

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C08F 4/642 C07F 17/00

C07D333/78 C07D345/00

C07F 7/00

[21] 申请号 00806243.9

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347424A

[22] 申请日 2000.12.7 [21] 申请号 00806243.9

[30] 优先权

[32] 1999.12.15 [33] US [31] 09/461,858

[86] 国际申请 PCT/EP00/12406 2000.12.7

[87] 国际公布 WO01/44318 英 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.15

[71] 申请人 巴塞尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72] 发明人 J·A·埃文 M·J·埃尔德

R·L·琼斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

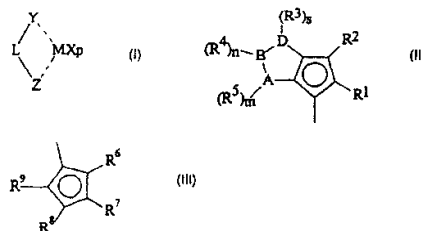
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 8 页 说明书 65 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 金属茂化合物、其制备方法及其在烯烃聚合催化体系中的应用

[57] 摘要

公开了一类具有通式(I)的金属茂化合物,其中 Y 是式(II)的一部分,其中 A、B 和 D,彼此相同或者不同,均选自元素周期表(IUPAC 新版)第 14 至 16 族中除氮与氧之外的一种元素;R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 是氢或烷基,Z 选自如上所述式(II)的一部分,和选自式(III)的一部分,其中 R⁶、R⁷、R⁸ 和 R⁹ 是氢或烷基;L 是一种二价桥连基;M 是选自元素周期表(IUPAC 新版)中那些属于第 3、4、5、6 族或镧系或锕系元素的一种过渡金属原子;X,相同或者不同,是氢、卤素、R¹⁰、OR¹⁰、OSO₂CF₃、OCOR¹⁰、SR¹⁰、NR¹⁰ 或 PR₂¹⁰ 基团,其中取代基 R¹⁰ 是氢或烷基;P 是一个 1 到 3 的整数,等于金属 M 的氧化态数减 2。上述金属茂可特别用于丙烯聚合。

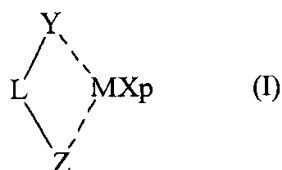


知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

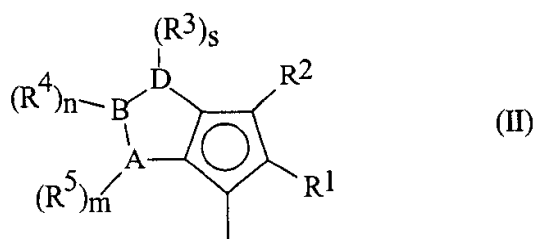
权 利 要 求 书

1. 一种通式 (I) 的金属茂化合物:



5 其中

Y 是式 (II) 的一部分,



其中

10 A、B 和 D, 彼此相同或者不同, 均选自元素周期表 (IUPAC 新版) 中第 14 至 16 族的元素, 氮和氧除外;

R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵, 彼此相同或者不同, 均选自氢、C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基、C₂-C₂₀-链烯基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷芳基、C₇-C₂₀-芳烷基基团, 任选含有元素周期表中第 13 至 17 族的杂原子; 其中两个 R³ 可形成一个含有 4 至 8 个原子的环, 或者 R³ 和 R⁴ 可以形成一个含有 4 至 8 个原子的环, 其上可以带有取代基; 前提条件是当 s 是 0 时或者当 R³ 是氢时, R² 不是氢;

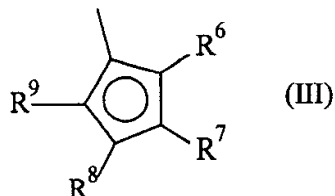
m、n 和 s, 相等或互不相等, 均选自 0、1 和 2;

20 当 A、B 和 D 分别选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 16 族元素时, m、n 和 s 是 0;

当 A、B 和 D 分别选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 15 族元素时, m、n 和 s 是 1;

当 A、B 和 D 分别选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 14 族元素时, m、n 和 s 是 1 或 2;

和其中含有 A、B 和 D 的环可以在任何允许的位置上具有双键；
Z 选自如上所述的结构式 (II) 的一部分，和结构式 (III) 的一部分：



5

其中 R^6 、 R^7 、 R^8 、和 R^9 ，彼此相同或者不同，均选自氢、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷芳基、 C_7 - C_{20} -芳烷基基团，任选含有元素周期表中第 13 至 17 族的杂原子； R^7 不同于氢；任选 R^6 和 R^7 或 R^7 和 R^8 可以形成含有 4 至 8 个碳原子的环，其上可带有取代基；

10

和当 Z 是结构式 (II) 的一部分时，Y 和 Z 可以彼此相同或者不同；

L 是一种二价的桥联基团；

15

M 选自属于元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 3、4、5、6 族，或者镧系元素或铷系元素的一种过渡金属原子，X 相同或不同，是氢原子、卤素原子、 R^{10} 、 OR^{10} 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR^{10}$ 、 SR^{10} 、 NR^{10}_2 或 PR^{10}_2 基团，其中取代基 R^{10} 选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基基团，任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；

20

p 是一个 1 至 3 的整数，等于金属 M 的氧化态减 2。

2. 根据权利要求 1 的金属茂化合物，其中所述过渡金属 M 选自钛、锆和铪。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任何一项的金属茂化合物，其中 X 彼此相等或不相同，是氟原子或甲基基团或苄基基团。

25

4. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项的金属茂，其中 L 是 $>Si(R^{17})_2$ 或者 $>C(R^{17})_2$ ，其中 R^{17} ，彼此相等或不相同，选自氢、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷芳基、 C_7 - C_{20} -芳烷基基团，任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子，任选两

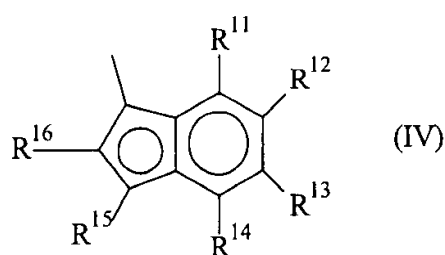
个 R^{17} 可以形成一个含有 3 至 8 个原子的环，其上可带有取代基。

5. 根据权利要求 4 的金属茂，其中 L 选自 $>Si(CH_3)_2$ 、 $>Si(C_6H_5)_2$ 、 $>CH_2$ 和 $>C(CH_3)_2$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任何一项的金属茂，其中 A 选自硫、
5 硒、碲和钨，B 和 D 选自元素周期表 (IUPAC 新版) 第 14 族。

7. 根据权利要求 6 的金属茂，其中 A 是硫，B 和 D 是碳原子。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任何一项的金属茂化合物，其中 Z 是结构式 (IV) 的一部分：



10

其中：

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} ，彼此相同或者不同，均选自氢、 C_1 - C_{20} -
烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷芳基、
15 C_7 - C_{20} -芳烷基基团，任选含有元素周期表第 13 至第 17 族的杂原子，
任选 R^{11} 和 R^{12} ，或 R^{12} 和 R^{13} ，或 R^{13} 和 R^{14} 可以形成一个含有 4 至 8 个
原子的环，其上可带有取代基。

9. 根据权利要求 8 的金属茂化合物，其中 R^{14} 是 C_6 - C_{20} -芳基基团
和 R^{16} 是 C_1 - C_{20} -烷基基团。

10. 根据权利要求 1 的金属茂化合物，其中 Y 和 Z 两者均是式 (II)
20 的一部分，A 是元素周期表 (IUPAC 新版) 第 16 族的一种元素，B 和 D
是碳原子， R^1 是 C_1 - C_{20} -烷基， R^2 是氢， R^3 不同于氢，m 是 0，n 和 s 是
1。

11. 根据权利要求 10 的金属茂化合物，其中 A 硫， R^3 是 C_6 - C_{20} -
芳基基团或 C_7 - C_{20} -烷芳基基团，所述烷基基团是在邻位上取代的接至
25 芳基的取代基，或者是 2, 4 二取代的苯基， R^4 不同于氢， R^5 是氢。

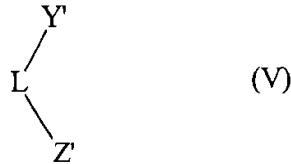
12. 根据权利要求 10 或 11 中任何一项的金属茂化合物，其中 R^1
是一个甲基基团， R^3 是一个苯基基团，一个萘基基团，邻-甲基苯基

基团或 2, 4-二甲基苯基基团。

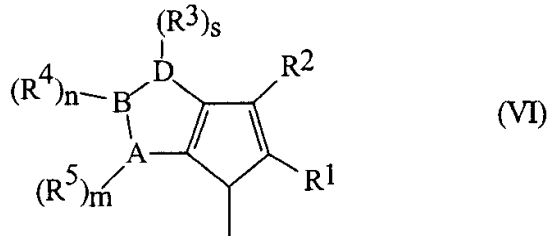
13. 根据权利要求 1 至 7 中任何一项的金属茂化合物, 其中 Y 和 Z 均是式 (II) 的一部分, L 是 $>C(R^{17})_2$ 基团, R^1 是氢原子, R^2 不同于氢。

14. 式 (V) 的配位体

5



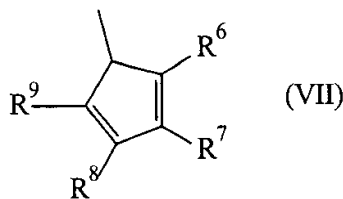
其中 Y' 是式 (VI) 的一部分:



10 和/或其双键异构体;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、A、B、D、n、m 和 s 如权利要求 1 中所述;

Z' 选自式 (VI) 的一部分和式 (VII) 的一部分:



15 和/或其双键异构体;

R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 如权利要求 1 中所述;

当 Z' 等于 Y' 时, Y' 和 Z' 中的 A、B 和 D 彼此相同或者不同;

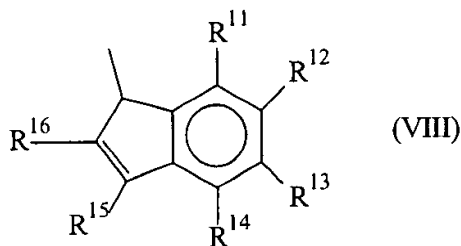
L 是一个二价桥联, 如权利要求 1 至 5 中任何一项所定义。

15. 根据权利要求 14 的式 (V) 的配位体, 其中 Z' 和 Y' 是式 (VI) 的一部分, R^1 和 R^4 是 C_1 - C_{20} -烷基基团, R^2 是氢, R^3 是 C_6 - C_{20} -芳基或者 C_7 - C_{20} -烷芳基基团, A 选自硫、硒、碲和钋, B 和 D 选自元素周期

表 (IUPAC 新版) 第 14 族, 所述二价的桥联基团 L 是 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}\langle$, $\text{Ph}_2\text{Si}\langle$, $\rangle\text{CH}_2$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{C}\langle$.

16. 根据权利要求 14 至 15 中任何一项的配位体, 其中 A 是硫, B 和 D 是碳原子。

5 17. 根据权利要求 14 的式 (V) 的配位体, 其中 Z' 是式 (VIII) 的一部分:



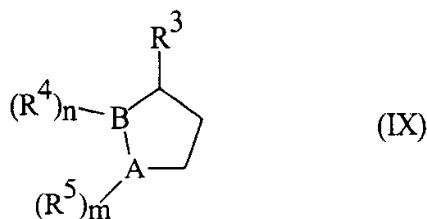
和/或其双键异构体;

10 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 如权利要求 8 和 9 中任何一项所定义。

18. 一种如权利要求 14 至 17 中任一项定义的式 (V) 的配位体的制备方法, D 是一个碳原子和 R^2 是一个氢, 其包括下列步骤:

a) 把式 (IX) 的化合物

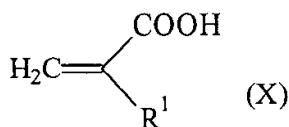
15



其中双键可以在任何允许的位置:

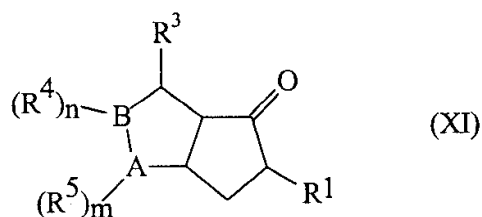
A、B、 R^3 、 R^4 、 R^5 、n 和 m 如权利要求 1 中所述, 与通式 (X) 的化合物接触:

20



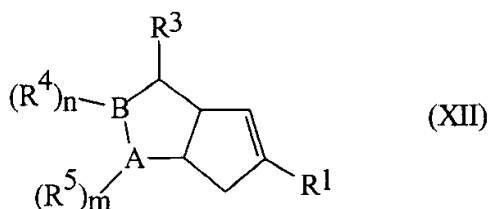
其中 R¹ 如权利要求 1 中所述;

在闭环试剂的存在下获得通式 (XI) 的化合物:



5 其中双键可以在任何允许的位置:

b) 转化成式 (XII) 的化合物:



其中双键可以在任何允许的位置;

10 和

当 Z' 等于 Y' 时, 其中 Y' 和 Z' 中的 A 和 B 彼此相同或者不同:

c1) 采用选自碱-和碱土金属的氢氧化物和氢化物, 金属钠和钾, 和有机金属锂盐的一种碱处理结构式 (XII) 的化合物, 且随后

15 与结构式 LQ₂ (XIII) 的化合物接触, 其中 L 具有权利要求 1 定义
的相同含义, 和 Q 一种卤素, 其中式 (XII) 和式 (XIII) 的化合物之间的
摩尔比最小是 2;

或者是当 Z' 是式 (VII) 的一种化合物时:

20 c2) 采用按照 c1) 定义的碱来处理式 (XII) 的化合物, 其后, 与式
Z' LQ (XIV) 的化合物接触, 其中 L 具有与权利要求 1 定义相同的含义,
和 Z' 具有与权利要求 16 定义相同的含义, Q 是一种卤素。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中所述闭环试剂选自五氧化二磷-甲磺酸 (PPMA) 和多聚磷酸 (PPA); 所述通式 (X) 的化合物是甲基丙烯酸; 所述通式 (IX) 的化合物是 1-甲基-3-苯基噻吩和所述还原剂是氯化铝锂 (LiAlH₄) 。

20. 根据权利要求 18 的方法，其中向式 (XII) 化合物的转化是在一种还原剂和对甲苯磺酸一水合物的存在下进行的。

21. 根据权利要求 18 的方法，其中步骤 a) 中使用的偶联剂是镍-基、钨-基或铂-基偶联剂。

5 22. 根据权利要求 18 的方法，其中的偶联剂是双(二苯基膦基丙烷)]二氯化镍(II) (Ni(dPPP))。

23. 一种根据权利要求 1 至 13 中任何一项的金属茂化合物的制备方法，它可以通过下列步骤实现：把权利要求 14 至 17 中任何一项的式 (V) 的配位体与一种能够形成其相应双阴离子化合物的化合物接
10 触，然后再与一种式为 MX_{p+2} 的化合物接触，其中 M、X 和 p 如权利要求 1-5 中所定义。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中所述式 MX_{p+2} 的化合物选自四氯化钛、四氯化锆和四氯化铪。

25. 一种烯烃聚合催化剂，可通过接触下列化合物获得：

15 A) 一种根据权利要求 1 至 13 中任何一项的式 (I) 的金属茂化合物，和

B) 一种铝氧烷和/或一种能够形成烷基金属茂阳离子的化合物。

26. 根据权利要求 25 的催化剂，其中所述铝氧烷通过水与一种
20 式为 $\text{H}_j\text{AlR}^{18}_{3-j}$ 或 $\text{H}_j\text{Al}_2\text{R}^{18}_{6-j}$ 的有机铝化合物相接触而获得，其中 R^{18} 取代基，相同或不同，是氢原子、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -烷芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -芳烷基，任选含有硅或锆原子，前提条件是 R^{18} 不同于卤素，和 j 的范围是 0 至 1，也是一个非整数。

27. 根据权利要求 26 的催化剂，其中所述铝和水之间的摩尔比
25 在 1: 1 和 100: 1 范围之内。

28. 根据权利要求 26 的催化剂，其中所述铝氧烷选自甲基铝氧烷、四-(异丁基)铝氧烷、四-(2, 4, 4-三甲基戊基)铝氧烷、四-(2, 3-二甲基丁基)铝氧烷、四-(2, 3, 3-三甲基丁基)铝氧烷。

29. 根据权利要求 26 的催化剂，其特征在于所述能够形成金属
30 茂烷基阳离子的化合物是式为 D^+E^- 的化合物，其中 D^+ 是质子酸，能够产生一个质子并与式 (I) 的金属茂的一个取代基 X 不可逆地反应，和 E^- 是一个相匹配的阴离子，其能够稳定源于这两种化合物反应的活性

催化物种，同时，它也是足够活泼以能够用烯烃单体除去。

30. 根据权利要求 29 的催化剂，其中所述阴离子 V 包括一个或多个硼原子。

5 31. 根据权利要求 25-30 中任何一项的催化剂，其中所述式 (I) 的金属茂化合物和所述铝氧烷和/或能够形成一种烷基金属茂阳离子的化合物是负载于惰性载体上的。

32. 一种或多种烯烃聚合的方法，所述方法包括，在权利要求 25 至 31 中任何一项的催化剂的存在下，一种或多种烯烃单体的聚合反应。

10 33. 根据权利要求 32 的方法，其中所述烯烃单体是丙烯。

34. 根据权利要求 33 的方法，其中丙烯是与一种或多种 α -烯烃共聚合的。

35. 根据权利要求 34 的方法，其中丙烯是与 1-丁烯共聚合的。

36. 根据权利要求 34 的方法，其中丙烯是与乙烯共聚合的。

15 37. 根据权利要求 32 的方法用于乙烯和丙烯的共聚合。

38. 根据权利要求 32 的方法，其中所述烯烃单体是 1-丁烯。

说明书

金属茂化合物、其制备方法 及其在烯烃聚合催化体系中的应用

5 发明领域

本发明涉及一类新型金属茂化合物，涉及一种含有所述金属茂化合物的烯烃聚合催化剂，以及涉及一种在所述催化剂存在下进行聚合的方法。本发明还涉及在所述金属茂化合物的合成中作为中间体的相应配位体，以及制备所述配位体和所述金属茂化合物的方法。

10 现有技术的描述

具有二个环戊二烯基的金属茂化合物被认为是烯烃聚合催化剂组分。例如，欧洲专利 129, 368 描述了一种烯烃聚合催化剂体系，其包括 (a) 二环戊二烯基与一种过渡金属的配位络合物和 (b) 一种铝氧烷。这二个环戊二烯基基团可以用一个二价基连接。

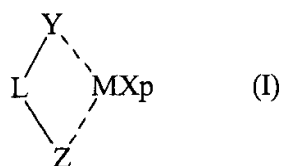
15 近来，用于 α -烯烃聚合的杂环金属茂化合物也已有叙述。例如，美国专利 US5, 489, 659 涉及一类 α -烯烃聚合用的含硅金属茂化合物，其中该硅原子属于缩合于环戊二烯基环的非芳环的一部分。这类金属茂被用于丙烯聚合。这些金属茂-基的催化剂的活性不是令人满意的。

20 在国际申请 W0 98/22486 中，叙述了一类金属茂，其含有直接与中心金属原子配位的环戊二烯基，并有一个或多个的至少含一个杂原子的环稠合于其上。这些金属茂与适当的助催化剂相结合用于烯烃，如丙烯的聚合。然而，在工业装置的聚合温度下可以获得的分子量对大多数应用还是太低，且当用于丙烯聚合时，那些催化剂体系的活性
25 也不是令人满意的。

人们希望能够供给一种新型的金属茂，当其用在烯烃，特别是丙烯的聚合催化剂中时具有很高的活性以使残留在成形聚合物中的催化剂量达到最小值。此外，能够生产具有高分子量，窄分子量分布以及高等规度与结晶度的聚合物的高活性催化剂也是人们希望获得的。现在，已经出人意料地发现了一类新型金属茂化合物，可以达到
30 上述及其他效果。

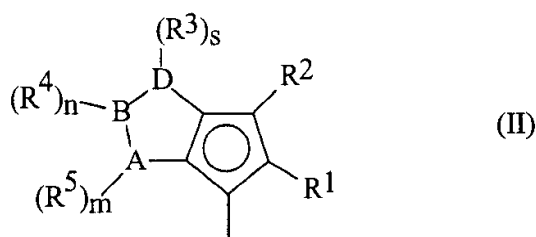
根据第一方面，本发明提供了一种具有通式 (I) 的金属茂化合

物:



其中

5 Y 是结构式 (II) 的一部分,



其中

10 A、B 和 D, 彼此相同或者不同, 均选自元素周期表 (IUPAC 新版) 中第 14 至 16 族的元素, 氮和氧除外。

15 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 , 彼此相同或者不同, 均选自氢, C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷芳基、 C_7 - C_{20} -芳基烷基基团, 任选含有元素周期表中第 13 至 17 族的杂原子; 其中两个 R^3 形成一个包括 4 至 8 原子的环, 或者 R^3 和 R^4 可以形成一个包括 4 至 8 原子的环, 其上可带有取代基; 前提条件是当 s 是时 0 或者当 R^3 是氢时, R^2 不是氢。

m、n 和 s, 彼此相等或互不相等, 均选自 0、1 和 2;

当 A、B 和 D 分别选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 16 族元素时, m、n 和 s 是 0;

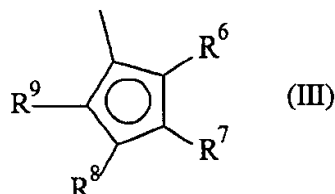
20 当 A、B 和 D 分别选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 15 族元素时, m、n 和 s 是 1;

当 A、B 和 D 分别选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 14 族元素时, m、n 和 s 是 1 或 2;

和其中包含 A、B 和 D 的环可以在任何允许的位置上具有双键,

具有一种芳香族特性;

Z 选自如上所述的结构式 (II) 的一部分和结构式 (III) 的一部分:



5

其中, R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 , 彼此相同或者不同, 均选自氢、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷芳基、 C_7 - C_{20} -芳基烷基基团, 任选含有元素周期表中第 13 至 17 族的杂原子; R^7 不同于氢; 任选 R^6 和 R^7 或 R^7 和 R^8 可以形成包括 4 至 8 个碳原子的环, 其上可带有取代基;

10

和当 Z 是结构式 (II) 的一部分时, Y 和 Z 可以彼此相同或者不同;

L 是一种二价的桥联基团; 优选选自 C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_3 - C_{20} 亚环烷基、 C_6 - C_{20} 亚芳基、 C_7 - C_{20} 烷亚芳基、 C_7 - C_{20} 芳亚烷基, 其任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子和含有最高至 5 个硅原子的亚甲硅烷基, 例如 $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiMe_2SiMe_2$ 基团;

15

M 选自属于元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 3、4、5、6 族, 或者镧系元素或锕系元素的一种过渡金属原子, X 相同或不同, 是氢原子、卤素原子、 R^{10} 、 OR^{10} 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR^{10}$ 、 SR^{10} 、 NR^{10}_2 或 PR^{10}_2 基团, 其中取代基 R^{10} 选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基基团, 任选含有属于元素周期表 (IUPAC 新版) 第 13-17 族的杂原子;

20

p 是一个从 0 至 3 的整数, 优选是从 1 到 3 的整数, 等于金属 M 的氧化态减 2, 优选 p 是 2;

25

过渡金属 M 优选是钛、锆或钪。更优选是锆;

优选取代基 X 是氯原子、甲基或苯甲基。

优选的二价桥联基团 L 是 $>Si(R^{17})_2$ 或 $>C(R^{17})_2$, 其中 R^{17} , 彼此相等或不同, 均选自氢、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、

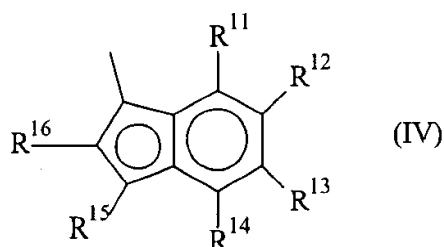
C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷芳基、C₇-C₂₀-芳烷基基团，任选含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；和其中两个 R¹⁷ 可以形成含有 3 到 8 原子的环，其上可以带有取代基。

更优选二价桥联基团 L 为选自 >SCH₃)₂、>Si(C₆H₅)₂、>CH₂ 和 >C(CH₃)₂。

优选 A 选自硫、硒、碲和钨，更优选 A 是硫。

优选 B 和 D 选自元素周期表 (IUPAC 新版) 的第 14 族，更优选它们是碳原子。

当 Z 是结构式 (III) 的一部分时，其优选自结构式 (IV) 的那些部分：



其中

R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵ 和 R¹⁶，彼此相同或者不同，均选自氢、C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基、C₂-C₂₀-链烯基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷芳基、C₇-C₂₀-芳烷基基团，任选含有元素周期表中第 13 至 17 族的杂原子，任选 R¹¹ 和 R¹²，或 R¹² 和 R¹³，或 R¹³ 和 R¹⁴ 可以形成包括 4 至 8 个碳原子的环，其上可带有取代基。优选 R¹⁴ 和 R¹⁶ 不同于氢。更优选 R¹⁴ 是 C₆-C₂₀ 芳基基团，例如苯基或萘基基团和 R¹⁶ 是 C₁-C₂₀-烷基，例如甲基基团。

本发明中金属茂的非限定实例是：

二甲基硅烷二基双-6-(3-甲基环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

二甲基硅烷二基双-6-(4-甲基环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

二甲基硅烷二基双-6-(4-异丙基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

- 二甲基硅烷二基双-6-(4-叔丁基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基双-6-(3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 10 二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩]二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯 (silole)) 二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯) 二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯) 二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯) 二氯化锆和甲基;

- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯]二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 10 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-(1, 2-b)-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩]二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基硅烷二基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;

- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和
- 10 甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩]二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基甲硅烷基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;

- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-甲基苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 10 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯]二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基甲硅烷基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 30 亚异丙基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;

- 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 5 亚异丙基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩]二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 10 亚异丙基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 15 亚异丙基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 20 亚异丙基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 25 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯]二氯化锆和甲基;
- 30 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;

- 亚异丙基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 5 亚异丙基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 10 亚异丙基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 15 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩]二氯化锆和甲基;
- 20 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 25 亚异丙基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 30 亚异丙基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;

- 亚异丙基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 5 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-
 10 -[1, 2-b]-碲吩]二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 15 亚异丙基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)
 20 二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
 25 亚异丙基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-
 30 环戊二烯)二氯化锆和甲基;
 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;

- 亚异丙基双-6-[2, 5-甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)-环戊二烯基-[1, 2-b]磷杂-2, 4-环戊二烯]二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 5 亚异丙基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 10 亚异丙基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚异丙基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基双-5-(2-甲基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2-异丙基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2-苯基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-[(2-甲基苯基)-4-甲基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基双-5-(2-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-[2-均三甲苯-4-甲基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二异丙基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二叔丁基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;

- 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二三甲基甲硅烷基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2-甲基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基双-5-(2-异丙基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2-苯基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 10 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-[(2-甲基苯基)-4-甲基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-[2-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯]二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基双-5-[2-均三甲苯-4-甲基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二异丙基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二叔丁基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二三甲基甲硅烷基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2-甲基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基双-5-(2-异丙基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-(2-苯基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-5-[(2-甲基苯基)-4-甲基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;

二甲基硅烷二基双-5-[2-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[c]-碲吩]二氯化锶和甲基;

二甲基硅烷二基双-5-[2-均三甲苯-4-甲基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锶和甲基;

5 二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二异丙基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锶和甲基;

二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二叔丁基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锶和甲基;

10 二甲基甲硅烷基-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锶和甲基;

二甲基硅烷二基双-5-(2, 4-二三甲基甲硅烷基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-(2-甲基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-(2-异丙基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

15 亚甲基双-5-(2-苯基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-[(2-甲基苯基)-4-甲基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

20 亚甲基双-5-[2-(2, 4, 6-三甲基苯基-环戊二烯基-[c]-噻吩]二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-[2-均三甲苯-4-甲基环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-(2, 4-二异丙基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

25 亚甲基双-5-(2, 4-二叔丁基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-(2, 4-二三甲基甲硅烷基-环戊二烯基-[c]-噻吩)二氯化锶和甲基;

30 亚甲基双-5-(2-甲基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锶和甲基;

亚甲基双-5-(2-异丙基环戊二烯基-[c]-磷杂 2, 4-环戊二烯)二氯化锶和甲基;

- 亚甲基双-5-(2-苯基环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2,4-二甲基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 5 亚甲基双-5-[(2-甲基苯基)-4-甲基环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-[2-(2,4,6-三甲基苯基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-[2-均三甲苯-4-甲基环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 10 亚甲基双-5-(2,4-二异丙基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2,4-二叔丁基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 15 亚甲基双-5-(2,4-二三甲基甲硅烷基-环戊二烯基-[c]-磷杂 2,4-环戊二烯)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2-甲基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2-异丙基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2-苯基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 20 亚甲基双-5-(2,4-二甲基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-[(2-甲基苯基)-4-甲基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-[2-(2,4,6-三甲基苯基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 25 亚甲基双-5-[2-均三甲苯-4-甲基环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2,4-二异丙基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 亚甲基双-5-(2,4-二叔丁基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基甲硅烷基-5-(2,4-二甲基-环戊二烯基-[c]-碲吩)-1-(2-甲基-苯基茚基)二氯化锆和甲基;

- 亚甲基双-5-(2,4-二三甲基甲硅烷基-环戊二烯基-[c]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(环戊二烯基-[2,1-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基双-4-(2-甲基环戊二烯基[2,1-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二甲基环戊二烯基[2,1-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二异丙基环戊二烯基[2,1-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 10 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二叔丁基环戊二烯基-[2,1-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二三甲基甲硅烷基环戊二烯基[2,1-b]-噻吩)二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基甲硅烷基-4-(2,5-二三甲基甲硅烷基环戊二烯基-[2,1-b]-噻吩)-1-(2-甲基-4-苯基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(环戊二烯基-[2,1-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(2-甲基环戊二烯基[2,1-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二甲基环戊二烯基-[2,1-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二异丙基环戊二烯基-[2,1-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二叔丁基环戊二烯基-[2,1-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基双-4-(2,5-二三甲基甲硅烷基环戊二烯基-[2,1-b]-碲吩)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2,5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)(3-甲基环戊二烯基)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基硅烷二基-6-(2,5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)(3-叔丁基环戊二烯基)二氯化锆和甲基;

- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)-1-(苯并茚基)二氯化锆和甲基;
- 5 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂2, 4-环戊二烯)-1-(苯并茚基)二氯化锆和甲基;
- 10 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 15 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂-2, 4-环戊二烯)-1-(苯并茚基)二氯化锆和甲基;
- 20 二甲基硅烷二基-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[C]-噻吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-磷杂-2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 25 二甲基硅烷二基-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-噻吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-磷杂-2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆和甲基;
- 二甲基硅烷二基-5-(2, 4-二甲基-环戊二烯基-[c]-磷杂-2, 4-环戊二烯)-1-(苯并茚基)二氯化锆和甲基;
- 30 二甲基硅烷二基-4-(2, 5-二甲基甲硅烷基环戊二烯基-[2, 1-b]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基)二氯化锆和甲基;

本发明的一类重要金属茂化合物属于式(I)，其中 Y 和 Z 两者均是式(II)的一部分，R¹是 C₄-C₂₀-烷基，优选是甲基基团；R²是氢，R³不同于氢，B 和 D 是碳原子，A 是元素周期表 (IUPAC 新版) 中第 16 族的一种元素，优选硫；m 是 0，n 和 s 是 1。优选 R³ 是 C₆-C₂₀-芳基基团，例如苯基或萘基基团，或 C₇-C₂₀-烷芳基基团，其中烷基基团在邻位-取代接至芳基的取代基，例如邻-甲基苯基基团，或芳基基团是 2, 4 二取代的苯基基团，例如 2, 4-二甲基-苯基。优选 R⁴ 不同于氢。优选 R⁵ 是氢。

在本发明的这类金属茂中，包含杂原子的环具有双键，因而具有芳香族特性。

所述种类的非限定实例是：

二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆，

二甲基硅烷二基双-6-(3, 5-二甲基-环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2'-甲基苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆。

本发明的另一类特别有优势的金属茂是那些，其中 Y 和 Z 均是式(II)的一部分，L 是 >C(R¹⁷)₂ 基团，R¹ 是氢原子，R² 不同于氢。

所述种类的非限定实例是：

20 亚异丙基双-6-(4-甲基环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；
亚异丙基双-6-(4-异丙基环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

亚异丙基双-6-(4-叔丁基环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

25 亚异丙基双-6-(4-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

亚甲基双-6-(4-甲基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；
亚甲基双-6-(4-异丙基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

30 亚甲基双-6-(4-叔丁基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基；

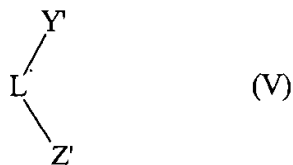
亚甲基双-6-(4-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩) 二氯化锆和甲基。

本发明的另一类特别具有优势的金属茂化合物相应于式(I)，其中 Y 和 Z 两者均是式(II)的一部分，m 是 2 和 R⁵ 不是氢。

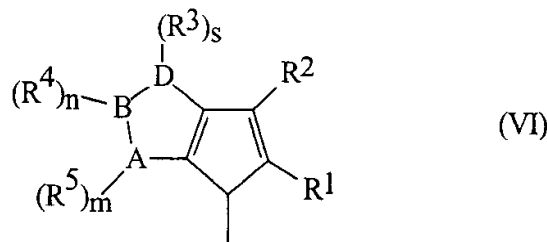
所述类型的非限定实例是：

- 二甲基硅烷二基双-6-(1, 1, 2, 5-四甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯) 二氯化锆和甲基；
- 二甲基硅烷二基双-6-(1, 1, 2, 5-四甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-环戊二烯) 二氯化锆和甲基；
- 亚异丙基双-6-(1, 1, 2, 5-四甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯) 二氯化锆和甲基；
- 10 亚异丙基双-6-(1, 1, 2, 5-四甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]环戊二烯) 二氯化锆和甲基；

本发明的另一方面提供了式(V)的一类配位体：



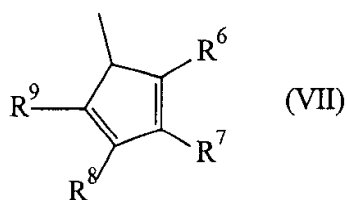
15 其中 Y' 是式(VI)的一部分：



20 其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、A、B、D，n、m 和 s 如上述所定义，和含有 A、B 和 D 的环可以在任何允许的位置上具有双键，具有一种芳香族特性；

和/或其双键异构体；

Z' 选自式(VI)的一部分和选自式(VII)的一部分：



和/或其双键异构体;

R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 如上述所定义;

- 5 当 Z' 等于 Y' 时, Z' 和 Y' 中的A、B和D可以彼此相同或者不同;L是如上定义的二价桥联。

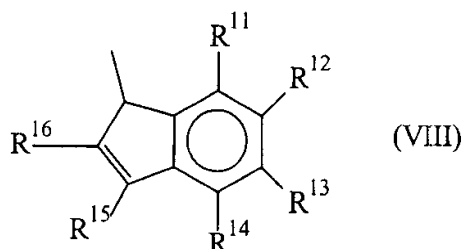
优选地, Z' 等于 Y' ; R^1 是 C_1 - C_{20} -烷基,优选是甲基基团, R^2 是氢, R^3 不同于氢,B和D是碳原子,A是元素周期表(IUPAC新版)第16族的一种元素,优选硫,m是0和s是1。

- 10 更优选地, R^3 是 C_6 - C_{20} -芳基基团,例如苯基或萘基基团,或 C_7 - C_{20} -烷芳基基团,其中烷基基团在邻位-取代或在邻位和间位取代接至芳基的取代基,例如邻-甲基苯基基团,或2-4甲基苯基基团。

优选 R^4 不同于氢。优选 R^5 是氢。

当 Z' 不同于 Y' 时,优选的是式(VIII)的一部分:

15



和/或其双键异构体;

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 如上定义;

所述种类的非限定实例是:

- 20 二甲基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
 二甲基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
 二甲基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;

- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 二甲基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 5 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 二乙基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 10 二甲基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;
- 15 二甲基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 20 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 25 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 30 二甲基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-

- 环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基甲硅烷基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茛基)硅烷;
- 5 二甲基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 10 二甲基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 15 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 20 二甲基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 25 二甲基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-甲基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-异丙基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 30 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;

- 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 5 二甲基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 10 二甲基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
 二甲基甲硅烷基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)硅烷;
- 15 二甲基双-6-(3-甲基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
 二甲基双-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
- 20 二甲基双-6-(3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
- 25 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲苯环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
- 30 二甲基双-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-环戊二烯)硅烷;
 二甲基双-6-(2, 5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2,4-

环戊二烯)硅烷;

二甲基双-6-(2, 5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;

二甲基双-6-(2, 5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;

5

二甲基双-6-(2, 5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)硅烷;

二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)硅烷;

10

二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-磷杂 2, 4-环戊二烯)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)硅烷;

二甲基硅烷二基-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-碲吩)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)硅烷;

本发明最优选的配位体是:

15

二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;

二甲基双-6-(2, 5-二甲基-3-(2'-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩)硅烷;

二甲基双-6-(3, 5-二甲基环戊二烯基 [1, 2-b]-噻吩)硅烷。

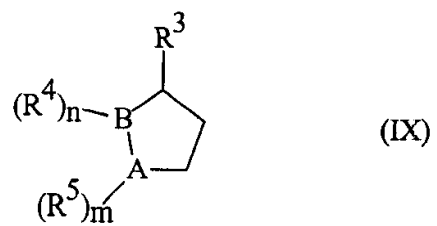
前述式 (V) 的化合物特别用作制备式 (I) 的金属茂化合物的中间

20

体配位体。

本发明另一方面提供了一种制备式 (V) 配位体的方法, 其中 L、Y' 和 Z' 如上述所定义, 前提条件是 R² 为氢和 D 为碳原子, 该方法包括下列步骤:

a) 把式 (IX) 的化合物

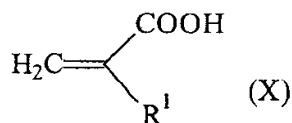


25

其中双键可以在任何允许的位置:

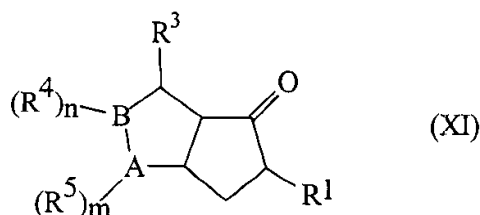
A、B、R³、R⁴、R⁵、n 和 m 具有如上定义的含义, 与通式 (X) 的化合物

相接触,



其中 R^1 具有如上定义的不同含义;

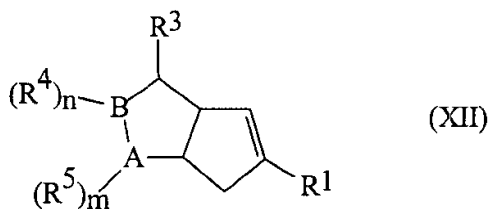
5 在闭环试剂的存在下获得通式 (XI) 的化合物:



其中双键可以在任何允许的位置;

b) 转化成式 (XII) 的化合物:

10



其中双键可以在任何允许的位置; 和

当 Z' 等于 Y' 时, 其中 Y' 和 Z' 中的 A 和 B 彼此相同或者不同:

15 c1) 采用选自碱-和碱土金属的氢氧化物和氢化物, 金属钠和钾, 和有机金属锂盐的一种碱处理式 (XII) 的化合物, 且随后

与式 LQ_2 (XIII) 的化合物相接触, 其中 L 具有如上定义的不同含义, 和 Q 是选自氯化物、碘化物和溴化物的卤素原子, 优选是溴, 其中式 (XII) 和式 (XIII) 化合物之间的摩尔比最小是 2;

或者是当 Z' 是式 (VII) 的化合物时:

20 c2) 采用如同所 c1) 定义的碱来处理式 (XII) 的化合物, 其后, 与式 $Z' \text{LQ}$ (XIV) 的化合物接触, 其中 L 具有如上定义的含义, 和 Q 是选自

氯化物、碘化物和溴化物的卤素原子；

在本发明的方法中，闭环试剂优选选自五氧化二磷-甲磺酸 (PPMA) 和多聚磷酸 (PPA)。

在本发明的方法中，通式 (X) 的化合物选自 α , β -不饱和酸。最优
5 选使用的是甲基丙烯酸。

在本发明的方法中，通式 (IX) 的化合物优选是 1-甲基-3-溴代-噻吩。

在本发明的方法中，向式 (XII) 化合物的转化优选是在一种还原剂和对苯甲磺酸一水合物的存在下进行的。

10 在本发明的方法中，还原剂优选是锂铝氢化物 (LiAlH_4)。

式 LQ_2 (XIII) 的化合物的非限定实例是：二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、二甲基二氯锗、2, 2-二氯丙烷和 1, 2-二溴乙烷。

在本发明的方法中，式 LQ_2 (XIII) 的化合物优选是二甲基二氯硅烷。

15 能形成式 (XII) 的阴离子化合物的非限定化合物实例是碱-和碱土金属的氢氧化物和氢化物，金属钠和钾和有机金属锂盐。优选使用的丁基锂。

用于步骤 a) 中的偶联剂的非限定实例是镍、钯或铂-基偶联剂。此种通常使用的偶联剂已在由 B. M. Trost 和 I. Fleming 编著的“综合有机合成” (Comprehensive organic synthesis) 中描述，Pergamon
20 Oxford (1991)，第 3 卷，1.6 分册，第 241 页。

优选使用双 [(二苯基膦基) 丙烷] 二氯镍 (II) ($\text{Ni}(\text{dPPP})$)。

合成上述桥联接位体优选包括将一种非极性溶剂中的一种有机锂化合物溶液加入到一种非质子极性溶剂中的化合物 (XII) 的溶液
25 中。如此获得的溶液中含有阴离子形式的化合物 (XII)，继而被加入到非质子极性溶剂中结构式 LQ_2 (XIII) 的化合物的溶液中。最后，可以采用传统的普遍已知的步骤分离桥联的配位体。

可用于上述方法的非质子极性溶剂的非限定性实例是四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙醚、甲苯和二氯甲烷。适合于上述方法的非
30 极性溶剂的非限定性实例是戊烷、己烷和苯。在整个过程中，温度优选保持在 -180°C 到 80°C 之间，更优选是在 -20°C 到 40°C 之间。

本发明的更进一步的方面是一种制备式 (I) 的金属茂化合物的

方法，采用能形成相应双阴离子化合物的一种化合物与如上所述结构式(V)的配位体相接触，其后再用式 MX_{p+2} 的化合物与之接触，便可得到所述金属茂化合物，其中M、X和p具有如上定义的含义。

能够形成所述二价阴离子的化合物选自碱和碱土金属的氢氧化物和氢化物、金属钠和钾和有机金属锂盐，优选的所述阴离子是正丁基锂。

式 MX_{p+2} 的化合物非限定实例是四氯化钛、四氯化锆和四氯化铪。

更具体地说，所述桥联接配位体被溶于非质子极性溶剂，且添加到所得溶液中的是溶于非极性溶剂中的有机锂化合物溶液。如此获得的阴离子体被分离，溶解于一种非质子极性溶剂中并随后被加入到非质子极性溶剂中的化合物 MX_{p+2} 的悬浮液中。在反应结束时，采用现有技术中的常用方法从反应混合物中分离出所得的固态产物。适合于上述方法的非质子极性溶剂的非限定实例是四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙醚、甲苯和二氯甲烷。适合于上述方法的非极性溶剂的非限定性实例是戊烷、己烷和苯。

整个过程中，温度优选保持在 -180°C 到 80°C 之间，更优选是在 -20°C 到 40°C 之间。

当式(I)的金属茂化合物中至少有一种X取代基不同于卤素时，就必须用至少另一种不同于卤素的取代基来取代所得金属茂中的至少一个取代基X。这种取代反应是采用现有技术中已知方法进行的。例如，当该取代基X是烷基时，金属茂可以与烷基镁卤化物(格利雅试剂)或与烷基锂化合物起反应。

整个过程中，温度优选保持在 -180°C 到 80°C 之间，更优选是在 -20°C 到 40°C 之间。

本发明的杂环金属茂化合物可以方便地被用作烯烃聚合的催化剂组分。

因此，本发明的更进一步方面提供了一种烯烃聚合催化剂，可通过接触下列化合物而获得：

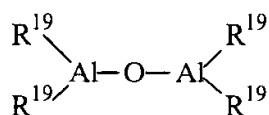
- A) 式(I)的金属茂化合物和
- B) 能够形成烷基金属茂阳离子的一种铝氧烷和/或化合物。

用作组分(B)的铝氧烷可以由下列步骤获得，用式 $H_jAlR^{18}_{3-j}$ 或 $H_jAl_2R^{18}_{6-j}$ 的有机铝化合物与水反应，在此 R^{18} 取代基相同或不同，是

氢原子、C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀ 烷芳基或 C₇-C₂₀-芳烷基，任选含有硅或锆原子，前提条件是至少一个 R¹⁸ 不同于卤素，和 J 的取值是从 0 到 1，也是一个非整数。在此反应中，铝/水的摩尔比优选包括在 1: 1 与 100: 1 之间。

5 铝与金属茂的金属之间的摩尔比优选包括在约 10: 1 和约 20000: 1 之间，更优选在约 100: 1 至约 5000: 1 之间。较高的铝/锆摩尔比亦可很有成效地使用，虽然在工业规模上并不切实可行。在本发明的催化剂中所用的铝氧烷被认为是含有至少一个下述类型基团的线型、支化或环状的化合物：

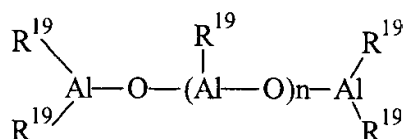
10



其中 R¹⁹ 取代基，相同或不同，是氢原子、C₁-C₂₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-烷芳基或 C₇-C₂₀-芳烷基，任选含有硅或锆原子，或是 -O-Al(R¹⁹)₂ 基团和如果适当，某些 R¹⁹ 取代基可以是卤素原子。

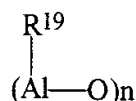
15

特别是下式的铝氧烷：



可用于线型化合物，其中 n 是 0 或从 1 到 40 的整数，R¹⁹ 取代基的定义如同上述，或是下式的铝氧烷：

20



可用于环状化合物的场合，其中 n 是从 2 到 40 的整数，R⁶ 取代基如上定义。

25

适用于本发明的铝氧烷的实例是甲基铝氧烷(MAO)、四-(异丁基)

铝氧烷(TIBAO)、四-(2, 4, 4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)、四-(2, 3-二甲基丁基)铝氧烷(TDMBAO)、四-(2, 3, 3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMBAO)。

其他重要的铝氧烷是可用水接触叙述于国际申请 PCT/EP00/09111 中的有机铝化合物而获得的那些, 例如, 三(2-苯丙基)铝、三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝、三[2-(4-氯-苯基)丙基]铝、三[2-(3-异丙基-苯基)-丙基]铝、三(2-苯基-丁基)铝、三(3-甲基-2-苯基-丁基)铝、三(2-苯基-戊基)铝、三[2-(五氟苯基)丙基]铝、三[2, 2-联苯-乙基]铝和三[2-苯基-2-甲基-丙基]铝。此外, 特别重要的助催化剂是在 W099/21899 中叙述的那些, 其中烷基基团具有特定的支化结构。

根据所述 PCT 申请, 铝化合物的非限定实例是:

三(2, 3, 3-三甲基-丁基)铝、三(2, 3-二甲基-己基)铝、三(2, 3-二甲基丁基)铝、三(2, 3-二甲基-戊基)铝、三(2, 3-二甲基-庚基)铝、三(2-甲基-3-乙基-戊基)铝、三(2-甲基-3-乙基-己基)铝、三(2-甲基-3-乙基-庚基)铝、三(2-甲基-3-丙基-己基)铝、三(2-乙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-乙基-3-甲基-戊基)铝、三(2, 3-二乙基-戊基)铝、三(2-丙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-异丙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-异丁基-3-甲基-戊基)铝、三(2, 3, 3-三甲基-戊基)铝、三(2, 3, 3-三甲基-己基)铝、三(2-乙基-3, 3-二甲基丁基)铝、三(2-乙基-3, 3-二甲基-戊基)铝、三(2-异丙基-3, 3-二甲基丁基)铝、三(2-三甲基甲硅烷基-丙基)铝、三(2-甲基-3-苯基-丁基)铝、三(2-乙基-3-苯基-丁基)铝、三(2, 3-二甲基-3-苯基-丁基)铝, 以及相应其中一个烷基基团被氢原子取代的化合物和那些其中一个或两个烷基基团被异丁基基团所取代的化合物。

其他的重要铝化合物是那些化合物, 其中 R¹⁸ 含有一个芳基基团, 例如: 三(2-苯基-丙基)铝、三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝、三[2-(4-氯-苯基)丙基]铝、三[2-(3-异丙基-苯基-丙基)铝、三(2-苯基-丁基)铝、三(3-甲基-2-苯基-丁基)铝、三(2-苯基-戊基-)铝、三[2-(五氟苯基丙基)铝、三[2, 2-联苯-乙基]铝和三[2-苯基-2-甲基-丙基]铝。在上述铝化合物中, 三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBAL)、三(2, 4, 4-三甲基-戊基)铝(TIOA)、三(2, 3-二甲基丁基)铝(TDMBA)和三(2,

3, 3-三甲基丁基)铝(TT MBA)、三(2-苯基-丙基)铝(TPPA)、三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝(TFPPA)是优选的。

能够形成金属茂烷基阳离子化合物的非限定实例是式 D^+E^- 的化合物, 其中 D^+ 是质子酸, 能够给出一个质子并与式(I)的金属茂的一个取代基 X 不可逆地反应, 并且 E^- 是一个相匹配的阴离子, 其能够稳定源于这两种化合物反应的活性催化物种, 同时, 它也是足够活泼的以便能够用烯烃单体除去。阴离子 V^- 优选包括一个或更多个硼原子。更优选的阴离子 V^- 是式 $BAr^{(-)}_4$ 的阴离子, 其中取代基 Ar, 彼此相同或者不同, 是芳基例如苯基、五氟苯基、双(三氟甲基)苯基。特别优选的是四-五氟苯基硼酸盐。此外, 式 BAr_3 的化合物也适合使用, 其中 Ar 是一个由杂原子任意取代的 C_7-C_{20} 芳基基团。

用于本发明方法的催化剂也可以在惰性载体上应用。其制备方法包括, 将金属茂(A), 或将其与组分(B)的反应产物, 或将组分(B)与其后将金属茂(A)沉积于载体上, 载体举例来说, 可以是二氧化硅、氧化铝、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、聚乙烯或聚丙烯。

如此获得的固体化合物, 结合另外加入的烷基铝本身或与水预反应的烷基铝化合物, 可以有效地用于气相聚合。本发明的催化剂可用于烯烃的均聚和共聚反应。因此, 本发明更进一步的目的是提供一种用于一种或多种烯烃聚合的方法, 包括在上述催化剂存在下一种或多种烯烃单体的聚合反应。

本发明的催化剂可用于烯烃如乙烯的均聚反应以制备高密度聚乙烯, 或用于 α -烯烃如丙烯和 1-丁烯的均聚反应。在含有本发明金属茂的上述催化剂存在下完成的丙烯聚合中取得了特别重要的结果。已经发现当在本发明金属茂化合物存在下进行丙烯聚合时, 所得丙烯聚合物的分子量出乎意料地高。所得聚丙烯的特性粘度(I. V.)通常高于 0.5dL/g, 优选 1dL/g, 可以高达 5dL/g 或甚至更高的粘度值。所得丙烯聚合物的特征在于高规整度值。因此, 序列 mrrm (以 mol% 计) 的数值是极低的。通常, 序列 mrrm (以 mol% 计) 的数值低于 1, 优选低于 0.5。

当丙烯聚合是在本发明金属茂化合物的存在下进行, 所得聚丙烯的熔点相当高。通常, 所得聚丙烯的熔点高于 145°C, 且可以达到 160°C 甚至更高。

当本发明的催化剂与能够形成式 T^+V^- (T 和 V 的描述同上) 的金属茂烷基阳离子的化合物一起使用时, 尤其当 Y 和 Z 属于式 (II) 且 R^3 为 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基或 C_7-C_{20} 芳烷基时, 取得了特别重要的结果。在这种情况下, 有可能采用助催化剂来获取局部-差别含量极

5

低的高等比聚合物。
 本发明金属茂的更进一步的有利特性是使用少量氢, 除可调节分子量之外可使聚合活性显著增加。

本发明的催化剂也可将如上所述的方法用于丙烯和一种或多种 α -烯烃的共聚反应中, 例如, 乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、烯丙基环己烯、环戊烯、苯乙烯、环己烯、降冰片烯和 4, 6-二甲基-1-庚烯。丙烯/乙烯共聚物和丙烯/1-丁烯共聚物是优选的。当 1-丁烯用作共聚单体时, 得到了分子量相对高而熔点相对低的共聚物。

10

15

在丙烯/乙烯共聚物中, 乙烯的加入强烈地减少了共聚物的分子量, 这意味着乙烯同样也可用作分子量调节剂。

本发明的催化剂的另一重要用途是乙烯与较高烯烃的共聚反应。尤其是本发明的催化剂可以用于制备线性低密度聚乙烯。

适于用作共聚单体的烯烃包括式 $CH_2=CHR^{20}$ 的 α -烯烃, 其中 R^{20} 是具有 1 到 10 个碳原子的烷基基团, 或具有 6 到 20 个碳原子的芳基基团, 以及环烯烃。这类烯烃的实例是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、烯丙基环己烯、环戊烯, 苯乙烯、环己烯、降冰片烯和 4, 6-二甲基-1-庚烯。

20

25

该共聚物也可以含有小比例的源于多烯的单元, 尤其是源于直链或环, 共轭或非共轭二烯的单元, 比如 1, 4-己二烯、异戊二烯、1, 3-丁二烯、1, 5-己二烯和 1, 6-庚二烯。

源于式 $CH_2=CHR^{20}$ 的 α -烯烃单元 (R^{20} 是具有 1 到 10 个碳原子烷基或具有 6 到 20 碳原子的芳基)、源于环烯和/或多烯的单元存在于该共聚物中, 优选用量范围是 1% 至 20 摩尔%。

30

饱和弹性体共聚物可以含有乙烯单元和 α -烯烃和/或能够环聚合的非共轭二烯。不饱和弹性体共聚物也可以含有小比例的源于一种或

多种多烯共聚反应的不饱和单元，以及源于乙烯和 α -烯烃聚合的单元。不饱和单元的含量优选包括在 0 至 5 wt% 范围之内。

适用 α -烯烃的非限定实例包括丙烯、1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯。能够环聚合的适用非共轭二烯包括 1, 5-己二烯、1, 6-庚二烯和 2-甲基-1, 5-己二烯。

适用多烯的非限定实例是：

(i) 能够给与不饱和单元的多烯，比如：

-线型的，非共轭二烯，比如反式 1, 4-己二烯、顺式 1, 4-己二烯、6-甲基-1, 5-庚二烯、3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯和 11-甲基-1, 10-十二碳二烯；

-二环二烯，比如 4, 5, 8, 9-四氢茚和 6 和 7-甲基-4, 5, 8, 9-四氢茚；

-链烯基或亚烷基降冰片烯，比如 5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯和外型-5-异丙烯基-2-降冰片烯；

-多环二烯，比如二环戊二烯、三环-[6.2.1.0^{2,7}]4, 9-十一碳二烯及其 4-甲基衍生物；

(ii) 能够环聚合的非共轭二烯，比如 1, 5-己二烯、1, 6-庚二烯和 2-甲基-1, 5-己二烯；

(iii) 共轭二烯比如丁二烯和异戊二烯。

本发明催化剂的另一个重要用途是制备 1-丁烯均聚物。

本发明催化剂的另一个重要用途是制备环烯聚合物。单环的和多环的烯烃单体可以被均聚或者共聚，也可与线型烯烃单体共聚。

本发明的聚合方法可以在气相或液相中进行，任选在一种惰性烃溶剂或者芳香族的(比如甲苯)或者脂肪族(比如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷和环己烷)的溶剂存在下进行。

聚合温度范围通常是大约 0℃ 至大约 250℃。尤其在丙烯聚合的过程中该温度通常包括在 20℃ 至 150℃ 之间，优选是在 40℃ 至 90℃ 之间。

聚合压力的范围是 0.5 至 100 bar，优选是 2 至 50 bar，更优选是 4 至 30 bar。

通过改变聚合温度、催化组分类型或浓度或通过使用分子量调节剂，比如氢，便可以改变聚合物的分子量。

通过使用不同金属茂的混合物，或在不同聚合温度和/或不同分子量调节剂浓度下分步骤地进行聚合，可以改变分子量分布。

聚合产率取决于催化剂的金属茂组分的纯度。因此，为了增加聚合产率，金属茂通常是在纯化处理之后才被使用的。

5 在聚合之前，催化剂各组分可以放在一起进行接触。对于金属茂组分(A)，预接触浓度通常是在 1 至 10^{-8} 摩尔/升之间，而对于组分(B)，这一浓度通常是在 10 至 10^{-8} 摩尔/升之间。预接触通常是在一种烃类溶剂及如果适当少量单体的存在下完成的。预接触时间通常包括在 1 分钟至 24 小时的范围之间。

10 图 1 报告了实施例 1 中制备的金属茂化合物基于 X-射线晶体衍射数据由计算机生成的图。

图 2 报告了实施例 2 中制备的金属茂化合物基于 X-射线晶体衍射数据由计算机生成的图。

下列实施例用于说明但并不是用于限定本发明。

15 实验的部分

一般材料与步骤

20 所有合成均是在预干燥的玻璃器皿内氮气氛围下完成的，除非另有说明。用于空气-敏感类化合物的溶剂均纯化如下：四氢呋喃、乙醚和甲苯是从钠/二苯甲酮蒸馏得到的，戊烷是从钠/二苯甲酮/三甘醇二甲醚蒸馏得到的，二氯甲烷是从 CaH_2 蒸馏得到的并用 4A 分子筛存储。甲基铝氧烷 (10 wt% 甲苯溶液) 是从 Witco 公司购买的。质谱：有机中间体的质谱是用配备有 5973 质量选择检测器的 HP 6890 系列气相色谱仪测量的。

用于实施例 41-48 有机铝化合物的合成

25 一般步骤

所有反应均是在手套箱内在氮气下完成的，或是在 Schlenk 条件下使用烘干的玻璃器皿完成的。甲苯溶剂用 4A 分子筛干燥。所有链烯烃在使用前均用 4A 分子筛做了干燥处理。

30 三(2-甲基-丙基)铝 (TEBA) 是从 Aldrich 公司获得的并作为纯化化合物使用。

三(2-苯基-丙基)铝-铝 $(\text{CH}_2\text{CHMePh})_3$ (TPPA)

在手套箱内，将 α -甲基-苯乙烯 (283 克，2.3 摩尔；获自

Aldrich, 用分子筛干燥)溶于1升3-颈烧瓶中的干燥甲苯(大约300毫升)内。使用注射器在10分钟内将 $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_3$ (TIBA, 100 毫升, 0.395 毫摩尔, 获自前面的 Witco 公司) 添加到室温下的快速搅拌的溶液中。自手套箱取出反应烧瓶并在通风橱内连接上回流冷凝器和氮气管线。使用浸于 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 丙酮/干冰浴中的带刻度的收集容器收集异丁烯产物。将反应混合物加热 90 分钟, 达到 $110.7\text{ }^\circ\text{C}$ 的内部温度。使反应回流 16 小时(最终回流温度为 $126.4\text{ }^\circ\text{C}$), 得到大约 100% 的异丁烯理论最高产量(大约 3.0 当量/铝)。在真空中除去剩余烯烃和溶剂($50\text{ }^\circ\text{C}$, 0.05 mbar, 90 分钟), 使用干冰/丙酮浴得到 162 克的三(2-苯基-丙基)铝。

三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝- $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMe}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_3$ (TFPPA)

在手套箱内, 将 2-(4-氟-苯基)-丙烯(65.1 克, 0.48 摩尔; 获自 Acros 公司, 分子筛干燥)溶于 250 毫升 3-颈烧瓶内的干燥甲苯中(约 70 ml)。使用注射器在 10 分钟内将 $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_3$ (TIBA, 27.9 毫升, 0.120 摩尔, 获自前面的 Witco 公司) 添加到快速搅拌的溶液中。自手套箱取出反应烧瓶, 将一个回流冷凝器和氮管线连接到通风橱内。使用浸于 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 丙酮/干冰浴中的带刻度的收集容器收集异丁烯产物。将反应混合物加热 90 分钟, 达到 $119.6\text{ }^\circ\text{C}$ 的内部温度。使反应回流 16 小时(最终回流温度为 $123.5\text{ }^\circ\text{C}$), 得到大约 100% 的异丁烯理论最高产量。在真空中除去剩余烯烃和溶剂($60\text{ }^\circ\text{C}$, 0.05 mbar, 90 分钟), 使用干冰/丙酮浴得到 50 克的三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝。

三(2, 3 二甲基-丁基)铝 (TDMBA)

三(2, 3 二甲基-丁基)铝是根据 WO 99/21899 制备的。

三(2, 4, 4-三甲基-戊基)铝 (TIOA)

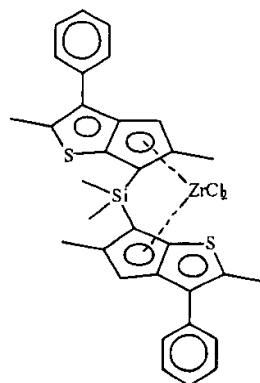
铝化合物是根据齐格勒 (Ziegler) 等人在“由异丁基铝化合物制备三烷基铝和二烷基铝氢化物 (Aluminiumtrialkyle und Dialkyl-aluminiumhydride aus Alummiumisobutyl Verbindungen)”中叙述的方法制备的, Liebigs, Ann. Chem., 629 卷, 14-19 页, 1960 年。

金属茂的制备

实施例 1

二甲基硅烷二基双-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基[1, 2-b]噻吩)

二氯化锆- (2, 5-二甲基-3-苯基-环戊二烯 [2, 3-b] 噻吩-6-基)₂ 二甲
基硅} ZrCl₂ (C3) 的合成



5 3-溴代-2-甲基噻吩的合成

向装有 62.0 克溶于 150 毫升四氢呋喃 (THF) 的二异丙胺溶液 (610 毫摩尔, 88 毫升) 中添加 2.5 M 的丁基锂己烷溶液 (610 毫摩尔, 210 毫升), 同时将温度维持在 0℃。在添加完成之后, 再连续搅拌另外 30 分钟。将含有 LDA 的烧瓶冷却到 -78℃, 然后滴加含有 100 克 (610 毫摩尔) 溶于 60 毫升四氢呋喃的 3-溴代噻吩的溶液。在添加完成之后, 将溶液加热至 0℃ (冰浴), 然后再搅拌另外 30 分钟。然后将反应淤浆温度降至 -78℃, 然后一次加入含有 86.5 克 (610 毫摩尔) 溶于 40 毫升四氢呋喃的碘代甲烷。在 -78℃ 下将反应混合物再搅拌另外 30 分钟, 然后加热到室温, 再搅拌另外 1 小时。用二乙醚收集有机层, 用水洗涤, 再用硫酸镁干燥, 过滤, 然后在真空中除去溶剂。回收淡橙色油 (89.8 克, 气相色谱法测定值为 90.7%)。产率: 74.8%。¹H-NMR δ (CDCl₃): 7.1 (d, 1H), 6.9 (d, 1H) 2.4 (s, 3H)。¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 134.6, 130.3, 123.3, 109.8, 14.8。EIMS: m/z (%) 176, 178 (M⁺, 57), 97 (100), 81 (4), 69 (12), 53 (14)。

20 2-甲基-3-苯基噻吩的合成

向装有 3-溴代-2-甲基噻吩 (89.8 克, 460 毫摩尔) 和 1 克溶于 200 毫升二乙醚中的 [双 (二苯基膦基) 丙烷] 二氯化镍 (Ni (dPPP) Cl₂) 的淤浆滴加含有溶于二乙醚的苯基镁溴化物溶液 (456 毫摩尔, 3M, 152 毫升)。滴加完成之后, 再继续搅拌反应烧瓶 1 小时, 然后用水淬灭。用二氯甲烷萃取有机部分, 水洗, 再用硫酸镁干燥, 然后, 在真空中

除去溶剂。回收暗橙色油 (77.13 克, 气相色谱法测定值为 87.2%,)。产率 : 84.7%。 $^1\text{H-NMR}$ (δ , PPM, CDCl_2): 7.3-7.6 (m, 5H), 7.1-7.25 (m, 2H), 2.6 (s, 3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 139.1, 137.2, 134.6, 129.6, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 127.7, 127.5, 127.1, 122.0, 14.4. EIMS: m/z (%) 176 (6), 175 (18), 174 (100), 173 (98), 172 (6), 171 (14), 158 (2), 147 (9), 141 (15), 135 (4), 129 (18), 115 (15).

2, 5-二甲基-3-苯基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮的合成

10 将装有 2-甲基-3-苯基噻吩 (124.7 克, 542 毫摩尔), 甲基丙烯酸 (61.7 克, 715 毫摩尔) 和 200 毫升二氯甲烷的溶液缓慢加入到在 70℃ 下不断搅拌的 1000 克精 PPA 中。将烧瓶和内含物回流 10 小时, 在反应期间加入另外 208 克溶于 250 毫升二氯甲烷中的甲基丙烯酸, 每次加入 60 或 75 克。搅拌 10 小时之后, 将反应混合物倾泻到冰上。
15 用 20% (v/v) 溶于己烷的二氯甲烷收集有机层, 依次用水、碳酸氢钠饱和溶液和水洗涤。用硫酸镁干燥有机层, 过滤, 然后在真空中除去溶剂, 留下暗褐色油。产率: 202.9 克 (气相色谱法测定值为 81.7%, 95.6%): 用于后面的步骤而没有另外纯化处理。注释: 两个 16 的异构体是以 3: 1 的比率回收的。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.05-7.4 (m, 5H), 2.6-3.0 (m, 2H), 2.3 (s, 3H), 1.7-1.85 (m, 1H), 1.1 (d, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 199.9, 167.6, 152.1, 136.5, 134.6, 130.4, 129.6, 139.4-127.1, 46.5, 33.8, 17.1, 17.0, 16.2. EIMS: m/z (%) 242 (100), 227 (54), 214 (10), 213 (17), 199 (38), 185 (21), 184 (11), 165 (14), 152 (8), 139 (4), 128 (5), 115 (12).

25 2, 5-二甲基-3-苯基-4, 5, 6-三氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-醇的合成

在 0℃ 下, 将溶于乙醚的锂铝氢化物的 1.0M 溶液滴加至 202 克溶于 300 毫升四氢呋喃的 2, 5-二甲基-3-苯基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮中。在添加完成之后, 将反应烧瓶温度升高至
30 室温, 然后再搅拌另外 2 小时。用水淬灭该反应, 用乙醚收集有机层, 再用水洗, 用硫酸镁干燥, 过滤, 然后在真空中除去溶剂。回收该产物的多种异构体。通过重复洗涤锂-金属小球回收另外 16 克的物料。

回收的产物是黄色固体。产率：139.1 (75%)，气相色谱法测定值为 78.5%：用于后面的步骤而没有另外纯化处理。¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.2-7.8 (m, 4H), 4.9 (0.5H), 4.8 (0.5H), 2.6-3.2 (m, 3H), 2.4-2.6 (m, 3H), 1.1-1.3 (m, 3H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 146.8, 140.2, 136.4, 129.5, 129-127, 80.8, 74.4, 73.7, 49.0, 43.9, 35.7, 35.4, 35.2, 19.4, 15.3, 15.27, 14.7. EIMS: m/z (%) 244 (100), 229 (48), 211 (26), 201 (21), 188 (10) 187 (12), 185 (15), 184 (14), 178 (16), 171 (13), 167 (12), 165 (16), 153 (11), 152 (13), 115 (17).

10 2, 5 二甲基-3-苯基-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩的合成

向装有 28 克(114.3 毫摩尔)溶于 100 毫升甲苯的 2, 5-二甲基-3-苯基-4, 5, 6-三氢环戊二烯并[1, 2b]噻吩-4-醇的溶液加入 1 克份对-甲苯磺酸(p-TSA)，将该混合物回流 30 分钟。用水淬灭该反应混合物并分离出有机层。用重碳酸盐与水洗涤，(用 MgSO₄)干燥然后在真空中除去溶剂。回收暗红油(两种异构体)。产率：26.6 克(90%)，气相色谱法测定值为 87%。¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6.8-7.6 (m, 5H), 6.1-6.3 (2s, 1H), 3.1, 2.9 (s, 2H), 2.3 (m, 3H), 1.9 (m, 3H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 150.6, 146.9, 145.9, 145.6, 141.0, 137.0, 136.8, 135.8, 134.3, 131.3, 129.5, 129.1, 128.8, 127.1, 126.9, 123.5, 122.4, 41.0, 40.8, 17.2, 17.1, 15.1, 15.0. EIMS: m/z (%) 227 (20), 226 (100), 225 (34), 211 (34), 210 (17), 209 (10), 193 (19), 178 (28).

(2, 5-二甲基-3-苯基-6-氢环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂ 二甲基硅的合成

25 在室温下向装有 22.6 克(100 毫摩尔)溶于四氢呋喃(80 毫升)的 2, 5-二甲基-3-苯基-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩的溶液加入溶于己烷(100 毫摩尔, 40 毫升)的正-丁基锂的溶液。将烧瓶的内含物再搅拌另外 5 小时。在另外一个烧瓶中加入 6.45 克(50 毫摩尔)溶于四氢呋喃(40 毫升)的二氯二甲基甲硅烷。将温度降低至-78℃，然后滴加如上制备的含有阴离子的四氢呋喃溶液。滴加完成在之后，将该烧瓶及内含物加热至室温并搅拌 6 小时。将反应混合物倾泻至水上，然后用二氯甲烷收集有机部分，用硫酸镁干燥，并在真空中浓缩。固

体用乙醚重结晶，收集于一个中号玻璃料过滤器，然后在真空中干燥，产生一种黄白色粉末：产率：11.33克(45%)，气相色谱法测定值为99%。¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.2-7.6 (m, 10H), 6.2, 6.5, 6.55 (s, 2H), 3.85, 4.08 (s, 2H), 2.5 (s, 6H), 2.1-2.4 (m, 6H), -0.2, -0.55, -0.75 (s, 6H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 136.9, 135.7, 129.5-122.44, 123.4-121.7, 68.2, 40.8, 40.7, 18.1, 17.7, 15.0, -202, -2.5. EIMS: m/z (%) 509.1 (9) 508 (22) 283 (100), 255 (10), 241 (6), 210 (6), 178 (18), 152 (3).

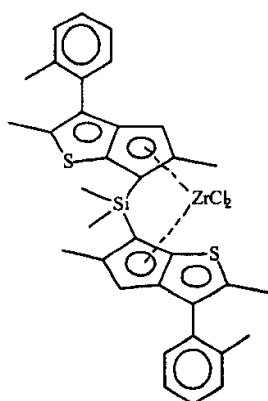
{(2, 5-二甲基-3-苯基-环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)}₂二甲基硅}

10 二氯化锆的合成

在室温下向装有 1.82 克 (3.6 毫摩尔) 淤浆化于 100 毫升二乙醚的 (2, 5-二甲基-3-苯基-6-氢环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂二甲基硅滴加溶于己烷 (2.9 毫升, 7.2 毫摩尔) 的 2.5 M 正-丁基锂的溶液。连续搅拌 5 小时，然后缓慢加入 0.83 克 (3.6 毫摩尔) 作为干粉的四氯化锆。将反应混合物再搅拌另外 3 小时，然后过滤该溶液。用乙醚洗涤以这种方式收集的固体，然后在真空中除去溶剂，留下 770 毫克的比率为 3: 5 的外消旋/内消旋混合物。随后，用二氯甲烷将残留在过滤器上的固体浆液化，过滤，并在真空中除去溶液中的溶剂。回收 350 毫克纯-外消旋异构体。产率：1.12 克 (47%)。 ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.25-7.6 (m, 10H, 外消旋), 6.58 (s, 2H, 外消旋), 2.55 (s, 3H, 外消旋), 2.3 (s, 3H, 外消旋), 1.05 (s, 6H, 外消旋). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 168.8, 147.6, 145.3, 135.5, 135.4, 129.95, 129.47, 128.2, 119.0, 85, 19.9, 16.0, 0.0. EIMS: m/z 669 (理论值 M⁺+1).

25 实施例 2

二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2'-甲基-苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-噻吩]二氯化锆-{(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)}₂二甲基硅}二氯化锆 (C4)



2-甲基-3-(2-甲基苯基)-噻吩的合成

5 将邻-甲苯基镁溴化物(350 毫升, 2.0 M, 0.7 摩尔)的乙醚溶液缓慢地加入以前制备的 3-溴代-2-甲基噻吩(123 克, 0.7 摩尔)与溶于 50 毫升乙醚中的 1.2 克 Ni (dPPP) Cl₂ 的混合物。搅拌过夜之后, 在室温下向该反应混合物缓慢地加入水(200 毫升)。分离出有机层, 用盐水溶液(100 毫升)洗涤并用 MgSO₄ 干燥。在真空中除去溶剂。产率: 136 克: 随后使用而没有另外纯化处理。¹H-NMR (CDCl₃): δ

10 7.2-7.4 (m, 4H), 7.18 (t, 1H), 6.98 (t, 1H), 2.35 (d, 3H), 2.27 (d, 3H). EIMS: m/z (%) 188 ([M⁺], 100), 173 (62), 155 (34), 141 (9), 128 (33), 115 (15).

2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮的合成

15 在 80℃ 下将 2-甲基-3-(2-甲基苯基)-噻吩(80 克, 0.43 摩尔)与溶于 100 毫升二氯乙烷中的甲基丙烯酸(44 克, 0.51 摩尔)的溶液滴加至 1000 克的精 PPA 中, 并搅拌 5 小时。将所得暗红色混合物倾泻到碎冰上(1000 克), 搅拌至 PPA 完全分解。用溶于己烷的 30 体积 % 二氯甲烷萃取该产物(2x400 毫升)。用 NaHCO₃ 饱和水溶液洗涤汇合

20 的有机部分, 并用 MgSO₄ 干燥。用旋转蒸发器除去溶剂, 留下 74 克没有进一步纯化而使用的产物。¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.1-7.3 (m, 3H), 7.0 (d, 1H) 2.7-3.0 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.2 (d, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 199.6, 167.3, 152.2, 136.6, 135.9, 133.4, 130.2, 129.7, 128.1, 125.8, 46.1, 46.0,

25 32.8, 19.5, 16.9, 15.4. EIMS: m/z (%) 256 ([M⁺], 85), 241 (100),

227 (6), 213 (35), 199 (22), 184 (7), 165 (15), 152 (9), 128 (11).

2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩的合成

在 0℃下, 用溶于四氢呋喃(1.0 M, 0.145 摩尔)的 145 毫升
5 LiAlH₄ 处理 2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮(74 克, 0.286 摩尔)在 200 毫升四氢呋喃中的溶液。在室温下搅拌 3 小时之后, 小心地加入水(50 毫升)并过滤产生的淤浆。从滤液蒸发出四氢呋喃, 再用二氯甲烷(3 x 150 毫升)洗涤固体滤饼。合并二氯甲烷洗液与滤液残留物, 用水(50 毫升)洗涤, (用
10 MgSO₄)干燥, 并蒸发成褐色液体(67.2 克)。将该粗制品再溶于 250 毫升甲苯, 在 70℃下与 2.0 克的 p-TSA 一起搅拌 1.5 小时。冷却之后, 依次用水(50 毫升)、NaHCO₃ 溶液(50 毫升)、盐水溶液(50 毫升)洗涤甲苯溶液, 并用 MgSO₄ 干燥。在旋转蒸发器上除去溶剂, 留下棕色油。蒸馏(120℃ ~ 0.05 托)出淡黄液体。产率: 47 克(68%)。两种异构体¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.1-7.3 (m, 4H), 6.7 (m, 1H), 6.4 (m, 1H), 3.6 (s, 2H), 3.2 (ss, 2H), 2.6 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.40 (s, 3H).
15 ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 146.2, 145.2, 137.0, 136.4, 134.2, 133.7. 130.2, 130.0, 129.5, 127.5, 127.4, 125.7, 123.4, 122.4, 40.1, 19.9, 17.1, 14.4. EIMS: m/z (%) 240 ([M⁺], 100), 225 (65), 210 (10), 192 (20), 178 (8), 165 (15), 149 (5), 128 (5). 通过与正-丁基锂反应而制备的 2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[1, 2 b]噻吩的分析数据¹H-NMR (THF-d₈): δ 7.2 (m, 2H), 7.1 (m, 2H), 5.5 (d, 1H), 5.22 (d, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).
20 ¹³C-NMR (THF-d₈): δ 140.3, 137.9, 131.2, 130.5, 126.8, 125.7, 124.1, 120.1, 117.2, 92.4, 91.9, 20.6, 16.4, 15.2.

(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂二甲基硅的合成

30 将溶于 150 毫升四氢呋喃的 2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩(36.9 克, 0.154 摩尔)的溶液冷却至-78℃, 用 62 毫升溶于己烷的正-丁基锂(2.5 M, 0.155 摩尔)进行处理。

在室温下搅拌 16 小时之后, 将该溶液滴加至在 -78°C 下搅拌的溶于 70 毫升四氢呋喃的二氯二甲基甲硅烷 (9.94 克, 0.077 摩尔) 的溶液。将反应混合物缓慢地加热至室温并搅拌 2 天。缓慢地加入 NH_4Cl 饱和水溶液 (10 毫升), 用旋转蒸发器除去大部分四氢呋喃。用乙醚 (500 毫升) 与水 (150 毫升) 提取分配该残留物。分离出水层, 用新鲜的乙醚 (100 毫升) 再萃取, (用 MgSO_4) 干燥汇合的乙醚部分。溶剂蒸发后产生 41 克黄白色的固体产物 (气相色谱法测定纯度为 91%)。18.7 克的粗制品是在二氧化硅上色层分离的 (5% CH_2Cl_2 / 己烷), 产生 13.3 克作为异构体混合物的目标产物。EIMS: m/z (%) 536 ($[\text{M}^+]$, 22), 297 (100), 281 (6), 223 (5), 192 (12), 165 (6)。该质子核磁共振谱显示出一个复杂的异构体混合物。通过与正-丁基锂反应而制备的 (2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂ 二甲基硅的锂盐的分析数据 - $^1\text{H-NMR}$ (THF-d_6): δ 7.08-7.18 (m, 8H), 5.43 (s, 2H), 2.28 (d, 3H), 2.21 (d, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.89 (d, 3H), 0.63 (s, 3H)。

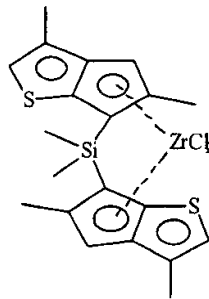
{(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂ 二甲基硅} 二氯化锆的合成

将溶于 200 毫升乙醚的 (2, 5-甲基-3-(2-甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂ 二甲基硅 (27.6 克, 51.5 毫摩尔) 的溶液冷却至 -78°C , 并用 42 毫升溶于己烷的正-丁基锂 (2.5 M, 105 毫摩尔) 进行处理。在室温下整夜搅拌之后, 在真空中除去溶剂并加入戊烷 (150 毫升)。将黄色淤浆冷却至 -78°C , 用 ZrCl_4 (11.7 克, 50.2 毫摩尔) 进行处理。将该反应混合物加热至室温, 搅拌 18 小时, 通过一个封闭的玻璃料进行过滤。用戊烷 (60 毫升) 洗涤该黄色固体, 在真空下干燥, 产生 33.8 克粗制品。在室温下在 400 毫升二氯甲烷中搅拌该粗制品并通过赛力特硅藻土进行过滤。在减压下蒸发该滤液, 产生作为 50/50 外消旋/内消旋混合物 (27.9 克, 78.5%) 的产物。通过在二氯甲烷中溶解一部分外消旋/内消旋混合物, 加入等体积己烷, 和在减压下部分蒸发二氯甲烷, 可以分离这些异构体。用这种方法, 内消旋异构体自该溶液中沉淀并通过过滤除去。在二次过滤之后, 从滤液中除去溶剂, 产生纯度大约为 95 % 的外消旋异构体。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.65 (m, 2H, 内消旋), 7.60 (m, 2H, 外消旋),

7.27 (m, 6H, 内消旋), 7.26 (m, 6H, 外消旋), 6.33 (s, 2H, 外消旋), 6.18 (s, 2H, 内消旋), 2.34 (s, 6H, 外消旋), 2.32 (s, 6H, 内消旋), 2.30 (s, 6H, 外消旋), 2.25 (s, 6H, 内消旋), 2.09 (s, 6H, 外消旋), 2.03 (s, 6H, 内消旋), 1.17 (s, 3H, 内消旋),
 5 1.13 (s, 3H, 内消旋), 1.08 (s, 6H, 外消旋). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂):
 δ (外消旋异构体) 148.1, 145.6, 137.3, 134.6, 134.4, 130.8, 130.4, 129.6, 128.2, 126.3, 125.2, 118.5, 19.5, 19.47, 15.2, -0.57. EIMS: m/z 697 (理论值 M⁺+1).

实施例 3

10 二甲基硅烷二基双-6-[3, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b]噻吩]二氯化锆-二甲基硅(二甲基环戊二烯噻吩)二氯化锆 (C6)的合成



3, 5-二甲基-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮的合成

15 向装有 950 克 84%的多磷酸 (Aldrich) 的烧瓶加入 180 克 P₂O₅. 将该淤浆加热至 140℃ 维持 4 小时(直到所有 P₂O₅ 已经溶解), 然后冷却至 70℃. 滴加含有 100 克(1.01 摩尔 3-甲基噻吩, 86 克(1 摩尔) 甲基丙烯酸, 和 60 毫升二氯甲烷的溶液. 将该混合物回流 2 小时, 然后将该溶液倾泻至冰块上. 采用 30%的二氯甲烷/己烷溶液收集有机
 20 层, 经水、饱和重碳酸盐溶液和水依次洗涤, 然后用硫酸镁干燥, 过滤, 然后在真空中除去溶剂. 回收到 143 克暗褐色油. 在 78℃ 和 500 微米下蒸馏该油; 回收到 10.2 克浅黄油(产率, 6.1%). 利用 1H-NMR 谱分析了该标题化合物.

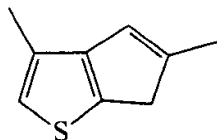
3, 5-二甲基-4-磺酰肼-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩的合成

25 向装有 9.5 克(57 毫摩尔)溶于 100 毫升乙醇的 3, 5-二甲基-6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮的烧瓶加入 10.6 克(57 毫摩尔) 对甲苯磺酰肼和催化量(0.6 克)的对-甲苯磺酸一水合物. 将反应混合

物回流 2 小时，然后冷却至室温。过滤该冷却的溶液，并用过滤法收集白色沉淀物。在真空中干燥该固体；用这种方式收集 12.8 克(产率: 67.4%)的物料。利用 $^1\text{H-NMR}$ 分析了该标题化合物。

3, 5-二甲基-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩的合成

5



向装有溶于 50 毫升四氢呋喃的 11.1 克(33.3 毫摩尔)2-磺酰肼-3, 5-二甲基-4-氢环戊二烯并[1, 2, -b]噻吩的烧瓶内加入溶于己烷的 2.5 M 正-丁基锂(96 毫摩尔, 38.4 毫升)的溶液。连续搅拌 18 小时，然后在 0°C 下用含有 18 克(1 摩尔)溶于 48 毫升四氢呋喃的水的溶液淬灭该反应。加入另外 100 毫升水，然后在真空中除去四氢呋喃。用 20%二氯甲烷的己烷溶液收集有机部分，用水，饱和碳酸氢钠溶液，然后还用水依次洗涤，用硫酸镁干燥，然后过滤。用旋转蒸发器除去溶剂，产生 2.9 克暗橙色油，其用于后面的步骤而没有进一步纯化。利用 $^1\text{H NMR}$ 分析该标题化合物。

双(3, 5-二甲基硫代并环戊二烯)二甲基甲硅烷的合成

向溶于 20 毫升二乙醚的 2.9 克(20 毫摩尔) 3, 4-二甲基-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩中加入溶于己烷的 2.5 M 正丁基锂(20 毫摩尔, 8 毫升)溶液。连续搅拌 2 小时，然后在真空中除去溶剂。用戊烷洗涤干燥固体，然后溶于 10 毫升四氢呋喃。在另外一个烧瓶中滴加含有 1.2 克(10 毫摩尔)二氯二甲基甲硅烷的溶液和含有阴离子的四氢呋喃溶液。连续搅拌 18 小时，然后在真空中除去溶剂。用戊烷洗涤该固体，然后在真空中除去戊烷，产生 3.0 克棕褐色的自由流动的粉末。利用 $^1\text{H-NMR}$ 谱分析该标题化合物。

二甲基硅烷二基双(3, 5-二甲基硫代并环戊二烯)二氯化锆的合成

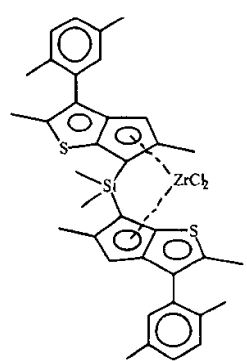
将溶于 60 毫升二乙醚的 3.0 克(8.41 毫摩尔)的双(二甲基环戊二烯并[1, 2b]噻吩)二甲基甲硅烷加入 250 毫升的烧瓶中。在室温下滴加含有溶于己烷的 2.5 M 丁基锂(16.8 毫摩尔, 7 毫升)的溶液。搅拌该溶液 1.5 小时，然后在真空中除去溶剂。用戊烷洗涤该固体，

得到作为浅棕色粉末的二价阴离子化合物。利用 ¹H NMR 谱分析该标题化合物。

5 (如上制备的)该二价阴离子化合物在戊烷(70毫升)中淤浆化,然后缓慢地加入作为干燥粉末的四氯化锆(1.96克, 8.41毫摩尔)。完成添加之后,加入几滴四氢呋喃,然后搅拌该淤浆18小时。在真空中除去溶剂,然后回收到4.5克浅黄色的固体。从此物料中取出3.5克样品通过从二氯甲烷中过滤,再在真空中再除去溶剂来提纯,产生1.3克50/50的外消旋内消旋混合物;计算的产率是1.68克(38.8%)。通过缓慢蒸发外消旋/内消旋混合物的二氯甲烷溶液,得到
10 外消旋异构体的结晶。用¹H-NMR分析该标题化合物。

实施例4

二甲基硅烷二基双-6-[2, 5-二甲基-3-(2', 5'-二甲基-苯基)环戊二烯基-[1, 2b]-噻吩]二氯化锆(C5)



15

2-甲基-3-(2,5-二甲基苯基)噻吩的合成

将2,5-二甲基苯基镁溴化物(400毫升, 0.6M, 0.24摩尔)的乙醚溶液缓慢地加入到溶于100毫升乙醚中的3-溴代-2-甲基噻吩(42.5克, 0.24摩尔)与1.2克Ni(dPPP)Cl₂混合物中。在过夜搅拌之后,小心地加入水(200毫升)并分离出有机层,用盐水溶液(100毫升)洗涤,然后(用MgSO₄)干燥。经蒸发溶剂和起始物料产生了47克无需进一步纯化而使用的产品。EIMS: m/z (%) 202 (M+, 100), 187 (78), 171 (29), 154 (15), 128 (16), 115 (13).

2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮的合成

25 在90℃下将溶于125毫升二氯乙烷的2-甲基-3-(2, 5-二甲基

苯基)噻吩(47克, 0.23 摩尔)与甲基丙烯酸(24克, 0.28 摩尔)的溶液滴加至 1000 克精 PPA 并且搅拌 24 小时。将暗红的混合物倾倒入碎冰(1000 克)之上, 并且搅拌至 PPA 完全分解。用溶于己烷的 25 体积%二氯甲烷萃取产物(2 x 400 毫升)。用 NaHCO₃ 饱和水溶液洗涤此汇合的有机部分并且(用 MgSO₄)干燥。在旋转蒸发器上除去溶剂, 得到 59 克棕色油。采用溶于己烷的 50 体积%二氯甲烷在二氧化硅上以色谱分离法纯化的产物。产率: 26.1 克 (42%)。 ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7. (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.95 (m, 2H), 2.5 (m, 1H), 2.38 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 1.32 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 152.1, 136.2, 135.9, 135.3, 133.5, 133.3 130.22, 130.20, 130.11, 128.9, 122.5, 46.1, 32.9, 20.8, 19.1, 16.9, 15.4. EIMS: m/z 270 (M+, 86), 255 (100), 241 (6), 227 (37), 213 (25), 198 (11), 179 (10), 141 (7), 128 (15).
2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩的合成

在 0℃下, 用 48 毫升溶于乙醚的 LiAlH₄(1.0 M, 48 毫摩尔)处理溶于 75 毫升四氢呋喃的 2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩-4-酮(26.1 克, 97 毫摩尔)的溶液。在室温下搅拌 5 小时之后, 小心地加入水(10 毫升)并且通过一个赛力特硅藻土塞子过滤产生的淤浆。从该滤液蒸发出四氢呋喃, 并且用二氯甲烷(3 x 50 毫升)洗涤滤饼。将二氯甲烷部分与滤液残余部分汇合, 并且用水(50 毫升)洗涤。在(用 MgSO₄)干燥之后, 在旋转蒸发器上除去溶剂。将产品溶于甲苯(60 毫升)并且在 60℃下用 0.4 克 p-TSA 搅拌 3 小时。在冷却之后, 用水(50 毫升), NaHCO₃ 溶液(50 毫升)和盐水溶液(50 毫升)洗涤该甲苯溶液, 并(用 MgSO₄)干燥。用旋转蒸发器除去甲苯, 并且通过蒸馏(110℃, 约 0.05 托)纯化所得产物。产率: 11.5 克 (47%)。 ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.19 (d, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.0 (s, 1H), 6.4 1 (s, 1H), 2.93 & 2.90 (ss, 2H, 2 种异构体), 2.35 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.12 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 146.0, 144.9, 140.1, 136.0, 134.8, 134.1. 133.6, 133.3, 130.4, 129.8, 128.0, 122.1, 39.9, 20.9, 19.1, 16.9, 14.2. EIMS: m/z (%) 254 (M+, 100), 239 (75), 224 (16), 206 (20),

191 (11), 178 (10), 165 (10), 149 (6), 128 (9).

(2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-6-氢环戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂ 二甲基硅的合成

将溶于 60 毫升四氢呋喃的 2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-6-
5 氢环戊二烯并[1, 2-b]噻吩(10.6 克, 41.7 毫摩尔)溶液冷却至-78
℃, 再用 17 毫升正-丁基锂溶于己烷(2.5 M 溶液, 42.5 毫摩尔)溶
液处理。在室温下搅拌 16 小时之后, 在-78℃下将该反应混合物滴加
至溶于 30 毫升 THF 的二氯二甲基硅烷(2.69 克, 20.9 毫摩尔)溶液。
除去冷水浴, 并在用 NH₄Cl(10 毫升)饱和水溶液淬灭之前继续在室温
10 下搅拌 18 小时。用乙醚(250 毫升)稀释该反应产物并且用水(100
毫升)洗涤。在(用 MgSO₄)干燥之后, 在旋转蒸发器上除去溶剂。
采用溶于己烷的 5 体积%二氯甲烷在二氧化硅上通过色谱分离纯化该
产物。产率: 7.0 克(59%) 主要异构体¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.9-7.2
(m, 6H), 6.2 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 2.35 (s, 6H), 2.25 (s,
15 6H), 2.20 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), -0.12 (m, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃):
δ 149.7, 146.2, 145.9 135.8, 135.6, 134.9, 134.8, 130.8 129.9,
127.8, 123.0, 122.1, 46.2, 20.9, 19.4, 18.0, 14.3, -7.5, -
8.9. EIMS: m/z (%) 564 (M⁺, 25), 311 (100), 282 (6), 253 (4),
237 (5), 206 (12), 189 (5), 165 (3), 128 (3).

20 {二甲基硅(2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-环戊二烯并[2, 3-
b]噻吩-6-基)₂}二氯化锆的合成

用 3.4 毫升溶于己烷的正-丁基锂(2.5 M 溶液, 8.5 毫摩尔)处
理溶于 50 毫升乙醚的(2, 5-二甲基-3-(2, 5-二甲基苯基)-6-氢环
25 戊二烯并[2, 3-b]噻吩-6-基)₂二甲基硅(2.33 克, 4.1 毫摩尔)的溶
液。在室温下搅拌过夜之后, 在真空中除去溶剂并加入 ZrCl₄(0.96
克, 4.1 毫摩尔)。加入戊烷(60 毫升)并且搅拌该混合物 24 小时。
用封闭的玻璃料过滤器收集固体, 用戊烷洗涤, 并且在真空中干燥。
在 100 毫升二氯甲烷中搅拌该粗产品并通过赛力特硅藻土进行过滤。
在减压下除去溶剂, 产生黄色固体产物(2.5 克, 50/50 外消旋/内消
30 旋混合物)。将一部分产品再溶于二氯甲烷中, 并且用庚烷处理, 产
生浅黄色沉淀物, 采用过滤法除去。在减压下浓缩该滤液直至溶液变
得混浊。在静置期间, 外消旋异构体从该溶液中结晶出来, 并收集在

封闭的玻璃料过滤器上。¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.43 (s, 2H, 内消旋), 7.40 (s, 2H, 外消旋), 7.16 (d, 2H, 外消旋), 7.15 (d, 2H, 内消旋), 7.10 (d, 2H, 外消旋), 7.09 (d, 2H, 内消旋), 6.32 (s, 2H, 外消旋), 6.19 (s, 2H, 内消旋), 2.34 (ss, 12H, 内消旋), 2.33 (ss, 12H, 外消旋), 2.29 (s, 6H, 外消旋), 2.25 (s, 6H, 内消旋), 2.02 (s, 6H, 外消旋), 1.19 (s, 3H, 内消旋), 1.15 (s, 3H, 内消旋), 1.10 (s, 6H, 外消旋). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ (外消旋异构体) 148.0, 145.5, 135.7, 134.5, 134.2, 134.1, 131.3, 130.3, 129.9, 128.9, 125.2, 118.5, 21.1, 19.5, 19.3, 15.2, -0.58. EIMS: m/z 725 (M⁺+ 1 理论值).

5 实施例 5

5-甲基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]硒吩-4-酮的合成

在 80℃ 下将溶于 50 毫升二氯乙烷的硒吩 (9.9 克, 75.6 毫摩尔) 和甲基丙烯酸 (7.8 克, 90 毫摩尔) 的溶液滴加至 250 克精多聚磷酸 (精 PPA) 中, 并搅拌 1.5 小时。将该混合物倾倒入碎冰上, 并且搅拌至该 PPA 完全分解。用溶于己烷的 30 体积%二氯甲烷萃取产物。用 NaHCO₃ 饱和水溶液洗涤汇合的有机部分并且 (用 MgSO₄) 干燥。用旋转蒸发器除去溶剂, 得到 5.25 克粗产物, 经气相色谱法分析产物为 35%。在二氧化硅上 (以二氯甲烷为溶剂) 通过色谱分离粗产物, 得到 3.02 克目的产物。产率: 35%。¹H-NMR (CD₂Cl₂): 8.6 (d, 1H), 7.25

(d, 1H), 3.25 (dd, 1H), 2.9 (m, 1H), 2.58 (dd, 1H), 1.3 (d, 3H); ¹³C 201.8, 169.5, 145.5, 144.7, 143.3, 126.3, 45.9, 34.4, 16.8; EIMS: m/z (%); 200 (88), 185 (100), 171 (13), 157 (22), 145 (7), 130 (9), 120 (11) 91 (55).

25 5-甲基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]硒吩-4-醇的合成

在一个 250 毫升烧瓶内, 加入 20 克 (100 毫摩尔) 溶于 60 毫升二乙醚中的 5-甲基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]硒吩-4-酮。在 -78℃ 下, 滴加含有锂铝氢化物 (溶于二乙醚中, 1.0 M, 100 毫摩尔, 100 毫升) 的溶液。在完成滴加之后, 可以使温度升至室温, 然后再搅拌另外 3 小时。缓慢加入 (50 毫升) 水, 通过赛力特硅藻土过滤有机物, 用二乙醚收集, 用水洗涤, 然后 (用硫酸镁) 干燥。在真空中除去溶剂: 12.86 克暗红色油: 两种异构体: 98.6%, 用 GCMS 测量; EIMS:

m/z (%，主要异构体); 205 (2), 204 (19), 203 (14), 202 (100), 201 (21), 200 (51), 199 (26), 198 (22), 187 (51), 186 (8), 185 (40), 184 (29), 183 (41), 182 (17), 181 (19), 180 (10), 175 (5), 174 (9), 173 (24), 172 (6), 171 (16), 170 (9), 169 (15)。

5-甲基-3-氢环戊二烯并[1, 2-b]硒吩的合成

在一个 500 毫升烧瓶内，加入溶于 70 毫升甲苯的 13 克 (65 毫摩尔) 5-甲基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]硒吩-4-醇和 0.2 克对-甲苯磺酸一水合物。在室温下搅拌该烧瓶内含物 18 小时，然后，用水洗涤该反应混合物，用二乙醚收集有机物，用硫酸镁干燥，过滤，然后在真空中除去溶剂。收集到 12.3 克暗红色油。把其中 11 克在二氧化硅上用己烷色谱分离：从选择部分收集 0.6 克淡黄色油：气相色谱法分析为 90%。EIMS: m/z (%，主要异构体); 186 (2), 185.9 (18), 184.8 (25), 183.9 (100), 182.9 (92), 181.9 (92), 181.9 (60), 180.9 (63), 179.9 (45), 178.9 (23), 168.8 (27), 166.9 (13)。

二甲基硅(2-甲基氢环戊二烯并[1, 2-b]硒并环戊二烯)₂ (桥联配位体)的合成

在一个 200 毫升烧瓶内，往溶于 40 毫升二乙醚的 0.6 克 (3.2 毫摩尔) 5-甲基-4-氢环戊二烯并-[1, 2, b]硒并环戊二烯中在室温下滴加入正-丁基锂 (溶于己烷中，2.5M, 3.2 毫摩尔，1.3 毫升) 的溶液。在室温下搅拌该烧瓶内含物 1 小时。加入少量四氢呋喃，以溶解该固体并且促进反应。

在配有 125-毫升加料漏斗的另外一个的 250-毫升烧瓶中，加入溶于 40 毫升四氢呋喃的 0.21 克 (1.6 毫摩尔) 二氯二甲基硅烷。将该溶液冷却至 -78℃，滴加以上制备的含二价阴离子的溶液。将该烧瓶内含物加热至室温，然后搅拌 18 小时。用 40 毫升氯化铵饱和溶液 (滴加) 淬灭该反应混合物。用二乙醚从该反应混合物收集有机物，用水洗涤，用硫酸镁干燥，过滤，然后在真空中除去溶剂。收集到 0.56 克暗橙色油，并且在二氧化硅上用己烷作洗脱剂进行色谱分离。0.3 克产物 (气相色谱-质谱测定为 50%); EIMS: m/z: 426.9 (1), 425.8 (4), 424.8 (2), 423.8 (10), 422.8 (3), 421.8 (9), 242.9 (13), 241.9 (12), 240.9 (59), 239.9 (12), 238.9 (31), 237.9 (15), 236.9

(13), 160 (20), 159 (100), 157 (2).

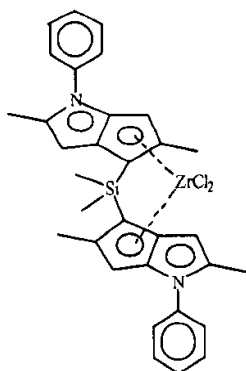
二甲基硅(2-甲基氢环戊二烯并[1, 2-b]吡咯并环戊二烯)₂ 二氯化锆的合成

5 在一个 100 毫升烧瓶内, 加入溶于二乙醚的 0.3 克 (0.71 毫摩尔) 二甲基硅(2-甲基氢环戊二烯并[1, 2-b]吡咯并环戊二烯)₂。在室温下滴加含有正丁基锂 (1.2 毫升, 2.5 M, 溶于己烷, 3 毫摩尔) 的溶液。搅拌该反应混合物 20 分钟, 在真空中除去溶剂。用戊烷洗涤该固体, 然后在新鲜的戊烷中再淤浆化。将 0.2 克 (0.8 毫摩尔) 四氯化锆作为干粉缓慢地加入正在搅拌之中的淤浆。整夜搅拌该反应混合物, 然后
10 过滤, 并且用戊烷洗涤收集到的固体。将该固体溶于二乙醚中, 过滤, 然后在真空中除去溶剂, 收集到 0.48 克产物, 用于随后的聚合研究。¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7.0-7.4 (m, 6H), 2.38 (s, 6H), 0.5 (s, 6H).

实施例 6 (比较)

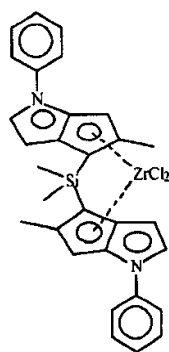
15 二甲基硅烷二基双-4-(2, 5-二甲基-1-苯基环戊二烯基-[2, 1-b]-吡咯) 二氯化锆-{二甲基硅(2, 5-二甲基-1-苯基-环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)₂} 二氯化锆 N1

此化合物是根据 W098/22486 中所述实施例 13 的步骤制备的。



20 实施例 7 (比较)

二甲基硅烷二基双-4-(3-甲基-1-苯基环戊二烯基-[2, 1-b]-吡咯) 二氯化锆{二甲基硅(5-甲基-1-苯基-环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)₂} 二氯化锆 N2 的合成



1-苯基吡咯-2 - 碳醛(carbaldehyde)

将 POCl_3 (107.3 克, 0.70 摩尔) 滴加至 76 毫升二甲基甲酰胺 (71.7 克, 0.98 摩尔) 并且搅拌 10 分钟。将温度降低到 0°C , 并且缓慢加入溶于 100 毫升二氯甲烷的 1-苯基吡咯 (100 克, 0.70 摩尔) 的溶液。缓慢地将该粘稠溶液加热至 50°C , 并且继续搅拌 1 小时。在冷却至室温后, 打开烧瓶接触大气并装入 750 克碎冰。小心地加入 20 重量% NaOH 溶液 (885 毫升), 立即将该混合物加热至 $85-90^\circ\text{C}$ 并搅拌 10 分钟。蒸馏出该过程中的溶剂。将该烧瓶置于一冰浴中, 冷却至室温, 用二氯甲烷 (2 x 200 毫升) 萃取该反应混合物。用水洗涤汇合的有机部分并且 (用 MgSO_4) 干燥。蒸发出溶剂, 得到 114 克产物, 是一种含有大约 10% 1-苯基吡咯-3-碳醛异构体的橙色油。该产物在没有更进一步纯化的条件下使用。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.5 (s, 1H), 7.4 (m, 3H), 7.3 (m, 2H), 7.1 (dd, 1H), 7.0 (t, 1H), 6.35 (dd, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 178.1, 138.1, 131.9, 130.4, 128.4, 127.5, 125.4, 121.3, 110.3. EIMS: m/z (%) 171 (M^+ , 100), 154 (7), 142 (8), 115 (50), 93 (42), 77 (16).

[2Z]-2-甲基-3-[1-苯基吡咯-2-基]丙烯-2-酸-乙基酯

在 0°C 下, 将溶于 75 毫升四氢呋喃的 2-膦酰基丙酸三乙基酯 (153 毫升, 0.714 摩尔) 的溶液缓慢地加入溶于 60 毫升四氢呋喃的氯化钠 (24.3 克, 1.0 摩尔) 混合物。将该淤浆加热至室温并且搅拌 1 小时。将温度降低至 -10°C , 并且滴加溶于 200 毫升四氢呋喃的 1-苯基吡咯-2-碳醛 (113 克, 0.665 摩尔) 的溶液。在 30 分钟内将该反应混合物加热至室温, 产生一个浓稠沉淀物。小心地加入 NH_4Cl 饱和水溶液 (100 毫升), 产生一个两相溶液。蒸馏出四氢呋喃并且用乙醚 (2 x 200 毫

升)萃取该粗产物。用盐水溶液洗涤乙醚萃取物,并且(用 MgSO_4)干燥。蒸发出溶剂,用己烷洗涤该粗产物,得到白色结晶固体的产物。产率: 89% (151 克)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 7.0 (dd, 1H), 6.7 (dd, 1H), 6.4 (t, 1H), 4.1 (q, 2H), 2.2 (s, 3H), 1.2 (t, 3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 168.6, 139.0, 129.4, 129.0, 127.3, 126.1, 126.0, 124.8, 122.8, 114.1, 109.9, 60.2, 14.1。 EIMS: m/z (%) 255 (M^+ , 50), 226 (5), 210 (23), 182 (100), 167 (47), 154 (12), 115 (7), 77 (18)。 熔点: 73°C 。

2-甲基-3-[1-苯基吡咯-2-基]丙酸乙基酯

10 将 [2Z]-2-甲基-3-[1-苯基吡咯-2-基]丙烯-2-酸-乙基酯 (55 克, 0.22 摩尔)和在 300 毫升二氯甲烷中的 10% Pd/C (2.3 克)的混合物在 80 psig 氢气压下搅拌 4 小时。在过滤出催化剂并且用二氯甲烷洗涤之后,在旋转蒸发器上除去溶剂,得到产物。产率: 54 克 (97%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.4 (m, 3H), 7.2 (m, 2H), 6.7 (m, 1H), 6.1 (m, 1H), 6.0 (m, 2H), 4.0 (q, 2H), 2.9 (m, 1H), 2.5 (m, 2H), 1.2 (t, 3H), 1.0 (d, 3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 175.6, 128.9, 127.0, 126.0, 121.8, 107.8, 60.0, 39.3, 30.3, 16.7, 13.9。 m/z (%) 257 (M^+ , 9), 216 (7), 184 (6), 146 (100), 77 (16)。

2-甲基-3-[1-苯基吡咯-2-基]丙酸

20 用 78 毫升 Claisen 试剂处理酯 2-甲基-3-[1-苯基吡咯-2-基]丙酸乙酯 (42.1 克, 0.164 摩尔)并且加热到 $90-95^\circ\text{C}$ 。在搅拌 1 小时之后,将该溶液倾倒入碎冰上,用 6N HCl 酸化至 $\text{pH}=1-2$ 。用乙醚 (2 x 200 毫升)萃取析出的游离酸,用盐水溶液洗涤,并且(用 MgSO_4)干燥。利用旋转蒸发法从产品中除去乙醚。产率: 27.9 克 (75%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.2-7.6 (m, 5H), 6.7 (d, 1H), 6.2 (t, 1H), 6.1 (d, 1H), 3.0 (m, 1H), 2.6 (m, 2H), 1.1 (d, 3H)。

5-甲基-1-苯基-5, 6-二氢环戊二烯并 [1, 2-b]吡咯-4-酮的合成

30 在 100°C 下,将溶于 75 毫升二氯乙烷的 2-甲基-3-[1-苯基吡咯-2-基]丙酸 (43 克, 0.188 摩尔)的溶液滴加至 1000 克精 PPA 中。在搅拌 5 小时之后,将该混合物冷却至 60°C 并且缓慢倒在碎冰上。用溶于己烷的 30 体积%二氯甲烷 (2 x 200 毫升)萃取该产品。用 NaHCO_3 饱和水溶液洗涤此汇合有机部分并且(用 MgSO_4)干燥。在旋转蒸发器

上除去溶剂，得到棕褐色的固体产品。产率：37克(93%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.5 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.1 (d 1H), 6.4 (d, 1H), 3.3 (dd, 1H), 3.0 (m, 1H), 2.6 (dd, 1H), 1.3 (d, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 199.6, 156.6, 138.8, 129.8, 129.2, 127.9, 127.2, 122.0, 104.1, 47.5, 30.8, 17.1. EIMS: m/z (%) 211 (M^+ , 100), 196 (55), 182 (33), 167 (27), 154 (12), 120 (23), 105 (38), 77 (46). 熔点 120°C .

5-甲基-1-苯基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]吡咯-4-酮的甲苯磺酰基脞

10 在 70°C 下把 5-甲基-1-苯基-5, 6-二氢环戊二烯并[1, 2-b]吡咯-4-酮 (36克, 0.171 mol), 甲苯磺酰脞 (33克, 0.177 摩尔) 和对-甲苯磺酸一水合物 (6.6克, 0.035 摩尔) 在 220 毫升乙醇中搅拌 16 小时。在冷却到室温并静置若干小时之后, 用过滤漏斗收集析出的产品, 用乙醚洗涤并且在真空下干燥。从滤液蒸发出溶剂且通过将残余物用甲苯研碎得到另一产物。回收到棕褐色固体。产率: 58.9克 (91%)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.9 (d, 2H), 7.1-7.6 (m, 7H), 7.1 (d, 1H), 6.7 (d, 1H), 3.5 (m, 1H), 3.2 (dd, 1H), 2.6 (dd, 1H) 2.4 (s, 3H), 1.3 (d, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 162.2, 147.0, 143.5, 138.9, 135.5, 129.7, 129.2, 128.1, 126.9, 126.3, 121.8, 121.4, 105.5, 42.8, 32.4, 21.5, 19.7. 熔点: 186°C (dec).

5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[2, 1-b]吡咯

25 在 -78°C 下, 将溶于己烷的 76 毫升正-丁基锂 (2.5 M, 0.189 摩尔) 加入到溶于四氢呋喃 (200 毫升) 的甲苯磺酰基脞 (32.5克, 0.086 摩尔) 溶液。将该反应混合物缓慢地加热到室温并且搅拌 16 小时。滴加 NH_4Cl 的饱和水溶液 (20 毫升) 并且蒸馏出有机溶剂。加入水 (100 毫升), 并用乙醚 (2 x 100 毫升) 萃取该混合物。用 (MgSO_4) 干燥汇合乙醚部分, 在旋转蒸发器上除去溶剂。用己烷 (150 毫升) 剧烈搅拌褐色油性残余物 1 小时。采用过滤法除去不溶产物并蒸发掉己烷, 得到作为淡黄色油的产物。产率: 12克 (72%)。两种异构体 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.0 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 6.4 (s, 1H) 6.3 (d, 1H), 6.2 (d, 1H), 3.3 (s, 1H), 3.1 (s, 1H), 2.2 (s, 3H), 2.17 (s, 3H). EIMS: m/z

(%) 195 (M⁺, 100), 180 (28), 167 (7), 152 (10), 139 (2), 127 (3), 116 (3), 91 (12), 77 (8).

(5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)二甲基氯化硅

在-10℃下用溶于己烷的 28 毫升正-丁基锂(2.5 M, 0.070 摩尔)处理溶于 100 毫升乙醚的 5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[2, 1-b]吡咯(11.2 克, 0.057 摩尔), 并在室温下搅拌 16 小时。向该反应混合物加入戊烷(50 毫升), 使析出的锂盐沉淀, 并且用一根滤棒除去液体。将沉淀物再溶于乙醚(150 毫升), 冷却至-78℃, 再用注射器加入二氯二甲基硅烷(10.5 毫升, 0.086 摩尔)。将该反应混合物加热至室温, 然后回流 2 小时。在冷却并过滤之后, 在真空中(100 毫托, 40℃)从滤液除去挥发物, 产生作为无色油的产物。产率: 12.7 克 (77%)。¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 1H), 7.0 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 6.3 (d, 1H), 3.3 (s, 1H), 2.3 (s, 3H), 0.5 (s, 3H) 0.1 (s, 3H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 144.9, 129.9, 125.5, 121.1, 120.6, 117.9, 106.2, 45.0, 18.0, 0.95, -1.25.

(5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)₂二甲基硅

用溶于己烷的 11.2 毫升正-丁基锂(2.5 M, 28 毫摩尔)处理溶于 60 毫升乙醚的 5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[2, 1-b]吡咯(4.7 克, 24 毫摩尔)的溶液并且搅拌 16 小时。加入戊烷(50 毫升), 并且用一封闭的玻璃料漏斗过滤该淤浆。将棕褐色的锂盐再溶于 50 毫升四氢呋喃中, 冷却至-78℃, 并且用溶于 50 毫升四氢呋喃的(5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)二甲基氯化硅(6.7 克, 24 毫摩尔)处理。缓慢地将该暗褐色溶液加热至 50℃, 并且搅拌 16 小时。在真空中除去挥发物, 用二氯甲烷萃取残余物以除去 LiCl。蒸发溶剂后产生作为白色固体的产物。产率: 8.5 克, (81%)。两种异构体-¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.5 (m, 8H), 7.25 (m, 2H), 7.05 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.6 (s, 2H), 6.5 (d, 1H), 6.3 (d, 1H), 3.45 (s, 2H), 2.3 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), -0.20 (s, 3H), -0.22 (s, 3H). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ 146.3, 146.2, 141.3, 140.7, 130.3, 129.9, 125.2, 120.9, 120.2, 120.1, 117.0, 106.4, 106.2, 42.8, 42.5, 18.3, 18.25, -6.9, -7.2. EIMS: m/z (%) 446 (M⁺, 18), 252 (100), 237 (8), 224 (7), 194 (7), 165(3).

{二甲基硅(5-甲基-1-苯基-环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)₂}二氯化锆

将溶于 100 毫升乙醚的 (5-甲基-1-苯基-4-氢环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)₂ 二甲基硅 (4.0 克, 9.0 毫摩尔) 的溶液冷却至 -78°C, 用溶于己烷的 8.0 毫升丁基锂 (2.5 M, 20 毫摩尔) 进行处理, 并且加热至室温。在搅拌过夜之后, 降低压力以蒸发掉溶剂。用戊烷 (40 毫升) 洗涤残留物并且在真空中干燥, 得到自由流动的棕褐色粉末。将 ZrCl₄ (2.09 克, 9.0 毫摩尔) 加入烧瓶内, 在戊烷 (75 毫升) 与乙醚 (1.5 毫升) 的混合物中整夜搅拌该烧瓶内含物。用一封闭的玻璃料漏斗收集该固体, 用戊烷洗涤, 并且在真空下干燥, 得到一种橙色固体 (5.9 克)。将该粗产品的一部分 (5.65 克) 置于二氯甲烷 (75 毫升) 中进行搅拌, 并且过滤。将该滤液浓缩至很小的体积, 并且加入戊烷以沉淀出络合物。产率: 4.1 克 (79%, 50/50 外消旋/内消旋)。通过缓慢蒸发外消旋/内消旋络合物的二氯甲烷/甲苯溶液, 得到外消旋异构体的结晶。¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 7.3-7.5 (m, 8H, 外消旋和内消旋), 7.38 (d, j = 3.5 Hz, 2H 外消旋), 7.15-7.25 (in, 2H, 外消旋和内消旋), 7.12 (d, j = 3.5 Hz, 2H, 内消旋), 6.45 (s, 2H, 外消旋), 6.4 (s, 2H, 内消旋), 6.32 (d, j = 3.5 Hz, 2H, 外消旋), 6.2 (d, j = 3.5 Hz, 2H, 内消旋), 2.4 (s, 6H, 内消旋), 2.2 (s, 6H, 外消旋), 1.125 (s, 3H, 内消旋), 1.118 (s, 3H, 内消旋), 1.10 (s, 6H, 外消旋)。对 C₃₀H₂₈Cl₂N₂SiZr 分析计算: C, 59.38; H, 4.65。求得: C, 59.78; H, 4.74。

聚合

一般步骤和表征

聚合级丙烯是从 Matheson Gas 公司购买的, 并使其通过 3 埃分子筛和氧化铝柱进一步纯化。甲基铝氧烷 (甲苯溶液, 10% MAO 4.92% Al) 从 Witco 公司购买, 且是原样使用的。三异丁基铝 (24.5% 庚烷溶液) 从 Akzo Nobel Chemicals 购买。[CPh₃][B(C₆F₅)₄] 获自 Asahi Glass Co.。

核磁共振

聚合物的核磁共振分析, 溶液 ¹³C-NMR 谱是在 75.4 兆赫、在瓦里安 UNITY-300 核磁共振波谱仪上完成的。作为 10% (w/v) 邻二氯苯-d₄

溶液的样品在 130 °C 下分析。化学位移参照了引用二次参照的四甲基硅烷，聚丙烯的 CH₃ 甲基峰在 21.8 ppm。对于脉冲之间有 10 秒钟延迟的每一谱峰累加了 5000 次瞬变值。去耦总是在数据采集期间进行，所以核的奥氏 (Overhauser) 增强效应是存在的。

5 聚合物试样的溶液特性粘度 $[\eta]_0$ 是在 135 °C 下的十氢化萘中测定的。利用金属茂催化的聚丙烯均聚物的重均分子量和 $[\eta]_0$ 之间的经验关系 ($\log_{10} [\eta]_0 = -3.8996 + (0.7748 * \log_{10} \{M_w\})$)，通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 将特性粘度转变成重均分子量。

10 对于实施例 49-56，核磁共振碳谱是在 Bruker DPX-400 型光谱仪上获得的，在 120 °C，100.61 兆赫下以傅里叶变换方式操作。样品溶于 C₂D₂Cl₄ 中，浓度为 8% (w/v)。

在 90° 脉冲和脉冲之间延迟 15 秒的条件下采集光谱。对每一谱线存储了大约 1500 (或对聚丙烯和聚丁烯为 3000) 次瞬变值。

15 PPP 甲基碳或聚丁烯 CH₂ 支化的谱峰分别用作在 21.80 ppm 和 27.73 ppm 的内标。谱线的指认依据 H. N. Cheng, J. Polym. Science: Polymer Physics, 21 版, 573 (1983) 和 J. C. Randall, (Macromolecules) 11, 592 (1978)。

特性粘度 (I. V.)

20 利用金属茂催化的聚丙烯均聚物的 M_w 与 $[\eta]_0$ 之间的经验关系，通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 将特性粘度转变为重均分子量 (M_w)。

差示扫描量热法

25 聚合物样品的转变温度和熔融与结晶焓是利用能量-补偿方式测量的，采用了 Perkin Elmer (PE) DSC-7 差示扫描量热仪和 PE PYRIS (修订版 3.03) 软件。采用了 PE Intercooler II (FC100PEA 型) 冷却器进行冷却。该仪器的标定是对比了 (1) 铟，其 $T_{em} = 156.60$ °C； $H_f = 28.71$ 焦耳/克和 (2) 锡，其 $T_{em} = 231.88$ °C； $H_f = 60.46$ 焦耳/克。动态加热/冷却速率是 20 °C/分。吹扫用气体是流量在 20 ± 2 立方厘米/分的氮气，采用一种 (加热-冷却-再加热) 的三段 (three ramp) 法，其温度上下限分别为 25 °C 和 235 °C。每段之间的等温保持时间为 30 3 分钟。报告了二次加热的结果。

凝胶渗透色谱法分析 (实施例 41-48)：高温凝胶渗透色谱法分析是

采用下列色谱分析条件完成的：

色谱柱： PLgel 2x 混合床-B, 30 厘米, 10 微米

溶剂： 加入了抗氧化剂的 1, 2-二氯苯

流速： 1.0 毫升/分

5 温度： 140℃

检测器： 折射率

标定： 聚苯乙烯

实施例 8 至 31

聚合反应是在一个配备了气动磁性搅拌器和蒸汽/水温度控制夹套的 4 升不锈钢反应器内进行的。在聚合反应之前，在 90℃ 下用干氩气吹扫该高压反应釜 1 小时。将锆茂溶于 MAO 的 10 wt% 甲苯溶液中，摇动 10 分钟，并在 15℃ 下加入到所述反应器中。加入丙烯 (2.2 升)，开始搅拌 (500 rpm)，在 5-7 分钟之内将所述反应器及内含物加热到聚合反应温度。在所有的聚合反应试验中，每次达到聚合反应温度之后都向所述反应器内充一氧化碳气体 1 小时。在将反应器冷却至室温的同时排放出剩余单体。取出聚合物并且在称重之前在 50℃ 下的真空烘箱中干燥 1 小时。报告出的活性是根据聚合物和锆茂重量计算的。表 1 标明了所得聚合物的表征数据。

实施例 32 至 34 (比较)

20 采用表 1 内所示的金属茂完成如上所述的相同聚合反应。表 1 标明了所得聚合物的表征数据。

实施例 35

25 聚合反应是在一个配备了气动磁性搅拌器和蒸汽/水温度控制夹套的 4 升不锈钢反应器内进行的。在聚合反应之前，在 90℃ 下用干氩气吹扫该高压反应釜 1 小时。将 C3 (0.05 毫克) 溶解于 10 wt% MAO 的甲苯 (10 毫升) 溶液中，摇动 10 分钟，并转入安装在所述反应器上的不锈钢样品弹中。将丙烯 (2.2 升) 加入到已经冷却的反应器 (20℃) 中，开始进行搅拌 (500 rpm)。在乙烯气达到超过反应器中的丙烯蒸气压 100 psi-g 时，将催化剂加入到所述反应器中。在 5-7 分钟之内将所述反应器及内含物加热到 50℃，调节乙烯进料以便维持超过丙烯蒸气压 100 psi-g 以上。在 1 小时之后，将一氧化碳气体充入所述反应器以终止试验，并排放出剩余单体。将反应器冷却到室温，在打开

之前用氩气流吹扫几分钟。取出聚合物并且在称重之前在 80℃ 下的真空烘箱中干燥 1 小时。产率-254 克聚合物(红外光谱分析乙烯为 19.9 wt%)。

实施例 36-40

5 聚合反应是在一个配备了气动磁性搅拌器和蒸汽/水温度控制夹套的 4 升不锈钢反应器内进行的。在聚合反应之前,在 90℃ 下用干氩气吹扫该高压反应釜 1 小时。在 15℃ 下将锆茂和三(异丁基)铝的甲苯溶液加入到反应器,随后加入 2.2 升丙烯。开始搅拌(500 rpm),将 [CPh₃][B(C₆F₅)₄] 的甲苯溶液加入到装有 100 毫升丙烷的反应器内,在
10 5-7 分钟之内加热反应器内含物至聚合反应温度。在所有的聚合反应试验中,每次达到聚合反应温度之后都向所述反应器内充一氧化碳气体 1 小时。在反应器冷却至室温的同时排放出剩余单体。取出聚合物并且在称重之前在 50℃ 下的真空烘箱中干燥 1 小时。报告的活性是根据聚合物和锆茂重量计算的。表 2 标明了所得聚合物的表征数据。

15 实施例 41

将配备有叶轮搅拌器,蒸汽/水温度控制和催化剂注入系统的 5 公升反应器加热过夜至 150-160℃,同时用氩气吹扫,冷却并采用 TIBA(0.25 克)、甲苯(20 毫升)和丙烯(500 克)的混合物在 70℃ 下浸泡。除去该浸泡混合物并且将 1650 克液体丙烯加入反应器,同时将
20 温度从 20℃ 升高至 30℃。然后,将 4-5% 的氢气加入到气帽,使在 70℃ 下的气帽中有 1-1.5% 的氢气。在加入氢气两分钟之后,利用 20 毫升甲苯将 1 毫摩尔 TIBA(198 毫克)注入反应器内。

另外,在一个具有隔膜帽的瓶内,将 2.00 克三{2-苯基-丙基}铝 [CH₂CHMe(C₆H₅)]₃(5.20 毫摩尔)溶于 20.0 克甲苯。利用冰浴将该溶液
25 冷却至 0-4℃,用 100 微升注射器将 47 微升水(2.61 毫摩尔)分两次注入,同时维持温度低于 15℃。

同时,将 13.1 毫克外消旋-C3(19.4 微摩尔)溶于 23.3 克甲苯,使含有 0.75 微摩尔锆络合物的 0.717 克所得溶液与 28 毫克 TIOA (76.5 微摩尔)反应,引起颜色由黄色变成淡黄。在 5 分钟之后,将
30 含有 0.38 毫摩尔铝氧烷的 1.59 克水解烷基铝混合物加入到此溶液中。在将 TIBA 引入反应器二十分钟之后,在 30℃ 下(用 20 毫升甲苯)将烷基化锆茂溶液(老化 5 分钟)注入该反应器。在 0.5 分钟之后,在

6-7 分钟之内把温度提高至 70℃，且继续聚合反应 1 小时，采用 840-1100 rpm 转速进行搅拌，气帽中的氢浓度保持在 1%。然后，注射 5-10 毫升甲醇以停止聚合反应。然后中止加热，快速地排放丙烯并收集聚丙烯粉末。利用热的二甲苯除去结垢物质，并用甲醇进行沉淀。干燥聚丙烯各部分（70-80℃，200 毫巴，氮气吹扫）A，合并后得到聚丙烯总产率。表 3 标明了聚合反应条件和与所得聚合物有关的数据。

5 实施例 42

10 进行了相似于实施例 39 实验，不过，采用了源自三{2, 3-二甲基-丁基}铝 $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMeCHMe}_2]_3$ 与水反应的铝氧烷。将 TIOA (76.5 微摩尔) 预处理过的催化剂外消旋-C3 (0.72 微摩尔) 及随后将铝氧烷 (0.35 毫摩尔) 加入到含有 TIBA 清除剂 (1 毫摩尔) 的反应器内。表 3 标明了聚合反应条件和与所得聚合物有关的数据。

15 实施例 43

15 将配备有叶轮搅拌器，蒸汽/水温度控制和催化剂注入系统的 5 公升反应器加热过夜至 150-160℃，同时用氮气吹扫，冷却并采用 TIBA (0.25 克)、甲苯 (20 毫升) 和丙烯 (500 克) 的混合物在 70℃ 下浸泡。除去该浸泡混合物并且将 1650 克液体丙烯加入反应器，同时将温度从 20℃ 升高至 30℃。然后，将 4-5% 的氢气加入到气帽，使在 70℃ 下的气帽中有 1-1.5% 的氢气。

20 另外，在一个具有隔膜帽的瓶内，将 1.98 克的三{2-(对-氟苯基)-丙基}铝 $[\text{CH}_2\text{CHMe}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_3$ (4.5 毫摩尔) 溶于 20 毫升甲苯中。利用冰浴将该溶液冷却至 0-4℃，用 100 微升注射器将 41 微升水 (2.28 毫摩尔) 分两次注入，同时维持温度低于 15℃。利用注入系统将所得的溶液引入到该反应器，用 20 毫升甲苯内洗。

25 同时，将 13.3 毫克外消旋-C4 (19 微摩尔) 溶于 24.34 克甲苯，使含有 0.24 微摩尔锆络合物的 0.304 克所得溶液与 0.11 克 TIOA (0.3 毫摩尔) 反应，引起颜色由黄色变成淡黄。在将含有 4.5 毫摩尔铝氧烷的水解烷基铝混合物引入反应器十分钟之后，在 30℃ 温度下 (用 20 毫升甲苯) 将烷基化锆茂溶液 (老化 5 分钟) 注入该反应器内。在 30 0.5 分钟之后，在 6-7 分钟之内把温度提高至 70℃，且继续聚合反应 26 分钟，采用 840-1100 rpm 转速进行搅拌，气帽中的氢浓度保持在

1%。然后，注射 5-10 毫升甲醇以停止聚合反应。然后中止加热，快速地排放丙烯并收集聚丙烯粉末。利用热的二甲苯除去结垢物质，并用甲醇进行沉淀。干燥聚丙烯各部分（70-80 °C，200 毫巴，氮气吹扫），合并后得到聚丙烯总产率。表 3 标明了聚合反应条件和与所得

5

实施例 44

进行了相似于实施例 41 实验，不过，采用了获自三{2, 3 二甲基-丁基}铝 A1 [CH₂CHMe(4-F-C₆H₄)₃] 与水反应的铝氧烷。将 TIOA (76.5 微摩尔) 预处理过的催化剂外消旋 C4 (0.72 微摩尔) 及随后的铝氧烷 (0.38 毫摩尔) 加入到含有 TIBA 清除剂 (1 毫摩尔) 的反应器内。表 3 给出产品收率和性能。表 3 标明了聚合反应条件和与所得聚合物有关的数据。

10

实施例 45

按实施例 41 进行此聚合反应实施例，所不同的是采用了化合物 C5 而不是化合物 C4。

15

实施例 46

按实施例 42 进行此聚合反应实施例，所不同的是采用了化合物 C5 代替化合物 C4。

实施例 47

按照实施例 42 进行了此聚合反应实施例，所不同的是采用 C5 代替化合物 C4 且铝/锆比为 250。

20

实施例 48

按照实施例 42 进行了此聚合反应实施例，所不同的是采用 C5 代替化合物 C4 和使用 MAO 代替 TFPPA。

25

实施例 49

含 C3 的负载催化剂体系与负载于聚乙烯聚合物 (PE) 上的 MAO 的制备载体

为了制备负载催化剂 A 和 B，使用了一种具有下列物理性能的 PE 聚合物：

30

平均粒度	51 微米
孔隙度	0.357 立方厘米/克 (24.2 体积%)
表面积	1.4 平方米/克

平均孔径 1.5 微米

负载化装置

5 催化剂负载化装置由两个区域组成。第一区域包括配备了机械装置的浸渍柱，在其中催化溶液是连续进料的且其装有待浸渍的预聚合物，第二区域则被加热以蒸发掉溶剂。在该半连续过程中，在装入载体之后，连续地把催化溶液输送至进入了浸渍柱内的预聚合物，由此利用压缩空气输送浸渍过的预聚合物通过溶剂蒸发区，并在从液流分离出气体之后利用旋流分离器再将其循环至第一区域 (Perry's Chemical Engineers Handbook, 第六版, 18-73 页叙述)。环管反应器的这两个区域均装有夹套并维持在不同的温度以最佳化发生在每一区域的操作，浸渍或蒸发。浸渍柱是带搅拌的以快速和均匀地吸收催化溶液。

催化剂 A 的制备

15 将 40.8 克 PE 预聚物装填到如上所述的装置内，浸渍柱和闪蒸区的夹套温度分别设置在 45℃ 和 90℃。固体在环管反应器内的再循环是由流经闪蒸柱的氮气启动的。一旦达到这两个区域的设定温度，则利用计量泵在 15 分钟之内投配 20 毫升 100 克/升的 MAO 甲苯溶液 (WITCO)。此初始量的 MAO 与存在于载体中的残余水 (一般为 300-400 ppm) 反应，以避免活性催化剂在负载化期间失效。该催化溶液是在氮气下制备的，包括在 60 毫升 MAO 溶液中溶解 173 毫克 C3。在 1 小时之内，将该鲜橙色的催化溶液计量加到载体上。然后，该浸渍过的载体再循环 15 分钟而未加入任何其他组分以除去仅余的痕量溶剂。制成的负载催化剂的分析数据是：5.75 重量 % 铝和 470 ppm 锆，铝/锆摩尔比率为 412。

25 催化剂 B 的制备

当固体在环管反应器内再循环的时候，将 43.7 克 PE 预聚合物输送至该装置内，且将内部温度升至所需值 (与前述制备相同)。在此次制备中，加到载体上的 MAO 溶液总量是 80 毫升，不过它被分为 3 个连续的添加步骤：首先加 15 毫升以清除存在于载体上的残余水，30 然后在预接触溶液 (溶解 180 毫克 C3 后所得的溶液) 中再加入 50 毫升，在整个催化溶液输送完之后最后加入剩下的 15 毫升 MAO。在 1.5 小时内采用恒定的进料速率将这三份溶液计量加到载体上。在卸下负

载的催化剂之前，该固体维持再循环 15 分钟以使其完全干燥。最后的催化剂组成是 6.5 重量 % 铝，407ppm 锆，铝/锆摩尔比为 538。

实施例 50-53

采用负载 C3/MAO 催化剂的丙烯与 1-丁烯的共聚合反应

5 在 30℃ 下，将 4 毫升 TIBA 的 0.5M 己烷溶液（2 毫摩尔）和表 4 内详述的丙烯与丁烯量（相当于在 70℃ 下 2.5 升的液体单体）输送至 4.25 升的不锈钢搅拌反应器内。然后，借助于氮气超压通过不锈小管将固体催化剂（见表 4）注入该反应器，然后用 5 毫升己烷冲洗小管，在 10 分钟之内将反应器温度提高到 70℃。聚合反应在 70℃ 下进行 60
10 分钟，然后用 1 升一氧化碳停止反应，最后放空并冷却该反应器，收集自由流动的球形产物，并干燥（在 70℃ 下的真空烘箱内 2 小时）。

所得聚合物的催化剂活性与特性概括于表 4 内。

实施例 54

采用负载 C3/MAO 催化剂的 1-丁烯的聚合反应

15 在 30℃ 下，将 4 毫升 TIBA 的 0.5M 己烷溶液（2 毫摩尔）与 850 克 1-丁烯输送至 4.25 升不锈钢搅拌反应器内。然后，借助于氮气超压通过不锈小管将固体催化剂 B（266 毫克）注入该反应器，然后用 5 毫升己烷冲洗小管，在 10 分钟之内将反应器温度升至 70℃。该聚合反应在 70℃ 下进行 60 分钟，然后用 1 升一氧化碳停止反应，最后放
20 空并冷却该反应器。收集到 7 克全同立构的聚丁烯并进行干燥（在 70℃ 下的真空烘箱内 2 小时）。此产物具有特性粘度 1.12 dl/克， $T_m = 101\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\Delta H = 82$ 焦耳/克。

实施例 55-57

采用负载 C3/MAO 催化剂的丙烯与乙烯的共聚合反应

25 在 30℃ 下，将 4 毫升 TIBA 的 0.5M 己烷溶液（2 毫摩尔）和表 5 内详述的丙烯量（相当于在 70℃ 下 3 升的液体单体）输送至 4.25 升的不锈钢搅拌反应器内。然后，借助于氮气超压通过不锈小管将固体催化剂（见表 5）注入该反应器，然后用 5 毫升己烷冲洗小管，在 10 分钟之内将反应器温度升至聚合反应温度。在整个聚合反应试验期
30 间，乙烯是为维持恒定超压而加入的。该聚合反应在恒温下进行 60 分钟，然后用 1 升一氧化碳停止反应，最后放空并冷却该反应器，收集自由流动的球形产物，并干燥（在 70℃ 下的真空烘箱内 2 小时）。

所得聚合物的催化剂活性与特性概括于表 5 内。

表 1 用铝氧烷助催化剂的本体丙烯聚合结果

实施 例	锆茂 (mg)	MAO (10%) mL	T _p , °C	H ₂ , ^{a)} Mmol	产量, g	活性, Kg/g-cat/h	T _m , °C	IV, DL/g	P _{2,1} , Mol %	mrrm, mol %
8	C3 (0.20)	10	50	0	212	1060	160	3.9	n.d.	n.d.
9	C3 (0.05)	10	50	55	399	7980	157	2.7	n.d.	n.d.
10	C3 (0.05)	10	70	0	146	2920	156	3.0	0.54	0.40
11	C3 (0.05)	10	70	55	513	10260	155	2.2	n.d.	n.d.
12	C3 (0.05)	10	70	55	516	10320	156	1.3	n.d.	n.d.
13	C3 (0.05)	5	70	55	374	7480	157	1.1	0.25	0.43
14	C4 (0.05)	5	50	55	155	3100	160	1.4	n.d.	n.d.
15	C4 (0.10)	5	50	0	74	740	161	5.8	n.d.	n.d.
16	C4 (0.05)	5	50	55	155	3100	161	1.8	n.d.	n.d.
17	C4 (0.10)	5	70	0	122	1220	160	3.4	n.d.	n.d.
18	C4 (0.05)	5	70	55	334	6680	157	1.4	n.d.	n.d.
19	C4 (0.05)	5	70	55	238	4760	160	1.5	n.d.	n.d.
20	C4 (0.20)	10	50	0	46	230	159	5.3	n.d.	n.d.
21	C4 (0.20)	10	50	55	418	2,090	160	3.3	n.d.	n.d.
22	C4 (0.20)	10	70	0	144	720	160	3.3	0.21	0.37
23	C4 (0.10)	10	70	55	522	5220	159	1.7	n.d.	n.d.
24	C5 (0.10)	5	50	55	136	1360	163	1.9	n.d.	n.d.
25	C5 (0.20)	5	50	0	77	385	162	7.3	n.d.	n.d.
26	C5 (0.10)	5	50	55	94	940	162	2.6	n.d.	n.d.
27	C5 (0.40)	5	70	0	105	262.5	160	5.5	0.27	0.26
28	C5 (0.10)	5	70	55	419	4190	161	1.4	0.24	0.21
29	C5 (0.10)	5	70	55	188	1880	161	2.2	n.d.	n.d.
30	C5 (0.20)	5	70	0	132	660	160	4.7	n.d.	n.d.
31	C6 (0.40)	10	50	0	100	250	149	1.9	n.d.	n.d.
32 (comp)	N1 (0.40)	10	50	0	35	88	155	1.7	n.d.	n.d.
33 (comp)	N1 (0.40)	10	70	0	102	255	152	1.0	0.09	1.43
34 (comp)	N2 (0.40)	10	50	0	146	730	146	1.26	n.d.	2.1

a): 加入到反应器中的氢的毫摩尔;

n. d.: 未测定;

N1: 50/50 外消旋/内消旋-{二甲基硅(2, 5-二甲基-1-苯基-环戊二烯并[3, 2-b]吡咯-4-基)₂}二氯化锆

N2: 50/50 外消旋/内消旋-{二甲基硅(5-甲基-1-苯基-环戊二烯

并[3, 2-b]吡咯 1-4-基)₂ 二氯化锆

表 2 用硼助催化剂的本体丙烯聚合结果

实施 例	助催 化剂 ^{b)}	催化剂	Al(<i>i</i> Bu) 3	H ₂ ^{a)}	T	产量	活性	IV-DEc	DSC Tm	P-2,1	mrrm
	Mg	Mg	Mmol	Mmol	C	G	Kg.g-met-h	dL/g	C°	Mol %	mol %
36	1.4	C3 (0.10)	1	10	70	314	3140	3.2	160	0.15	0.39
37	1.4	C4 (0.20)	1	0	70	126	630	5.5	162	-	-
38	1.4	C4 (0.10)	1	10	70	93	930	3.1	164	0.09	0.06
39	1.3	C4 (0.10)	1	10	50	77	770	3.8	165	-	-
40	1.2	C3 (0.20)	1	0	70	205	1025	3.6	157	-	-

- 5 a): 加入到反应器的氢的毫摩尔;
b): (Ph₃C) (B(C₆F₅)₄).

表3 丙烯聚合

实施例	催化剂	μmol	助催化 剂前体	Al/Zr (铝/氧烷)	产量 g	时间 (min)	活性 吨 PP/g Zr.h	M_w	M_n	I.V. dl/g	区域差错 (% 2,1-和 1,3)	mmmm %	mmmm %	T_m^* °C	ΔH J/g [*]	XS %
41	C3	0.72	AK	530	19	60	0.29	54.2	26.9	0.54	0.21	96.3	0.4	156.4	112.5	1.4
42	C3	0.72	Q	520	80	60	1.22	73.8	36.5	0.74	0.32	96.6	0.4	157.1	102.0	0.7
43	C4	0.24	AO	18970	315	26	33.5	89.6	35.1	0.85	0.29	96.9	0.3	156.2	108.1	1.22
44	C4	0.72	AO	530	270	60	4.14	73.3	28.0	0.75	0.27	95.6	0.4	156.6	105.2	2.4
45	C5	0.25	AK	18020	568	29	51.5	68.5	30.2	-	0.23	97.7	0.2	159.6	111.1	-
46	C5	0.5	AO	500	226	21	14.2	93.8	39	-	0.16	96.6	0.3	161.3	109.2	-
47	C5	0.5	AO	250	183	60	4.0	62.8	17	-	0.17	94.8	0.4	160.1	109.9	-
48	C5	0.5	MAO	500	341 (计算值)	60	7.5	105	32	-	0.21	98.0	0.2	161.7	110.3	-

表 4 采用负载 C3/MAO 催化剂的丙烯与 1-丁烯共聚

实施例	50	51	52	53
(gC3+gC4)tot	1129+52	1000+78	1000+134	1000+196
(gC3+gC4)liq	1005+48.4	968+76.5	942+130	907+186
催化剂	B	A	A	B
Mg	191	226	259	570
kg/(g·h)	1.47	0.93	0.52	0.72
I.V.	1.82	1.87	1.77	1.62
T _m	141	137	134	119
ΔH	92	89	88	78
2,1 (NMR)	0.5	0.5	0.5	n.d.
XS wt%	-	-	1.4	-
共聚单体 wt% (NMR)	3.5	5.7	7.5	14.0

a) 仅为 1, 4 插入

表 5 采用负载 C3/MAO 催化剂的丙烯与乙烯共聚

实施例	55	56	57
(gC ₃) _{tot}	1289	1281	1367
(gC ₃) _{liq}	1192	1184	1294
ΔP 乙烯, bar	0.5	1.0	0.9
(gC ₂) _{计算, 液相}	6.1	12.1	13.1
催化剂	A	A	B
Mg	228	213	350
T _p	70	70	60
kg/(g·h)	1.8	2.3	1.55
I.V.	1.62	1.31	1.32
共聚单体 wt% (NMR)	0.7	1	0.6