5-甲基苯基)硼酸吡咯鎓,  
三(3,5-二氟-2-甲基苯基)硼酸吡咯鎓,

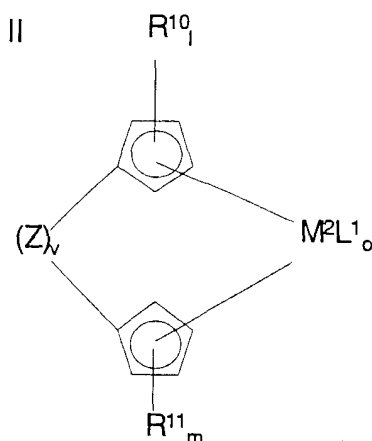
在本发明用于制备化合物(I)的方法中,所用元素周期表第I或II

族元素优选为锂、钠、钾和/或镁。适用于本发明方法的溶剂尤其是烃类或醚类。特别优选的溶剂是醚类例如二乙基醚和 THF, 和烃类特别是甲苯。按照本发明, 可用的质子给体特别是无机或有机酸, 优选无机酸, 尤其 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

在本发明的催化剂体系中, 所用有机金属型过渡金属化合物(A)是, 例如金属茂化合物。它们可以是, 例如桥连的或未桥连的双环戊二烯基配合物, 例如描述于 EP-A-0129368、EP-A-0561479、EP-A-0545304 和 EP-A-0576970 中。单环戊二烯基配合物同样适宜, 例如桥连的酰氨基环戊二烯基配合物, 例如描述于 EP-A-0416815 中, 还有多核环戊二烯基配合物, 例如描述于 EP-A-0632063 中。更适宜的有机金属化合物(A)是  $\pi$ -配位体取代的四氢并环戊二烯(例如描述于 EP-A-0659758 中)和  $\pi$ -配位体取代的四氢茚(例如描述于 EP-A-0661300 中)。还可以使用其中络合的配位体不含环戊二烯基的有机金属化合物。这类化合物的例子是元素周期表第 III 族和第 IV 族过渡元素的二胺配合物, 例如描述于 D. H. McConville 等人在 *Macromolecules*, 1996, 29, 5241 页和 D. H. McConville 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10008 页的文章中。此外, 还可以使用元素周期表第 VIII 族过渡元素的二亚胺配合物(例如 Ni<sup>2+</sup>或 Pd<sup>2+</sup>配合物), 正如 Brookhart 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 6414 中和 Brookhart 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 267 中所述。也可以使用元素周期表第 VIII 族过渡元素的 2,6-双(亚氨基)吡咯基配合物(例如 Co<sup>2+</sup>或 Fe<sup>2+</sup>配合物), 正如 Brookhart 等人在 *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4049 中和 Gibson 等人在 *Chem. Commun.* 1998, 849 中所述。而且, 可以使用络合的配位体包含杂环的金属茂配合物。这类化合物的例子描述于 W098/22486 中。

优选的金属茂化合物是式(II)所示未桥连的或桥连的化合物:





其中

$M^2$  是元素周期表第 III、IV、V 或 VI 族过渡金属，尤其是 Ti、Zr 或 Hf， $R^{10}$  相同或不同，各自为氢原子或  $Si(R^{12})_3$ ，其中  $R^{12}$  相同或不同且各自为氢原子或  $C_1-C_{40}$  基团，优选  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{10}$  氟代烷基、 $C_1-C_{10}$  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  $C_1-C_{25}$  烷基例如甲基、乙基、叔丁基、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  $C_7-C_{30}$  烷芳基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基，或者两个或多个基团  $R^{10}$  可以以这种方式彼此连接，使得基团  $R^{10}$  与连接它们的环戊二烯基环的原子一起形成一个  $C_4-C_{24}$  环系，该环系可以依次被取代，

$R^{11}$  相同或不同，并且各自为氢原子或  $Si(R^{12})_3$ ，其中  $R^{12}$  相同或不同且各自为氢原子或  $C_1-C_{40}$  基团，优选  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{10}$  氟代烷基、 $C_1-C_{10}$  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  $C_1-C_{25}$  烷基例如甲基、乙基、叔丁基、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  $C_7-C_{30}$  烷芳基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基，或者两个或多个基团  $R^{11}$  可以以这种方式彼此连接，使得基团  $R^{11}$  与连接它们的环戊二烯基环的原子一起形成一个  $C_4-C_{24}$

环系，该环系可以依次被取代，

当  $v=0$  时  $l$  是 5，当  $v=1$  时  $l$  是 4，

当  $v=0$  时  $m$  是 5，当  $v=1$  时  $m$  是 4，

$L^1$  可以相同或不同，并且各自为氢原子， $C_1-C_{10}$  烃基例如  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基，卤原子或  $OR^{16}$ 、 $SR^{16}$ 、 $OSi(R^{16})_3$ 、 $Si(R^{16})_3$ 、 $P(R^{16})_2$  或  $N(R^{16})_2$ ，其中  $R^{16}$  是卤原子、 $C_1-C_{10}$  烷基、卤代的  $C_1-C_{10}$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、卤代的  $C_6-C_{20}$  芳基，或者  $L^1$  是甲苯磺酰基、三氟乙酰基、三氟乙酸基、三氟甲烷磺酰基、九氟丁烷磺酰基或 2,2,2-三氟乙烷磺酰基团，

$o$  是 1 至 4 的整数，优选 2，

$Z$  是两个环戊二烯基环之间的桥连结构元素，并且  $v$  是 0 或 1。

$Z$  的例子是  $M^2R^{13}R^{14}$  基团，其中  $M^2$  是碳、硅、锗、硼或锡， $R^{13}$  和  $R^{14}$  相同或不同并且各自为  $C_1-C_{20}$ -基团，例如  $C_1-C_{10}$  烷基、 $C_6-C_{14}$  芳基或三甲基甲硅烷基。 $Z$  优选为  $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)Si$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Sn$ 、 $(CH_2)_4Si$ 、 $CH_2Si(CH_3)_2$ 、 $o-C_6H_4$  或  $2,2'-(C_6H_4)_2$ ；还优选带有 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) 桥的相应化合物。 $Z$  也可以与一个或多个基团  $R^{10}$  和 / 或  $R^{11}$  一起形成单环或多环体系。

优选式 (II) 的手性桥连茂金属化合物，尤其当中  $v$  为 1 并且一个或两个环戊二烯基环被取代从而使得它们形成一个茚基环的那些化合物。茚基环优选被  $C_1-C_{20}$  基团取代，尤其在 2 位、4 位、2,4,5 位、2,4,6 位、2,4,7 位或 2,4,5,6 位，尤其被  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基所取代，其中茚基环的两个或多个取代基也可以一起形成一个环系。

式 (II) 的手性桥连茂金属化合物可以使用纯的外消旋或纯的内消旋化合物。不过，还可以使用外消旋化合物和内消旋化合物的混合物。

茂金属化合物的例子有：

二氯化二甲基硅烷二基双(茚基)合锆，

二氯化二甲基硅烷二基双(4-萘基茚基)合锆，

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)合锆，

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(2-萘基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-叔丁基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-乙基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苄基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2,4-二甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-乙基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-二异丙基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2,4,6-三甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2,5,6-三甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2,4,7-三甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-叔丁基茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-(甲基苯并)茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-(四甲基苯并)茚基)合  
锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-苄基茚基)合锆,  
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-茚基)合锆,

二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基茚基)合锆,  
 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,  
 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,  
 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合锆,  
 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)合锆,  
 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,  
 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,  
 二氯化1,2-乙烷二基双(2,4,7-三甲基茚基)合锆,  
 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基茚基)合锆,  
 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基茚基)合锆,  
 [4-( $\eta^5$ -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基( $\eta^5$ -4,5-四氢并环戊二烯)]二氯化锆,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基( $\eta^5$ -4,5-四氢并环戊二烯)]二氯化锆,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-异丙基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基( $\eta^5$ -4,5-四氢并环戊二烯)]二氯化锆,  
 [4-( $\eta^5$ -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛,  
 [4-( $\eta^5$ -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化锆,  
 [4-( $\eta^5$ -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化铪,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-异丙基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-甲基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基( $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-三甲基硅烷基环戊二烯基)-2-三甲基硅烷基-4,7,7-三甲基

( $\eta^5$ -4, 5, 6, 7-四氢茚基)]二氯化钛,

[4-( $\eta^5$ -3'-叔丁基环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基( $\eta^5$ -4, 5, 6, 7-四氢茚基)]二氯化锆,

(叔丁基氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基二氯化钛,

(叔丁基氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1, 2-乙烷二基二氯化钛,

(甲基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基二氯化钛,

(甲基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1, 2-乙烷二基二氯化钛,

(叔丁基酰胺基)-(2, 4-二甲基-2, 4-戊二烯-1-基)二甲基甲硅烷基二氯化钛,

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( $\eta^5$ -1H-茚-1-亚基)甲基甲硅烷基]-3-( $\eta^5$ -环戊-2, 4-二烯-1-亚基)-3-( $\eta^5$ -9H-芴-9-亚基)丁烷]二锆,

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

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

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(叔丁基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-乙基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-三氟甲基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲氧基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-叔丁基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-乙基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-三氟甲基苯基茚基))合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲氧基苯基茚基))合锆,

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-乙基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-三氟甲基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4-甲氧基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-叔丁基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-乙基苯基)茛基)二乙基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-三氟甲基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4-甲氧基苯基)茛基)二甲基锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛基)合铪,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛基)合钛,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-己基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-甲基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-乙基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-正丙基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-正丁基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-己基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-戊基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-环己基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-仲丁基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茛基)合锆,  
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-苯基)茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-甲基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-乙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-己基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-环己基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-甲基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-乙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-己基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-环己基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-甲基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-乙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-己基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-环己基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,  
双(二甲基酰胺)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)

合锆,

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苈基锆,

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二甲基锆,

二氯化二甲基锆烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化二甲基锆烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合铪,

二氯化二甲基锆烷二基双(2-丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合钛,

二氯化二甲基锆烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化亚乙基双(2-乙基-4-苯基)茚基)合锆,

二氯化亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化亚乙基双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化亚乙基双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合钛,

亚乙基双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苈基锆,

亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苈基铪,

亚乙基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苈基钛,

二氯化亚乙基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二甲基铪,

亚乙基双(2-正丙基-4-苯基)茚基)二甲基钛,

双(二甲基酰胺)亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

双(二甲基酰胺)亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合铪,

双(二甲基酰胺)亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合钛,

二氯化甲基亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化甲基亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合铪,

二氯化苯基膦二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化苯基膦二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化苯基膦二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)合锆,



二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-

甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)合锆,

- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)合锆,

- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,
- 二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-

(4'-异丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,



二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,

叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-

正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-

环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-

(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,



二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(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)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5,6-二氢-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基四氢茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化亚乙基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-甲苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基锆烷二基(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)合锆,

二氯化甲基亚乙基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-磷代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化二苯基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化甲基苯基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化亚甲基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基亚甲基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-

(4'-叔丁基苯基茚基)合锆,  
二氯化二苯基硅烷二基(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)合锆,  
二氯化二苯基硅烷二基(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)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲

基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,  
二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(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)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并



茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-硫代并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-硫代并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-6-硫代并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-4-硫代并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-6-硫代并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)合锆。

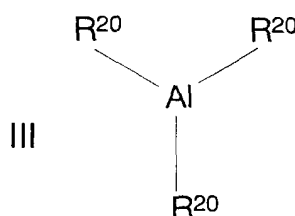
对于本发明可用的金属茂,其更多的例子是当中锆片段“二氯化合锆”被以下代替的那些金属茂,即

一氯化单(2,4-二叔丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,6-二叔丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(3,5-二叔丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,6-二仲丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,4-二甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,3-二甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,5-二甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,6-二甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(3,4-二甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(3,5-二甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单苯酚盐合锆,  
一氯化单(2-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(3-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(4-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2-乙基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(3-乙基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(4-乙基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2-仲丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2-叔丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(3-叔丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(4-仲丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(4-叔丁基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2-异丙基-5-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(4-异丙基-3-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(5-异丙基-2-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(5-异丙基-3-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,4-双-(2-甲基-2-丁基)苯酚盐)合锆,  
一氯化单(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚盐)合锆,  
一氯化单(4-壬基苯酚盐)合锆,

一氯化单(1-萘酚盐)合锆,  
 一氯化单(2-萘酚盐)合锆,  
 一氯化单(2-苯基苯酚盐)合锆,  
 一氯化单(叔丁醇金属)合锆,  
 一氯化单(N-甲基酰苯胺)合锆,  
 一氯化单(2-叔丁基酰苯胺)合锆,  
 一氯化单(叔丁基酰胺)合锆,  
 一氯化单(二异丙基酰胺)合锆,  
 一氯化单甲基锆,  
 一氯化单苄基锆,  
 一氯化单新戊基锆。

还优选相应的二甲基锆化合物和相应的  $\eta^4$ -丁二烯合锆化合物。

本发明催化剂体系优选包括至少一种元素周期表第 III 或 IV 主族元素的烷基化合物, 其优选符合式 (III), 通常是一种能够以任意化学计量比与式 (I) 或式 (II) 化合物反应的有机金属化合物。



式 (III) 中基团  $\text{R}^{20}$  可以相同或不同, 可以是卤原子、氢原子或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$  基团, 优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  卤代烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  卤代芳基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$  芳烷基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$  卤代芳烷基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$  烷芳基或  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$  卤代烷芳基。 $\text{R}^{20}$  优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基基团, 特别优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基基团。

以硼作为代表对元素周期表第 III 族元素的化合物来说明本发明催化剂体系的制备。在式 (I) 和式 (II) 的化合物中硼: $\text{M}^2$  的摩尔比采用 0.01 至 10000, 以制备本发明的催化剂体系。优选采用 0.1 至 1000 的摩尔比, 特别优选 1 至 100。为此, 可以另外加入式 (III) 的化合物,  $\text{Al}:\text{M}^2$  的摩

尔比为 0.01 至 10000。优选采用 0.1 至 1000 的摩尔比，特别优选 1 至 100。

化合物彼此可以以各种方式进行接触。在一个可能的过程中，式 (II) 的有机金属型过渡金属化合物溶解于或悬浮于脂肪族或芳香族溶剂中，例如甲苯、庚烷、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二异丙基醚、二正丁基醚或二乙基醚。

随后，优选以溶解的或悬浮形式加入式 (III) 的化合物。反应时间为 1 分钟至 24 小时，优选 5 分钟至 120 分钟。反应温度通常为  $-10^{\circ}\text{C}$  至  $+200^{\circ}\text{C}$ ，优选  $0^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$ 。此后，就这样加入或者以溶解的或悬浮的形式加入式 (I) 的化合物，尤其式 (I) 的有机硼化合物。反应时间通常为 1 分钟至 24 小时，优选 5 分钟至 120 分钟。反应温度为  $-10^{\circ}\text{C}$  至  $+200^{\circ}\text{C}$ ，优选  $0^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$ 。也可以以任意顺序连续地向聚合容器中加入单独组分。

如果希望的话，本发明的催化剂体系还可以以负载的形式来使用。为此，本发明的催化剂体系可以与一种载体组分反应；本发明的催化剂体系优选包括至少一种载体组分 (C)，该载体组分可以是任意有机的或无机的惰性固体。尤其，载体组分 (C) 可以是多孔载体例如滑石、无机氧化物和细分的聚合物（例如聚烯烃）粉末。

适宜的无机氧化物可以包含元素周期表第 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族的元素。优选作为载体的氧化物的例子是二氧化硅、氧化铝和两种元素的混合氧化物以及相应的氧化物混合物。其他可以单独使用或者与上述优选的氧化性载体结合使用的无机氧化物例如是  $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。

所用载体材料优选具有  $10$  至  $1000\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积， $0.1$  至  $5\text{ml}/\text{g}$  的孔体积和  $1$  至  $500$  微米的平均粒度。优选载体具有  $50$  至  $500\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积， $0.5$  至  $3.5\text{ml}/\text{g}$  的孔体积和  $5$  至  $350$  微米的平均粒度。特别优选载体具有  $200$  至  $400\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积， $0.8$  至  $3.0\text{ml}/\text{g}$  的孔体积和  $10$  至  $200$  微米的平均粒度。

如果所用载体材料本身水份含量低或残余溶剂含量低，使用前则可以

忽略脱水或干燥。如果不是这种情况，例如当使用硅胶作为载体材料时，最好进行脱水或干燥。可以在减压下并且同时用惰性气体（例如氮气）盖覆下进行热脱水或干燥。干燥温度为 100℃ 至 1000℃，优选 200℃ 至 800℃。在这一情形下参数压力并不是关键的。干燥时间可以是 1 至 24 小时。干燥时间可以短一些或更长一些，只要能够在所选择的条件下与载体表面上的羟基基团建立平衡，这一般需要 4 至 8 小时。

载体材料还可以通过化学方法进行脱水或干燥，通过使表面上吸附的水和羟基与适宜的钝化剂反应。与钝化剂的反应能够将全部或部分羟基转变为不会对催化活性中心有不利影响的形式。适宜的钝化剂例如是，卤化硅和硅烷，如四氯化硅、氯化三甲基硅烷或二甲基氨基三氯硅烷，或者铝、硼和镁的有机金属化合物，如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三乙基硼烷或二丁基镁。例如，在不存在空气和水分的条件下，通过使在适宜溶剂中的载体材料的悬浮液与纯体形式或在适宜溶剂中的溶液形式的钝化剂反应，而进行载体材料的化学脱水或钝化。适宜的溶剂例如是，脂肪族或芳香族烃，如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二甲苯。通常在 25℃ 至 120℃ 下进行钝化，优选 50℃ 至 70℃。反应时间一般为 30 分钟至 20 小时，优选 1 至 5 小时。完成化学脱水之后，通过在惰性气氛条件下的过滤分离出载体材料，如上所述，用适宜的惰性溶剂洗涤一次或多次，随后在惰性气流中或在减压下干燥。

有机载体材料诸如细分的聚烯烃粉末（例如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯）同样适用于本发明。同样，在使用之前，它们也优选通过适当的钝化和干燥步骤而使之不含粘附的水份、残留溶剂或其他杂质。

一般将如上制备的催化剂混合物与经过脱水或钝化的载体材料混合，以便于将本发明催化剂体系应用于载体，除去溶剂，干燥所得的负载型金属茂催化剂体系以确保全部或大部分溶剂已经从载体材料的孔中除去。所得负载的催化剂是可自由流动的粉末。

优选使式  $R_m-CH=CH-R_n$  所示的烯烃聚合，其中  $R_m$  和  $R_n$  相同或不同，并且各自为氢原子或具有 1 至 20 个碳原子的有机基团，特别是 1 至 10 个碳原子的有机基团，或者  $R_m$  和  $R_n$  与连接它们的原子一起构成一个或多个

环。

这类烯烃的例子是具有 2-40 个，优选 2 至 10 个碳原子的 1-烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或 1-辛烯，苯乙烯，二烯例如 1,3-丁二烯、1,4-己二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯或乙基降冰片二烯，以及环烯烃例如降冰片烯、四环十二烯或甲基降冰片烯。在本发明方法中，优选使丙烯或乙烯进行均聚合，或者使丙烯与乙烯和 / 或一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的 1-烯烃和 / 或一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的二烯烃进行共聚合，该 1-烯烃例如己烯，该二烯烃例如 1,4-丁二烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯或乙基降冰片二烯。这类共聚物的例子是乙烯-丙烯共聚物和乙烯-丙烯-1,4-己二烯三元共聚物。

通常在  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $300^{\circ}\text{C}$  下进行聚合，优选  $50^{\circ}\text{C}$  至  $200^{\circ}\text{C}$ ，特别优选  $50^{\circ}\text{C}$  至  $80^{\circ}\text{C}$ 。压力通常为 0.5 至 2000 巴，优选 5 至 64 巴。

可以在一个或多个阶段中以溶液方法、本体方法、悬浮方法或气相方法连续地或间歇地进行聚合。

本发明制备的催化剂体系可以作为唯一的催化剂组分用于具有 2 至 20 个碳原子的烯烃的聚合，或者优选与周期表第 I 至 III 主族元素的至少一种烷基化合物结合，例如烷基铝、烷基镁或烷基锂或者铝氧烷。将烷基化合物加入到单体或悬浮介质中，烷基化合物足以使单体保持远离对催化剂活性有不利影响的物质。所加烷基化合物的量取决于所用单体的数量。

如果需要的话，加入氢作为摩尔质量调节剂和 / 或增加活性。

负载的催化剂体系可以直接用于聚合。不过，也可以除去溶剂并且使催化剂体系再悬浮以用于聚合。这一活化方法的优点在于它能够使对聚合活泼的催化剂体系仅形成于反应器内。这防止了在加入对空气敏感的催化剂时发生部分分解。

而且，添加剂如抗静电剂可以用于本发明方法，例如用于改进聚合物的颗粒形态。

通常可以使用所有适宜于聚合的抗静电剂。例子是 Medialan 酸的钙

盐和 N-硬脂酰邻氨基苯甲酸的铬盐的盐混合物，如 DE-A-3543360 所述。更多适宜的抗静电剂例如是，碱金属或碱土金属的 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-脂肪酸皂，磺酸酯的盐类，聚乙二醇与脂肪酸的酯类，聚氧化亚乙基烷基醚，等等。在 EP-A-0107127 中给出了抗静电剂的综述。

还可以使用 Medialan 酸的金属盐、邻氨基苯甲酸的金属盐和多胺的混合物作为抗静电剂，正如 EP-A-0636636 所述。

同样，也可以使用购买的产品，例如从 DuPont 得到的 Stadis®450，即一种甲苯、异丙醇、十二烷基苯磺酸、多胺、1-癸烯和 SO<sub>2</sub> 的共聚物加上 1-癸烯的混合物，或者从 Shell 得到的 ASA®-3 和从 ICI 得到的 ARU5R® 163。

优选以溶液形式使用抗静电剂。在优选 Stadis®450 的情形下，基于所用负载型催化剂（载体与共价键合的形成金属茂镱的化合物一起以及一种或多种金属茂化合物，例如式 (II) 的化合物）的质量计，最好使用 1 至 50wt% 的这一溶液，优选 5 至 25wt%。然而，依照所用抗静电剂的类型不同，抗静电剂的需要量可以在很宽的范围内变化。

采用本发明催化剂体系制备的聚合物显示出均匀一致的颗粒形态并且不含细粒。在采用本发明催化剂体系的聚合中，不会形成沉积物或结垢材料。

新颖的式 (I) 所示化合物和包含这些化合物的本发明催化剂体系具有这样的优点，即起始材料不是致癌的、诱变的或毒性极大。另外，式 (I) 所示化合物的良好溶解性使得实际上能够获得完全反应的催化剂体系。这节约了大量成本，因而有利于工业应用。

本发明方法得到的聚合物特别适于制备具有良好拉伸强度的结实坚硬形状的物体，例如纤维、单丝、注塑部件、薄膜、片材或大的中空物件（如管件）。

上述催化剂体系的制备优选按照以下顺序进行：

在第一步骤 A 中，如 C 所述无机载体材料与一种式 (III) 的金属化合物反应。式 (III) 的金属化合物优选以溶液形式加入到载体的悬浮体中。所用溶剂或悬浮介质是 B 所述的那些物质。式 (III) 的金属化合物

的量可以在很宽的范围内变化，最小量取决于载体的羟基数量。温度、反应时间和压力本身并不是很关键；优选步骤B所述的温度和反应时间。载体经过预处理之后，我们发现，通过采用例如烃类洗涤除去过量的式(III)所示金属化合物并且干燥载体是有利的，烃类例如戊烷、己烷、乙苯或庚烷。

然后，在下一步的步骤B中，将该材料与式(II)的金属配合物以及能够形成金属茂铪离子的化合物混合。还可以使用各种金属茂配合物的混合物。

能够形成金属茂铪离子的适宜化合物特别是式(I)的新颖化合物。金属茂配合物与能够形成金属茂铪离子的式(I)化合物的反应条件本身并不是关键的；反应优选在溶液中进行，采用适宜的溶剂，特别是烃类，优选芳族烃，例如甲苯。基于无机载体材料计，特别有利的是金属茂配合物的用量为0.1至10wt%。这一反应的条件同样也不是关键的。已经发现，温度为20℃至80℃并且反应时间为0.1至20小时特别有利。

在下一步的步骤C中，也就是活化步骤，使步骤B所得材料与式(III)的金属化合物反应。可以在任意希望的时间点进行这一活化，也就是说在将步骤B所得材料加入到反应器内之前、期间或之后。优选在已经将步骤B所得材料加入到反应器内之后进行活化。

式(I)的新颖化合物具有特别高的活性。它们可以长时间储存，不会自燃并且能够迅速溶解。

以下实施例用来解释本发明。由于化合物对空气敏感和对水解作用敏感，所有操作都在手套箱内的保护性气体(氩气)氛围下进行或者采用Schlenk技术来进行。所有溶剂(包括氙代溶剂)都在氩气下进行干燥和蒸馏。所用化合物要么是购买的[吡咯，己烷中的三氯化硼(1.0M)，己烷中的正丁基锂(1.6M)，溴代五氟苯]，要么通过文献已知的方法来制备[三(五氟苯基)硼烷，吡咯基锂]。

用Varian Unity Plus 600, Bruker AC200 P和Bruker ARX300 分光仪进行NMR实验。化学位移是：相对于 $\text{Me}_4\text{Si}$  [ $\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ) = 7.15,  $\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}$ ) = 2.03,  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 128.0,  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ) = 20.4), 相



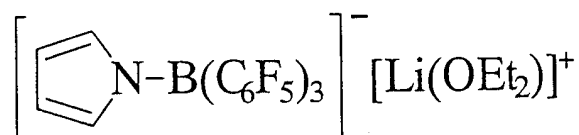
对于纯的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  [ $\delta^{11}\text{B} = 0$ ,  $\Xi(^{11}\text{B}) = 32.084 \text{ MHz}$ ], 2% 苯甲酰胺( $^{15}\text{N}$ ), DMSO中0.2%的 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  [ $\delta^{15}\text{N} = -279.3$ , 相对于纯的 $\text{MeNO}_2$   $\delta^{15}\text{N} = 0$ ,  $\Xi(^{15}\text{N}) = 10.133 \text{ MHz}$ ],  $\text{CFC}_l_3$  [ $\delta^{19}\text{F} = 0$ ,  $\Xi(^{19}\text{F}) = 94.077 \text{ MHz}$ ]). 通过APT(附加的质子试验)、GCOSY(梯度增强的 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY)、1D-TOCSY( $^1\text{H}$ 全相关光谱学)、1D-NOEDIF( $^1\text{H}$ 核欧沃豪斯效应差示光谱学)、GHSQC( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 梯度增强的异核单量子相关)和GHMBC( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 梯度增强的异核多重键相关)实验来证实 $^1\text{H}$ -和 $^{13}\text{C}$ -NMR谱的分布。采用GHMBC脉冲序列( $^n\text{J}(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 10\text{Hz}$ ,  $n = 2, 3$ )进行 $^{15}\text{N}$ -NMR实验。

用 Nicolet 5 DXC 傅立叶变换 IR 光谱仪记录 IR 光谱, 依靠由 HELMA 获得的熔凝石英显示探针 (通路长度:  $1.00\text{mm} \pm 0.001\text{mm}$ ), 采用从 J&M 获得的 TIDAS (微处理机集成的二极管排列光谱仪) 记录 UV 光谱。依靠差示扫描量热法 (从 TA Instruments 获得的 DSC 2010 CE) 确定熔点。对于元素分析, 使用 Foss-Heraeus CHN 快速元素分析仪。

### 实施例 1

#### 三(五氟苯基)硼酸 N-(2-H-吡咯鎓)的制备

##### a) 三(五氟苯基)-N-吡咯基硼酸锂 (1):



0.531g (7.27mmol) 新制备的吡咯基锂和 3.724g (7.27mmol) 三(五氟苯基)硼烷一起悬浮于 50ml 二乙基醚中。在  $25^\circ\text{C}$  下搅拌三小时之后, 减压除去乙醚, 将残留物加入 100ml 戊烷中。过滤所得悬浮液, 将残留物洗涤三次, 每次使用 20ml 戊烷, 然后减压下干燥。所得产物为无色、易水解的粉末, 该粉末每分子含有大约 1 当量的醚 (4.5g; 产率约为 91%)。  $8^\circ\text{C}$  时从戊烷/醚溶液中结晶出无色单晶, 采用它们进行 X-射线结构分析。

熔点:  $137.2^\circ\text{C}$ 。

分解温度: 204.6 °C.

$C_{26}H_{14}NBF_{15}LiO$  ( $M_r = 659.1$ ) 的元素分析(%): 计算值: C 47.38, H 2.14, N 2.13; 发现值: C 47.63, H 2.95, N 1.90.

MS(m/e) = 578 (吡咯基B( $C_6F_5$ )<sub>3</sub>).

UV( $CH_2Cl_2$ ) ( $\lambda$  (int)) = 230.5(0.9158); 260.5(0.5837) nm.

IR (KBr):  $\nu = 2985.4, 2964.1, 2905.4, 1646.3, 1628.3, 1517.7, 1463.9, 1445.8, 1386.1, 1372.3, 1280.6, 1262.7, 1204.7, 1094.4, 1068.7, 1019.8, 979.6, 963.7, 867.8, 860.1, 802.4, 792.8, 772.5, 761.4, 750.8, 697.2, 685.2, 678.1, 622.9, 613.5, 575.8 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (599.9MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta = 6.72$  (m,  $^1J(C, H) = 184.8\text{Hz}$ , 2H, H(2, 5)), 5.84 (m,  $^1J(C, H) = 171.9\text{Hz}$ , 2H, H(3, 4)), 2.80 (q,  $^1J(C, H) = 144.3\text{Hz}$ , 4H,  $OEt_2$ ), 0.68 (t,  $^1J(C, H) = 126.3\text{Hz}$ , 6H,  $OEt_2$ ).

$^1H$ -NMR (599.9MHz, TDF, 298K):  $\delta = 6.45$  (br., 2H, H(2, 5)), 5.71 (m, 2H, H(3, 4)), 3.38 (q,  $^3J(H, H) = 6.9\text{Hz}$ ,  $^1J(C, H) = 139.1\text{Hz}$ , 4H,  $OEt_2$ ), 1.11 (t,  $^3J(H, H) = 6.9\text{Hz}$ ,  $^1J(C, H) = 125.6\text{Hz}$ , 6H,  $OEt_2$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150.7MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta = 148.2$  (dm,  $^1J(F, C) = 234.3\text{Hz}$ ,  $Ar^F_{ortho}$ ), 139.8 (dm,  $^1J(F, C) = 249.8\text{Hz}$ ,  $Ar^F_{para}$ ), 137.6 (dm,  $^1J(F, C) = 248.5\text{Hz}$ ,  $Ar^F_{meta}$ ), 121.3 (broad,  $C_{ipso}$ ), 125.0 (C(2, 5)), 108.9 (C(3, 4)), 65.9, 14.0 ( $OEt_2$ ).

$^{19}F$ -NMR (282.4MHz,  $C_6D_6$ , 300K):  $\delta = -134.9$  (br., 2F,  $F_{ortho}$ ), -157.5 (t, 1F,  $F_{para}$ ), -162.7 (m, 2F,  $F_{meta}$ ).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (64.2MHz,  $C_6D_6$ , 300K):  $\delta = -8.2$  ( $\nu^{1/2} = 50\text{Hz}$ ).

$^{11}B$ -NMR (192.2MHz, TDF, 298K):  $\delta = -8.8$  ( $\nu^{1/2} = 20\text{Hz}$ ).

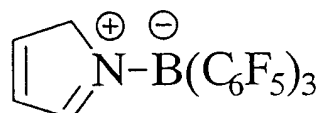
$^7Li$ -NMR (77.8MHz, TDF, 300K):  $\delta = -2.6$  ( $\nu^{1/2} = 2\text{Hz}$ ).

$^1H, ^1H$ -GCOSY (599.9/599.9MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta ^1H / \delta ^1H = 6.72/5.84$  (H(2, 5) / H(3, 4)), 2.80/0.68 ( $OEt_2 / OEt_2$ ).

$^1H, ^{13}C$ -GHSQC (599.9/150.7MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta ^1H / \delta ^{13}C = 6.72/125.0$  (H(2, 5) / C(2, 5)), 5.84/108.9 (H(3, 4) / C(3, 4)), 2.80/65.9; 0.68/14.0 ( $OEt_2$ ).

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -GHMBC (599.9/150.7MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta$   $^1\text{H}/\delta$   $^{13}\text{C}$  = 6.72/108.9 (H(2, 5)/C(3, 4)), 5.84/125.0 (H(3, 4)/C(2, 5)), 2.80/14.0; 0.68/65.9 (OEt<sub>2</sub>).

b) 三(五氟苯基)硼酸N-(2-H-吡咯鎓) (2):



在剧烈搅拌的同时, 将 3.0ml (3.00mmol) 1M 的氯化氢/醚溶液缓慢滴加到 1.50g (2.56mmol) 三(五氟苯基)-N-吡咯基硼酸锂在 60ml 二乙基醚中形成的溶液中。30 分钟之后, 减压除去二乙基醚, 用 20ml 戊烷搅拌残留物。过滤所得悬浮液, 用冷甲苯将残留物萃取三次。将淡黄色的甲苯相合并, 减压除去溶剂。所得产物为稍显黄色的粉末, 在  $-18^\circ\text{C}$  下用甲苯进行分步结晶提纯该粉末。这获得了单晶, 采用它们进行 X-射线结构分析 (0.852g, 1.47mmol, 产率 57%)。

熔点:  $178.7^\circ\text{C}$ 。

对  $\text{C}_{22}\text{H}_5\text{NBF}_{15}$  ( $M_r = 579.1$ ) 的元素分析(%): 计算值: C 45.63, H 0.87, N 2.42; 发现值: C 45.50, H 1.11, N 2.27。

UV( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\lambda$  (int)) = 231.0(0.9482); 254.0(0.8525) nm.

IR (KBr):  $\nu = 2966.3, 2932.8, 1647.0, 1603.1, 1520.6, 1502.5, 1465.2, 1389.6, 1374.0, 1367.4, 1310.7, 1285.1, 1269.8, 1262.7, 1120.0, 1099.6, 1086.4, 1063.7, 1045.0, 972.3, 953.4, 911.3, 906.3, 800.5, 789.3, 773.6, 769.5, 744.6, 739.0, 703.8, 689.6, 682.8, 668.9, 625.7, 614.1, 577.5\text{cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H}$ -NMR (599.9MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta = 7.35$  (br.,  $^1\text{H}$ , H(2)), 6.34 (m, 1H, H(4)), 5.45 (m, 1H, H(3)), 3.53 (br., 2H H(5))。

$^1\text{H}$ -NMR (599.9MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 213K):  $\delta = 6.93$  (br., 1H, H(2)), 6.07 (m, 1H, H(4)), 5.20 (m, 1H, H(3)), 3.08 (br., 2H, H(5))。

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.7MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta = 171.1$  (C(2)), 155.5 (C(4)), 148.2 (dm,  $^1\text{J}(\text{F}, \text{C}) = 241.4\text{Hz}$ ,  $\text{Ar}^{\text{F}}_{\text{ortho}}$ ), 140.6 (dm,  $^1\text{J}(\text{F}, \text{C}) = 253.4\text{Hz}$ ,  $\text{Ar}^{\text{F}}_{\text{para}}$ ), 137.6 (dm,  $^1\text{J}(\text{F}, \text{C}) = 249.1\text{Hz}$ ,  $\text{Ar}^{\text{F}}_{\text{meta}}$ ), 127.2 (C(3)), 118.5 (br.,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 65.5 (C(5)).

$^{11}\text{B}$ -NMR (192.2MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298K):  $\delta = -7.6$  ( $\nu^1/2 = 90\text{Hz}$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (563.7MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298K):  $\delta = -132.3$  (m, 2F,  $\text{F}_{\text{ortho}}$ ),  $-155.7$  (t, 1F,  $\text{F}_{\text{para}}$ ),  $-162.6$  (m, 2F,  $\text{F}_{\text{meta}}$ ).

$^1\text{H}$ -NOEDIF ((599.9MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta$  (辐射点) /  $\delta$  (响应) = 7.35 (H(2)) / 5.45 (H(3)), GCOSY (599.9/599.9MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta^1\text{H} / \delta^1\text{H} = 7.35/3.53$  (H(2)/H(5)), 6.34/5.45 (H(4)/H(3)).

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -GHSQC (599.9/150.7MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta^1\text{H} / \delta^{13}\text{C} = 7.35/171.1$  (H(2)/C(2)), 6.34/155.5 (H(4)/C(4)), 5.45/127.2 (H(3)/C(3)), 3.53/65.5 (H(5)/C(5)).

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -GHMBC (599.9/150.7MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta^1\text{H} / \delta^{13}\text{C} = 7.35/155.5, 127.2, 65.5$  (H(2)/C(4, 3, 5)), 6.34/171.1, 127.2, 65.5 (H(4)/C(2, 3, 5)), 5.45/171.1, 155.5, 65.5 (H(3)/C(2, 3, 5)), 3.53/171.1, 155.5, 127.2 (H(5)/C(2, 3, 4)).

$^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -GHMBC (599.9/60.7MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 213K):  $\delta^1\text{H} / \delta^{15}\text{N} = 6.93, 6.07, 5.20/-145$  (H(2, 4, 3)/N(1)).

## 聚合实施例和对比实施例

### 乙烯的聚合

在一个 Büchi 实验室高压釜中, 在所选择的反应温度下将由 300ml 甲苯和 2-3ml 三(异丁基)铝构成的溶液加热 1 小时, 随后一小时内用乙烯使之饱和。然后在 3ml 甲苯中用活化剂处理有机金属化合物, 新生成催化剂, 甲苯溶液直接注入高压釜。通过加入 20ml HCl / 甲醇 (1:5; v/v) 而终止聚合。用 HCl、水、甲醇和丙酮连续洗涤所得聚合物, 随后进行干燥。在本发明实施例(活化剂: 三(五氟苯基)硼酸 N-(2-H-吡咯鎓) = HBNF) 和对比实施例(活化剂: MAO、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{Bu}_3\text{NHBPH}_4$ ) 中所用的新颖活化剂

---

的量以及与所得聚合物有关的信息均示于表 1 中。

表 1

实施例/对比实施例	有机金属化合物	活化剂	有机金属化合物 [mg( $\mu\text{mol}$ )]	活化剂 [mg( $\mu\text{mol}$ )]	T [°C]	P [巴]	反应时间 [分钟]	聚合物量 [g]	活性 [g/mmol Zr-巴·小时]	熔点 [°C]
A	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	15(59.5)	30(58.6)	20	1	60	9.9	169	128.0
2	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	HBNF	9(35.7)	21(36.3)	20	1	30	6.4	359	127.2
B	$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	$\text{Bu}_3\text{NHBPH}_4$	9(35.7)	18(35.6)	20	1	60	0	0	-
C	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	10(33.6)	18(35.2)	20	1	30	9.2	541	128.3
3	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	HBNF	10(33.6)	20(34.5)	20	1	30	10.1	591	129.7
D	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{ZrMe}_2$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	10(29.3)	15(29.3)	20	1	60	0.6	20	127.5
4	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{ZrMe}_2$	HBNF	10(29.3)	17(29.4)	20	1	60	1.2	40	-
E	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-Cp})\text{ZrMe}_2$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	10(29.0)	15(29.3)	20	1	60	0	0	-
5	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-Cp})\text{ZrMe}_2$	HBNF	10(29.0)	17(29.4)	20	1	60	0.4	14	-
F	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	13(35.6)	22(43.0)	40	2	40	16.2	341	-
6	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	HBNF	10(27.4)	16(27.6)	40	2	40	22.2	608	106.3
7	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	HBNF	10(27.4)	16(27.6)	40	2	60	36.9	673	106.1
G	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{ZrCl}_2$	MAO	13(34.0)	2100(36200)	40	2	40	18.2	411	-
8	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{ZrMe}_2$	HBNF	10(29.3)	17(29.4)	40	2	40	13.8	354	129.2
H	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-CP})\text{ZrCl}_2$	MAO	17(44.1)	-	20	2	60	28.8	318	127.1
9	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-CP})\text{ZrMe}_2$	HBNF	10(29.0)	17(29.4)	40	2	15	5.6	386	129.3
I	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-CP})\text{ZrMe}_2$	MAO	19(49.3)	-	60	2	40	55.3	842	125.4

indenyl=茚基

### 丙烯的聚合

以与乙烯聚合相同的方式进行聚合，但是用丙烯代替乙烯。在本发明实施例（活化剂：HBNF）和对比实施例（活化剂：MAO、 $B(C_6F_5)_3$ ）中所用的新颖活化剂的量以及与所得的聚合物有关的信息均示于表2中。

表 2

实施例/对比实施例	有机金属化合物	活化剂	有机金属化合物 [mg( $\mu\text{mol}$ )]	活化剂 [mg( $\mu\text{mol}$ )]	T [°C]	P [巴]	反应 时间 [分钟]	聚合物 量 [g]	活性 [g/mmole Zr·巴·小时]	熔点 [°C]	mmmm *) [%]
J	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{-Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	13(35.6)	22(43.0)	40	2	60	31.8	446	-	10
10	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{-Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	HBNF	11(30.1)	22(38.0)	40	2	90	10.2	113	-	12
K	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(1\text{-indenyl})\text{ZrCl}_2$	MAO	13(34.0)	2100 (36200)	40	2	60	15.1	222	-	10
L	$\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-indenyl})_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	15(39.3)	22(43.0)	40	2	45	63.6	1222	-	77
11	$\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-indenyl})_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	HBNF	11(28.8)	19(32.8)	40	2	45	81.9	1894	129.0	88
M	$\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-indenyl})_2\text{ZrCl}_2^5$	MAO	9(22.6)	2100 (36200)	40	2	45	201.8	6706	-	69
12	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-CP})\text{ZrMe}_2$	HBNF	10(29.0)	18(31.1)	40	2	60	0	0	-	-
N	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-CP})\text{ZrCl}_2$	MAO	23(59.7)	-	20	2	180	30	85	-	-
O	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}=\text{C}(1\text{-NMe}_2)(1\text{-Cp})(3\text{-CP})\text{ZrCl}_2$	MAO	25(64.9)	-	60	2	120	6.8	26	-	-

\*)  $^{13}\text{C}$  - NMR 分析  
indenyl = 茚基