(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4559546号
(P4559546)

(45)発行日　平成22年10月6日(2010.10.6)　(24)登録日　平成22年7月30日(2010.7.30)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C07F 17/00 | (2006.01) | C07F | 17/00 | |
| B01J 23/42 | (2006.01) | B01J | 23/42 | Z |
| B01J 23/44 | (2006.01) | B01J | 23/44 | Z |
| C07B 61/00 | (2006.01) | C07B | 61/00 | 300 |

請求項の数 2　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-300868
(22)出願日　平成9年10月31日(1997.10.31)
(65)公開番号　特開平10-139792
(43)公開日　平成10年5月26日(1998.5.26)
審査請求日　平成16年8月31日(2004.8.31)
審判番号　不服2007-14013(P2007-14013/J1)
審判請求日　平成19年5月16日(2007.5.16)
(31)優先権主張番号　19644040.8
(32)優先日　平成8年10月31日(1996.10.31)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　590000145
ヘキスト・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６５９２６　フランクフルト・アム・マイン（番地なし）
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタロセンの水素化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

次式で表されるメタロセンの水素化方法であって、

$$L_mMX_n$$

［式中

Ｍはジルコニウムまたはハフニウムであり、

Ｌはインデニル、２－メチルインデニル、２－メチル－４，５－ベンゾインデニル、２－メチル－４－フェニルインデニル、２－メチル－４－（１－ナフチル）インデニル、１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチルインデニル、２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル、２，４，６－トリメチルインデニル、２－フェニルインデニル、フルオレニルまたは２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニルであり、

ｍは２、２つのＬはジメチルシランジイル架橋により結合しており、

Ｘは$C_1$-$C_4$-アルキル、$C_1$-$C_3$-アルコキシ、$C_6$-$C_8$-アリール、$C_6$-$C_8$-アリールオキシ、$C_2$-$C_4$-アルケニル、$C_7$-$C_{12}$-アリールアルキル、$C_7$-$C_{12}$-アルキルアリールまたは$C_8$-$C_{12}$-アリールアルケニル基、または塩素であり、および

ｎは２である。］

前記メタロセンを、ベンゼン、トルエン、キシレン、ｏ-キシレン、ｍ-キシレン、ｐ-キシレン、メシチレン、テトラリン、アニソール、クメン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1-エチル-2-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼンおよび1-エチル-4-メチルベンゼンの少なくとも一種の非ハロゲン化芳香族系

溶媒中、少なくとも一種の水素化触媒の存在下に水素で処理することを含み、そこでは温度が５０℃～７０℃の範囲の設定され、かつ圧力が２０ｂａｒ～６０ｂａｒの範囲に設定されている、
前記メタロセンの水素化方法。
【請求項２】
使用する前記水素化触媒が、パラジウム-活性炭素、パラジウム-硫酸バリウム、パラジウム-酸化アルミニウム、パラジウム黒、パラジウムスポンジ、酸化白金、白金黒、または白金スポンジである、請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水素化及び一部水素化されたメタロセンの製法に関する。
【０００２】
【従来技術】
エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、及びジメチルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドのような水素化されたメタロセンは、Ｊ.Am.Chem.Soc.,118, 2105(1996)、Ｊ.Mol.Catal.A.Chem.,102, 59(1995)、ＥＰ-A-0 643 079、Macromolecules, 27, 4477(1994)、Macromolecules, 29, 2331(1996) 及びＪＰ-A-07 292 019 から公知である。これら化合物は、アイソタクチックポリプロピレンのようなポリオレフィン、共重合体及びエラストマーの製造に適している。さらに、より水素化された一連のメタロセンは、例えばＥＰ-A-0 581 754、Organometallics, 12,4391(1993)、ＪＰ-A-07 041 521 及びChem.Ber.,127, 2417(1994) から公知である。水素化及び一部水素化されたメタロセンは、オレフィンを重合する際の触媒前駆物質としての記載があり、これに関しては、Ｊ.Organomet.Chem.,497, 181(1995)、Angew.Chem.,104, 1373(1992)、ＥＰ-A-0 344 887、Ｊ.Mol.Catal.A:Chem.,102, 59(1995)、ＥＰ-A-0 185 918 及びＥＰ-A-0 537 686 を参照されたい。
【０００３】
一般に、水素化または一部水素化されたメタロセンの合成は、芳香族配位子を有する対応メタロセンを出発物質とする。従って、ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリドを水素化すると、そのオクタヒドロ誘導体であるジメチルシランジイルビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドが得られる。このような反応及びこれらと同様な反応は、既に何度も記載されており、これに関しては、ＪＰ-A-06 287 224、ＥＰ-A-0 344 887、Ｊ.Organomet.Chem.,497, 181(1995)、Organometallics, 10, 1501(1991)及びＪ.Organomet.Chem.,342、21(1988) を参照されたい。
【０００４】
メタロセンの芳香族配位子骨格の水素化を目的とした既存の合成法は、原則として、全て同じルートに従って行われる。メタロセンをジクロロメタンに溶解または懸濁させ、これを白金黒または二酸化白金の存在下、高圧の水素下で水素化する。これに関しては、Ｊ.Organomet.Chem.,342、21(1988)及びＥＰ-A-0 344 887 を参照されたい。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
ジクロロメタン及び他の塩素化溶媒は、安全性及び環境基準を完全に満たす場合にのみ、比較的多量に用いることが可能となる。塩素化溶媒中では、脱ハロゲン化反応が起こらないようにするため、白金黒または二酸化白金のような活性の低い水素化触媒しか使用できない。この脱ハロゲン化反応は、生成物の分解及び腐蝕の問題を引き起こす。
本発明の目的は、緩和な条件と低い水素圧下で比較的活性の高い水素化触媒を用いることにより、高収率が可能となるような、経済的で環境に優しいメタロセンの水素化方法を提供することにある。
【０００６】

【課題を解決するための手段】
この目的は、少なくとも１個の二重結合及び/または少なくとも１個の芳香族置換基を有する少なくとも一種のメタロセン（本書中以降、非水素化メタロセンとする）を、少なくとも一種の非ハロゲン化溶媒中、少なくとも一種の水素化触媒の存在下に水素で処理することを含む、メタロセンの水素化方法によって達成される。
非水素化メタロセンという用語は、本発明に記載の方法に従って、一部水素化または水素化されたメタロセンを製造する際、その原料となるメタロセンのことを指す。
【０００７】
ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリドまたはエチレンビスインデニルジルコニウムジクロリドのような非水素化メタロセンは、非ハロゲン化芳香族系溶媒及び/または非ハロゲン化酸素含有非プロトン性溶媒中で水素化するのが好ましい。上記溶媒の混合物も使用できる。
生成物は、変更した構造および変更した重合特性を有するメタロセンであり、使用したメタロセンとは、使用した非水素化メタロセンに存在していた二重結合のうちの少なくとも１個が水素化されている点で相違している。
【０００８】
本発明によれば、その非水素化メタロセンは、少なくとも一種の非ハロゲン化溶媒、好ましくは芳香族系または酸素含有非プロトン性溶媒の中に溶解または懸濁させ、これを少なくとも一種の水素化触媒の存在下で、水素により水素化する。
【０００９】
出発原料は、純粋なメタロセン（非水素化メタロセン）であってもよいし、それに先立つメタロセン合成によって得られ、非水素化メタロセンだけでなく、他の成分も含む粗生成物であってもよい。このメタロセンには、遷移金属、特に元素周期表のＩＶｂ族の遷移金属が含まれている。この原料のメタロセンは、次式：
$L_mMX_n$’
で表されるのが好ましく、式中
Ｌは同一でも異なっていてもよく、それらはそれぞれ、少なくとも１個の水素化可能な二重結合を含むπ－結合シクロペンタジエニル配位子であり、
Ｍは元素周期表のＩＩＩｂからＶＩｂ族の金属であり、
Ｘは水素原子、$C_1$-$C_{10}$-アルキル、$C_1$-$C_{10}$-アルコキシ、$C_6$-$C_{10}$-アリール、$C_6$-$C_{10}$-アリールオキシ、$C_2$-$C_{10}$-アルケニル、$C_7$-$C_{40}$-アリールアルキル、$C_7$-$C_{40}$-アルキルアリールまたは$C_8$-$C_{40}$-アリールアルケニル基のような$C_1$-$C_{40}$-炭化水素基、ＯＨ基、ハロゲン原子またはニトリルのような疑似ハロゲンであり、
ｍは１から３、
ｎは１から５で、Ｍからｍを引いた値と同一である。
【００１０】
Ｌは好ましくはビニルシクロペンタジエニル、アリルシクロペンタジエニル、１，３－ビス（４－ペンテニル）シクロペンタジエニル、インデニル、２－メチルインデニル、２－メチル－４，５－ベンゾインデニル、２－メチル－４－フェニルインデニル、２－メチル－４－（１－ナフチル)インデニル、１，２，３，４，５，６，７－ヘプタメチルインデニル、２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル、２，４，６－トリメチルインデニル、２－フェニルインデニル、フルオレニルまたは２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニルである。配位子が多数存在する場合、それらは互いに架橋を介して結合していてもよい。
【００１１】
Ｘは$C_1$-$C_4$-アルキル、$C_1$-$C_3$-アルコキシ、$C_6$-$C_8$-アリール、$C_6$-$C_8$-アリールオキシ、$C_2$-$C_4$-アルケニル、$C_7$-$C_{12}$-アリールアルキル、$C_7$-$C_{12}$-アルキルアリールまたは$C_8$-$C_{12}$-アリールアルケニル基、または塩素が好ましい。
Ｍは特にＴｉ、ＺｒまたはＨｆである。
【００１２】

非水素化メタロセンの例を下に挙げるが、この例は限定を意味するものではない：
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
(メチルシクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
ビスインデニルジルコニウムジクロリド、
ビスインデニルハフニウムジクロリド、
ビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１３】
ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジクロリド、
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ハフニウムジブロミド 、
ｒａｃ－イソプロピリデンビスインデニルジルコニウムジクロリド、
メソ－イソプロピリデンビスインデニルジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１４】
ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、
1-フェニルエチリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１５】
ｒａｃ－ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリド、
メソ－ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリド、
ｒａｃ－ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジブロミド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１６】
rac-ジメチルシランジイルビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ジルコニウムジフルオリド、
rac-ジメチルシランジイルビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ハフニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１７】
メソ-ジメチルシランジイルビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジフルオリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１８】
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００１９】
rac-ジメチルシランジイルビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００２０】
rac-ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチルインデニル)ハフニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド。
【００２１】
さらなる成分としては、NaCl、LiCl、KCl、KBr、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgBrCl、$CaCl_2$、$AlCl_3$のような無機塩、及び$Na_2SO_4$、石英粉末、セライトのような濾過助剤が可能である。さらなる成分としてはまた、有機および有機金属第二成分も可能である。有機第二成分には、メタロセン合成の際の溶媒残渣、出発原料由来の有機不純物、未反応の出発原料及び完全に反応し切っていない反応中間体がある。有機金属第二成分には、異性体のメタロセン、オリゴマーのメタロセン、及び出発原料を製造する際に形成されたか、またはその出発化合物中の不純物に起因して導かれた化合物がある。有機金属の第二成分は全て、非水素化メタロセンそれ自体以外に少なくとも１個の金属－炭素結合を有する化合物である。
【００２２】
芳香族系溶媒は、１分子に対して少なくとも１個の芳香族６員環を有する溶媒である。非ハロゲン化芳香族系溶媒の例には、ベンゼン、トルエン、キシレン（異性体混合物として）、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、テトラリン、アニソール、クメン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1-エチル-2-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-エチル-4-メチルベンゼンがある。好ましいのは、アニソール、トルエン、ベンゼン、キシレン（混合物として、または純粋な物質として）及びテトラリンである。

【００２３】
非ハロゲン化酸素含有非プロトン性溶媒には、アニソール、エチルフェニルエーテル、イソプロピルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-ｎ-ブチルエーテル、ｔ-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのような芳香族及び脂肪族エーテルが含まれる。さらに、例えば酢酸エチル及び酪酸プロピルのような、脂肪族または芳香族カルボン酸エステルを溶媒として使用することも可能である。
【００２４】
本明細書に記載の方法は、０℃から１５０℃までの温度で行う。特に水素化は、１５℃から１００℃までの温度で行う。
適当な水素化触媒は、それを用いる水素化条件下で溶媒を水素化しないか、または部分的にしか水素化しない化合物または元素である。このような水素化触媒の例としては、パラジウム-活性炭素、パラジウム-硫酸バリウム、パラジウム-酸化アルミニウム、パラジウム黒、パラジウムスポンジ、酸化白金、白金黒、白金スポンジが挙げられる。パラジウム触媒を用いるのが好ましく、パラジウム-活性炭素が特に好ましい。
【００２５】
本発明の方法に従って製造可能なメタロセンの例を下に挙げるが、この例は、限定を意味するものではない：
(シクロペンタジエニル)(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
(メチルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
ビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、
【００２６】
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジブロミド、
rac-イソプロピリデンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-イソプロピリデンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
【００２７】
ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレニル)ハフニウムジクロリド、
1-フェニルエチリデン(シクロペンタジエニル)(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル)(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
【００２８】
rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジブロミド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００２９】
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル]ハフニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル]ジルコニウムジクロリド、
【００３０】
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００３１】
rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジフルオリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、
【００３２】
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス[2-エチル-4-(1-ナフチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル]ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス[2-エチル-4-(1-ナフチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００３３】
rac-ジメチルシランジイルビス(4,5-ベンゾ-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジメチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００３４】
メソ-ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジメチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、
メソ-ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド。
【００３５】
驚くべきことに、この新規方法には多くの利点がある。非ハロゲン化（例えば非塩素化）溶媒を用いることによって、より活性な水素化触媒の使用が可能となり、比較的低い水素圧で反応が進行し得るようになる。このことは、工業的用途に関して特に興味深い。安全性及び環境上の観点から見て疑わしいと思われる塩素化溶媒を使わなくて済む。非ハロゲン化芳香族炭化水素、またはエーテルのように僅かに極性のある非ハロゲン化非プロトン性溶媒を用いると、その後に続くメタロセンの後処理が容易になる。アニソール、トルエン、ベンゼン、キシレン、ｔ-ブチルメチルエーテル及びテトラヒドロフランのような好ましい溶媒を用いた場合、生成物は高温で完全に溶解し、水素化触媒の分離が可能となり、生成物を結晶化させることができる。この際の後処理では、ジクロロメタンと比較した場合、０℃以上のより広範囲な温度が可能となる。従来技術においては、ほとんどの場合、ジクロロメタンが用いられてきた。このようにして、結晶化の際、低温（0℃未満）にしなくても済むようになった。水素化された生成物は、高温で非ハロゲン化芳香族系溶媒によく溶けることから、極めて高濃度のメタロセン懸濁液の水素化が可能となり、このことは空時収量が良くなるという見地から有利である。その上既存の方法に比べ、水素化触媒の必要量は遥かに安価である。
芳香族系溶媒または非プロトン性脂肪族溶媒を用いて、粗製の生成混合物からメタロセンを抽出した場合には、その抽出液を溶液または懸濁液としてそのまま溶媒を換えることなく、引き続き水素化に付することが可能である。
本発明を以下の実施例により例示する。
【００３６】
【実施例】
実施例 1
5.0 g(12.0 ミリモル)の rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のトルエンに懸濁させ、これを 70℃で、水素圧を 20 バールとして水素化した。
5 時間後、反応混合物を熱しながら濾過して容量が半分になるまで溶媒留去し、0-5℃で結晶化させた。rac-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：4.6 g(10.8 ミリモル；90%)。

【００３７】
実施例 2
5.0 g(12.0 ミリモル)の rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のアニソールに懸濁させ、これを 70℃で、水素圧を 20 バールとして水素化した。
6 時間後、反応混合物を熱しながら濾過して容量が半分になるまで溶媒留去し、0-5℃で結晶化させた。rac-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：4.3 g(10.0 ミリモル；84%)。
【００３８】
比較実施例 1
5.0 g(12.0 ミリモル)の rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(1.3 ミリモル)の$PtO_2$を 100 ml のジクロロメタンに懸濁させ、これを 25℃で、水素圧を 100 バールとして水素化した。
5 時間後、反応混合物を 2500 ml のジクロロメタンで稀釈して濾過し、減圧下溶媒を除去して、残渣を熱したトルエンから再結晶した。rac-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：3.0 g(6.9 ミリモル；58%)。
【００３９】
Ｊ.Organomet.Chem.,288, 63(1985)の記載通りに行った比較実施例 2
1 g(2.4 ミリモル)の rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 75 mg(0.33 ミリモル)の$PtO_2$を 25 ml のジクロロメタンに懸濁させ、これを 100 ml の実験室用オートクレーブ中で水素圧を 100 バールとして、30 分間水素化(室温)した。混合物を 500 ml のジクロロメタンで稀釈して濾過し、その濾液を溶媒留去した。薄茶色がかった固体残渣を石油エーテルで十分洗浄し、熱したトルエンから再結晶させた。rac-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：650 mg(1.5 ミリモル；65%)。
【００４０】
Ｊ.Organomet.Chem.,342, 21(1988)の記載通りに行った比較実施例 3
4.2 g(10.0 ミリモル)の rac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 100 mg(0.44 ミリモル)の$PtO_2$を 70 ml のジクロロメタンに懸濁させ、これを水素圧を 70 バールとし、8 時間水素化(室温)した。混合物を 300 ml のジクロロメタンで稀釈してセライトを通して濾過し、その濾液を減圧下で溶媒留去した。残渣を熱したトルエンから再結晶させた。rac-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：2.7 g(6.5 ミリモル；65%)。
【００４１】
実施例 3
5.0 g(11.2 ミリモル)の rac-ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のトルエンに懸濁させ、これを 70℃で、水素圧を 20 バールとして水素化した。
5 時間後、反応混合物を熱しながら濾過して容量が半分になるまで溶媒留去し、0-5℃で結晶化させた。rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：4.7 g(10.4 ミリモル；93%)。
【００４２】
実施例 4
5.0 g(11.2 ミリモル)の rac-ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のアニソールに懸濁させ、これを 70℃で、水素圧を 20 バールとして水素化した。
6 時間後、反応混合物を熱しながら濾過して容量が半分になるまで溶媒留去し、0-5℃で結晶化させた。rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：4.5 g(9.9 ミリモル；88%)。
【００４３】

比較実施例 4

5.0 g(11.2 ミリモル)の rac-ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(1.0 ミリモル)の$PtO_2$(水和物)を 100 ml のジクロロメタンに懸濁させ、これを室温下、水素圧を 20 バールとして水素化した。

5 時間後、反応混合物を濾過して減圧下で溶媒を除去し、その残渣を熱したトルエンから再結晶させた。rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：1.8 g(3.9 ミリモル；35%)。

【００４４】

Ｊ.Organomet.Chem.,497, 181(1995)の記載通りに行った比較実施例 5

6.33 g(14.1 ミリモル)の rac-ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及びスパチュラ 2 杯の$PtO_2$(水和物)を 500 ml のジクロロメタンに懸濁させ、これをスチール製のオートクレーブ中で室温下、水素圧を 17 バールとして 3 時間水素化した。得られた溶液をD4フリットを通して濾過し、溶媒留去して乾燥させ、さらに 70℃でトルエンから再結晶させた。rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：2.06 g(4.5 ミリモル；32%)。

【００４５】

ＥＰ-Ａ-0 344 887 の記載通りに行った比較実施例 6

正確に量を計っていない rac-ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.5 g(2.6 ミリモル)の白金黒または(2.2 ミリモル)の$PtO_2$を 200 ml のジクロロメタンに懸濁させ、これをスチール製のオートクレーブ中、45℃で水素圧を 41 バールとして 4 時間水素化した。得られた溶液を濾過し、容量が 100 ml 未満になるまで溶媒留去した。その溶液から、rac-ジメチルシランジイルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドを結晶化させた（最高収量：20 g(44 ミリモル)、44 ml(380 ミリモル)のインデンを基にして；23%）。

【００４６】

実施例 5

4.0 g(9.0 ミリモル)の rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のトルエンに懸濁させ、これを 70℃で、水素圧を 30 バールとして水素化した。

6 時間後、反応混合物を熱しながら濾過し、熱したトルエン 2000 ml で抽出して、容量が 300 ml になるまで溶媒留去した。部分的に水素化された生成物であるrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-6,7-ジヒドロ-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリドが、0-5℃で晶出した。収量：2.6 g(4.5 ミリモル；50%)。$^1$H-NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：d= 7.42(m,2H)；7.3-7.14(m,4H)；7.2(m ,2H)；6.96(ｓ,2H)；2.82(m,4H)；2.25(ｓ,6H)；1.02(ｓ,6H).

【００４７】

実施例 6

3.0 g(6.9 ミリモル)の rac-イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のトルエンに懸濁させ、これを 50℃で、水素圧を 60 バールとして水素化した。

6 時間後、反応混合物を熱しながら濾過し、熱したトルエン 200 ml で抽出して、容量が 40 ml になるまで溶媒留去した。生成物を 0-5℃で晶出させた。rac-イソプロピリデンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：1.9 g(4.3 ミリモル；63%)。$^1$H-NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：d= 6.37(ｄ,2H)；5.48(ｄ,2H)；2.6-3.0(m,6H)；2.3-2.5(m,2H)；1.4-2.0(m,8H)；1.85(ｓ,6H).

【００４８】

実施例 7

3.0 g(7.8 ミリモル)のイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド及び 0.3 g(0.28 ミリモル)のパラジウム(10%-活性炭素上)を 100 ml のトルエンに懸濁させ、これを 50℃で、水素圧を 20 バールとして水素化した。

6 時間後、反応混合物を熱しながら濾過し、容量が 40 ml になるまで溶媒を留去した。生成物を 0-5℃で晶出させた。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量：2.1 g(5.4 ミリモル；69%)。$^{1}$H-NMR(300 MHz, $CDCl_3$)：d= 6.78(m,1H)；6.62(m,1H)；6.25(m,1H)；5.72(m,1H)；5.62(m,2H)；2.9-2.6(m,3H)；2.5-2.3(m,1H)；2.0-1.3(m,4H)；1.90(s,3H)；1.80(s,3H).

フロントページの続き

(74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
(72)発明者 カルステン・ビンゲル
ドイツ連邦共和国６５８３０ クリフテル，エルザーブランドストレムーシュトラーセ １３
(72)発明者 エリッヒ・ヒュプシャー
ドイツ連邦共和国６５７７９ ケルクハイム，ルイセンシュトラーセ ５３
(72)発明者 クラウスーペーター・ニーゼルト
ドイツ連邦共和国６５９２９ フランクフルト，ローレライシュトラーセ ６７
(72)発明者 ローラント・ツェンク
ドイツ連邦共和国６５８１２ バート・ゾーデン，レハーヴェーク ６

合議体
審判長 柳 和子
審判官 木村 敏康
審判官 松本 直子

(56)参考文献 特開平６－２８７２２４（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２９２０１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭４７－１２３２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F15/00,17/00,19/00
C07C 5/10