(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3566819号
(P3566819)
(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C07F 17/00	C07F 17/00
C07C 211/48	C07C 211/48
C07C 211/49	C07C 211/49

請求項の数 5　(全 17 頁)

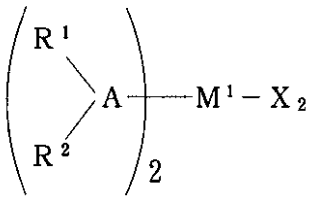
(21)出願番号　特願平8-281643
(22)出願日　平成8年10月4日(1996.10.4)
(65)公開番号　特開平10-109995
(43)公開日　平成10年4月28日(1998.4.28)
審査請求日　平成13年9月19日(2001.9.19)

(73)特許権者　591045677
関東化学株式会社
東京都中央区日本橋本町３丁目２番８号
(74)代理人　100102842
弁理士　葛和　清司
(72)発明者　村田　邦彦
埼玉県草加市稲荷１－７－１　関東化学株式会社中央研究所内
(72)発明者　堀　順一
埼玉県草加市稲荷１－７－１　関東化学株式会社中央研究所内
(72)発明者　吉田　正広
埼玉県草加市稲荷１－７－１　関東化学株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規な有機遷移金属化合物

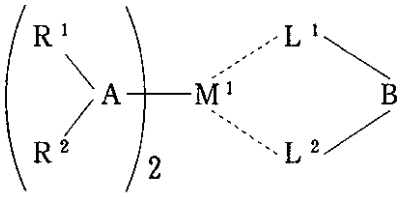
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）
【化１】



（Ｉ）

（式中、M^1 はＩＶ族の遷移金属原子を表し、Ａは窒素原子またはリン原子を表し、R^1 はアリール基を表し、R^2 は各々が結合してＡ及びM^1 を含む環を構成してもよい炭素原子数１～１０の炭化水素基を表し、Ｘは各々独立して互いに同じでも異なってもよいハロゲン原子を表し、また、M^1 にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表される遷移金属化合物。
【請求項２】
上記一般式（Ｉ）において、式中のＡが窒素原子である請求項１記載の化合物。
【請求項３】
上記一般式（Ｉ）において、式中のR^2 は各々が結合してＡ及びM^1 を含む環を構成してもよい炭素原子数１～３の炭化水素基である請求項１記載の化合物。

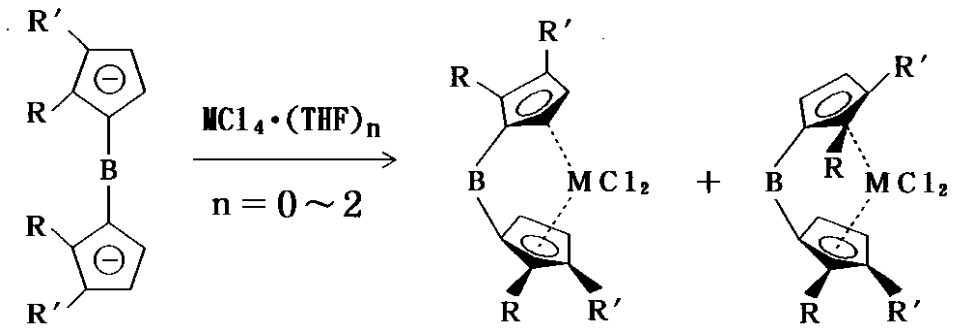
【請求項４】
下記一般式（ＩＩ）
【化２】



（II）

（式中、M^1 はＩＶ族の遷移金属原子を表し、Ａは窒素原子またはリン原子を表し、R^1 はアリール基を表し、R^2 は各々が結合してＡ及びM^1 を含む環を構成してもよい炭素原子数１～１０の炭化水素基を表し、L^1 及びL^2 は互いに同じであっても異なってもよい置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基を表し、ＢはL^1 及びL^2 を連結する炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有してもよいシリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基を表し、また、M^1 にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表されるラセミ型構造を有するメタロセン化合物。
【請求項５】
上記一般式（ＩＩ）において、式中のＡが窒素原子である請求項４記載の化合物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、オレフィン類重合用触媒として有用なラセミ型構造を有するメタロセン化合物並びにその合成中間体に関する。
【０００２】
【背景技術】
シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とするメタロセン化合物は、助触媒、例えばアルミノキサンの共存下、エチレン、プロピレン等のオレフィン重合用触媒として有用である。立体規則的なポリオレフィンの製造のために、種々の立体構造を有するメタロセン化合物が検討されてきた。シンジオテクティックポリオレフィン製造のためには、Ｃｓ対称性を有するメタロセン化合物が有効である（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１１０，６２５５（１９８８））。また、アイソタクティックポリオレフィン製造のためには、ラセミ型構造を有するメタロセン化合物が有効であることが報告されている（Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．，Ｉｎｔ．Ｅｄ．Ｅｎｇｌ．，２４，５０７（１９８５）；Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１０９，６５４４（１９８７）；Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，９２，９６５（１９９２）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１３，９５４（１９９４）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１３，９６４（１９９４））。
【０００３】
従来、ラセミ型構造を有するメタロセン化合物の合成は、配位子を脱プロトン化して生成したジアニオンと、金属四塩化物またはそのテトラヒドロフラン付加物とを反応させることにより行われていた（式１）。
【０００４】
【化３】

式１



（脱プロトン化した配位子）　（ラセミ型）　（メソ型）

【０００５】
しかしながら、この方法は、タール状の物質が副生するため、生成物から目的のラセミ型構造を有するメタロセン化合物を分離する操作が非常に煩雑であったり（Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．，Ｉｎｔ．Ｅｄ．Ｅｎｇｌ．，２４，５０７（１９８５）；Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，２８８，６３（１９８５）；日本化学会編、有機金属錯体（第４版実験化学講座１８）丸善（１９９１）ｐ．８１）、また多くの場合、メソ型構造を有するメタロセン化合物がほぼ同量副生し、目的とするラセミ型構造を有するメタロセン化合物との分離が煩雑であるなどの問題がある。一般に、メソ型構造を有するメタロセン化合物は、立体規則的な重合用触媒としての性能を低下させるため、カラムクロマトグラフィー法、洗浄法、または再結晶法等の精製操作を併用することによって除去されていた（Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，２３２，２３３（１９８２）；Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，３６９，３５９（１９８９）；Ｃｈｅｍ．Ｌｅｔｔ．，１８５３（１９８９）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１０，１５０１（１９９１）；Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，４１５，７５（１９９１）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１３，９５４（１９９４）；Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，４９７，４３（１９９５））。
【０００６】
このように従来行われていた合成方法では、メソ型構造を有するメタロセン化合物が相当量副生することからラセミ型構造を有するメタロセン化合物の収率は低く、また精製工程における操作が煩雑となることから合成のコストは割高であり、工業的スケールでの実施化も困難であった。
このような問題を解決する試みとして、メタロセン化合物を合成する際、使用する反応溶媒を適切に選択することによって、反応終了後にラセミ型構造を有するメタロセン化合物のみを析出させる方法（特開平６－１２２６９２）が報告されている。しかしながらこの方法では、依然としてメソ型構造を有するメタロセン化合物が約半分の割合で副生しているため、効率的な合成方法とは言い難い。また、メソ型構造を有するメタロセン化合物をラセミ型構造を有するメタロセン化合物に変換する方法も検討されているが（Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，３４２，２１（１９８８）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１１，１８６９（１９９２））、純粋なラセミ型構造を有するメタロセン化合物が得られなかったり、メタロセン化合物の分解が進行する。
【０００７】
一方、ラセミ型構造を有するメタロセン化合物を選択的に合成する方法も報告されている。シクロペンタジエニル骨格へかさ高い置換基を導入した配位子を用いた方法及び、架橋部分にビナフチル骨格を有する配位子を用いた方法では、その収率が低く、実用性に欠ける（Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１０，２３４９（１９９１）；Ｏｒｇａｎｏ

ｍｅｔａｌｌｉｃｓ，　１０，　２９９８（１９９１））。また、反応温度を－７８℃という低温で反応を行うことによる方法（特開平１－１９７４９０）も提案されているが、期待する収率で得られていない。さらに、疑似ラセミ型構造を有するメタロセン化合物の合成例も、インデニル基の２位がビアリール基で架橋された特殊な構造を有する配位子を用いており、実用性に乏しい方法である（Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，　１２，　２８７９（１９９３）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，　１２，　４３９１（１９９３））。

【０００８】

これらに対し、配位子にＺｒ（ＮＭｅ$_2$）$_4$を反応させることにより、高い収率でラセミ型構造を有するメタロセン化合物を得る方法（ＷＯ　９５／３２９７９、米国特許５４９５０３５；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，　１４，　５（１９９５）；　Ｊ．　Ａｍ．　Ｃｈｅｍ．　Ｓｏｃ．，　１１８，８０２４（１９９６））が報告されている。しかしこの方法では、反応温度８０～１６０℃、通常は１００℃で、３～２４時間という長い時間反応する必要がある。この長時間加熱を要する反応条件においては、熱に対して不安定な配位子は重合または分解し、その収率を低下せしめる。また、Ｚｒ（ＮＭｅ$_2$）$_4$の原料であるジメチルアミンは室温でガス体であるため（沸点７℃）、Ｚｒ（ＮＭｅ$_2$）$_4$を製造するにはガス反応に対応できる特殊な反応装置が必要である。さらに、Ｚｒ（ＮＭｅ$_2$）$_4$は空気の存在下において非常に不安定な物質であるなど、種々取扱い上の難点が存在する。

【０００９】

【発明の開示】

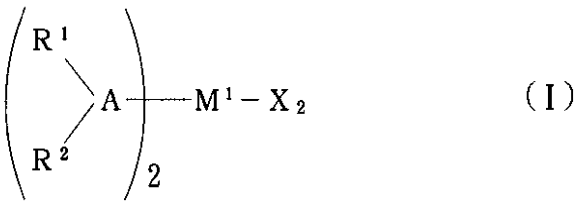
本発明者らは、このような状況のもとで、ラセミ型構造を有するメタロセン化合物の合成法の開発を目的として鋭意研究を行ったところ、一般式（Ｉ）で表される新規な遷移金属化合物を用いることによって、タール状物質及び、メソ型構造を有するメタロセン化合物の副生が少なく、一般式（ＩＩ）で表される新規なラセミ型構造を有するメタロセン化合物を効率よく合成できることを見い出した。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。

【００１０】

本発明は、下記１）及び２）の発明を提供するものである。

１）　下記一般式（Ｉ）

【化４】



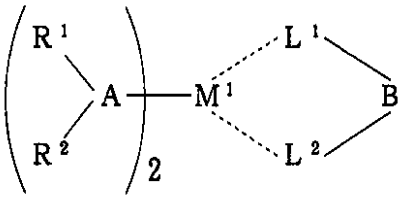
（Ｉ）

（式中、Ｍ^{1}はＩＶ族の遷移金属原子を表し、Ａは窒素原子またはリン原子を表し、Ｒ^{1}はアリール基を表し、Ｒ^{2}は各々が結合してＡ及びＭ^{1}を含む環を構成してもよい炭素原子数１～１０の炭化水素基を表し、Ｘは各々独立して互いに同じでも異なってもよいハロゲン原子を表し、また、Ｍ^{1}にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表される新規な遷移金属化合物を提供する。

【００１１】

２）　下記一般式（ＩＩ）

【化５】



（II）

（式中、M^1 はＩＶ族の遷移金属原子を表し、Ａは窒素原子またはリン原子を表し、R^1 はアリール基を表し、R^2 は各々が結合してＡ及びM^1 を含む環を構成してもよい炭素原子数１～１０の炭化水素基を表し、L^1 及びL^2 は互いに同じでも異なってもよい置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、または置換フルオレニル基を表し、ＢはL^1 及びL^2 を連結する炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有してもよいシリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基を表し、また、M^1 にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表される新規なラセミ型構造を有するメタロセン化合物を提供する。

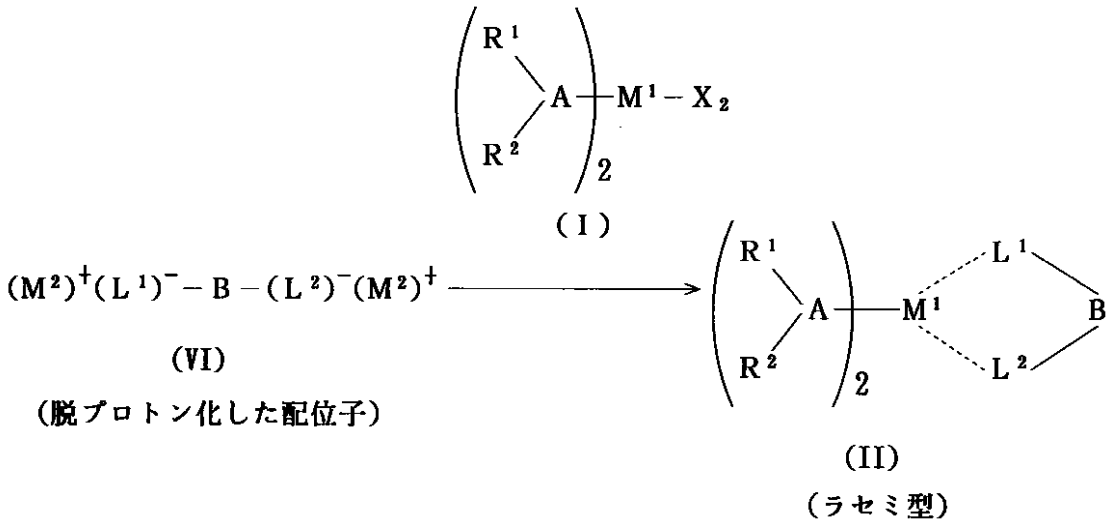
【００１２】

通常、メタロセン化合物の合成に用いる原料は、等しい４つの脱離基を有するＩＶ族遷移金属化合物（一例として四塩化ジルコニウム、テトラキスジメチルアミドジルコニウムが挙げられる）が用いられる。本発明者らは、一般式（Ｉ）で表される化合物、すなわち脱離基を２つ含み、アリール基と炭化水素基がヘテロ原子に結合した基を２つ含むＩＶ族遷移金属化合物を見い出した。驚くべきことに、この一般式（Ｉ）で表される化合物を、脱プロトン化した配位子に反応させると、タール状物質及び、メソ型構造を有するメタロセン化合物の副生が抑制されて、一般式（ＩＩ）で表される新規なラセミ型構造を有するメタロセン化合物を効率的に合成できることを見い出したものである（下記式２参照）。一般式（ＩＩ）で表される化合物は、それ自体で触媒作用が期待されるだけでなく、オレフィン重合用触媒として有用なジハロゲノメタロセン化合物へ容易に変換することができる有用な物質である。したがって一般式（Ｉ）及び一般式（ＩＩ）で表される新規化合物は、当業者において、工業的に極めて重要な化合物である。

【００１３】

【化６】

式　2



【００１４】

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式（Ｉ）で表される化合物の類似体には、２つのハロゲン基と２つのアミド基がＩＶ

族遷移金属原子に結合した化合物として、アミド基がジメチルアミド基、ジエチルアミド基、またはジフェニルアミド基である化合物が知られているが（特開昭４２－２２６９１；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１３，２９０７（１９９４）；Ｚ．Ａｎｏｒｇ．Ａｌｌｇ．Ｃｈｅｍ．，６２１，２０２１（１９９５））、本発明者らは、一般式（Ｉ）の構造を有する新規な化合物を合成することに成功したものである。一般式（Ｉ）で表される化合物としては、ビス（Ｎ－メチルアニリド）チタニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）チタニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）チタニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドチタニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドチタニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドチタニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）ジルコニウムジフルオライド、

【００１５】

ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（ジメチルフェニルプロピルアミド）ジルコニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドジルコニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドジルコニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドジルコニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ハフニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ハフニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）ハフニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジフルオライド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドハフニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドハフニウムジフルオライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドハフニウムジフルオライド、ビス（Ｎ－メチルアニリド）チタニウムジクロライド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）チタニウムジクロライド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）チタニウムジクロライド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）チタニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）チタニウムジクロライド、

【００１６】

ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）チタニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）チタニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）チタニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジク

ロライド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドチタニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドチタニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドチタニウムジクロライド、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ジルコニウムジクロライド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）ジルコニウムジクロライド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドジルコニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドジルコニウムジクロライド、

【００１７】

Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドジルコニウムジクロライド、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ハフニウムジクロライド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ハフニウムジクロライド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）ハフニウムジクロライド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジクロライド、

【００１８】

ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジクロライド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドハフニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドハフニウムジクロライド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドハフニウムジクロライド、ビス（Ｎ－メチルアニリド）チタニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）チタニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）チタニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）チタニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドチタニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドチタニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドチタニウムジブロマイド、

【００１９】

ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－メチル）

ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）ジルコニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドジルコニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドジルコニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドジルコニウムジブロマイド、

【００２０】

ビス（Ｎ－メチルアニリド）ハフニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ハフニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－プロピルアニリド）ハフニウムジブロマイド、ビス（Ｎ－ブチルアニリド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－メチル）トルイルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－エチル）トルイルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－プロピル）トルイルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－ブチル）トルイルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－メチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－エチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－プロピル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジブロマイド、ビス（（Ｎ－ブチル）ジメチルフェニルアミド）ハフニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルメチレンジアミドハフニウムジブロマイド、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドハフニウムジブロマイド、及びＮ，Ｎ′－ジフェニルプロピレンジアミドハフニウムジブロマイドなどであり、または上記化合物の構造中の窒素原子がリン原子で置換された構造の化合物が例示される。

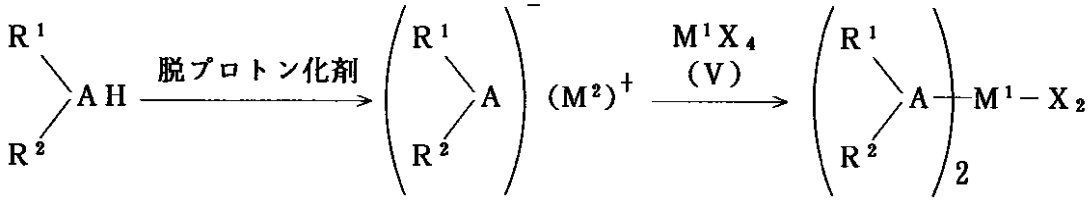
【００２１】

一般式（Ｉ）で表される化合物の合成には、テトラハロゲノメタル化合物をテトラキスアミドメタル化合物またはテトラキスホスフィノメタル化合物に変換した後、テトラハロゲノメタル化合物を加えて溶媒中不均化することによる方法（特公昭４２－２２６９１；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１３，２９０７（１９９４）；Ｚ．Ａｎｏｒｇ．Ａｌｌｇ．Ｃｈｅｍ．，６２１，２０２１（１９９５））、及び下記式３の方法を適用することができる。式３に示す方法はこれまでに知られていなかった方法であり、原料のテトラハロゲノメタル化合物から目的物を１段階で合成することができる。

【００２２】

【化７】

式　３



【００２３】

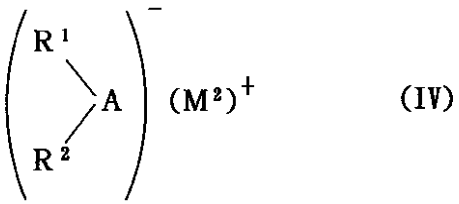
式３の反応は、先ず下記一般式（ＩＩＩ）

【化８】



（式中、Ａは窒素原子またはリン原子を表し、Ｒ^{1}はアリール基を表し、Ｒ^{2}は炭素原子数１～１０の炭化水素基を表す。）で表される化合物を脱プロトン化して得られる下記一般式（ＩＶ）

【化９】



(IV)

（式中、Ａは窒素原子またはリン原子を表し、Ｒ^{1}はアリール基を表し、Ｒ^{2}は炭素原子数１～１０の炭化水素基を表し、Ｍ^{2}はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。また、Ｍ^{2}にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表される化合物と、下記一般式（Ｖ）

$M^{1}X_{4}$ （Ｖ）

（式中、Ｍ^{1}はＩＶ族の遷移金属原子を表し、Ｘは各々独立して互いに同じでも異なってもよいハロゲン原子を表す。また、Ｍ^{1}にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表される化合物との反応によって収率よく行うことができる。

【００２４】

一般式（ＩＩＩ）で表される化合物の脱プロトン化反応は、溶媒中、一般式（ＩＩＩ）の化合物を溶媒の沸点以下に冷却し、脱プロトン化剤を添加した後、室温にて３０分～一夜撹拌することによって行われ、一般式（ＩＶ）で表される化合物が得られる。脱プロトン化剤としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物が挙げられ、例えばＬｉ、Ｎａ、Ｋ、ＬｉＨ、ＮａＨ、ＫＨ、ＭｅＬｉ、ｎ－ＢｕＬｉ、ｓｅｃ－ＢｕＬｉ、ｔｅｒｔ－ＢｕＬｉ、あるいはこれらをｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、またはジエチルエーテル等の有機溶媒に溶解した溶液等が例示される。

【００２５】

一般式（Ｖ）で表される化合物は、エーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していることが望ましい。エーテル類またはアミン類が配位した一般式（Ｖ）で表される化合物は、一例として、冷却下にてエーテル類またはアミン類へ、未配位の$M^{1}X_{4}$を徐々に加えることで得られる。$TiCl_{4}$・２ＴＨＦ、$ZrCl_{4}$・２ＴＨＦ、及び$HfCl_{4}$・２ＴＨＦは市販品であり、それらを用いることもできる。

【００２６】

次に、一般式（Ｖ）で表される化合物を０．４～０．６モル当量、好ましくは０．５モル当量、溶媒に溶解または懸濁させ、一般式（ＩＶ）で表される化合物の溶液を加え、３０分～一夜撹拌を行う。本反応は室温で行うことができる。この反応に用いる溶媒はＴＨＦ、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、またはトルエン等を用いることができる。この反応溶液から副生した塩を除去した後、再結晶することにより一般式（Ｉ）で表される新規な化合物が得られる。

【００２７】

尚、一般式（Ｉ）で表される化合物は、アルミノキサン等の助触媒共存下、オレフィン重合用触媒としての性能を示す可能性がある。

さらに、一般式（Ｉ）で表される化合物を用いて、一般式（ＩＩ）で表される新規なラセミ型構造を有するメタロセン化合物を効率よく合成する方法を説明する。

【００２８】

一般式（ＩＩ）で表される化合物の合成は、一般式（Ｉ）で表される化合物と、下記一般式（ＶＩ）

$(M^{2})^{+}(L^{1})^{-}-B-(L^{2})^{-}(M^{2})^{+}$ （ＶＩ）

（式中、Ｌ^{1}及びＬ^{2}は互いに同じでも異なってもよい置換シクロペンタジエニル基、イ

ンデニル基、置換インデニル基、置換フルオレニル基を表し、ＢはＬ[1]及びＬ[2]を連結する炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有してもよいシリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基を表し、Ｍ[2]はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。また、Ｍ[2]にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表される化合物を反応させることにより行われる。一般式（ＶＩ）で表される化合物は、これまでメタロセン化合物を合成する原料として種々合成されてきた公知化合物である。一般式（ＶＩ）を構成するＬ[1]及びＬ[2]の例としては、３－メチルシクロペンタジエニル基、２，４－ジメチルシクロペンタジエニル基、３－ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンタジエニル基、２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、２－メチルインデニル基、２－メチル－４，５－ベンゾインデニル基、２－メチル－４－フェニルインデニル基、２－メチル－４－ナフチルインデニル基、２－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル基等が挙げられる。また、一般式（ＶＩ）を構成するＢの例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基等が挙げられる。

【００２９】

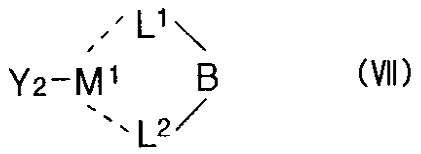
一般式（Ｉ）で表される化合物と一般式（ＶＩ）で表される化合物の反応は、一般式（Ｉ）の化合物を溶媒中に溶解または懸濁させた後、一般式（ＶＩ）の化合物の溶液を加え、３０分～一夜撹拌することによって行われる。本反応は特に加熱する必要は無く、通常は、室温下で３０分～３時間撹拌することにより反応が完結する。反応に用いる溶媒としては、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ｎ－ペンタン、またはトルエン等が挙げられ、好ましくはＴＨＦ、ジエチルエーテル、またはジイソプロピルエーテルである。本反応においてタール状物質、及びメソ型構造を有するメタロセン化合物の副生が抑制され、一般式（ＩＩ）で表されるラセミ型構造を有するメタロセン化合物が効率的に生成する。この反応溶液から副生した塩を除去することにより、一般式（ＩＩ）で表されるラセミ型構造を有するメタロセン化合物が単離される。

尚、一般式（ＩＩ）で表される化合物は、アルミノキサン等の助触媒共存下、オレフィン重合用触媒としての性能を示す可能性がある。

【００３０】

一般式（ＩＩ）で表される化合物は、下記式４に示す様に、ハロゲン化剤を溶媒中で作用させることにより、下記一般式（ＶＩＩ）

【化１０】



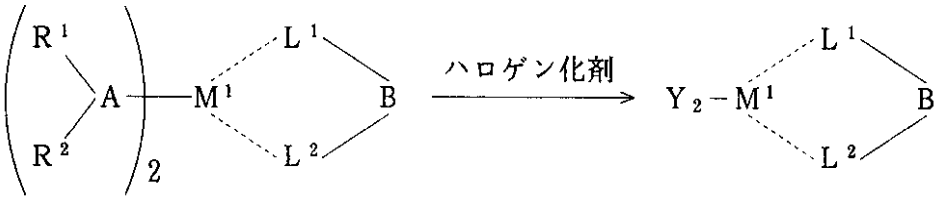
(Ⅶ)

（式中、Ｍ[1]はＩＶ族の遷移金属原子を表し、Ｌ[1]及びＬ[2]は互いに同じでも異なってもよい置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、置換フルオレニル基を表し、ＢはＬ[1]及びＬ[2]を連結する炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０の炭化水素基を有してもよいシリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基を表し、Ｙは各々独立して互いに同じでも異なってもよいハロゲン原子を表す。また、Ｍ[1]にはエーテル類またはアミン類が任意の配位数で配位していてもよい。）で表されるハロゲン化されたメタロセン化合物へ容易に変換することができる。

【００３１】

【化１１】

式 4



(II) (VII)

【００３２】
一般式（ＶＩＩ）で表される化合物の例としては、ジメチルシリレンビス（３－メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド、エチレンビス（１－インデニル）チタニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（３－メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、エチレンビス（１－インデニル）ハフニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル）ハフニウムジクロライド等が挙げられる。

【００３３】
ハロゲン化反応は溶媒中に一般式（ＩＩ）で表されるメタロセン化合物を溶解させ、－７８℃～室温にてハロゲン化剤を加え、撹拌することによって行われる。ハロゲン化剤としては、Me_2NH・ＨＣｌ、ＨＣｌガス、濃塩酸、またはMe_3SiCl等を用いることができる。溶媒はＴＨＦ、ジエチルエーテル、トルエン、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロメタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、またはジクロロベンゼン等を用いることができる。

【００３４】
【実施例】
本発明を実施例により以下具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、下記の実施例においては、反応はすべてＡｒガスまたはN_2ガス等の不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応に使用した溶媒は乾燥、脱気したものを用いた。

【００３５】
実施例１
ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランの合成
１リットルのシュレンクチューブへ、Ｎ－メチルアニリン４０．０ｇ、ＴＨＦ ２３３ｍｌを入れ、０℃に冷却した。次いで同温でｎ－ＢｕＬｉ／ｎ－ヘキサン溶液（１．６８Ｎ）２３３ｍｌを１５分間かけて滴下した。室温に昇温し３．５時間撹拌を行った。別途用意した１リットルのシュレンクチューブへ、ＴＨＦ １６０ｍｌ、$ZrCl_4$・２ＴＨＦ ７０．５ｇを仕込んだ後、撹拌しながら上記Ｎ－メチルアニリンのアニオン溶液を１時間かけて滴下し、室温にて３時間撹拌を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去して得られた粘性液体を塩化メチレン５００ｍｌにて抽出し、不溶のＬｉＣｌを除いた。溶媒を減圧下で濃縮、析出した結晶を集め、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランを７７．０ｇ（収率７９％）得た（黄色結晶）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，$CDCl_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．７－１．９（ｍ，ＴＨＦ，８Ｈ），３．３６（ｓ，ＮＭｅ，６Ｈ），４．０－４．２（ｍ，ＴＨＦ，８Ｈ），６．６－７．３（ｍ，ｐｈｅｎｙｌ，１０Ｈ）。

元素分析 anal. C: 49.90% H: 6.088% N: 5.326%
calc. C: 50.95% H: 6.219% N: 5.401%

【００３６】
実施例２
ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビスジエチルエーテルの合成
実施例１に記した操作のうち、反応溶媒としてＴＨＦの代わりにジエチルエーテルを用い、$ZrCl_4$・２ＴＨＦの代わりに$ZrCl_4$・$2Et_2O$を用いた他は、実施例１と同様に反応を行い、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビスジエチルエーテルを収率７８％で得た（赤色粘稠体）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，$CDCl_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．１６（ｔ，Ｊ＝７．０３Ｈｚ，Et_2O，１２Ｈ），３．３９（ｓ，Ｎ－Ｍｅ，６Ｈ），３．５３（ｑ，Ｊ＝７．０３Ｈｚ，Et_2O，８Ｈ），６．７－７．３（ｍ，ｐｈｅｎｙｌ，１０Ｈ）。
【００３７】
実施例３
ビス（Ｎ－エチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランの合成
実施例１に記した操作のうち、原料としてＮ－メチルアニリンの代わりにＮ－エチルアニリンを用いた他は、実施例１と同様に反応を行い、ビス（Ｎ－エチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランを収率７２％で得た（黄色結晶）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，$CDCl_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．０５（ｔ，Ｊ＝７．０３Ｈｚ，CH_3，３Ｈ），１．２５（ｔ，Ｊ＝７．０３Ｈｚ，CH_3，３Ｈ），１．８１（ｍ，ＴＨＦ，８Ｈ），３．１５（ｑ，Ｊ＝７．０３Ｈｚ，CH_2，２Ｈ），３．１９（ｑ，Ｊ＝７．０３Ｈｚ，CH_2，２Ｈ），３．９３（ｍ，ＴＨＦ，８Ｈ），６．６－７．３（ｍ，ｐｈｅｎｙｌ，１０Ｈ）。

元素分析 anal. C: 51.23% H: 6.462% N: 5.250%
calc. C: 52.73% H: 6.637% N: 5.124%

【００３８】
実施例４
ビス（Ｎ－メチルアニリド）ハフニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランの合成
実施例１に記した操作のうち、原料として$ZrCl_4$・２ＴＨＦの代わりに$HfCl_4$・２ＴＨＦを用いた他は、実施例１と同様に反応を行い、ビス（Ｎ－メチルアニリド）ハフニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランを収率７４％で得た（白色結晶）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，$CDCl_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．７５－１．９０（ｍ，ＴＨＦ，８Ｈ），３．３５（ｓ，ＮＭｅ，６Ｈ），４．０２－４．１６（ｍ，ＴＨＦ，８Ｈ），６．６－７．４（ｍ，ｐｈｅｎｙｌ，１０Ｈ）。
【００３９】
実施例５
Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドチタニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランの合成
実施例１に記した操作のうち、原料としてＮ－メチルアニリンの代わりに１，２－ジアニリノエタンを用い、また１，２－ジアニリノエタンに対して２モル当量のｎ－ＢｕＬｉ／ｎ－ヘキサン溶液を用い、また$ZrCl_4$・２ＴＨＦの代わりに１，２－ジアニリノエタンに対して当量モルの$TiCl_4$・２ＴＨＦを用いた他は、実施例１と同様に反応を行い、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドチタニウムジクロライド・ビステトラヒドロフ

ランを収率５４％で得た（濃赤褐色粉末）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，　ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．５－２．２（ｍ，ＴＨＦ，　８Ｈ），　３．２－４．４（ｍ，　ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$，　ＴＨＦ，　１２Ｈ），６．６－７．６（ｍ，　ｐｈｅｎｙｌ，　１０Ｈ）。

【００４０】

実施例６

Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランの合成

実施例５に記した操作のうち、原料としてＴｉＣｌ$_4$・２ＴＨＦの代わりにＺｒＣｌ$_4$・２ＴＨＦを用いた他は、実施例５と同様に反応を行い、Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミドジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフランを収率１０２％で得た（黄土色粉末）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，　ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．６－２．０（ｍ，ＴＨＦ，　８Ｈ），　３．４－４．０（ｍ，　ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$，　ＴＨＦ，　１２Ｈ），６．６－７．６（ｍ，　ｐｈｅｎｙｌ，　１０Ｈ）。

【００４１】

実施例７

エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）の合成

１００ｍｌのシュレンクチューブへ、１，２－ビス（３－インデニル）エタン３．０１ｇ、ＴＨＦ　４５．８ｍｌを入れ、０℃に冷却した。次いでｎ－ＢｕＬｉ／ｎ－ヘキサン溶液（１．５７Ｎ）１５．２ｍｌを５分間かけて滴下し、室温にて１時間撹拌を行った。別途用意した２００ｍｌシュレンクチューブへ、実施例１に記載した方法で合成したビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフラン６．３５ｇ、ＴＨＦ　４５．８ｍｌを加えた後、撹拌しながら１，２－ビス（３－インデニル）エタンのアニオン溶液を５分間かけて滴下し、室温にて１時間撹拌を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去して得られた赤褐色の粉末を塩化メチレン１００ｍｌにて抽出し、ＬｉＣｌを除いた。溶媒を減圧留去して、ラセミ型の比率が９５％以上のエチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）を６．３９ｇ（収率９８％）赤褐色粉末として得た。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，　ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）２．６５（ｓ，　ＮＭｅ，　６Ｈ），　３．５５－３．９１（ｍ，　Ｅｔ，　４Ｈ），　５．９５（ｄｄ，　Ｊ＝３．３０Ｈｚ，　Ｊ＝０．８８Ｈｚ，　Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，　２Ｈ），　６．２４（ｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，　Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，　２Ｈ），　６．４５－７．３９（ｍ，　Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，　１６Ｈ），　７．７９（ｄｄｄ，　Ｊ＝０．８８Ｈｚ，　Ｊ＝８．３５Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，　Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，　２Ｈ）。

【００４２】

実施例８

ジメチルシリレンビス（２，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）の合成

原料として１，２－ビス（３－インデニル）エタンの代わりにジメチルシリレンビス（２，４－ジメチルシクロペンタジエン）を用いた他は実施例７と同様に操作を行い、ジメチルシリレンビス（２，４－ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）を赤褐色粉末として得た（収率９７％）。

【００４３】

実施例９

エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）の合成

反応溶媒としてＴＨＦの代わりにジエチルエーテルを用い、原料として実施例２記載の方

法にて合成した化合物を用いた他は実施例７と同様に操作を行い、ラセミ型の比率が９５％以上のエチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）を赤褐色粉末として得た。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）２．６５（ｓ，ＮＭｅ，６Ｈ），３．５５－３．９１（ｍ，Ｅｔ，４Ｈ），５．９５（ｄｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．２４（ｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．４５－７．３９（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，１６Ｈ），７．７９（ｄｄｄ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｊ＝８．３５Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，２Ｈ）。

【００４４】

実施例１０

エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－エチルアニリド）の合成

原料として実施例３記載の方法にて合成した化合物を用いた他は実施例７と同様に操作を行い、ラセミ型の比率が９５％以上のエチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－エチルアニリド）を赤褐色粉末として得た（収率１１８％）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）０．７１（ｔ，Ｊ＝６．８１Ｈｚ，ＣＨ$_3$，６Ｈ），３．２２（ｑ，Ｊ＝６．８１Ｈｚ，ＣＨ$_2$，４Ｈ），３．７３（ｍ，Ｅｔ，４Ｈ），５．８９（ｄｄ，Ｊ＝３．２９Ｈｚ，Ｊ＝０．８７Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），５．９６（ｄ，Ｊ＝３．２９Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．５５（ｄｄ，Ｊ＝８．５７Ｈｚ，Ｊ＝１．５４Ｈｚ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．７４－７．２６（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，１４Ｈ），７．８４（ｄｄｄ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｊ＝８．５７Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，２Ｈ）。

【００４５】

実施例１１

ジメチルシリレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）の合成

原料として１，２－ビス（３－インデニル）エタンの代わりにジメチルシリレンビス（１－インデン）を用いた他は実施例７と同様に操作を行い、ラセミ型の比率が９５％以上のジメチルシリレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）を赤褐色粉末として得た（収率１０６％）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．１６（ｓ，Ｓｉ－Ｍｅ，６Ｈ），２．５３（ｓ，Ｎ－Ｍｅ，６Ｈ），６．３４－７．８５（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，２２Ｈ）。

【００４６】

実施例１２

エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミド）の合成

原料として実施例６記載の方法にて合成した化合物を用いた他は実施例７と同様に操作を行い、ラセミ型の比率が９５％以上のエチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ，Ｎ′－ジフェニルエチレンジアミド）を茶色粉末として得た（収率１１１％）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）３．２３－３．７３（ｍ，Ｅｔ，８Ｈ），６．０８（ｄｄ，Ｊ＝１．３２Ｈｚ，Ｊ＝１．１０Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．１６（ｄ，Ｊ＝１．３２Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．５２－７．５３（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，１８Ｈ）。

【００４７】

実施例１３
エチレンビス（１－インデニル）ハフニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）の合成
原料として実施例４記載の方法にて合成した化合物を用いた他は実施例７と同様に操作を行い、ラセミ型の比率が９５％以上のエチレンビス（１－インデニル）ハフニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）を淡橙色粉末として得た（収率１０１％）。本化合物の分析データは以下の通りであり、標記化合物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）２．７０（ｓ，ＮＭｅ，６Ｈ），３．７８（ｓ，Ｅｔ，４Ｈ），５．８６（ｄｄ，Ｊ＝３．０７Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．１１（ｄ，Ｊ＝３．０７Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．３２（ｄｄ，Ｊ＝８．５７Ｈｚ，Ｊ＝１．３１Ｈｚ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．４６－７．４５（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，１４Ｈ），７．８６（ｄｄｄ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｊ＝８．５７Ｈｚ，Ｊ＝１．１０Ｈｚ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，２Ｈ）。
【００４８】
【参考例】
参考例１
（ラセミ）－ジメチルシリレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）のハロゲン化反応
５０ｍｌのシュレンクチューブへ、（ラセミ）－ジメチルシリレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）０．９７６ｇ、塩化メチレン１０ｍｌを入れ、－７８℃に冷却した。次いで、ＨＣｌガスを少しずつバブリングし、溶液の色が赤色から黄色に変化したらＨＣｌガスの導入を止めた。溶媒を減圧下にて濃縮、再結晶を行い、（ラセミ）－ジメチルシリレンビス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライドを０．３８１ｇ得た。収率５４％（ビス（Ｎ－メチルアニリド）ジルコニウムジクロライド・ビステトラヒドロフラン基準）。本化合物の分析データは以下の通りであり、目的物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）１．１４（ｓ，Ｓｉ－Ｍｅ，６Ｈ），６．１１（ｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．８３（ｄｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），７．０－７．７（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，８Ｈ）。
【００４９】
参考例２
（ラセミ）－エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）のハロゲン化反応
５００ｍｌのシュレンクチューブへ、（ラセミ）－エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）６．３９ｇ、塩化メチレン２５０ｍｌを入れ、－７８℃に冷却した。次いで、ＨＣｌガスを少しずつバブリングし、溶液の色が赤色から黄色に変化したらＨＣｌガスの導入を止めた。溶媒を減圧下にて濃縮、再結晶を行い、（ラセミ）－エチレンビス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライドを３．０ｇ得た。収率６２％（１，２－ビス（３－インデニル）エタン基準）。本化合物の分析データは以下の通りであり、目的物であることが確認された。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）３．７５（ｓ，Ｅｔ，４Ｈ），６．２０（ｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），６．５８（ｄｄ，Ｊ＝３．３０Ｈｚ，Ｊ＝０．８８Ｈｚ，Ｃ$_5$ｒｉｎｇ，２Ｈ），７．１－７．７（ｍ，Ｃ$_6$ｒｉｎｇ，８Ｈ）。
【００５０】
参考例３
（ラセミ）－エチレンビス（１－インデニル）ハフニウムビス（Ｎ－メチルアニリド）のハロゲン化反応
５０ｍｌのシュレンクチューブへ、（ラセミ）－エチレンビス（１－インデニル）ハフニ

ウムビス（Ｎ－メチルアニリド）４．６２ｇ、塩化メチレン２０ｍｌを入れ、－７８℃に冷却した。次いで、ＨＣｌガスを少しずつバブリングし、溶液の色が橙色から黄色に変化したらＨＣｌガスの導入を止めた。溶媒を減圧下にて濃縮し、再結晶を行い、（ラセミ）－エチレンビス（１－インデニル）ハフニウムジクロライドを１．８４ｇ得た。収率５１％（ビス（Ｎ－メチルアニリド）ハフニウムジクロライド・ビステトラヒドロフラン基準）。本化合物の分析データは以下の通りであり、目的物であることが確認された。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（９０ＭＨｚ，　ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）３．８０（ｓ，　Ｅｔ，　４Ｈ），　６．１０（ｄ，　Ｊ＝３．３０Ｈｚ，　Ｃ$_{5}$ｒｉｎｇ，　２Ｈ），　６．４７（ｄｄ，　Ｊ＝３．３０Ｈｚ，　Ｊ＝０．８８Ｈｚ，　Ｃ$_{5}$ｒｉｎｇ，　２Ｈ），　７．１－７．７（ｍ，　Ｃ$_{6}$ｒｉｎｇ，　８Ｈ）。

フロントページの続き

審査官　藤森　知郎

(56)参考文献　特開平１０－１０９９９６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／３２９７９（WO，Ａ１）
特開昭４２－２２６９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
CA(STN)
CAOLD(STN)
REGISTRY(STN)