

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6454548号
(P6454548)

(45) 発行日 平成31年1月16日 (2019. 1. 16)

(24) 登録日 平成30年12月21日 (2018. 12. 21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 1/32 (2006. 01)

C O 7 C 1/32

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

C O 7 C 13/32 (2006. 01)

C O 7 C 13/32

C O 7 F 5/04 (2006. 01)

C O 7 F 5/04

C

C O 7 F 7/00 (2006. 01)

C O 7 F 7/00

A

請求項の数 10 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-546361 (P2014-546361)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月13日 (2012. 12. 13)
 (65) 公表番号 特表2015-506916 (P2015-506916A)
 (43) 公表日 平成27年3月5日 (2015. 3. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/005231
 (87) 国際公開番号 W02013/091836
 (87) 国際公開日 平成25年6月27日 (2013. 6. 27)
 審査請求日 平成27年12月14日 (2015. 12. 14)
 審判番号 不服2017-15750 (P2017-15750/J1)
 審判請求日 平成29年10月25日 (2017. 10. 25)
 (31) 優先権主張番号 11009973. 6
 (32) 優先日 平成23年12月19日 (2011. 12. 19)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 502132128
 サウディ ペーシック インダストリーズ
 コーポレーション
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
 ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
 (74) 代理人 100139723
 弁理士 樋口 洋
 (72) 発明者 アルーハミディ, アブデラズィズ ハマ
 ド
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
 ド ビーオー ボックス 5 1 0 1 ケア
 オブ サビック ヘッドクォーターズ パ
 テント セクション

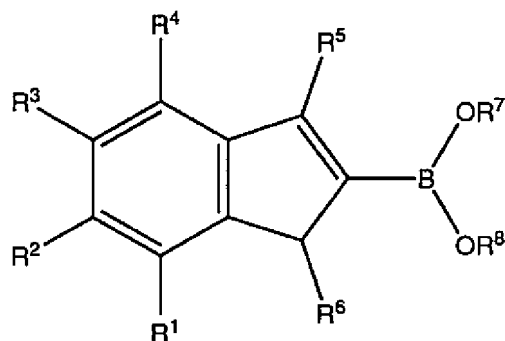
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン錯体を調製するプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋したビス（インデニル）配位子を調製するプロセスであって、
 溶媒中において、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリドおよび塩基の
 存在下で、式（1）



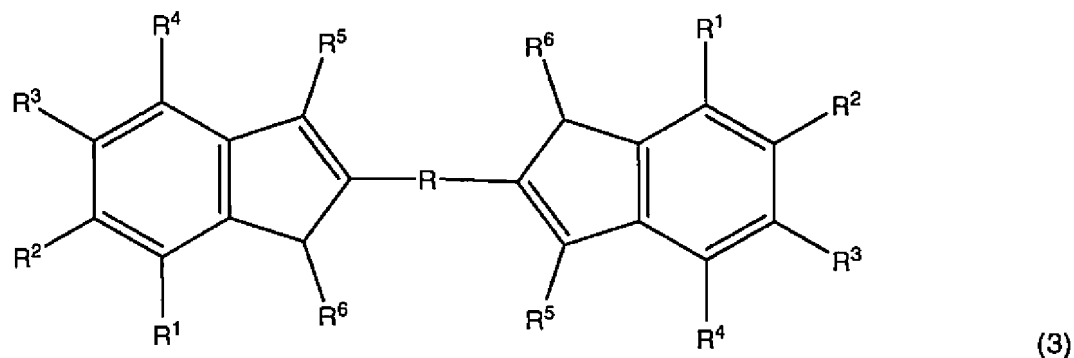
(1)

の 2 - インデニルボラン酸またはそのエステル（式中、 R^7 および R^8 の各々は、独立して、 H または 1 から 6 の C 原子のアルキルを表すか、または R^7 および R^8 が、それらが結合する O 原子と共に環を形成し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の各々が、独立して、 H 、1 ~ 20 の C 原子を有する炭化水素基、1 ~ 6 の C 原子を有するアルコキシ基、アミノ、トリメチルシリル (Me_3Si)、ジエチルボロ (Et_2B)、ジメチルホスフィド (Me_2P)、ま

たはジフェニルホスフィド (Ph_2P) を表し、 R^5 、 R^6 の各々が独立してHを表す)を、
式(2)



の臭素置換化合物(式中、Rは、ビフェニリデン基を表す)と反応させて、式(3)



の対応する架橋したビス(インデニル)配位子(式中、Rおよび R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が上述したものである)を形成する工程を含むプロセス。

【請求項2】

前記塩基がトリエチルアミン(Et_3N)である、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】

使用される前記溶媒がジオキサンである、請求項1または2記載のプロセス。

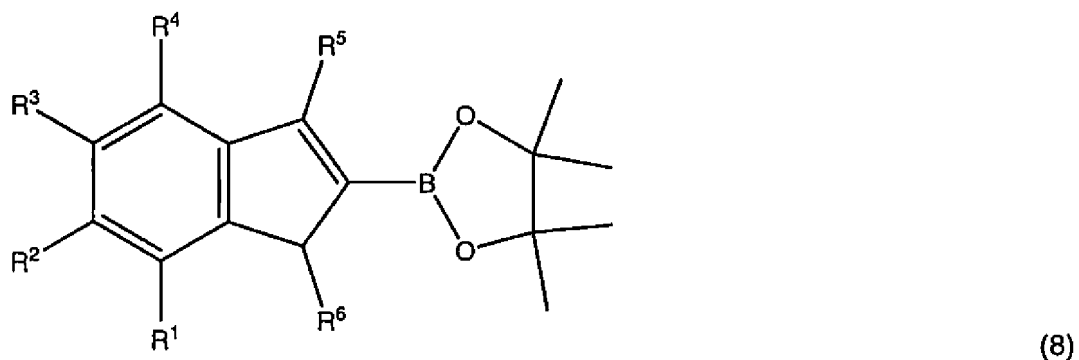
【請求項4】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の全てがHを表す、請求項1から3いずれか1項記載のプロセス。

【請求項5】

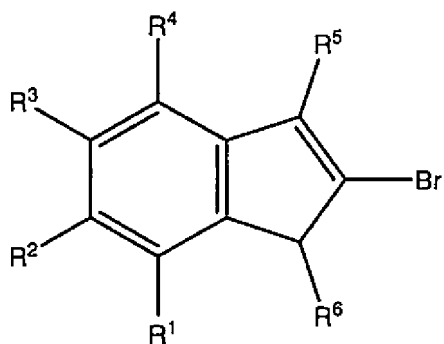
請求項1から4いずれか1項記載のプロセスであって、

前記式(1)の化合物が、式(8)



の2-インデニルピナコリルボラン化合物(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は上記に定義されたものである)であり、

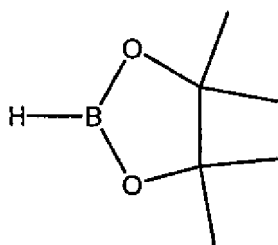
前記式(8)の化合物が、溶媒中において、Pd触媒および塩基の存在下で、式(4)



(4)

10

の 2 - プロモインデン化合物を、
ピナコールボラン（式（ 5 ）により表される）



(5)

20

と反応させる工程により形成される、
プロセス。

【請求項 6】

式（ 8 ）の 2 - インデニルピナコリルボラン化合物の調製において、前記 P d 触媒として、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド（ $(PPh_3)_2PdCl_2$ ）が使用される、請求項 5 記載のプロセス。

【請求項 7】

式（ 8 ）の 2 - インデニルピナコリルボラン化合物の調製において、前記塩基として、 K_3PO_4 が使用される、請求項 5 または 6 記載のプロセス。

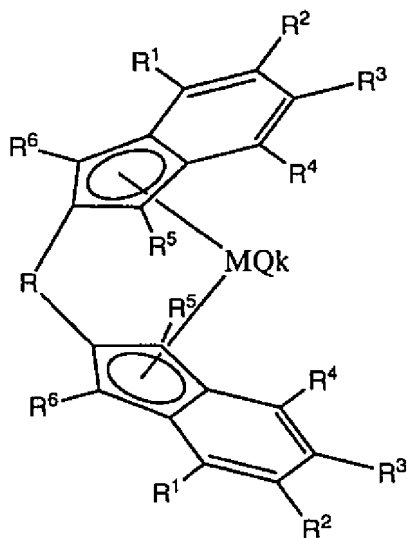
【請求項 8】

式（ 8 ）の 2 - インデニルピナコリルボラン化合物の調製において使用される溶媒が、テトラヒドロフランである、請求項 5 から 7 いずれか 1 項記載のプロセス。

30

【請求項 9】

式（ 3 ）の架橋したビス（インデニル）配位子を、式（ 6 ）



(6)

40

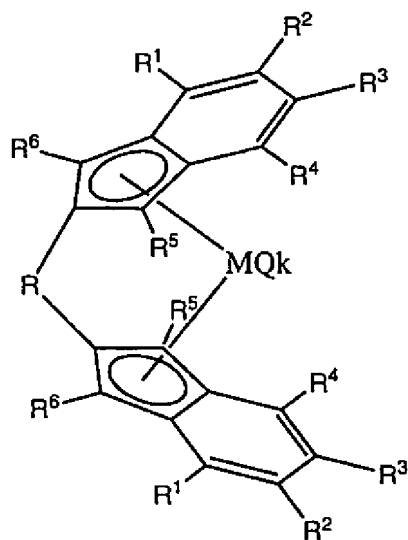
の対応するメタロセン錯体（式中、Mは、元素の周期表の 3、4、5 または 6 族からのまたはランタニド系元素の群からの遷移金属を表し、Qは、Mに結合した陰イオン配位子を

50

表し、 k は、整数を表し、かつ陰イオン配位子の数を示し、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、上記に定義されたものである) に転化する工程をさらに含む、請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 10】

式 (3) の架橋したビス (インデニル) 配位子が、有機金属化合物、アミン、金属水素化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を使用して、対応するジアニオンに転化され、形成された該アニオンが、遷移金属 M の化合物により金属交換されて、式 (6)



(6)

の対応するメタロセン錯体 (式中、 M は、元素の周期表の 3、4、5 または 6 族からのまたはランタニド系元素の群からの遷移金属を表し、 Q は、 M に結合した陰イオン配位子を表し、 k は、整数を表し、かつ陰イオン配位子の数を示し、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、上記に定義されたものである) を形成する、請求項 9 記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタロセン錯体の調製プロセスに関し、特に、本発明は、メタロセン錯体の調製に使用できる架橋したビス (インデニル) 配位子の調製プロセス、そのプロセスにより得られたまたは得られるメタロセン錯体、およびポリオレフィン重合におけるそのように得られたまたは得られるメタロセン錯体の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

架橋したビス (インデニル) 配位子を有するメタロセン錯体は、アルミノキサン助触媒による活性化後に、エチレンなどの α -オレフィンの重合において極めて活性であることが実証された。しかしながら、これらのメタロセン錯体の合成に使用される配位子の公知の合成法は、工業的に魅力のない化合物が必要なので、うんざりする。

【0003】

非特許文献 1 には、架橋したビス (インデニル) 配位子の調製プロセスが数多く記載されている。これらの論理的な経路の多くはうまくいかず、たった 1 つの反応しか、所望の配位子前駆体 2, 2' - ビス (2 - インデニル) ビフェニルを生成しない。しかしながら、この経路では高価な触媒 $Pd(PPh_3)_4$ が使用され、Ijpeij, E.G. 等により得られたこの経路の収率は、最後の工程だけで、たった 79% であった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】E. G. Ijpeij et al., A Suzuki coupling based route to 2,2' -bis(

10

20

30

40

50

2-indenyl)biphenyl derivatives, J. Org. Chem., 2002, 67, 167

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

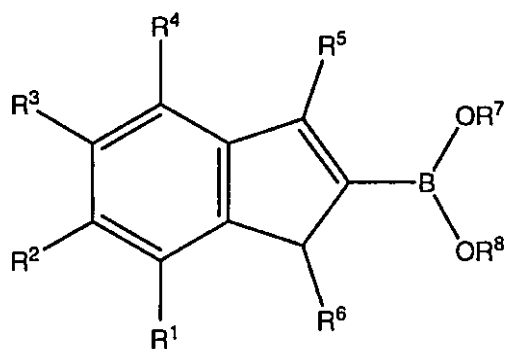
【0005】

したがって、本発明の課題は、架橋したビス（インデニル）配位子を調製する改良プロセスを提供することにある。本発明の別の課題は、架橋したビス（インデニル）配位子を有するメタロセン錯体を調製する改良プロセスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この課題は、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリドおよび塩基の存在下で、式（1）

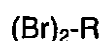


(1)

【0007】

の2-インデニルボラン酸またはそのエステル（式中、 R^7 および R^8 の各々は、独立して、Hまたは1から6のC原子のアルキルを表すか、または R^7 および R^8 が、それらが結合するO原子と共に環を形成し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 の各々が、独立して、H、1～20のC原子を有する炭化水素ラジカル、ハロゲン化物、1～6のC原子を有するアルコキシ基、アルキル硫化物、アミン、SiまたはB含有基、もしくはP含有基を表す）を、

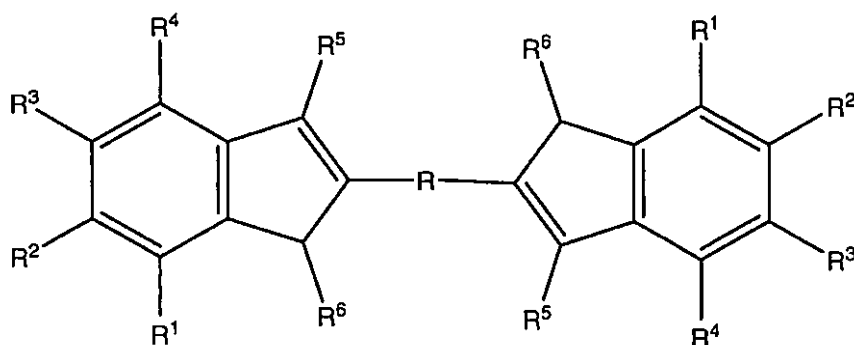
式（2）



(2)

【0008】

の臭素置換化合物（式中、Rは、インデニル基の2位に結合されるsp²-混成軌道にある炭素原子を少なくとも2つ含有する架橋基を表す）と反応させて、式（3）



(3)

【0009】

の対応する架橋したビス（インデニル）配位子（式中、Rおよび R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が上述したものである）を形成する工程を含むプロセスによって達成される。

【0010】

式（3）の架橋したビス（インデニル）配位子を調製するプロセスが、市販の対費用効

果的なPd触媒（ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド（ PPh_3 ） $_2$ PdCl $_2$ ）を使用して、良好な収率で実施できることが分かった。

【0011】

式（3）の架橋したビス（インデニル）配位子の調製に使用できる塩基は、原則として、どのような塩基であっても、例えば、無機または有機塩基であっても差し支えない。式（3）の架橋したビス（インデニル）配位子の調製において、例えば、第四級アンモニウム塩、例えば、酢酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムまたは第三級アミン、例えば、トリエチルアミン（Et $_3$ N）などの有機塩基が使用されることが好ましい。適切な塩基の他の例としては、以下に限られないが、ナトリウムtert-ブトキシド、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムエトキシド、フッ化カリウム、およびリン酸カリウムが挙げられる。

【0012】

上述した式（3）の架橋したビス（インデニル）配位子を形成するプロセスは、原則的に、鈴木カップリングに適していることが公知のどのような溶媒中で行ってもよい。そのプロセスのために溶媒の例としては、アルコール、例えば、メタノールまたはエタノール；芳香族溶媒、例えば、ベンゼン、トルエンまたはキシレン；エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンまたはジメトキシエタン；アミド、例えば、ジメチルホルムアミドが挙げられる。有機溶媒が使用されることが好ましく、エーテルがより好ましく、ジオキサンがさらに好ましい。ここに挙げた溶媒などの溶媒の混合物を使用してもよい。

【0013】

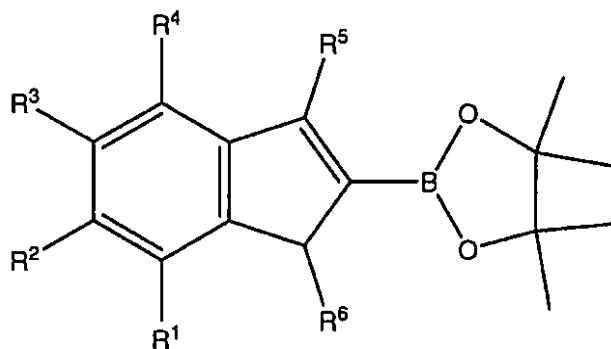
原則的に、式（3）の架橋したビス（インデニル）配位子を形成するプロセスに関する反応条件は重要ではなく、鈴木カップリングに適していることが公知の温度、圧力および反応時間を当業者が使用してよく、日常の実験を使用して、最適条件を見つけることができる。例えば、60より低い温度では反応がほとんど進行せず、120より高い温度ではターリング(tarring)が生じるかもしれないので、温度は60から120であろう。温度は、少なくとも60、好ましくは少なくとも75および/または高くとも100、好ましくは高くとも85であるように選択されることが好ましい。プロセスが行われる圧力は、大気圧（1パール）であることが好ましい。反応時間は、例えば、36から48時間の範囲にあるであろう。

【0014】

式（1）において、R 7 およびR 8 の各々は、独立して、Hまたは1から6のC原子のアルキルを表すか、またはR 7 およびR 8 が、それらが結合するO原子と共に環を形成してもよい。R 7 および/またはR 8 により表されるアルキルの例としては、以下に限られないが、メチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、*t*-ブチル、ペンチル、*i*-ペンチル、ヘキシル、ヘプチルが挙げられる。R 7 およびR 8 が同じであることが好ましく、例えば、R 7 およびR 8 はメチルを表してよい。

【0015】

R 7 およびR 8 が、それらが結合するO原子と共に環を形成する式（1）の例は、式（8）



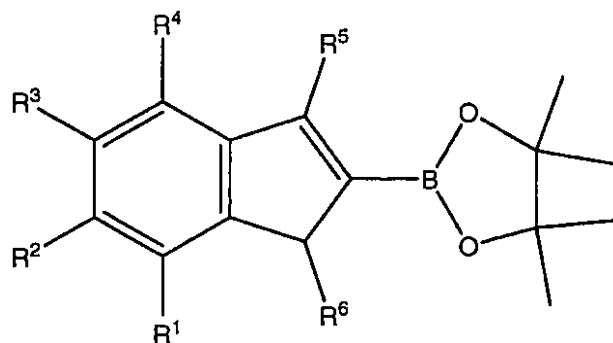
(8)

【 0 0 1 6 】

により表される、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 がここに定義されたものである、2 - インデニルピナコリルボランである。

【 0 0 1 7 】

したがって、本発明は、式 (1) において、式 (1) の 2 - インデニルボラン酸 (エステル) が、式 (8)



(8)

10

【 0 0 1 8 】

の 2 - インデニルピナコリルボラン (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 がここに定義されたものである) により表されるように、 R^7 および R^8 が、それらが結合する O 原子と共に環を形成してよい、本発明によるプロセスにも関する。

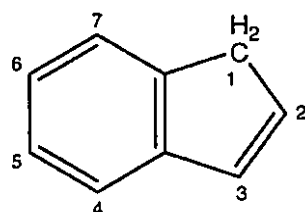
20

【 0 0 1 9 】

R は、インデニル基の 2 位に結合される sp^2 - 混成軌道にある炭素原子を少なくとも 2 つ含有する架橋基を表す。

【 0 0 2 0 】

一般に、この説明において、インデニル環の置換位置表示は、IUPAC の有機化学の命名法、1979 年規則 A 2.1.1 (IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, 1979, rule A 2.1.1) にしたがって番号がつけられている。インデンの置換の番号付けが、以下の式 (7) に与えられている。この番号付けは、インデニル配位子の場合において類似である：



(7)

30

【 0 0 2 1 】

R 基は、式 (3) の架橋したビス (インデニル) 配位子における 2 つのインデニル基を接続する。 sp^2 - 混成軌道にある炭素原子は、平面三角形構造の炭素原子 (trigonal carbon atoms) としても知られている。 sp^2 - 混成軌道にある炭素原子に関する化学的性質は、例えば、S.N. Ege, Organic Chemistry, D.C. Heath and Co., 1984, p. 51-54 により記載されている。 sp^2 - 混成軌道にある炭素原子は、3 つの他の原子と結合した炭素原子である。式 (3) の架橋したビス (インデニル) 配位子において、 sp^2 - 混成軌道にある炭素原子は、どの場合においても、インデニル基の 2 位に結合している。

40

【 0 0 2 2 】

sp^2 - 混成軌道にある炭素原子は、例えば、アルキレン含有架橋基 R の一部、またはアリール含有架橋基 R の一部であってよい。

【 0 0 2 3 】

アルキレン含有架橋基の例としては、以下に限られないが、必要に応じて置換されたエチレンおよびプロピレンが挙げられる。

50

【 0 0 2 4 】

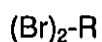
アリール基含有架橋基 R の例としては、以下に限られないが、フェニレン、ビフェニレン、ピリジル、フリル、チオフィル(thiophyl)および N - フェニルピロールなどの N - 置換ピロール、または芳香族基を含有する無機化合物、例えば、メタロセン化合物またはフェロセン化合物が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

架橋基 R は少なくとも 1 つのアリール基を含有することが好ましい；例えば、そのアリール基は、モノアリール基、例えば、フェニレンまたはナフタレン、もしくはビアリール基、例えば、ビフェニリデンまたはピナフチルであってよい。架橋基 R がアリール基を表すことが好ましく、R がフェニレンまたはビフェニレン基を表すことが好ましい。架橋基 R は、どのような s p² - 混成軌道にある炭素原子を介してインデニル基に接続されていてもよく、例えば、フェニレン基は、1 位と 2 位を介して接続されていてもよく、ビフェニレン基は、2 位と 2' 位を介して接続されていてもよく、ナフタレン基は、2 位と 3 位を介して接続されていてもよく、ピナフチル基は、2 位と 2' 位を介して接続されていてもよい。R が、1 位と 2 位を介してインデニル基に接続されたフェニレン基を表す (R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、および R⁶ の全てが H を表す場合、式 (3) の化合物は、1, 2 - ビス (2 - インデニル) ベンゼンである) か、または R が、2 位と 2' 位を介して接続されたビフェニレン基を表す (R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、および R⁶ の全てが H を表す場合、式 (3) の化合物は、2, 2' - ビス (2 - インデニル) ビフェニルである) ことが好ましい。

【 0 0 2 6 】

式 (2) :



(2)

【 0 0 2 7 】

の化合物 (R はここに定義されたものである) は、市販されている、および / または当該技術分野で公知の方法を使用して容易に合成できる (例えば、the Journal of the America Chemical Society, 133 (24), 9204-9207; 2011 に記載されているように)。例えば、2, 2' - ジブロモビフェニル (R はビフェニルを表す) は、有機溶媒中、例えば、テトラヒドロフランおよび / または n - ヘキサン中において、0 より十分に低い温度、例えば、- 40 より低い温度、例えば、約 - 65 の温度で、1 モルの n - ブチル - リチウムに対する 2 モルの 1, 2 - ジブロモベンゼンのモル比で、1, 2 - ジブロモベンゼンを n - ブチル - リチウムと反応させることによって調製されるであろう。

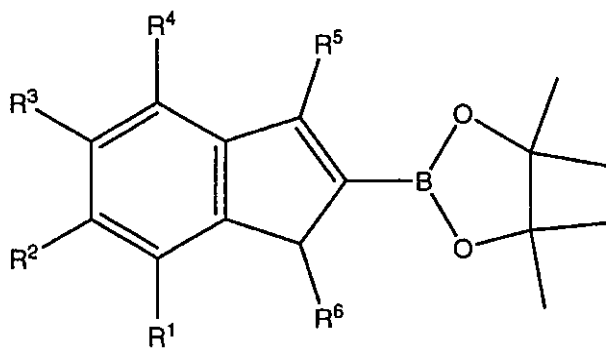
【 0 0 2 8 】

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、および R⁶ の各々が、独立して、H、1 ~ 20 の C 原子を有する炭化水素ラジカル、ハロゲン化物、1 ~ 6 の C 原子を有するアルコキシ基、アルキル硫化物、アミン、Si または B 含有基、もしくは P 含有基を表してよく、H、1 ~ 20 の C 原子を有する炭化水素ラジカル、またはハロゲン化物を表すことが好ましい。炭化水素ラジカルの例としては、アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルおよびデシル；アリール基、例えば、フェニル、メシチル、トリルおよびクメニル；アラルキル基、例えば、ベンジル、ペンタメチルベンジル、キシリル、スチリルおよびトリチル；およびアルカリル基が挙げられる。炭化水素ラジカルは、1 ~ 6 の C 原子を有することが好ましく、メチルであることが最も好ましい。ハロゲン化物の例としては、塩化物、臭化物およびフッ化物が挙げられる。1 ~ 6 の C 原子を有するアルコキシ基の例としては、以下に限られないが、メトキシ、エトキシおよびフェノキシが挙げられる。アルキル硫化物の例としては、メチル硫化物、フェニル硫化物および n - ブチル硫化物が挙げられる。アミンの例としては、ジメチルアミン、n - ブチルアミンが挙げられる。Si または B 含有基の例としては、トリメチルケイ素 (Me₃Si) およびジエチルホウ素 (Et₂B) が挙げられる。P 含有基の例としては、ジメチルリン (Me₂P) およびジフェニルリン (Ph₂P) が挙げられる。R⁵ および / または R⁶ が H を表すことが好ましい。R¹ お

よび／または R^2 および／または R^3 および／または R^4 および／または R^5 および／または R^6 がHを表すことがより好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の全てがHを表すことが最も好ましい。

【0029】

式(1)の2-インデニルボラン酸またはそのエステルが、式(8)



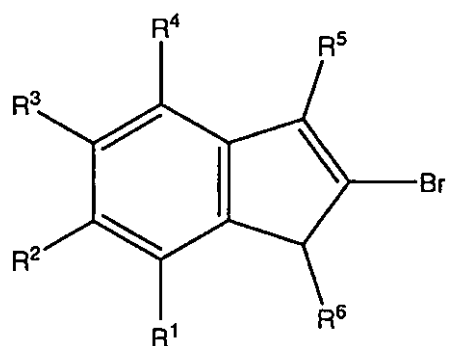
(8)

10

【0030】

の、ここに定義された置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 を有する2-インデニルピナコリルボランにより表される場合、式(8)の化合物は、Pd触媒、好ましくはビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリドおよび塩基の存在下で、式(4)

20

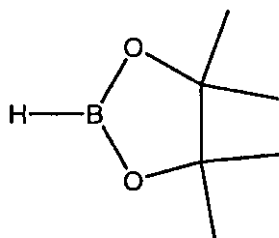


(4)

30

【0031】

の2-プロモインデン化合物を、
ピナコリルボラン(式(5)により表される)



(5)

40

【0032】

と反応させて、式(8)の対応する2-インデニルピナコリルボランを形成することによって、調製されるであろう。

【0033】

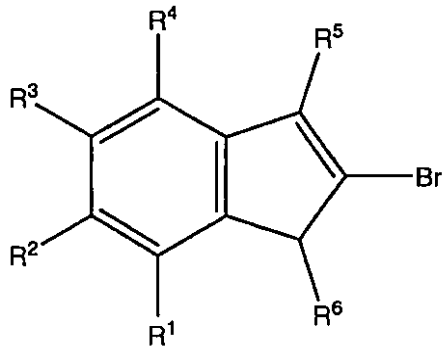
いろいろな場所で入手できる式(4)の2-プロモインデン化合物を使用することによって、式(8)の対応するかなり安定な2-インデニルピナコリルボラン化合物を調製することができる。式(8)の2-インデニルピナコリルボランは、架橋したビス(インデニル)配位子の調製のための中間体として使用できる。それゆえ、本発明は、式(3)の架橋したビス(インデニル)配位子の調製のための容易な二段階プロセスも提供する。式

50

(8) の化合物の調製のためにも対費用効果的な P d 触媒であるビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリドを使用することによって、架橋したビス(インデニル)配位子の調製のための二段階プロセスも非常に工業的に魅力的である。

【 0 0 3 4 】

したがって、特別な実施の形態において、本発明は、P d 触媒および塩基の存在下で、式(4)

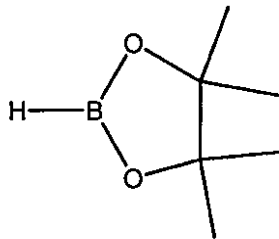


10

(4)

【 0 0 3 5 】

の 2 - プロモインデン化合物を、ピナコールボラン(式(5)により表される)

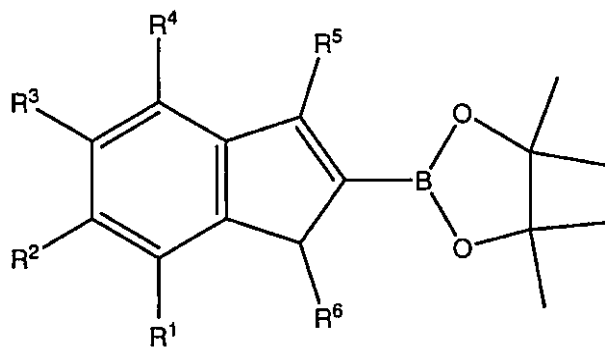


20

(5)

【 0 0 3 6 】

と反応させて、式(8)



30

(8)

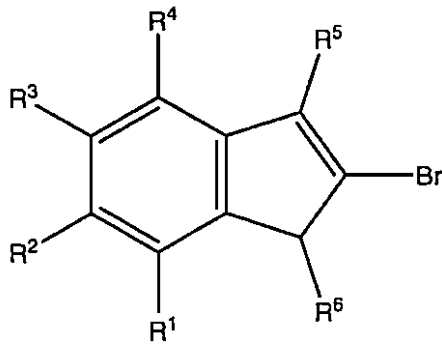
【 0 0 3 7 】

の対応する 2 - インデニルピナコリルボラン化合物(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、および R⁶はここに定義されたものである)を形成する工程をさらに含む、本発明によるプロセスに関する。

40

【 0 0 3 8 】

好ましい実施の形態において、本発明はまた、P d 触媒および塩基の存在下で、式(4)

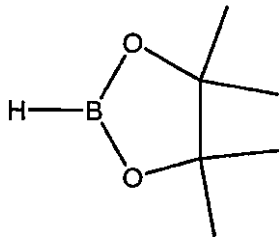


(4)

10

【 0 0 3 9 】

の 2 - ブロモインデン化合物を、ピナコールボラン（式（ 5 ）により表される）

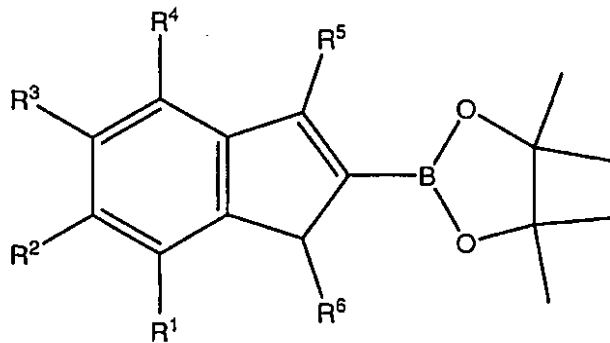


(5)

20

【 0 0 4 0 】

と反応させて、式（ 8 ）



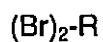
(8)

30

【 0 0 4 1 】

の対応する 2 - インデニルピナコリルボラン化合物（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 の各々は、独立して、H、1 ~ 20 の C 原子を有する炭化水素ラジカル、ハロゲン化物、1 ~ 6 の C 原子を有するアルコキシ基、アルキル硫化物、アミン、Si または B 含有基、もしくは P 含有基を表す）を形成する工程、および

Pd 触媒および塩基の存在下で、溶媒中において、式（ 8 ）の 2 - インデニルピナコリルボラン化合物を式（ 2 ）

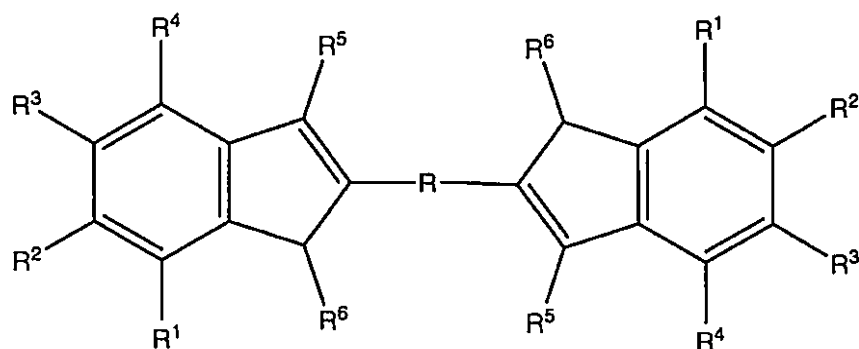


(2)

40

【 0 0 4 2 】

の臭素置換化合物（式中、R は、インデニル基の 2 位に結合される sp^2 - 混成軌道にある炭素原子を少なくとも 2 つ含有する架橋基を表す）と反応させて、式（ 3 ）



(3)

10

【0043】

の対応する架橋したビス(インデニル)配位子(式中、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は上述したものである)を形成する工程、を含むプロセスにも関する。

【0044】

式(8)の2-インデニルピナコリルボラン化合物の調製に使用できるPd触媒は、原則的に、例えば、ヘックカップリング、園頭カップリングまたは鈴木カップリングなどの遷移金属を使用したカップリング手法に適していることが知られている全てのPd触媒である。Pd(0)触媒またはPd(0)が(より安定な)Pd(II)化合物の還元によってその場で生成される触媒が使用されることが好ましい。Pd触媒の例としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($(Ph_3P)_4Pd$)およびビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド($(PPh_3)_2PdCl_2$)が挙げられる。Pd触媒として、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド($(PPh_3)_2PdCl_2$)が使用されることが好ましい。何故ならば、良好な収率をもたらすことに加えて、これは、工業的に魅力的な触媒でもあるからである。

20

【0045】

式(8)の2-インデニルピナコリルボラン化合物の調製に使用できる塩基は、原則的に、どのような塩基であっても、例えば、無機または有機塩基であっても差し支えない。式(8)の2-インデニルピナコリルボラン化合物の調製に無機塩基を使用することが好ましい。無機塩基の例としては、以下に限られないが、 K_3PO_4 が挙げられる。

30

【0046】

上述したような式(8)の2-インデニルピナコリルボランを形成するプロセスは、原則的に、例えば、ヘックカップリング、園頭カップリングまたは鈴木カップリングなどの遷移金属を使用したカップリング技法に適していることが公知のどのような溶媒中で行われてもよい。そのプロセスのための溶媒の例としては、テトラヒドロフラン(THF)などの有機溶媒が挙げられる。

【0047】

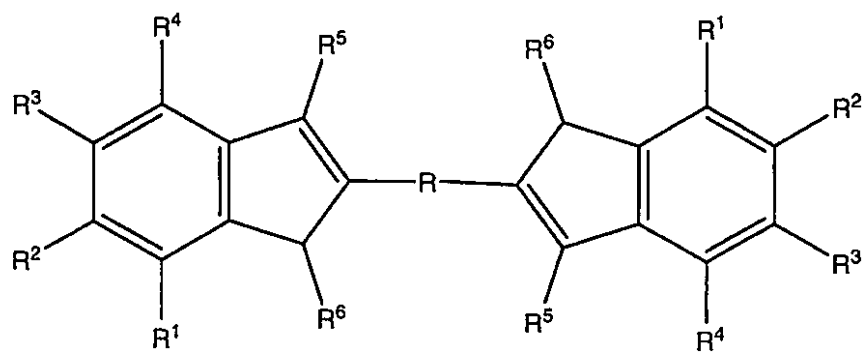
式(8)の2-インデニルピナコリルボラン化合物を形成するプロセスに関する反応条件は重要ではなく、当業者は、例えば、ヘックカップリング、園頭カップリングまたは鈴木カップリングなどの遷移金属を使用したカップリング技法に適していることが公知の温度、圧力および反応時間を使用してよく、日常の実験を使用して、最適な条件が見つかる。例えば、60より低い温度では反応がほとんど進行せず、120より高い温度ではターリングが生じるかもしれないので、温度は60から120であろう。温度は、少なくとも60、好ましくは少なくとも75および/または高くとも100、好ましくは高くとも85であるように選択されることが好ましい。プロセスが行われる圧力は、大気圧(1バール)であることが好ましい。反応時間は、例えば、36から48時間の範囲にあるであろう。

40

【0048】

式(3)

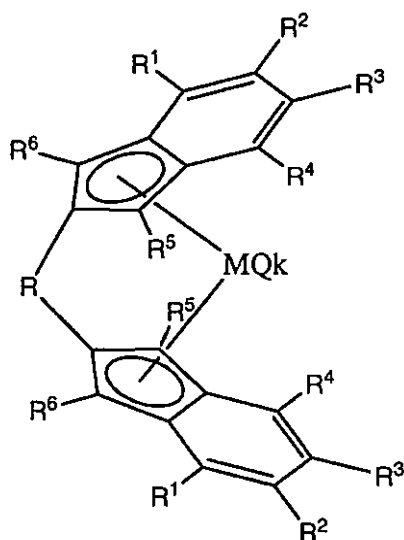
50



10

【 0 0 4 9 】

の架橋したビス（インデニル）配位子はさらに、それ自体公知のプロセスにしたがって、式（ 6 ）



20

【 0 0 5 0 】

のメタロセン錯体（式中、Mは、元素の周期表の3、4、5または6族からのまたはランタニド系元素の群からの遷移金属を表し、Qは、Mに結合した陰イオン配位子を表し、kは、整数を表し、かつ陰イオン配位子の数を示し、R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、およびR⁶は、上述したものである）に転化させてもよい。

30

【 0 0 5 1 】

例えば、式（ 6 ）のメタロセン錯体は、例えば、ここに引用する欧州特許出願公開第 1 0 5 9 3 0 0 A 1 号明細書に記載されたような二段階手法で調製してもよい。具体的に、欧州特許出願公開第 1 0 5 9 3 0 0 A 1 号明細書の段落 [0 0 3 6] において、例えば、有機金属化合物、アミン、金属水素化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を使用して、式（ 3 ）の架橋したビス（インデニル）配位子を最初にそのジアニオンに転化してよいと記載されている。

40

【 0 0 5 2 】

例えば、有機リチウム、有機マグネシウムおよび有機ナトリウム化合物を使用してよいが、ナトリウムまたはカリウムも使用してよい。メチルリチウムまたはn-ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物が、式（ 3 ）の架橋したビス（インデニル）配位子をそのジアニオンに転化するのに特に適している。欧州特許出願公開第 1 0 5 9 3 0 0 A 1 号明細書の段落 [0 0 3 7] において、ここに定義されたような遷移金属Mの化合物との金属交換反応によって、架橋したビス（インデニル）配位子に対応するジアニオンを、対応するメタロセン錯体に転化してもよいと記載されている。例えば、欧州特許出願公開第 4 2 0 4 3 6 号および同第 4 2 7 6 9 7 号の各明細書を参照のこと。オランダ国特許出願第 A - 9 1 0 1 1 5 0 2 号明細書に記載されたプロセスが特に適している。遷移金属Mの化合物

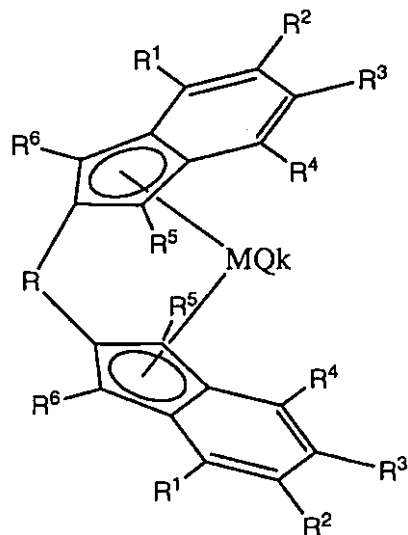
50

の例としては、以下に限られないが、 TiCl_4 、 HfCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ および $\text{Zr}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ が挙げられる。金属交換反応は、溶媒中、または共役酸が -2.5 より大きい pK_a を有するルイス塩基の、出発した遷移金属化合物に対して多くとも1モル当量で、元素の周期表の3、4、5または6族からの遷移金属に弱く配位する溶媒の組合せ中で、オランダ国特許出願第A-91011502号明細書におけるように行ってもよい。そのような金属交換反応に適切に使用してよい溶媒/分散剤（共役酸の pK_a -2.5 ）の例としては、以下に限られないが、エトキシエタン、ジメトキシエタン、イソプロポキシイソプロパン、 n -プロポキシ- n -プロパン、メトキシベンゼン、メトキシメタン、 n -ブトキシ- n -ブタンおよびジオキサンが挙げられる。金属交換反応に使用される反応媒体の一部は、炭化水素（ヘキサンなど）からなってもよい。

10

【0053】

したがって、本発明は、それ自体公知のプロセスにしたがって、式(3)の架橋したビス(インデニル)配位子を式(6)



20

(6)

【0054】

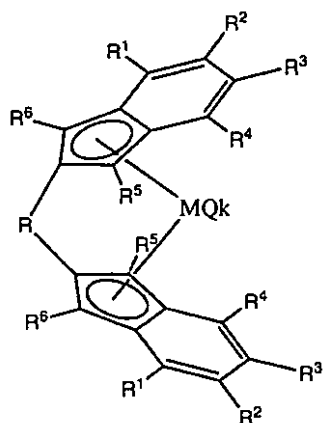
の対応するメタロセン錯体（式中、Mは、元素の周期表の3、4、5または6族からのまたはランタニド系元素の群からの遷移金属を表し、Qは、Mに結合した陰イオン配位子を表し、kは、整数を表し、かつ陰イオン配位子の数を示し、R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、上述したものである）に転化する工程をさらに含む本発明のプロセスにも関する。

30

【0055】

特に、本発明は、有機金属化合物、アミン、金属水素化物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を使用して、式(3)の架橋したビス(インデニル)配位子をその対応するジアニオンに転化する工程、および形成されたジアニオンを、ここに定義された遷移金属Mの化合物により金属交換反応を行って、式(6)

40



(6)

10

【 0 0 5 6 】

の対応するメタロセン錯体（M、Q、k、R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、およびR⁶は、上述したものである）を形成する工程、
をさらに含む本発明のプロセスにも関する。

【 0 0 5 7 】

遷移金属Mは、元素の周期表の3、4、5または6族からのまたはランタニド系元素の群から選択される。元素の周期表は、the Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition, CRC Press, 1989-1990の内表紙に印刷された新しいIUPAC版であると理解される。

20

【 0 0 5 8 】

Mが、Ti、Zr、Hf、VまたはSmを表すことが好ましく、Ti、Zr、Hfがより好ましく、ZrまたはHfがさらにより好ましく、Zrが一層より好ましい。MがZrまたはHfを表す式（6）のメタロセンの錯体が、ポリエチレンの合成またはポリプロピレンの合成における触媒としてうまく使用されるであろう。ここで称される「ポリエチレンの合成／調製」という表現は、エチレンの単独重合または3～12のC原子を有する1種類以上のα-オレフィンおよび必要に応じて1種類以上の非共役ジエンとの共重合として定義されることに留意されたい。

30

【 0 0 5 9 】

Qは、遷移金属Mの陰イオン配位子を表す。この陰イオン配位子は、1種類以上の一価または多価の陰イオン配位子を含んでよい。そのような配位子の例としては、以下に限られないが、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、および例えば、アミン基またはアミド基などの元素の周期表の14、15または16族から選択されたヘテロ原子を有する基；硫黄含有基、例えば、硫化物または亜硫酸塩；リン含有基、例えば、ホスフィンまたは亜リン酸塩が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

Qは、金属-炭素の共有結合を介して遷移金属に結合し、さらに一価以上の基を通じてMと非共有的に相互作用できるモノアニオン性配位子であってもよい。上述した官能基は、1つの原子であっても、互いに結合した原子の基であっても差し支えない。その官能基は、元素の周期表の17族の原子または元素の周期表の15、16または17族からの1つ以上の元素を含有する基であることが好ましい。官能基の例には、F、Cl、Br、ジアルキルアミン基およびアルコキシ基がある。

40

【 0 0 6 1 】

Qは、例えば、オルト位置の少なくとも1つが、遷移金属Mに電子密度を供与できる官能基で置換されているフェニル基であってもよい。Qは、アルファ位の1つ以上が、遷移金属Mに電子密度を供与できる官能基で置換されているメチル基であってもよい。アルファ位の1つ以上で置換されたメチル基の例には、遷移金属Mに電子密度を供与できる官能基で置換されたベンジル、ジフェニルメチル、エチル、プロピルおよびブチルがある。ベン

50

ジル基のオルト位置の少なくとも1つが、遷移金属Mに電子密度を供与できる官能基で置換されていることが好ましい。

【0062】

これらのQ基の例としては、以下に限られないが、2,6-ジフルオロフェニル、2,4,6-トリフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、2-アルコキシフェニル、2,6-ジアルコキシフェニル、2,4,6-トリ(トリフルオロメチル)フェニル、2,6-ジ(トリフルオロメチル)フェニル、2-トリフルオロメチルフェニル、2-(ジアルキルアミノ)ベンジルおよび2,6-(ジアルキルアミノ)フェニルが挙げられる。

【0063】

Qは、例えば、モノアニオン性配位子、例えば、メチルまたはC1、好ましくはC1を表してよい。

10

【0064】

式(6)のメタロセン錯体におけるQ基の数(式(6)における整数kにより表される)は、遷移金属Mの価数とQ基の価数により決定される。式(6)のメタロセン錯体において、kは、Mの価数から2を引いて、Qの価数で割ったものに等しい。例えば、MがZrを表し、QがC1を表す場合、kは2である。

【0065】

必要に応じて、1種類以上の α -オレフィンの重合、好ましくは、エチレンの重合、例えば、エチレンの溶液または懸濁重合のための助触媒の存在下で、式(6)のメタロセン錯体を使用してよい。

20

【0066】

前記 α -オレフィンとは、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテンおよびオクテンを含む群から選択されることが好ましく、一方で、混合物を使用しても差し支えない。エチレンおよび/またはプロピレンを α -オレフィンとして使用することがより好ましい。そのような α -オレフィンの使用により、結晶質ポリエチレンホモポリマーおよび低密度と高密度両方のコポリマー(HDPE、LDPE、LLDPEなど)、並びにポリプロピレンホモポリマーおよびコポリマー(PPおよびEMPP)が形成される。そのような生成物および使用すべきプロセスに必要なモノマーは、当業者に公知である。

【0067】

30

式(6)のメタロセン錯体は、エチレンおよび別の α -オレフィンに基づく非晶質またはゴム状コポリマーの調製にも適している。プロピレンは、EPMゴムが形成されるように、他の α -オレフィンとして使用されることが好ましい。そのような使用および助触媒の例の詳細が、ここに引用する、欧州特許出願公開第1059300A1号明細書の段落[0038]~[0057]に見つかるであろう。

【0068】

1種類以上の α -オレフィンの重合のための助触媒は、有機金属化合物であって差し支えない。有機金属化合物の金属は、元素の周期表の1、2、12または13族から選択されることができる。適切な金属としては、ナトリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、およびアルミニウムが挙げられ、アルミニウムが好ましい。少なくとも1つの炭化水素ラジカルが金属に直接結合して、炭素-金属結合を提供する。そのような化合物に使用される炭化水素基は、好ましくは1~30の、より好ましくは1~10の炭素原子を含有する。適切な化合物の例としては、アミルナトリウム、ブチルリチウム、ジエチル亜鉛、塩化ブチルマグネシウム、およびジブチルマグネシウムが挙げられる。例えば、制限するものではなく、トリエチルアルミニウムおよびトリ-イソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物；水素化ジイソブチルアルミニウムなどの水素化アルキルアルミニウム；アルキルアルコキシ有機アルミニウム化合物；および塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、およびセスキ塩化エチルアルミニウムなどのハロゲン含有有機アルミニウム化合物を含む有機アルミニウム化合物が優先される。アルミノキサンが有機アルミニウム化合物として選択されることが好ましい。

40

50

【 0 0 6 9 】

前記アルミノキサンは、少量のトリアルキルアルミニウム、好ましくは 0.5 から 15 モル%のトリアルキルアルミニウムを含有するアルミノキサンであっても差し支えない。この場合、トリアルキルアルミニウムの量が 1 ~ 12 モル%のトリアルキルアルミニウムであることがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

助触媒としての有機金属化合物に加えまたはその代わりに、非配位陰イオンまたは配位が不十分な陰イオンを含有する化合物、または式(6)のメタロセン錯体との反応において先の陰イオンを生じる化合物の存在下で、重合を行ってもよい。そのような化合物が、例えば、その完全な開示がここに引用される、欧州特許出願公開第 4 2 6 6 3 7 号明細書に記載されてきた。そのような陰イオンは、共重合中に不飽和モノマーにより交換されるように、十分に不安定に結合されている。そのような化合物が、その完全な開示がここに引用される、欧州特許出願公開第 2 7 7 0 0 3 号および同第 2 7 7 0 0 4 号の各明細書にも述べられている。そのような化合物が、トリアリールボランまたはホウ酸テトラアリールもしくはそのアルミニウムまたはケイ素同等物を含有することが好ましい。適切な助触媒化合物の例としては、制限するものではなく；

- ・ホウ酸ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) $[C_6H_5N(CH_3)_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ ；
 - ・コバルト酸(III) - ジメチルアニリニウムビス(7, 8 - ジカルバウンデカホウ酸)；
 - ・ホウ酸トリ(n - ブチル)アンモニウムテトラフェニル；
 - ・ホウ酸トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)；
 - ・ホウ酸ジメチルアニリニウムテトラフェニル；
 - ・トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；および
 - ・ホウ酸テトラキス(ペンタフルオロフェニル)
- が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

例えば、その完全な開示がここに引用される欧州特許出願公開第 5 0 0 9 4 4 号明細書に記載されているように、ハロゲン化遷移金属錯体と、例えば、トリエチルアルミニウム(TEA)などの有機金属化合物との反応生成物も使用して差し支えない。

【 0 0 7 2 】

有機金属化合物が助触媒として選択された場合、遷移金属錯体(式(6)のメタロセン錯体)に対する助触媒のモル比は、通常は約 1 から約 10,000 の範囲にあり、好ましくは約 1 から約 2,500 の範囲にある。非配位陰イオンまたは配位が不十分な陰イオンを含有する化合物または生成する化合物が助触媒として選択された場合、そのモル比は、通常は約 0.01 から約 1,000 の範囲にあり、好ましくは約 0.5 から約 250 の範囲にある。

【 0 0 7 3 】

式(6)のメタロセン錯体並びに助触媒は、単一成分として、またはいくつかの成分の混合物として、-オレフィンの重合に使用してよい。当業者に公知のように、例えば、分子量、特に分子量分布などのポリマーの分子特性に影響を与える必要がある場合、混合物が望ましいであろう。式(6)のメタロセン錯体は、担持された状態と、担持されていない状態で使用することができる。担持された触媒は、主に、気相およびスラリープロセスで使用される。使用される担体は、触媒の担体材料として知られているどのような担体、例えば、シリカ、アルミナまたは $MgCl_2$ であってよい。担体材料がシリカであることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

-オレフィンの重合は、公知の様式で、気相で、並びに液体反応媒質中で行うことができる。後者の場合、溶液重合と懸濁重合の両方が適しており、一方で、使用すべき遷移金属の量は、一般に、分散剤中のその濃度が 10^{-8} ~ 10^{-4} モル/l、好ましくは 10^{-7}

10

20

30

40

50

～ 10⁻³モル / l になるようなものである。

【 0 0 7 5 】

式 (6) のメタロセン錯体を使用した重合は、以後、それ自体公知のポリエチレン調製を参照してさらに詳しく説明され、その調製は、ここで意味する - オレフィン重合を表す。 - オレフィンに基づく他のポリマーの調製について、読者には、この主題についての数多くの出版物が明白に参照される。

【 0 0 7 6 】

ここで参照されるポリエチレンの調製 (重合) は、エチレンの単独重合またはエチレンの 3 ～ 12 の炭素原子を有する 1 種類以上の - オレフィンおよび必要に応じて 1 種類以上の非共役ジエンとの共重合と定義される。特に適した - オレフィンの例としては、プロピレン、ブテン、ヘキセンおよびオクテンが挙げられる。適切なジエンの例としては、1, 7 - オクタジエンおよび 1, 9 - デカジエンが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

重合における分散剤として、触媒系 (式 (6) のメタロセン錯体および随意的な助触媒) に対して不活性などのような液体を使用してもよい。ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ペンタメチルヘプタンなどの 1 種類以上の飽和した直鎖または分岐鎖脂肪族炭化水素、または軽質またはレギュラーガソリン、ナフサ、ケロシンまたは軽油などの鉱油留分が、その目的に適している。芳香族炭化水素、例えば、ベンゼンおよびトルエンを使用しても差し支えないが、そのコストのためと、安全性の検討のために、技術的規模での生産のためにそのような溶媒を使用しないことが好ましい。したがって、技術的規模での重合プロセスにおいて、石油化学工業によりマーケティングされているように、低価格の脂肪族炭化水素またはその混合物を溶媒として使用することが好ましい。脂肪族炭化水素が溶媒として使用される場合、その溶媒は、微量の芳香族炭化水素、例えば、トルエンを含有していてもよい。それゆえ、例えば、助触媒としてメチルアルミノキサン (MAO) を使用する場合、溶解形態で MAO を重合反応器に供給するために、トルエンを溶媒として使用しても差し支えない。そのような溶媒を使用する場合、乾燥または精製が望ましい；これは、当業者が問題なく行うことができる。

【 0 0 7 8 】

溶液重合が 150 と 250 の間の温度で行われることが好ましい；一般に、懸濁重合は、それより低い温度、好ましくは 100 未満で行われる。

【 0 0 7 9 】

重合から得られるポリマー溶液は、それ自体公知の方法によって、精製しても差し支えない。一般に、その触媒系は、ポリマーの加工中のある時点で、失活される。失活は、それ自体公知の様式で、例えば、水またはアルコールによって、行うことができる。触媒系の残留物の除去は、通常、ポリマー中の式 (6) のメタロセン錯体の量、特に、ハロゲンと遷移金属の含有量が非常に少ない場合、省いても差し支えない。

【 0 0 8 0 】

重合は、大気圧だけでなく、500 MPa までの高圧で、連続的にまたは断続的に行うことができる。重合が加圧下で行われる場合、ポリマーの収率をさらに上昇させることができ、触媒の残留物の含有量がさらに低下する。重合は、0.1 MPa と 25 MPa の間の圧力で行うことが好ましい。重合が、いわゆる高圧反応器内で行われる場合、100 MPa 以上の高圧を適用することができる。そのような高圧において、式 (6) のメタロセン錯体も、良好な結果で使用できる。

【 0 0 8 1 】

重合は、いくつかの工程で、連続して、並びに並行に、行うことができる。要求があれば、触媒の組成、温度、水素濃度、圧力、滞留時間などを工程毎に変えてもよい。このようにして、幅広い分子量分布を有する生成物を得ることも可能である。

【 0 0 8 2 】

本発明のプロセスにより、より高い純度で、副生成物がより少なく、式 (6) のメタロセン錯体を得られる。そのように得られた式 (6) のこれらのメタロセン錯体は、公知の

錯体よりも高い活性（時間当たりの式（6）の錯体モル当たりのk gで表された生成物のポリエチレン）を有し、本発明は、本発明のプロセスにより得られる式（6）のメタロセン錯体にも関する。本発明は、式（6）のメタロセン錯体を含む、本発明のプロセスにより得られたまたは得られる組成物にも関する。

【0083】

別の実施の形態において、本発明は、以下の条件： $Al/Zr = 2500$ 、250 mlのn-ペンタン、10バール（1 MPa）のエチレン、60、1時間を使用して決定された、時間当たりの触媒モル当たりに製造された少なくとも95,000 kgのポリエチレン（PE）の活性を有する式（6）のメタロセン錯体に関する。本発明は、式（6）のメタロセン錯体を含む組成物であって、以下の条件： $Al/Zr = 2500$ 、250 mlのn-ペンタン、10バール（1 MPa）のエチレン、60、1時間を使用して決定された、時間当たりの触媒モル当たりに製造された少なくとも95,000 kgのポリエチレン（PE）の活性を有する組成物にも関する。重合活性が決定された（時間当たりの触媒モル当たりに製造されたk gのポリエチレン（PE））。

【0084】

別の実施の形態において、本発明は、必要に応じて助触媒の存在下での、1種類以上の-オレフィン、好ましくはエチレンの重合、例えば、エチレンの溶液または懸濁重合のための、本発明のプロセスにより得られたまたは得られる式（6）のメタロセン錯体の使用に関する。

【0085】

本発明の好ましい実施の形態によれば、式（6）のメタロセン錯体は、気相重合により直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）を得るための重合に使用される。

【0086】

本発明はまた、エチレンの重合またはエチレンと3～12の炭素原子を有する1種類以上の-オレフィンの重合のための、式（6）のメタロセン錯体を含む、本発明のプロセスにより得られたまたは得られる組成物の使用にも関する。

【0087】

本発明は、気相重合により直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）を得るための重合プロセスにおける、式（6）のメタロセン錯体を含む、本発明のプロセスにより得られたまたは得られる組成物の使用にも関する。

【0088】

本発明をここで、以下の実施例によりさらに説明するが、それらには制限されない。

【実施例】

【0089】

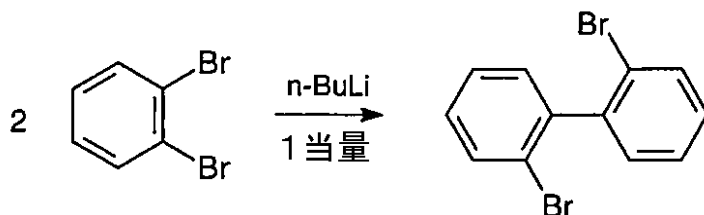
1. 2, 2'-ビス（2-インデニル）-ビフェニルの合成

1.1 2, 2'-ジブロモビフェニルの合成

1, 2-ジブロモベンゼンからの2, 2'-ジブロモビフェニルの合成が、反応1に図解されている：

【0090】

【化1】



（反応 1）

【0091】

温度を-65より低く維持しながら、アルゴン雰囲気下で、80 mLのTHF中の1

10

20

30

40

50

0.00 g (42.39 ミリモル) の *o*-ジブロモベンゼンの溶液に、*n*-ヘキサン中の *n*-BuLi の 1.6 M 溶液 (21.2 ミリモル) を滴下した。添加後、その混合物を 0 まで暖め、その後、100 mL の 1 M の HCl 溶液で加水分解した。回転蒸発によって有機溶媒を除去し、残留物をジエチルエーテルで抽出した。混合有機層を洗浄し (塩水)、乾燥させ (Na_2SO_4)、濾過し、蒸発乾固させた。茶色の残留物を EtOH から結晶化させ、3.96 g (58%) の白色固体 (融点 $78.8 \sim 79.2$ 、lit. $2780 \sim 81$) を精製した。これは、 ^1H NMR および ^{13}C NMR 分光法並びに GC/MS により、純粋な 2, 2'-ジブロモビフェニルと特徴付けられた: ^1H NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz, 基準 CHCl_3 7.27 ppm) 7.44 (m, 6H), 7.66-7.71 (m, 2H); GC/MS m/z (相対強度) 310 (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_8^{79}\text{Br}_2$, 25), 231 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}^+$, 64), 152, ($\text{C}_{12}\text{H}_8^+$, 100)。

10

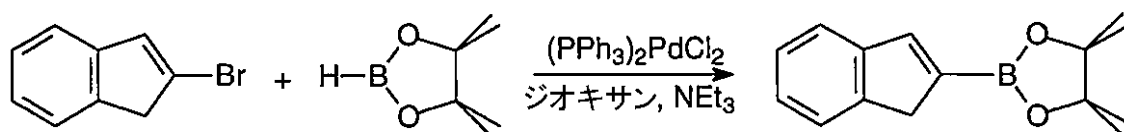
【0092】

1.2 ボロン酸 2-インデニルの合成

2-プロモインデンおよびピナコールボランからのボロン酸 2-インデニル (2-インデニルピナコリルボラン) の合成が、下記の反応 2 により図解されている:

【0093】

【化 2】



20

(反応 2)

【0094】

オープン乾燥したシュレンクフラスコ内に $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (0.54 g、0.77 ミリモル) および 2-プロモインデン (4.98 g、25.54 ミリモル) を入れ、ジオキサン (50 mL) を加えた。窒素雰囲気下において室温 (25) で注射器によりトリエチルアミン (10.7 mL、76.6 ミリモル) および 4, 4, 5, 5-テトラメチル-ジオキサボロラン (5.56 mL、38.31 ミリモル) を連続的に加えた。反応フラスコを 5.5 時間に亘り 80 で撹拌した。反応混合物を室温まで冷却し、水で急冷し、飽和塩水 (20 mL) を加えた。有機層を分離し、水層をエチルエーテルで抽出した (2 x 50 mL)。混合有機層を塩水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、濃縮した。残留物をクーゲルローラ蒸留により精製して、69% の収率で白色固体 (融点 $73 \sim 74$) としてボロン酸 2-インデニルを得た。この生成物は、空气中で貯蔵し、取り扱うことができる。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.58 (s, 1H), 7.50 (d, $J = 7\text{Hz}$, 1H), 7.46 (d, $J = 7\text{Hz}$, 1H), 7.30-7.21 (m, 2H), 3.54 (s, 2H), 1.33 (s, 12H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 147.0, 145.7, 145.0, 126.3, 126.0, 124.0, 122.0, 83.6, 41.7, 25.1。

30

【0095】

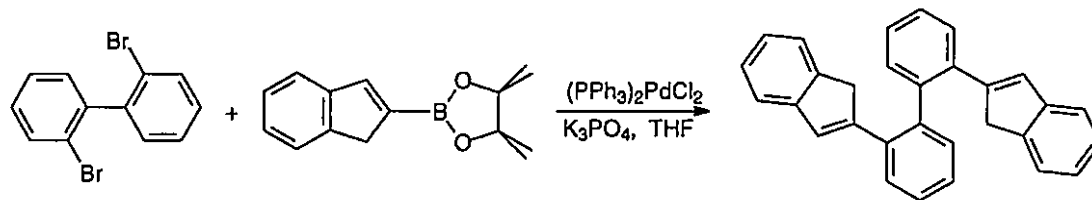
40

1.3 2, 2'-ジブロモビフェニルのボロン酸 2-インデニルとのカップリング

対応するフェニリデン架橋ビス (インデニル) 配位子を形成するための 2, 2'-ジブロモビフェニルの 2-インデニルピナコリルボラン (ボロン酸 2-インデニル) との反応が、下記の反応 3 に図解されている:

【0096】

【化 3】



(反応 3)

10

【 0 0 9 7 】

オープン乾燥した解除式シュレンク管に $(PPh_3)_2PdCl_2$ (26 mg ; 0.037 ミリモル ; ボロン酸塩に対して 5 モル%)、ボロン酸 2 - インデニル (0.18 g ; 0.74 ミリモル) および K_3PO_4 (0.47 g ; 2.23 ミリモル) を装填した。シュレンク管を排気し、アルゴンを充填し直し、THF (10 ml) および 2,2'-ジプロモビフェニル (0.115 g ; 0.37 ミリモル) を加えた。シュレンク管を密封し、48 時間に亘り 80 に加熱した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、溶媒の体積を減少させた。反応混合物を、ジエチルエーテル / THF の比率を 4 : 1 にして、 SiO_2 のプラグに通して濾過した。溶媒を除去した後、粗生成物をエタノールから再結晶化した。NMR データは、文献 (Ellis, W.W. et al, Synthesis, structure and properties of chiral titanium and zirconium complexes bearing biaryl strapped substituted cyclopentadienyl ligands, Organometallics (1993), 12(11), 4391-4401) から公知の値と一致した。収量 : 0.086 g (61%)。

20

【 0 0 9 8 】

この収率は、今まで公知のプロセスを使用したフェニリデン架橋ビス (インデニル) 配位子の調製において得られた収率よりも高い。例えば、Ellis, W.W. et al, Synthesis, structure and properties of chiral titanium and zirconium complexes bearing biaryl strapped substituted cyclopentadienyl ligands, Organometallics (1993), 12(11), 4391-4401 により得られる収率は、3 段階後に 40% (計算 : $87\% \times 62\% \times 74\%$) であった。例えば、欧州特許出願公開第 1 0 5 9 3 0 0 A 1 号明細書における 3 段階後に得られた収率は 6% (計算 : $49\% \times 53\% \times 23\%$) であった。例えば、Ijpeij, E. G., et al. in A Suzuki coupling based route to 2,2'-bis(2-indenyl)biphenyl derivatives, J. Org. Chem., 2002, 67, 169 により得られた収率は、最後の工程だけで、79% であった。

30

【 0 0 9 9 】

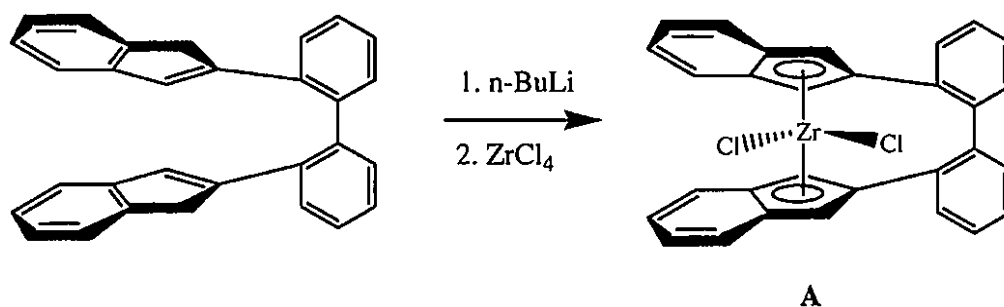
1.4 2,2'-ビス (2 - インデニル) ビフェニル $ZrCl_2$ の合成

ビス (インデニル) 配位子からのジルコニウム錯体の合成が、ここに引用する欧州特許出願公開第 1 0 5 9 3 0 0 A 1 号明細書に記載されている。その合成の図解が、下記の反応 4 に与えられている。上述した 2,2'-ビス (2 - インデニル) ビフェニル配位子を n - ブチルリチウムで脱プロトン化し、その後、四塩化ジルコニウムと反応させて、目的の架橋メタロセン触媒 2,2'-ビス (2 - インデニル) ビフェニル $ZrCl_2$ (触媒 A) を得た。

40

【 0 1 0 0 】

【化 4】



10

(反応 4)

【 0 1 0 1 】

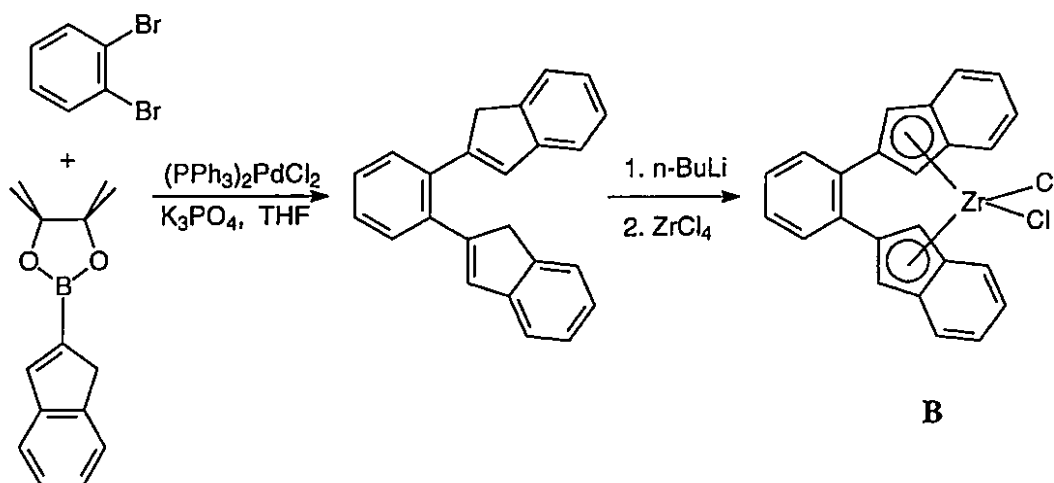
2. ボロン酸 2 - インデニルおよび 1 , 2 - ジブプロモベンゼンのカップリングのための手法

同様に、類似の手法を 1 , 2 - ビス (2 - インデニル) ベンゼンの合成 (下記の反応 5 に図示した反応を参照のこと) について試験し、ホモカップリングした副生成物が形成せずに、所望の化合物が得られた。合成と結果が下記に記載されている。

【 0 1 0 2 】

【化 5】

20



30

(反応 5)

【 0 1 0 3 】

オープン乾燥した解除式シュレンク管内に $(PPh_3)_2PdCl_2$ (0 . 1 5 g、0 . 2 1 ミリモル)、ボロン酸 2 - インデニル (2 . 1 6 g ; 8 . 9 3 ミリモル) および K_3PO_4 (5 . 6 0 g ; 2 6 . 3 5 ミリモル) を装填した。シュレンク管を排気し、アルゴンを充填し直し、THF (1 0 m l) および 1 , 2 - ジブプロモベンゼン (1 . 0 0 g ; 4 . 2 5 ミリモル) をゴム隔膜を通じて加えた。反応シュレンク管を密封し、2 0 時間に亘り 8 0 に加熱した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、 SiO_2 のプラグに通して濾過した (カラムからの生成物を洗浄するために、ジエチルエーテル / THF の比率が 4 : 1 の混合物を使用することが好ましい)。GC / MS は、反応が不完全であることを示し、それゆえ再び、 $(PPh_3)_2PdCl_2$ (0 . 1 5 g、0 . 2 1 ミリモル) および THF (1 0 m l) を加えた。

40

【 0 1 0 4 】

2 4 時間後、GC / MS は完全な転化を示した。この混合物を濃縮し、ジエチルエーテルを加えた (最終比エーテル / THF 4 : 1)。混合物を SiO_2 のプラグに通して濾

50

過した。濾液を濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製した。収量：0.98 g (76%)。ジルコニウム錯体（触媒 B）は、欧州特許出願公開第 1059300 A1 号明細書におけるように合成した。

【0105】

3. 触媒 A または触媒 B を使用したエチレンの重合

上述した実施例において調製したジルコニウム錯体（触媒 A または触媒 B）を使用して、エチレンを単独重合した。重合条件は以下の様に選択した：Al / Zr = 2500、25 ml の n - ペンタン、10 バール (1 MPa) のエチレン、60、1 時間。重合活性を決定した（時間当たりの触媒モル当りに製造された kg のポリエチレン (PE)）。その結果が、下記の表 1 に与えられている。

10

【0106】

【表 1】

表 1. 触媒 A または触媒 B を使用したエチレン単独重合

触媒	触媒活性 (kg PE / モル 触媒・時)
A	225000
B	95060

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 F	17/00	(2006.01)	C 0 7 F 17/00
C 0 7 F	19/00	(2006.01)	C 0 7 F 19/00
C 0 8 F	4/6592	(2006.01)	C 0 8 F 4/6592
C 0 8 F	10/00	(2006.01)	C 0 8 F 10/00 5 1 0

(72)発明者 アブラカバ, アティエ
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤド ビーオー ボックス 5 1 0 1 ケアオブ サビッ
 ク ヘッドクォーターズ パテント セクション

(72)発明者 ゲール, クリスティアン
 ドイツ連邦共和国 9 5 4 4 7 パイロイト ユニベルシタット パイロイト アノルガニシェ
 ヘミー ツヴァイテ

(72)発明者 アルト, ヘルムート
 ドイツ連邦共和国 9 5 4 4 7 パイロイト ユニベルシタット パイロイト アノルガニシェ
 ヘミー ツヴァイテ

合議体

審判長 佐々木 秀次

審判官 瀬良 聡機

審判官 関 美祝

(56)参考文献 特開2001-26598(JP,A)
 特表平08-503457(JP,A)
 特開2005-256002(JP,A)
 特開2000-53691(JP,A)
 特表2009-504859(JP,A)
 国際公開第2011/72791(WO,A1)
 特表2010-534654(JP,A)
 特表2006-528661(JP,A)
 特開2011-93864(JP,A)
 特表2008-528580(JP,A)
 特表2008-542507(JP,A)
 Journal of Organic Chemistry, 2002年, Vol. 67(1), p. 169-176
 Journal of Organometallic Chemistry, 2002年, Vol. 651(1-2), p. 80-89
 Organometallics, 2010年, Vol. 29(4), p. 860-866
 Organic & Biomolecular Chemistry, 2007年, Vol. 5(12), p. 1952-1960
 Bulletin of the Korean Chemical Society, 2004年, Vol. 25(1), p. 29-30
 鈴木-宮浦カップリング(SMC)の問題点, TCIメール, 東京化成工業株式会社, 2009年, No. 142, p. 2~23
 Angewandte Chemie, International Edition, 2007年, Vol. 46(26), p. 4905-4908

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F

REGISTRY STN,CAPLUS STN