

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3599811号
(P3599811)

(45) 発行日 平成16年12月8日(2004.12.8)

(24) 登録日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl.⁷ F I
CO7F 17/00 CO7F 17/00
CO7F 7/22 CO7F 7/22 V
// CO7F 7/00 CO7F 7/00 A

請求項の数 4 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-35612 (22) 出願日 平成7年2月23日(1995.2.23) (65) 公開番号 特開平7-267974 (43) 公開日 平成7年10月17日(1995.10.17) 審査請求日 平成13年12月26日(2001.12.26) (31) 優先権主張番号 P4406109.9 (32) 優先日 平成6年2月25日(1994.2.25) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 593057920 クロンプトン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング Crompton GmbH ドイツ連邦共和国 ベルクカーメン エル ンストーシューリングーシュトラッセ 1 4 (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄 (74) 代理人 100094798 弁理士 山崎 利臣 (74) 代理人 230100044 弁護士 ラインハルト・アインゼル</p>
--	--

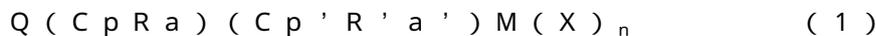
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋した立体剛性のメタロセンの製造法およびメタロセン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)：

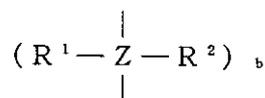


〔式中、C_pは、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオルエニル基を表わし、R、R'は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基(但し、0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ a' ≤ 4である)を表わし、

C_{p'}は、基C_pであるかまたは

C_{p'}は、NR^{''}(但し、R^{''}は、aが1であるアルキル基またはアリール基を表わす)を表わし、Qは、C_pとC_{p'}の間の単項または多項の橋：

【化1】



(但し、R¹ および R² は、同一かまたは異なって水素原子、C₁ ~ C₁₀ アルキル基、

$C_6 \sim C_{10}$ アリール基を表わし、Z は、炭素、珪素またはゲルマニウムを表わし、b は、1、2 または 3 を表わす) であり、

M は、3 ~ 6 族の遷移金属、殊に Zr、Hf であり、

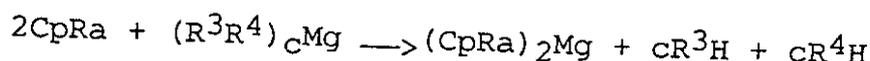
X は、ハロゲン原子、殊に Cl、Br であり、

n は、2 だけ少なくされた M の酸化数に相応する]

で示される架橋された立体剛性のメタロセンを製造するための方法において、第一段階で、

1) シクロペンタジエニル化合物: $CpRa$ と、マグネシウム化合物: $(R^3 R^4)_c Mg$ [式中、 R^3 および R^4 は、同一かまたは異なり、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、c は、0 または 1 である] とを一般的方程式:

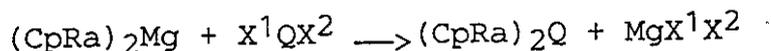
【化 2】



により反応させ、この反応生成物を第二段階で、

2) 化合物: $X^1 Q X^2$ [式中、 X^1 、 X^2 は、同一かまたは異なり Cl、Br、I、-OSO₂R⁵ (但し、R⁵ は、C 原子 1 ~ 10 個を有するアルキル基または C 原子 6 ~ 10 個を有するアリール基である) であってもよい] と、一般的方程式:

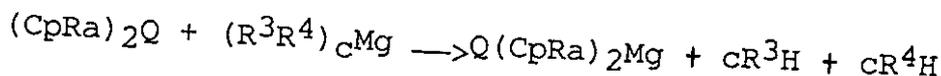
【化 3】



により反応させ、この反応生成物を第三段階で、

3) マグネシウム化合物: $(R^3 R^4)_c Mg$ と、一般的方程式:

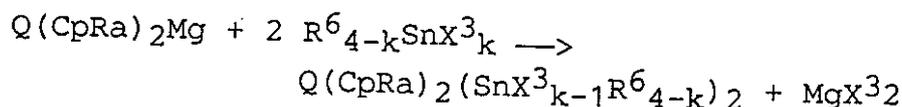
【化 4】



により反応させ、この反応生成物を第四段階で、

4) 錫化合物: $R^{6}_{4-k} Sn X^3_k$ [式中、 R^6 は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基、殊に $C_4 \sim C_8$ アルキル基または $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であり、 X^3 は、ハロゲン原子、殊に Cl、Br であり、k は、1 ~ 4 である] と、一般的方程式:

【化 5】



10

20

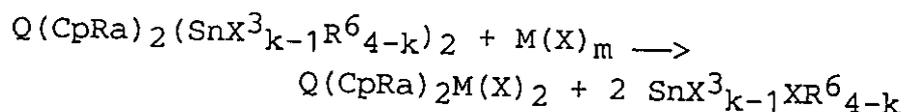
30

40

50

により反応させ、かつこの反応生成物を第五段階で、
5)式： $M(X)_m$ 〔式中、 m は、 M の酸化数に等しい〕で示される遷移金属ハロゲン化物と、方程式：

【化6】



10

により反応させることを特徴とする、架橋された立体剛性のメタロセンの製造法。

【請求項2】

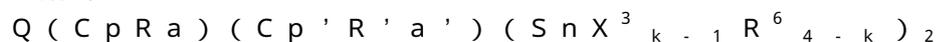
第四段階で得られた溶剤を、第五段階での遷移金属ハロゲン化物との反応前に完全にかまたは部分的に除去する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

中間段階の反応生成物を単離せずに、それぞれ次の段階の他の反応に直接使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

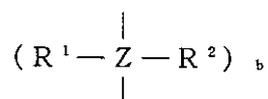
一般式：



で示される化合物において、

Q は、 Cp と Cp' の間の単項または多項の橋：

【化7】



30

(但し、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基(但し、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq a' \leq 4$ である)であり、

Cp 、 Cp' は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオルエニル基であり、

R 、 R' は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基(但し、 $0 \leq a$ 、 $a' \leq 4$ である)であり、

R^6 は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であり、

X^3 は、ハロゲン原子であることを特徴とする、化合物。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明の対象は、有機マグネシウム化合物および有機錫化合物を介する架橋された立体剛性のメタロセンの製造のための新規の改善された方法である。

【0002】

【従来の技術】

シクロペンタジエン、インデンおよびフッ素を基礎とするメタロセンは、特殊な Co 触媒、例えばアルミノオキサンまたはテトラフェニルボラート錯体と組み合わせ物中で、オレフィンの重合のための高活性でかつ適当な配位子系の場合にも立体特異性の触媒系である。

。

50

【0003】

前記触媒、該触媒の製造法並びに該触媒の使用は、欧州特許出願公開第0480390号明細書、同第0413326号明細書、同第0530908号明細書、同第0344887号明細書、同第0420436号明細書、同第0416815号明細書、同第0520732号明細書中に詳細に記載されている。

【0004】

更に、前記欧州特許出願公開明細書中に記載された化合物は、例えば欧州特許出願公開第0480390号明細書、第5頁に記載された反応式により製造される。この場合、シクロペンタジエチル誘導体は、アルキルリチウムを用いて金属化され、引続き、アルキルジハロゲン化物またはアルキルジトシレートと反応させて架橋した配位子系にされ、この後、次の段階で再度アルキルリチウムと反応させて相応する二金属化された化合物にされ、次に、この化合物を遷移金属ハロゲン化物と反応させて架橋したメタロセンにされる（J. Organomet. Chem. 1985年、第288巻、第63頁；J. Organomet. Chem.、1988年、第342巻、第21頁）。

10

【0005】

前記方法は、多数の欠点を有する：

- 一部には中間段階物が単離され、精製されなければならない数段階の合成、
- 必然的に - 56 の温度での個々の反応段階の実施、
- 安全性および/または環境に関連して問題性がある溶剤、エーテル、ヘキサメチル燐酸トリアミド（HMPA）、塩化メチレンまたはクロロホルムの使用、
- 殊に最終段階での、生成物の物質的性質（難溶性、空気痕跡および湿分痕跡に対する極端な感応性）および分離すべき塩（例えば、LiCl）を有する化合物中で高い費用でのみ工業的に実施可能であり、かつ高過ぎる収量損失を生じる分離法（例えば、抽出）、
- 配位子置換により原理的にラセミ体（ラセミ）形（2個の鏡像体）およびメソ形で生じることができる化合物の場合の合成の間のラセミ：メソの比の意図された影響は一般に不可能であること（これまで、若干の個々の事例の場合に - 56 での作業によってのみメソ化合物の形成を減少させることができたかまたは阻止することができた）、
- 殊に全ての段階について計算された望ましいメタロセンの極く僅かな収量。

20

【0006】

従って、高い収量でできるだけ経費的に有利なこの種の遷移金属錯体を生じる状態にある適当な、殊に工業的な量にも問題なく使用可能な一般的合成法の提供に関する関心が高まっている。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、記載された欠点を回避しながら選択により中間段階物を単離するまたは好ましくは単離せずに高い収量で並びに工業的に問題なく実施可能な、架橋した立体剛性のメタロセンを製造できるようにする合成法を記載することであった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

ところで、ジアルキルマグネシウム化合物を使用しながら、工業的に有利な反応条件下で高い収量で架橋された配位子系の構成が達成されること並びに前記配位子系の最適な、他の反応に特に適したマグネシウム誘導体および錫誘導体が、高い収量で一槽法で得られ、かつ直接望ましいメタロセンに変換可能であることが見出された。

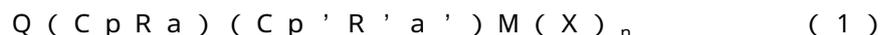
40

【0009】

更に、驚異的なことに、配位子の置換に基づき立体異性体の生成物（ラセミ体（ラセミ）：メソ化合物）の形成に適している配位子の、メタロセンへの変換の場合、ラセミ：メソの生成物比の影響は、広い範囲で反応の誘導によって可能であることが見出された。

【0010】

本発明の対象は、一般式（1）：



50

〔式中、

Cpは、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオルエニル基を表わし、
R、R'は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基または
アリールエーテル基（但し、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq a' \leq 4$ である）を表わし、

Cp'は、基Cpであるかまたは

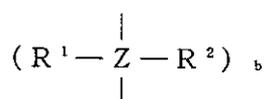
Cp'は、NR''（但し、R''は、aが1であるアルキル基またはアリール基を表わす）
を表わし、

Qは、CpとCp'の間の単項または多項の橋：

【0011】

【化8】

10



【0012】

（但し、R¹およびR²は、同一かまたは異なって水素原子、C₁～C₁₀アルキル基、
C₆～C₁₀アリール基を表わし、Zは、炭素、珪素またはゲルマニウムを表わし、bは
、1、2または3を表わす）であり、

Mは、3～6族の遷移金属（IUPAC Notation）、殊にZr、Hfであり、
Xは、ハロゲン原子、殊にCl、Brであり、

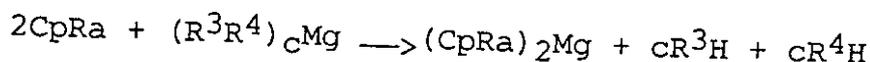
nは、2だけ少なくされたMの酸化数に相応する]

で示される架橋された立体剛性のメタロセンの製造法であり、この方法は、第一段階で、
1) シクロペンタジエニル化合物：CpRaと、マグネシウム化合物：(R³R⁴)_cMg
〔式中、R³およびR⁴は、同一かまたは異なり、H、C₁～C₁₂アルキル基であり
、cは、0または1である〕とを一般的方程式：

【0013】

【化9】

30



【0014】

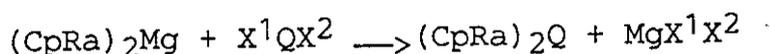
により反応させ、この反応生成物を第二段階で、

2) 化合物：X¹QX²〔式中、X¹、X²は、同一かまたは異なりCl、Br、I、-
OSO₂R⁵（但し、R⁵は、C原子1～10個を有するアルキル基またはC原子6～1
0個を有するアリール基である）であってもよい〕と、一般的方程式：

【0015】

【化10】

40



50

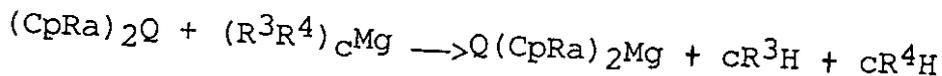
【0016】

により反応させ、この反応生成物を第三段階で、

3) マグネシウム化合物： $(R^3 R^4)_c Mg$ と、一般的方程式：

【0017】

【化11】



10

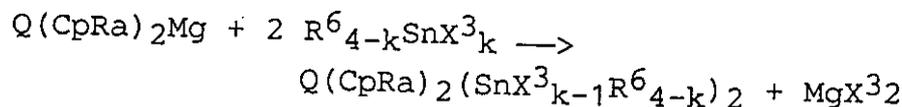
【0018】

により反応させ、この反応生成物を第四段階で、

4) 錫化合物： $R^{6}_{4-k}SnX^3_k$ 〔式中、 R^6 は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基、殊に $C_4 \sim C_8$ アルキル基または $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であり、 X^3 は、ハロゲン原子、殊にCl、Brであり、 k は、1~4である〕と、一般的方程式：

【0019】

【化12】



20

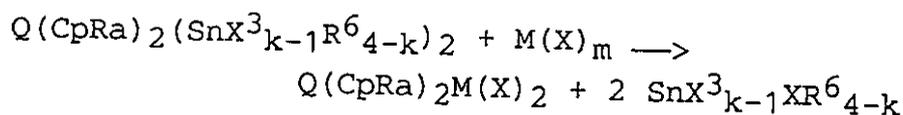
【0020】

により反応させ、かつこの反応生成物を第五段階で、

5) 式： $M(X)_m$ 〔式中、 m は、 M の酸化数に等しい〕で示される遷移金属ハロゲン化物と、方程式：

【0021】

【化13】



40

【0022】

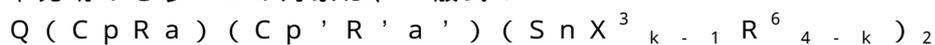
により反応させることによって特徴付けられる。

【0023】

本発明のもう1つの対象は、中間段階物の反応生成物を、単離せずに、それぞれ次の段階の他の反応に直接使用することによって特徴付けられる。

【0024】

本発明のもう1つの対象は、一般式：



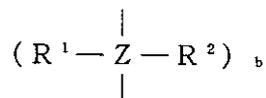
〔式中、

Q は、 Cp と Cp' の間の単項または多項の橋：

50

【 0 0 2 5 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 2 6 】

(但し、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基(但し、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq a' \leq 4$ である)であり、 C_p 、 C_p' は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオルエニル基であり、 R 、 R' は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基(但し、 $0 \leq a$ 、 $a' \leq 4$ である)であり、 R^6 は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基であり、 X^3 は、ハロゲン原子である)で示される化合物である。

【 0 0 2 7 】

本発明の他の対象は、請求項によって特徴付けられている。

20

【 0 0 2 8 】

本発明により第一段階に使用可能なシクロペンタジエニル化合物： $\text{C}_p \text{R}_a$ は、公知技術の水準に属し、かつ C_p がシクロペンタジエニル基またはインデニル基であってよく、 R は、アルキル基、ホスフィン基、アミン基、アルキルエーテル基またはアリールエーテル基(但し、 $0 \leq a \leq 4$ である)であってよい化合物である。 C_p 基での置換基 R は、同一かまたは異なっていてよい。本発明によれば、 R は C 原子 1 ~ 6 個を有するアルキル基であり、 a が 0 ~ 4 である化合物が有利である。

【 0 0 2 9 】

化合物： $(\text{R}^3 \text{R}^4)_c \text{Mg}$ としては、 R^3 および R^4 が同一かまたは異なり、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基であり、 c は 1 であるものが使用される。本発明によれば、ブチルエチルマグネシウム、ジ- n -ブチルマグネシウム、ジ- n -ヘキシルマグネシウム、殊に *Firma Witco GmbH* の *BOMAG* (登録商標) - *A* のような市販の調製物での n -ブチル-第二ブチルマグネシウム(ヘプタン中 20% のブチル-オクチル-マグネシウム)が有利である。

30

【 0 0 3 0 】

反応は、不活性雰囲気下に行われる。この場合、本発明によれば、成分は室温で不活性溶剤中に装入され、かつ温度は、強力で攪拌しながら高められる。

【 0 0 3 1 】

不活性溶剤としては、前記の分野で常用の、例えば脂肪族もしくは環式エーテルまたは芳香族炭化水素と一緒に使用可能である。

40

【 0 0 3 2 】

本発明によれば、沸点 60 、好ましくは 80 、殊に $90 \sim 120$ の範囲内を有する脂肪族炭化水素は有利である。この反応は、実地に即した反応時間の達成のために好ましくは溶剤の沸点、殊に $80 \sim 120$ で実施される。この反応混合物の濃度は、あまり重要でない。しかしながら、高い空時収量の達成のためには、上記の工業的に可能な範囲で作業される。

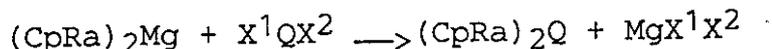
【 0 0 3 3 】

こうして得られた $(\text{C}_p \text{R}_a)_2 \text{Mg}$ - 化合物は、本発明によれば有利に直接第二段階で、一般的な反応方程式：

50

【 0 0 3 4 】

【 化 1 5 】



【 0 0 3 5 】

により、化合物： $\text{X}^1 - \text{Q} - \text{X}^2$ と反応させて架橋されたビスシクロペンタジエニル化合物にされる。 10

【 0 0 3 6 】

架橋のために使用可能な成分 $\text{X}^1 - \text{Q} - \text{X}^2$ は、公知技術の水準から知られた化合物である（欧州特許出願公開第 0 4 8 0 3 9 0 号明細書、同第 0 4 1 3 3 2 6 号明細書、同第 0 5 3 0 9 0 8 号明細書、同第 0 3 4 4 8 8 7 号明細書）。本発明によれば、 X^1 、 X^2 が Cl、Br または -O- トシルである化合物は有利である。

【 0 0 3 7 】

第一段階の反応混合物は、場合によっては成分 $\text{X}^1 - \text{Q} - \text{X}^2$ の添加の前に、該反応混合物の沸点を下廻るまで冷却され、かつ添加を行った後で新たに沸点まで昇温される。

【 0 0 3 8 】

場合によっては、反応速度の向上のために、更に、マグネシウムに対して最大の化学量論的量で、エーテル、例えば好ましくは C 原子 6 ~ 10 個を有するアルキルエーテル、例えば殊にジ - n - プチルエーテルと一緒に使用することができる。 20

【 0 0 3 9 】

反応時間は、常法によれば、1 ~ 3 時間である。

【 0 0 4 0 】

本発明による方法の場合、双方の段階で、エダクトが好ましくは化学量論的量で使用される。このことによっておよび実地に即した条件下でのほとんど定量的な反応によって、架橋したビスシクロペンタジエニル化合物は、該化合物が直接後処理なしに他の反応に使用可能であるような純度で生じる。 30

【 0 0 4 1 】

本発明による方法で製造可能な架橋したビスシクロペンタジエニル化合物の例は、ジメチルシリル - ビス (1 - インデン)、ジメチルシリル - ビス (1 - シクロペンタジエン)、2, 2 - プロピル - ビス (1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (トリメチルシクロペンタジエン)、2, 2 - プロピル - ビス (5 - ジメチルアミノ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (6 - ジプロピルアミノ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (4, 7 - ビス (ジメチル - アミノ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (5 - ジフェニルホスフィノ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (4 - メチル - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (5 - メチル - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (6 - メチル - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (7 - メチル - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (5 - メトキシ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (4, 7 - ジメトキシ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (2, 3 - ジメトキシ - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデン)、2, 2 - プロピル - ビス (シクロペンタジエン)、2, 2 - プロピル - ビス (1 - インデン)、ジフェニルメチル - ビス (1 - インデン)、ジフェニルメチル - ビス (1 - シクロペンタジエン)、ジフェニルメチル - ビス (1 - インデン)、ジフェニルシリル - ビス (1 - シクロペンタジエン)、ジフェニルシリル - ビス (1 - インデン)、エチレン - ビス (1 - インデン)、エチレン - ビス (トリメチルシクロペンタジエン)、エチレン - ビス (5 - ジメチルアミノ - 1 - インデン)、エチレン - ビス (40 50

6 - ジプロピルアミノ - 1 - インデン)、エチレン - ビス (4 , 7 - ビス (ジメチルアミノ) - 1 - インデン)、エチレン - ビス (5 - ジフェニルホスフィノ - 1 - インデン)、エチレン - ビス (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 - インデン)、エチレン - ビス (4 - メチル - 1 - インデン)、エチレン - ビス (5 - メチル - 1 - インデン)、エチレン - ビス (6 - メチル - 1 - インデン)、エチレン - ビス (7 - メチル - 1 - インデン、エチレン - ビス (5 - メトキシ - 1 - インデン)、エチレン - ビス (4 , 7 - ジメトキシ - 1 - インデン)、エチレン - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデン)、エチレン - ビス (4 , 7 - ジメチル - 1 - インデン)、エチレン - ビス (9 - フッ素) エチレン - ビス (1 - シクロペンタジエン)、エチレン - ビス (1 - インデン) である。

【 0 0 4 2 】

この反応混合物は、本発明によれば有利に、反応生成物の単離なしに直接第三段階で、新たに第一段階のマグネシウム化合物： $(R^3 R^4)_c Mg$ と、好ましくは化学量論的量で第一段階と同じ反応条件下に反応させて架橋したマグネシウム化合物： $Q(CpRa)_2 Mg$ にされる。

【 0 0 4 3 】

前記反応混合物に、約 20 ~ 120 の温度、好ましくは第三段階の反応温度で、一般式： $R^6_{4-k} Sn X^3_k$ で示される錫化合物が供給される。

【 0 0 4 4 】

この錫化合物の場合、 R^6 は、C原子2 ~ 20個、殊にC原子4 ~ 8個を有するアルキル基であり、 X^3 は、ハロゲン原子、殊にClまたはBrであり、kは、1 ~ 4の値であってよい。本発明によれば、ジ - n - ブチル - 二塩化錫、トリ - n - ブチル - 塩化錫、トリ - n - オクチル - 塩化錫、ジ - n - オクチル - 二塩化錫は有利である。この錫化合物は、好ましくはマグネシウム化合物に対して2倍のモル量で使用される。

【 0 0 4 5 】

反応温度に応じて1 ~ 4時間後の反応の終了後、室温への冷却後に全部の生じたマグネシウム塩は、常法により、例えば傾瀉、濾過、塩心分離により分離される。

【 0 0 4 6 】

反応生成物として化合物： $Q(CpRa)_2 Sn X^{3-k-1} R^6_{4-k}$ を含有する固体分不含の有機相に、更に後処理せずに室温で遷移金属ハロゲン化物： $M(X)_m$ 〔式中、Mは元素の周期律表の3 ~ 6族の金属を表わし (I U P A C N o t a t i o n)、殊にZr、Hfであり、Xはハロゲン原子、殊にCl、Brであり、mはMの酸化数に等しい〕を添加し、かつ反応を、室温ないし使用された溶剤の沸点、好ましくは20 ~ 120、殊に20 ~ 80 で実施される。この反応は、一般に1 ~ 4時間後に終了する。

【 0 0 4 7 】

第五段階の反応は、ラセミ体の形およびメソ型化合物の形で生じる立体異性体の化合物を生じることができる。オレフィン重合のための触媒の製造には、ラセミ体の化合物が、そのより高い活性および立体選択性により有利である。

【 0 0 4 8 】

ラセミ体の単離のための公知技術の水準により常用の高価な方法の代わりに、本発明による方法の場合、前記の比を、簡単な方法で、単に選択された濃度比によって制御することができる：

錫化合物の濃度が高ければ、それだけ一層ラセミ体の割合も高い。

【 0 0 4 9 】

ラセミ体 (ラセミ) : メソ化合物の望ましい比の達成のために、溶剤は、遷移金属ハロゲン化物との反応の前に、完全にかまたは部分的に、即ち、必要とされた量で留去される。

【 0 0 5 0 】

本発明によれば、この方法は、第一段階 ~ 第四段階の反応生成物の単離なしで実施される。しかしながら、同様に、それぞれの中間生成物を次の段階での反応の前に単離するかまたは場合によっては別の方法で製造することおよび次の段階に使用することも可能である。

10

20

30

40

50

【0051】

非対称化合物：Q (C p R a) (C p ' R ' a ') [式中、C p R aは、C p ' R ' a 'とは異なる]の場合、前記化合物は、文献により公知の方法により製造され、第三段階の開始時に、更に本発明による方法によりメタロセンに変換される。

【0052】

本発明により一緒に使用可能な非対称化合物は、2, 2 - プロピル - ビス (1 - インデン) (1 - シクロペンタジエン)、2, 2 - プロピル - ビス (1 - インデン) (9 - フッ素)、ジフェニルメチル - ビス (1 - インデン) (1 - シクロペンタジエン)、ジフェニルメチル - ビス (1 - インデン) (9 - フッ素)、ジフェニルシリル - ビス (1 - インデン) (1 - シクロペンタジエン)、ジフェニルシリル - ビス (1 - インデン) (9 - フッ素)、エチレン - ビス (1 - インデン) (1 - シクロペンタジエン)、エチレン - ビス (1 - インデン) (9 - フッ素)である。

10

【0053】

【実施例】

全ての試験を、酸素および湿分の過剰量下で不活性ガス下を実施した。

【0054】

例 1

エチレン - ビス (インデン - 1 - イル) ジルコン二塩化物の製造：

a) ラセミ体 (ラセミ) : メソ 1 : 1

室温 (RT) で B O M A G (登録商標) - A 556 ml (0.486 モル; W i t c o G m b H 社のブチルオクチルマグネシウム; ヘプタン中 20% のもの) とインデン 126 ml (90% のもの; 0.97 モル) との混合物を製造した。

20

【0055】

引き続き、4時間還流下に、反応の終了を示すガス発生 of 停止まで撹拌した。

【0056】

70 に冷却後に、1, 2 - ジブロムエタン 41.9 ml (0.486 モル) およびジ - n - ブチルエーテル 69 ml を供給した。新たに4時間再還流させた。

【0057】

更に、B O M A G (登録商標) - A 556 ml を添加する前に、この反応混合物を RT に冷却した。

30

【0058】

引き続き、更に3時間還流させた。

【0059】

この後、冷却した混合物中にトリ - n - ブチル錫塩化物 264 ml (0.97 モル) を添加した。

【0060】

2時間還流させながら、このトリブチル錫を置換し、塩化マグネシウムを除去した。

【0061】

無機塩の分離後に、得られた清澄な溶液に Z r C l 4 102 g (0.44 モル) を添加し、1時間 RT で撹拌し、かつ3時間 60 で撹拌した。

40

【0062】

次に、濾過により、粗製生成物を単離することができた。

【0063】

収量：粗製生成物 156 g (Z r C l 4 に対して理論値の 85% ; ラセミ : メソの比 1 : 1)。

【0064】

新鮮なヘプタンを用いる煮沸および RT での T H F を用いる撹拌後に、純粋なラセミ化合物 (I) 55 g (30%) が得られた：

エチレン (インデニル) 2 Z r C l 2 :

¹ H - N M R : (C D C l 3 ; 7.23 ppm)

50

7.68 ~ 7.13 (m, 8H, C₆H₄); 6.58 (d, 2H, a-C₅H₂); 6.2 (d, 2H, b-C₅H₂); 3.75 (s, 4H, -CH₂CH₂-)

Zr: 計算値: 21.8% 実測値: 22.0%;

Cl: 計算値: 16.9% 実測値: 16.7%

b) ラセミ: メソ 10:1

反応を1a)と同様にして実施したが、しかし、ZrCl₄の添加の前に、反応溶液を溶剤から蒸留により除去した(80 / 1トルまで)。

【0065】

10:1のラセミ:メソの比を有する粗製生成物147g(80%)得られた。

【0066】

生成後に、純粋なラセミ化合物110g(60%)を単離することができた。

【0067】

(¹H-NMRは、1a)の場合のものと同じである; Zr: 21.9%; Cl: 16.6%)。

【0068】

例 2

エチレン-ビス(インデン-1-イル)ハフニウム二塩化物の製造

a) ラセミ: メソ 2:1

インデン85.2ml(94%のもの; 0.73モル)を装入し、還流下にBOMAG(登録商標)-A 416ml(ヘプタン中で20%のもの; 0.364モル)を供給した

【0069】

6時間再還流させた。

【0070】

60~70 で、1, 2-ジブロムエタン31.4ml(0.364モル)およびジ-n-ブチルエーテル50mlを添加し、4時間還流下に後反応させた。

【0071】

引続き、BOMAG(登録商標)-A 416ml(ヘプタン中で20%のもの; 0.364モル)を新たに入れ、かつ4時間還流下に攪拌した。

【0072】

次に、80 で、トリ-n-ブチル錫塩化物196ml(0.723モル)を供給し、次に4時間再還流させた。

【0073】

引続き、全ての無機塩を分離し、かつ清澄な濾液を更に使用した。

【0074】

0 で、溶液中にHfCl₄を入れた(62.2g; 0.288モル)。緩徐に60 に加熱した。この後、30分後に還流させ、この場合、この反応混合物を2時間放置した。

【0075】

RTへの冷却後に、沈殿した固体を単離し、かつ乾燥させた。

【0076】

約2:1のラセミ:メソの比を有する粗製生成物(II)110g(92%)を単離することができた。

【0077】

テトラヒドロフラン(THF)との攪拌は、最終的に(II)の純粋なラセミ体50.2g(42%)を生じた。

【0078】

ラセミ-エチレン(インデニル)₂HfCl₂(II):

¹H-NMR: (CDCl₃; 7.23ppm)

7.65 ~ 7.1 (m, 8H, C₆H₄); 6.48 (d, 2H, a-C₅H₂); 6.09 (d, 2H, b-C₅H₂); 3.8 (s, 4H, -CH₂CH₂-)

10

20

30

40

50

Hf : 計算値 : 35.3% 実測値 : 35.8% ;

Cl : 計算値 : 14.02% 実測値 : 13.9%

b) ラセミ : 純粋

反応を 2 a) と同様にして実施したが、専ら、トリ - n - ブチル錫塩化物との反応および沈殿した無機塩の除去後に、真空を用いながら溶剤から溶液を蒸留により除去した。

【0079】

HfCl₄ との反応後に取得された粗製生成物は、メソ化合物を含有していなかった。

【0080】

生成後に、濾過および乾燥を用いて専ら純粋な (II) 73.5 g (HfCl₄ に対して理論値の 61%)。 10

【0081】

¹H-NMR は、3 a) の場合のものと同一である ;

Hf : 実測値 : 35.5 Cl : 実測値 : 14.0

例 3

Me₂Si - ビス (インデン - 1 - イル) ジルコン二塩化物の製造

a) ラセミ : メソ 1 : 1 : 1

インデン 55.7 ml (95% のもの ; 0.454 モル) およびヘプタン 50 ml を装入し、15 分で還流下に BOMAG (登録商標) - A 260 ml (ヘプタン中で 20% のもの ; 0.227 モル) を添加した。3 時間の還流後に、RT に冷却した。

【0082】 20

更に、ジメチルジクロルシラン 29.3 g (0.227 モル)、ジ - n - ブチルエーテル 39 ml およびヘキサン 25 ml を反応溶液に供給し、かつ 3 時間再還流させた。

【0083】

BOMAG (登録商標) - A (260 ml ; 0.227 モル) の新たな添加、還流下での 4 時間の沸騰および RT への冷却後に、攪拌しながらトリ - n - ブチル錫塩化物 123 ml を供給し (45 °C への温度上昇)、かつこの反応を 50 °C で 4 時間更に継続した。

【0084】

沈殿した塩を分離し、かつ清澄な濾液に ZrCl₄ 47.6 g (0.204 モル) を添加した。

【0085】 30

RT で 2 時間攪拌し、かつ還流下に 1 時間攪拌した。

【0086】

濾過および乾燥後に、1 : 1 : 1 のラセミ : メソの比を有する粗製生成物 79.7 g (ZrCl₄ に対して理論値の 87%) が得られた。

【0087】

生成は、純粋なラセミ生成物 (III) の 28.4 g (31%) の収量を生じた。

【0088】

ラセミ - Me₂Si (インデニル)₂ZrCl₂ (III) :

¹H-NMR : (CDCl₃ ; 7.23 ppm)

7.62 ~ 7.03 (m, 8H, C₆H₄) ; 6.94 (d, 2H, a - C₅H₂) ; 6.1 (d, 2H, b - C₅H₂) ; 1.13 (s, 6H, Si (CH₃)₂) 40

Zr : 理論値 : 20.3% 実測値 20.3%

Cl : 理論値 : 15.8% 実測値 15.7%

b) 純粋なラセミ体 :

BOMAG (登録商標) - A 522 ml (20% のもの ; 456.6 ミリモル) を装入し、かつ還流下に加熱した。次に、30 分間でインデン 121 ml (90% のもの ; 931.2 ミリモル) を供給し、引続き 4 時間再還流させた。

【0089】

更に、RT で、Me₂Si₂ 55.3 ml (456 ミリモル)、ジ - n - ブチルエーテル 80 ml およびヘキサン 40 ml を添加した。 50

【0090】

引続き、2時間再還流させた。

【0091】

BOMAG (登録商標) - A 522 ml の添加および還流下での4時間の後反応後に、RTで、トリ-n-ブチル錫塩化物 (253 ml、931 ミリモル) を供給し、かつ50 で4時間放置した。

【0092】

この反応溶液を、沈殿した塩から除去し、蒸留により揮発性成分を分離した (100 ; 1トルまで)。

【0093】

更に僅かな汚染物質を含有するが、しかし、メソ化合物は含有しない粗製生成物 149 g (ZrCl₄ に対して理論値の79%) が得られた。

【0094】

生成後に、純粋なラセミ (III) 122 g (理論値の65%) が得られた。

【0095】

¹H-NMR は、3a) の場合のものと同一である；

Zr : 実測値 : 20.4% Cl : 実測値 : 15.6%

例 4

Me₂Si (インデニル)₂ZrCl₂ の工業的製造：

150 l の反応器中にインデン 7.95 g (90% のもの) を装入し、かつ BOMAG (登録商標) - A 27.05 kg (1.2 モル / kg) を添加した。

【0096】

還流 (98) までの加熱後に、前記温度で3時間、ブタンガス発生が停止するまで放置した。

【0097】

こうして、ヘキサン 4 l 中のジクロルジメチルシラン 4.24 kg およびジ-n-ブチルエーテル 4.23 kg の溶液を、約70 で、得られた懸濁液に供給した。引続き、2時間の後反応を還流下に行った。

【0098】

引続き直ちに、更に、BOMAG (登録商標) - A 27.05 kg を添加し、引続き3時間再還流させた。

【0099】

この後、トリ-n-ブチル錫塩化物 21.14 kg を供給し、かつ50 で3時間搅拌した。

【0100】

沈殿したマグネシウム塩を濾過を用いて分離し、かつこの濾液を溶剤から除去した。

【0101】

残留した粘稠な溶液をRTで開始して四塩化ジルコニウム 6.96 kg を添加し、更に3時間再還流させた。

【0102】

引続き、この粗製生成物を、濾過を用いて単離した (純粋なラセミ化合物；メソ化合物は検出不可能であった；粗収率90%)。

【0103】

更に精製するために、この生成物を、更にTHFを用いて搅拌し、その結果、最終的には、相対的に清浄なラセミ Me₂Si インデニル₂ZrCl₂ 75% (9.8 kg) が得られた。

【0104】

例 5

Me₂Si - ビス (インデン - 1 - イル) ハフニウム二塩化物の製造：

a) ラセミ : メソ 2 : 1

10

20

30

40

50

BOMAG (登録商標) - A 148.6 ml (ヘプタン中20%のもの; 130ミリモル) およびインデン 33.8 ml (90%もの; 260ミリモル) を混合し、かつ4時間再還流させた。

【0105】

引き続き、 Me_2SiCl_2 15.8 ml (130ミリモル)、ヘキサン 20 ml およびジ-n-ブチルエーテル 20 ml を20 で添加した。この後、3時間再還流させた。

【0106】

こうして得られた反応混合物に、BOMAG (登録商標) - A 148.6 ml を新に添加し、かつ3時間再還流させ、次にトリ-n-ブチル錫塩化物 70.5 ml (260ミリモル) をRTで供給し、かつこの反応を、50 で更に3時間撪拌しながら継続した。

10

【0107】

沈殿した固体の除去後に、得られた清澄な溶液に HfCl_4 37.5 g (117ミリモル) を添加し、かつ2時間再還流させた。

【0108】

濾過を用いて、2:1のラセミ:メソの比を有する粗製生成物 (IV) 44.5 g (HfCl_4 に対して理論値の71%) が得られた。

【0109】

Me_2Si (インデニル)₂ HfCl_2 (IV)

¹H-NMR: (CDCl_3 ; 7.23 ppm)

7.58 ~ 7.03 (m, 8H, C_6H_4); 6.8 (d, 2H, C_5H_2); 6.05 (d, 2H, b- C_5H_2); 1.1 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)

20

Hf: 理論値: 33.3% 実測値 33.6%

Cl: 理論値: 13.2% 実測値 13.0%

b) 純粋なラセミ体:

試験5a)と同様に作業し、この場合、変法として、反応溶液を HfCl_4 の添加の前に溶剤から除去した(120 / 1トルまで)。

【0110】

メソ不含の粗製生成物を得られ、この粗製生成物は、精製後に、純粋なラセミメタロセン (IV) 43.9 g (理論値の70%) を生じた。

【0111】

¹H-NMRは、6a)の場合のものと同じである;

Hf: 実測値 33.4% Cl: 実測値 13.3%

30

例 6

他のジアルキルマグネシウム化合物の使用:

a) 項目3a)を繰り返したが、しかし、BOMAG (登録商標) - Aの代わりにジブチルマグネシウム (ヘプタン中1モル) を使用した。この場合、再還流時間を、ジアルキルマグネシウムの反応の際に、それぞれ30分間延長した。

【0112】

粗製生成物 Me_2Si (インデニル)₂ ZrCl_2 70 g (1:1のラセミ:メソの比を有する) が得られた。

40

【0113】

例 7

中間段階エチレンインデニル₂ (トリ-n-ブチル錫)₂ の単離および特性決定:

インデン 10 g (95%のもの; 82ミリモル) にBOMAG (登録商標) - A 34.2 g (ヘプタン中20%のもの; 41ミリモル) を添加し、かつ4時間に亘って還流下に加熱した。

【0114】

この後、室温で、1, 2-ジブロムエタン 7.7 g (41ミリモル) および n-ブチル₂O 5.3 g (41ミリモル) を添加し、かつ新たに3時間還流下に撪拌した。

【0115】

50

引続き、沈殿した $MgBr_2$ を、濾過を用いて分離した。

【0116】

この濾液に、BOMAG (登録商標) - A 34.2 g (ヘプタン中20%のもの; 41ミリモル) を添加し、かつ4時間再還流させた。

【0117】

引続き、50 で、トリ-n-ブチル錫塩化物 26.8 g (82ミリモル) を添加し、かつ更に2時間再還流させた。

【0118】

沈殿した $MgCl_2$ を濾過によって分離し、かつこの濾液を濃縮して乾燥物にした (100 / 0.1ミリパールまで)。

10

【0119】

定量的収量で粘稠な油状物の形で Et インデニル₂ TBT_2 が得られた。

【0120】

¹H-NMR: ($CDCl_3$) 7.55 (m, 2H); 7.45 (m, 2H); 7.3~7.1 (m, 4H); 6.5 (d, 2H); 4.02 (m, 2H); 3.02 (s, 4H); 1.7~1.1 (m, 36H); 0.9~0.7 (m, 8H)。

【0121】

例 8

中間化合物 Me_2Si インデニル₂ TBT_2 (TBT = トリ-n-ブチル錫) の単離および特性決定

20

インデン 12.2 g (95%のもの; 0.1モル) に BOMAG (登録商標) - A 42 g (ヘプタン中20%のもの; 50ミリモル) を添加し、かつ4時間再還流させた。

【0122】

引続き、室温で Me_2SiCl_2 6.45 g (50ミリモル) および n-ブチル₂O 6.5 g (50ミリモル) を添加し、かつ2時間新たに再還流させた。

【0123】

さらに、トリ-n-ブチル錫塩化物 100ミリモル (32.8 g) を添加し、還流下に2時間攪拌し、冷却し、濾過し、かつこの濾液を濃縮して乾燥物にした (100 / 0.1ミリパール)。

【0124】

定量的収量で粘稠な油状物として Me_2Si インデニル₂ TBT_2 が得られた。

30

【0125】

¹H-NMR: ($CDCl_3$) 7.6~7.3 (m); 7.2~6.9 (m,); 4.25 (s, 2H); 1.8~1.1 (m, 36H); 0.9~0.7 (m, 18H); 0.5 (s, 6H)。

【0126】

例 9

a) 化合物: $Me_2Si[(Me_4Cp)(^tBuN)]$ (トリ-n-ブチル錫)₂ の単離および特性決定

$Me_2Si[(Me_4CpH)(^tBuNH)]$ 13.25 g (= 53ミリモル) (文献: *Organometallics*, 1990年、第9巻、第867頁) を、BOMAG (登録商標) - A 63.6、ml (53ミリモル) に入れ、かつ3時間再還流させた。

40

【0127】

引続きこの溶液を -40 に冷却し、かつ沈殿した固体を単離した (13.9 g)。

【0128】

$Me_2Si[(Me_4Cp)(^tBuN)]Mg$:

¹H-NMR: (DMSO) 1.99 (s, 6H, b- Me_2Cp); 1.79 (s, 6H, a- Me_2Cp); 1.09 (s, 9H, Me_3C); 0.12 (s, 6H, $SiMe_2$)

50

$\text{Me}_2\text{Si}[(\text{Me}_4\text{Cp})(^t\text{BuN})]\text{Mg}$ 10 g (36.5ミリモル)をキシロール50ml中に溶解し、トリ-n-ブチル錫塩化物(73ミリモル; 23.8g)を添加し、かつ5時間再還流させた。

【0129】

濾過後に得られた溶液からキシロールを除去し、かつ残留した粘稠な油状物をNMR-分光器を用いて分析した:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 1.98 (s, 6H, a- Me_2Cp); 1.82 (s, 6H, Me_2Cp); 1.7~1.6 (m, 12H, Sn- CH_2 -); 1.43~1.1 (m, 24H, - CH_2CH_2 -); 1.06 (s, 9H, Me_3C); 0.95 (t, 18H, H_3C -); 0.09 (s, 6H, Me_2Si)。

フロントページの続き

(72)発明者 リヒャルト リソースキー
ドイツ連邦共和国 カーメン プレスラウアー シュトラーセ 9

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 特開平7 - 252263 (JP, A)
国際公開第95 / 09172 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07F 7/22
CA(STN)
REGISTRY(STN)