



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월14일
 (11) 등록번호 10-1450359
 (24) 등록일자 2014년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 17/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7017725
 (22) 출원일자(국제) 2008년02월27일
 심사청구일자 2013년01월15일
 (85) 번역문제출일자 2009년08월25일
 (65) 공개번호 10-2009-0115740
 (43) 공개일자 2009년11월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/001544
 (87) 국제공개번호 WO 2008/104382
 국제공개일자 2008년09월04일
 (30) 우선권주장
 10 2007 009 862.8 2007년02월28일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP1426386 A

(73) 특허권자
 켐투라 오르가노메탈릭스 게엠베하
 독일 데-59192 베르그카멘 에른스트-쉐링-스트라
 제 14
 (72) 발명자
 웬드트, 랄프-알렉산더
 독일 59174 카멘 웨딩호퍼 스트라제 30비
 언슬레버, 한스-요하임
 독일 59368 웨른 쇼트랜드스트라제 37
 리드케, 니콜
 독일 59368 웨른 먼스터포트 41비
 (74) 대리인
 이용우, 신영무

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이연주

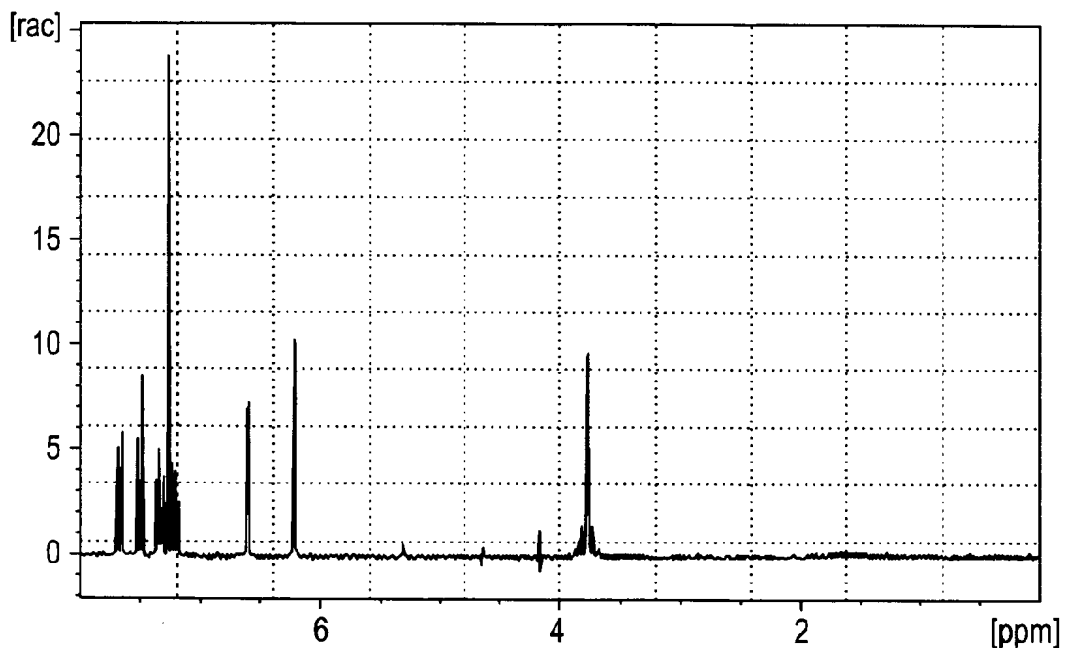
(54) 발명의 명칭 **디아릴 옥사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 브릿지된 스테레오리지드, 디아스테레오머적으로 순수한 디알콕사이드 메탈로센, 디아릴 옥사이드 메탈로센 및 바람직하게 Q(Cp)(Cp')M(OR)³₂ 식의 디페녹사이드의 메탈로센(여기서, Cp = 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 라디칼, Cp' = Cp 기의 하나, Q = Cp와 Cp' 사이의 단일- 또는 다중멤버드된 브릿지(R¹-Z-

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



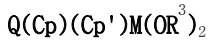
R^2)b, 여기서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 수소 원자, C_1 - C_{10} -알킬기, C_6 - C_{10} 아릴기이고, Z는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고, b = 1, 2, 또는 3, M = 4족, 특히 Zr, Hf 및 Ti의 전이 금속, O = 산소, $R^3 = C_1$ - C_{10} -알킬기, C_6 - C_{10} -아릴기, 여기서 알킬기는 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 아릴기에 의해 치환될 수 있고, 아릴기는 더 치환체를 포함)을 제조하는 방법에 있어서, 제 1 단계에서, 디아스테레오머 rac/meso 혼합물 형태의 브릿지된, 스테레오지드 메탈로센 디할라이드, $(Cp)(Cp')M(X)_2$ 식을 갖는 상기 메탈로센 디할라이드(여기서, Cp = 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐 라디칼, Cp' = 동일하거나 다를 수 있는 Cp 기의 하나, Q = Cp와 Cp' 사이의 단일- 또는 다중 멤버드된 브릿지(R^1 -Z- R^2)b이고, 여기서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 수소 원자, C_1 - C_{10} -알킬기, C_6 - C_{10} -아릴기, 및 Z는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고, b = 1, 2, 또는 3, M = 4족, 특히 Zr 및 Hf의 전이 금속, X = 할로젠, 특히 Cl)가 R^4 -M-(X)_n 식의 알킬화제(여기서, $R^4 = C_1$ - C_{10} -알킬기, C_1 - C_{10} -아릴기, M = 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속, 바람직하게 Mg, Na 또는 Li, X = 할로젠, 특히 Cl 또는 Br, n = M의 산화수 -1)와 반응되고, 이어서 얻어진 반응 혼합물 또는 중간에 단리된 디알킬메탈로센은 알코올, 아릴 알코올 또는 HO- R^3 식의 페놀(여기서, HO = 히드록실기, $R^3 = C_1$ - C_{10} -알킬기, C_6 - C_{10} -아릴기, 여기서 알킬기는 분지형 또는 비분지형이고, 아릴기에 의해 치환될 수 있으며, 상기 아릴기는 치환체를 더 포함)과 반응하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

브릿지된 스테레오리지드, 디아스테레오머적으로 순수한 하기 화학식 1의 디알콕사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센을 제조하는 방법에 있어서,

화학식 1



여기서,

Cp = 시클로펜타디에닐, 인테닐 또는 플루오레닐 라디칼

Cp' = Cp 기의 하나

Q = Cp와 Cp' 사이의 단일- 또는 다중멤버드된 브릿지(R¹-Z-R²)b, 여기서, R¹ 및 R²는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 수소 원자, C₁-C₁₀ 알킬기, C₆-C₁₀ 아릴기이고, Z는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고, b는 1, 2, 또는 3

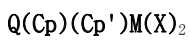
M = 4족의 전이 금속

O = 산소

R³ = C₁-C₁₀ 알킬기, C₆-C₁₀ 아릴기, 여기서 알킬기는 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 아릴기에 의해 치환될 수 있고,

제 1 단계에서, 디아스테레오머 rac/meso 혼합물 형태의 브릿지된 하기 화학식 2로 표시되는 스테레오리지드 메탈로센 디할라이드가 하기 화학식 3의 알킬화제와 반응되고, 이어서 얻어진 반응 혼합물 또는 중간에 단리된 디알킬메탈로센은 하기 화학식 4의 알코올과 반응하는 것을 특징으로 하는 방법:

화학식 2



여기서,

Cp = 시클로펜타디에닐, 인테닐, 플루오레닐 라디칼

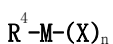
Cp' = 동일하거나 다를 수 있는 Cp 기의 하나

Q = Cp와 Cp' 사이의 단일- 또는 다중 멤버드된 브릿지(R¹-Z-R²)b이고, 여기서, R¹ 및 R²는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 수소 원자, C₁-C₁₀ 알킬기, C₆-C₁₀ 아릴기, 및 Z는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고, b는 1, 2, 또는 3

M = 4족의 전이 금속

X = 할로젠

화학식 3



여기서,

R⁴ = C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 아릴기

M = 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속

X = 할로젠

$n = M$ 의 산화수 -1, 및

화학식 4



여기서,

HO = 히드록실기

$R^3 = C_1-C_{10}$ 알킬기, C_6-C_{10} 아릴기, 여기서 알킬기는 분지형 또는 비분지형이고, 아릴기에 의해 치환될 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 사용된 메탈로센 디할라이드중의 Cp'와 Cp 리간드는 동일한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 알킬화제와 메탈로센 디할라이드의 반응은 탄화수소 용매 또는 현탁액 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 사용된 알킬화제는 부틸화제, 프로필화제, 에틸화제 또는 메틸화제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 디아스테레오머 rac/meso 혼합물 중에서, rac/meso 비율은 1:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 메탈로센 상의 클로라이드 리간드는 메틸리간드로 교체되고, 메탄은 알코올과의 반응 전에 자발적으로 방출되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 3항에 있어서, 메탈로센 클로라이드와 알킬화제의 반응 및 후속적으로 알킬 알코올 또는 아릴 알코올과의 반응은 순수한 디메틸메탈로센의 중간체 단리없이 원-포트로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 3항에 있어서, 탄화수소는 불포화된 방향족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 탄화수소는 톨루엔인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1항 또는 제 2항에 있어서, R^3 는 아릴 라디칼인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 알코올, 아릴 알코올 또는 페놀은 -10°C 내지 110°C 의 온도에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 알코올 대 디알킬메탈로센의 몰비는 1.7 내지 2.3인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 디알킬 옥사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 메탈로센은 특이적 특성을 갖는 폴리올레핀의 제조에 촉매로서 사용된다. 통상적인 메탈로센은 동일하거나 또는 다른 치환체를 갖는 2개의 헵토-5-결합된 시클로펜타디에닐 리간드와 2개의 할로젠 리간드를 함유하는 IV 그룹의 전이 금속의 착물이다.

[0003] 많은 메탈로센에서, 치환된 헵토-5-결합된 시클로펜타디에닐 리간드는 서로서로 브릿지되어 있고, 결과적으로 다양한 형태 이성질체(다이아스테레오머)를 가능하게 한다. 리간드의 정렬에 따라서, 폴리올레핀의 구조를 제어하는 것이 가능하며, 따라서 폴리올레핀의 특성이 조정될 수 있다. 브릿지된 비스인덴일 메탈로센의 경우에서, 예를 들어, 두개의 다이아스테레오머성 화합물이 원칙적으로 가능하며, 이것은 인덴일 리간드의 위치에서 서로서로 다르다. 이들 다이아스테레오머를 지정하기 위하여, 일반적으로 접두어에 *rac*(라세믹) 및 *meso*가 사용된다. *rac* 형태는 대부분의 적용에서 선호되는 형태이다. 금속 원자 상에 전자 밀도를 증가시키기 위해, 염소 리간드가 알콕사이드 또는 아릴 옥사이드 리간드로 교체될 수 있다. 이런 디알콕사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센은 다양한, 특이적 폴리올레핀 제조에서 촉매로서 사용되는 경우 이점이 있음이 밝혀졌다.

[0004] 그러나, 이런 디알콕사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센의 합성에는 약간의 어려움이 있고, 특히 여러 개의 가능한 형태 이성질체의 경우, 특정한 다이아스테레오머(*rac* 또는 *meso*)가 높은 다이아스테레오머 순도로 단리되는 경우 특히 그렇다.

[0005] 상기 문헌은 예를 들면 대응하는 메탈로센 디클로라이드와 트리에틸아민 및 페놀과의 반응에 의해 디페녹사이드 메탈로센의 합성을 설명한다(*Polyhedron* 3, 611-613, 1984). 그러나, 이 공정은 침전물로서 체적이 크고 오일류의 암모니움 히드로클로라이드를 형성한다. 게다가, 수율은 브릿지된 메탈로센에 대해 특히 매우 낮다.

[0006] EP-A1-0834514는 특정 메탈로센 1,2-에틸렌비스[1-인덴일]지르코늄 디페녹사이드를 제조하는 방법을 설명하며, 여기서 1,2-비스[3-인덴일]에탄은 부틸리튬으로 탈프로톤화되고 이어서 비스[페녹시도]지르코늄 디클로라이드와 반응된다.

[0007] 그러나, 이것은 요구된 화합물 1,2-에틸렌비스[1-인덴일]지르코늄 디(페녹사이드)의 *rac/meso* 혼합물을 항상 형성한다. 게다가, 비스[페녹시도]지르코늄 디클로라이드는 얻기 어렵다.

[0008] 본 발명의 목적은 대량으로 사용할 수 있는 디알콕사이드 메탈로센 및 디아릴 옥사이드 메탈로센을 제조하는 방법을 개발하는 것이고, 여기서 다른 가능한 형태 이성질체의 경우, 바람직한 다이아스테레오머, 바람직하게 브릿지된 비스인덴일 리간드의 경우, 라세믹 형태가 고수율 및 다이아스테레오머 순도로 단리될 수 있다.

[0009] 디알콕사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센은 메탈로센 상의 할로젠 리간드, 바람직하게 염소 리간드가 알킬 또는 아릴기로 미리 교체되는 경우 메탈로센과 지방족 또는 방향족 알콜, 예를 들면, 페놀의 반응에 의한 임의의 부산물의 형성 없이 단순한 방식으로 합성될 수 있다. 이것은 미리 메탈로센에 연결된 알킬 또는 아릴 기의 대응하는 탄화수소를 형성한다. 이 공정은 이미 EP-A1-142386 및 WO 2006/131751 A1에 개시되어 있지만, 다이아스테레오머하게 순수한 *rac* 형태의 단리를 설명하는 가능한 형태 이성질체의 경우는 아니다.

[0010] JP 2003231693A는 아마이드 착물을 통해 브릿지된 디클로메탈로센의 다이아스테레오머하게 순수한 *rac* 형태를 제조하는 신규한 방법을 설명한다. 동시에 이것은 브릿지된 디아릴 옥사이드 메탈로센의 순수한 *rac* 형태를 제조하기 위해, 대응하는 디클로메탈로센의 *rac* 형태의 단리가 항상 필요하다는 것이 언급되어 있다.

[0011] 지금까지의 종래 기술에 따르면, 브릿지된 디아릴옥시메탈로센의 다이아스테레오머하게 순수한 *rac* 형태는 순수 *rac*-클로로메탈로센의 특정 제법에 의해서만 또는 별도의 다이아스테레오머 분리에 의해서만 제조될 수 있다. 디클로로메탈로센이 대응하는 디아릴옥시메탈로센의 전환 전에 또는 후에 다이아스테레오머 분리는 요구된 *rac* 형태

의 손실 수율과 일반적으로 관련된다.

[0012] 본 발명자들은 놀랍게도 대응하는 브릿지된 디클로메탈로센의 디아스테레오머 rac/meso 혼합물로부터 특정 반응 조건하에서 알킬화 및 후속의 방향족 알코올과의 반응에 의해 브릿지된 디아릴 옥사이드 메탈로센을 제조하기 위하여 방법이 사용되는 경우, 디아릴 옥사이드 메탈로센의 요구된 rac 형태가 높은 디아스테레오머 순도로 및 고 수율로 얻어질 수 있음을 발견하였다. 이전에 브릿지된 디클로로메탈로센의 디아스테레오머 순수 rac 형태의 필요한 단리는 요구되지 않는다. 디클로로메탈로센 상의 알킬화 반응에서, 이 반응에서, 대응하는 탄화수소가 표준 조건 하에서 가스상태로 존재하는 2개의 알킬기 메탈로센 상에 유도되는 것이 바람직하다. 결과적으로, 반응 평형이 콜레트 측(correct side)으로 당겨질 수 있고 디알콕사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센이 고순도 및 고수율로 형성되도록 형성된 탄화수소는 이런 메탈로센과 알코올의 반응의 경우에 쉽게 제거될 수 있다. 이 공정에서, 알코올과의 반응 전에 메탈로센 상의 염소 리간드는 메틸 리간드로 바람직하게 교환된다. 결과적으로, 메탄은 대응하는 디메틸메탈로센과 알코올의 반응에서 자발적으로 방출된다. 그러나, 반응 조건 및 메탈로센 디알킬 화합물 대 지방족 또는 방향족 알코올, 예를 들면 페놀의 몰비에 따라서, 모노알킬 알콕사이드 메탈로센 또는 모노아릴 옥사이드 메탈로센이 또한 얻어질 수 있다.

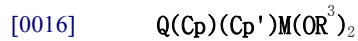
[0013] 마찬가지로 적합한 것은 알킬기 에틸, 프로필 및 부틸이다. 메탈로센 상의 알킬기는 알킬화제, 바람직하게는 알킬리튬 또는 알킬마그네슘 할라이드와 함께 도입된다. 이 알킬화 반응은 유기 비양자성 용매, 바람직하게 에테르 및 방향족 탄화수소의 혼합물 중에서 수행될 수 있다. 상기 제공된 조건하 상기-설명된 반응을 사용하는 1,2-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디아릴옥사이드의 실시예를 사용하여, 디아스테레오머 혼합물에서 rac/meso 비율이 >200:1인 rac-에틸렌[1-인데닐]지르코늄 디아릴옥사이드가 언급된 디클로로메탈로센의 rac/meso 혼합물로부터, 바람직하게 1:1 내지 10:1의 rac/meso 혼합물로부터 라세미 형태에 기초한 고 수율로 제조될 수 있다. 대응하는 디알킬메탈로센 rac-1,2-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디메틸의 중간체 단리 또는 알칼리 금속 할라이드 또는 알칼리토 금속 할라이드의 제거가 요구되지 않는다. 마찬가지로 후속의 디아스테레오머 분리가 요구되지 않는다. 바람직하지 않는 디클로로메탈로센의 meso 형태는 마찬가지로 전환되지만, 추가적인 정제 없이 주어진 반응 조건하에서 깨끗하게 제거될 수 있다. 동시에, 이들 조건 하에서 라세미 형태에 기초된 고수율이 얻어진다.

[0014] 이런 방식에서, rac-1,2-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디페녹사이드가 복잡한 디아스테레오머 분리없이 매우 깨끗한 방식 및 고수율로 용이하게 입수할 수 있는 반응물 rac-1,2-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디클로라이드로부터 제조될 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0015] 따라서, 본 발명은 브릿지된 스테레오이리지드, 디아스테레오머적으로 순수한 형태, 바람직하게, rac의 디알콕사이드 메탈로센, 디아릴 옥사이드 메탈로센 및 바람직하게 하기 식의 디페녹사이드의 메탈로센을 제조하는 방법에 있어서,

화학식 1



[0017] 여기서,

[0018] Cp = 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 라디칼

[0019] Cp' = Cp 기의 하나

[0020] Q = Cp와 Cp' 사이의 단일- 또는 다중멤버드된 브릿지(R¹-Z-R²)b, 여기서, R¹ 및 R²는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 수소 원자, C₁-C₁₀-알킬기, C₆-C₁₀ 아릴기이고, Z는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고, b는 1, 2, 또는 3

[0021] M = 4족, 특히 Zr, Hf 및 Ti의 전이 금속

[0022] O = 산소

[0023] R³ = C₁-C₁₀-알킬기, C₆-C₁₀-아릴기, 여기서 알킬기는 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 아릴기에 의해 치환될 수

있고, 아릴기는 더 치환체를 포함할 수 있으며,

[0024] 제 1 단계에서, 디아스테레오머 rac/meso 혼합물 형태의 브릿지된, 스테레오지드 메탈로센 디할라이드, 하기 식 2을 갖는 상기 메탈로센 디할라이드가 하기 식 3의 알킬화제와 반응되고, 이어서 얻어진 반응 혼합물 또는 중간에 단리된 디알킬메탈로센은 알코올, 아릴 알코올 또는 하기 식 4의 페놀과 반응하는 것을 특징으로 한다:

화학식 2

[0025] $Q(Cp)(Cp')M(X)_2$

[0026] 여기서,

[0027] Cp = 시클로펜타디에닐, 인테닐, 플루오레닐 라디칼

[0028] Cp' = 동일하거나 다를 수 있는 Cp 기의 하나

[0029] Q = Cp와 Cp' 사이의 단일- 또는 다중 멤버드된 브릿지(R^1-Z-R^2)b이고, 여기서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 수소 원자, C₁-C₁₀-알킬기, C₆-C₁₀-아릴기, 및 Z는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고, b는 1, 2, 또는 3

[0030] M = 4족, 특히 Zr 및 Hf의 전이 금속

[0031] X = 할로젠, 특히 Cl

화학식 3

[0032] $R^4-M-(X)_n$

[0033] 여기서,

[0034] R^4 = C₁-C₁₀-알킬기, C₁-C₁₀-아릴기

[0035] M = 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속, 바람직하게 Mg, Na 또는 Li

[0036] X = 할로젠, 특히 Cl 또는 Br

[0037] n = M의 산화수 -1

화학식 4

[0038] $HO-R^3$

[0039] 여기서,

[0040] HO = 히드록실기

[0041] R^3 = C₁-C₁₀-알킬기, C₆-C₁₀-아릴기, 여기서 알킬기는 분지형 또는 비분지형이고, 아릴기에 의해 치환될 수 있으며, 상기 아릴기는 치환체를 더 포함한다.

[0042] 본 발명의 명세서에 사용되는 용어 "디아스테레오머적으로 순수한"은 rac/meso 비율이 >100:1 및 바람직하게는 >200:1인 디아스테레오머 혼합물을 포함한다. 본 발명의 방법에서 출발 물질로서 사용된 메탈로센 디할라이드의 상기 디아스테레오머 rac/meso 혼합물은 50:1 이하의 rac/meso 비율을 갖는다.

[0043] 상기 방법 및 반응은 용매 또는 헨탁 배지에서, 알킬화제에 대해 사용되는 디알킬 에테르 및 메탈로센 디할라이드에 대한 탄화수소에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0044] 사용된 알킬화제는 부틸화제, 프로필화제, 에틸화제 또는 메틸화제, 바람직하게는 메틸화제이다.

[0045] 상기 알킬화제는 바람직하게, 알킬마그네슘 할라이드 또는 알칼리 금속, 바람직하게 리튬 또는 소듐에 기초된 알킬화제이다. 특히 바람직한 것은 n- 또는 t-부틸리튬, 메틸리튬, 메틸마그네슘 클로라이드 또는 브로마이드, 부틸마그네슘 클로라이드 또는 브로마이드가 제공되는 것이다.

- [0046] 알코올과의 반응 전에, 메탈로센 디할라이드, 바람직하게는 메탈로센 디클로라이드 상의 할로겐 리간드, 바람직하게 클로라이드 리간드는 후에 자발적으로 메탄으로 방출하는 메틸 리간드로 교체되는 것이 바람직하다.
- [0047] 메탈로센 디할라이드와 알킬화제의 반응 후, 형성된 메탈로센 디알킬은 반응 혼합물로 부터 단리될 수 있거나, 그 밖의 반응은 직접적으로 계속될 수 있다. 메탈로센 디할라이드, 바람직하게 메탈로센 디클로라이드와 알킬화제의 반응 및 후속적으로 알킬 알코올 또는 아릴 알코올과의 반응은 순수한 디메틸메탈로센의 중간체 단리 없이 원-포트(one-pot) 반응으로 수행될 수 있다.
- [0048] 사용되는 용매 또는 현탁 배지는 바람직하게 불포화된 방향족 탄화수소, 특히 톨루엔이 바람직하다. R³은 보다 바람직하게 아릴 라디칼, 바람직하게 페닐 라디칼이다.
- [0049] 사용된 반응물은 1:1 내지 10:1의 디아스테레오머 중의 rac/meso 비율을 갖는 브릿지된 스테레오리지드 메탈로센이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 따른 방법은 예를 들면, 일련의 과정에서 완결을 보여주기 위해 세척하는 것이 없이, 제 1회에 > 200:1의 디아스테레오머 혼합물에서 rac/meso 비율을 갖는 다음의 화합물을 고수율 및 고순도로 얻을 수 있다.
- [0051] rac-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디페녹사이드, rac-디메틸실릴비스-[1-인데닐]지르코늄 디페녹사이드, rac-에틸렌비스[1-테트라히드로인데닐]-지르코늄 디페녹사이드 및 rac-디메틸실릴[1-테트라히드로-인데닐]지르코늄 디페녹사이드.
- [0052] 본 발명에 따른 공정에서, 알코올, 아릴 알코올 또는 페놀은 -10°C 내지 110°C의 온도에서, 바람직하게는 30 내지 80°C의 온도에서 첨가된다.
- [0053] 디알콕사이드 메탈로센 또는 디아릴 옥사이드 메탈로센을 얻을 수 있게 하기 위해, 알코올 대 디알킬메탈로센의 몰비는 1.7 내지 2,3이 되어야 한다.
- [0054] 본 발명은 청구항에서 더 설명된다.

실시예

- [0059] 이하의 부가된 실시예는 본 발명의 공정의 수행성을 입증하는 실험으로만 제공되는 것이며, 본 발명의 범위가 여기에 교시된 것으로 한정되는 것은 아니다. 특히, 바람직한 구현에는 독립항으로부터 취해질 수 있으며, 이들 전체는 본 발명의 상세한 설명의 일부를 형성한다.
- [0060] 다르게 표시되지 않는 한, 상세한 설명의 나머지 부분도 마찬가지로 부 또는 % 데이터는 중량에 기초한다.

실험 부분

- [0062] **실시예 1 : 디아스테레오머적으로 순수한 rac-1,2-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디클로라이드로부터 rac-1,2-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디페녹사이드의 직접 제조**
- [0063] rac/meso 비율이 > 200:1인 rac-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디클로라이드 20.0g(¹H NMR: (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.6-3.9(m, rac 형태의 에틸렌 브릿지, 4H); 6.2(d, rac-C₅, 2H); 6.6(d, rac-C₅, 2H); 7.0-7.7(m, C₆, 8H), 도 1 참조)을 대략 150g의 톨루엔에 현탁시켰다. 현탁액을 0°C 미만으로 냉각시켰다. 디메톡시메탄중 메틸리튬 8중량% 용액 26g을 이 온도에서 15분 동안 적가하였다. 이어서, 혼합물을 20 내지 50°C로 가열하고, 대략 90%의 디에톡시메탄을 감압하에서 증발시켰다. 동량의 신선한 톨루엔을 첨가한 후, 대략 50g의 톨루엔중에 용해된 8.4g의 페놀을 40 내지 60°C의 온도에서 첨가하였다. 추가적인 3시간 동안 교반 후, 리튬 클로라이드 염을 여과해내고, 여과액을 농축하였다. rac-에틸렌비스[1-인데닐]지르코늄 디페녹사이드 최종 산물을 -20°C에서 결정화시키고 여과해 냈다.
- [0064] 수율 : 13.0g; 상대: rac 형태에 기초하여 51%
- [0065] 분석 : Zr = 16.9중량%; Cl = 0.03중량%; rac/meso 비율 >200:1

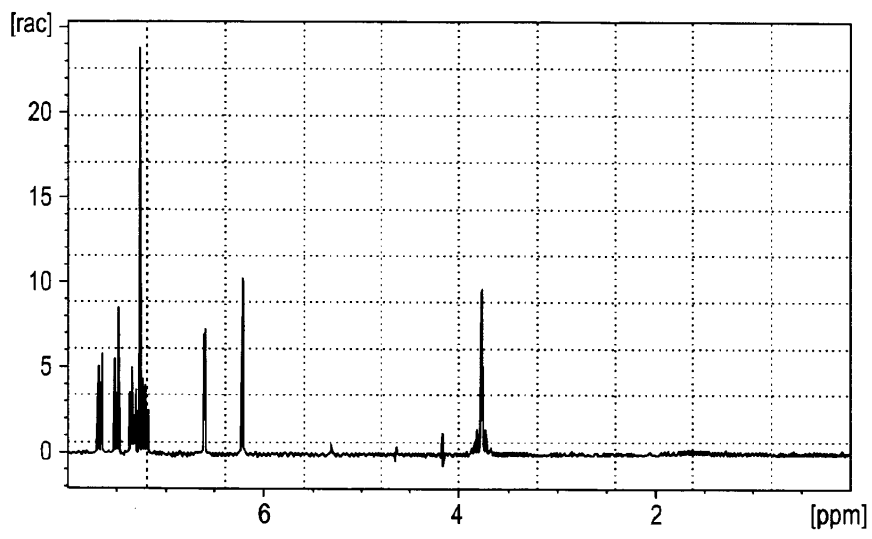
- [0066] ^1H NMR: (400 MHz, d_8 -톨루엔) δ (ppm) 3.1-3.4(m, rac 형태의 에틸렌 브릿지, 4H); 5.8(d, rac-C₅, 2H); 6.0(d, rac-C₅, 2H); 6.4-7.4(m, C₆ 및 페녹시 8H) 도 2 참조.
- [0067] 실시예 2 : 1,2-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디클로라이드의 rac/meso 혼합물로부터 rac-1,2-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디페녹사이드의 직접 제조
- [0068] rac/meso 비율이 대략 1.7:1인 에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디클로라이드 20.0g(^1H NMR: (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.5-4.1(m, rac 형태의 에틸렌 브릿지, 4H); 6.2-6.8(m, rac/meso-C₅, 4H, 6.2(d, rac-C₅, 2H), 6.5(d, meso-C₅), 6.6(d, rac-C₅) 및 6.7(d, meso-C₅)로 분화); 7.0-7.7(m, rac/meso-C₆, 8H), 도 3 참조)을 대략 150g의 톨루엔에 현탁시켰다. 현탁액을 0°C 미만으로 냉각시켰다. 디메톡시메탄중 메틸리튬 8중량% 용액 26g을 이 온도에서 15분 동안 적가하였다. 이어서, 혼합물을 20 내지 50°C로 가열하고, 디에톡시메탄을 감압하에서 증발시켰다. 톨루엔을 첨가한 후, 대략 50g의 톨루엔중에 용해된 8.4g의 페놀을 40 내지 60°C의 온도에서 첨가하였다. 추가적인 3시간 동안 교반 후, 리튬 클로라이드 염을 여과해내고, 여과액을 농축하였다. rac-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디페녹사이드 최종 산물을 -20°C에서 결정화시키고 여과해 냈다.
- [0069] 수율 : 13.0g; 상대: rac 형태에 기초하여 81%
- [0070] 분석 : Zr = 16.8중량%; Cl = 0.01중량%; rac/meso 비율 >200:1
- [0071] ^1H NMR: (400 MHz, d_8 -톨루엔) δ (ppm) 3.1-3.4(m, rac 형태의 에틸렌 브릿지, 4H); 5.8(d, rac-C₅, 2H); 6.0(d, rac-C₅, 2H); 6.4-7.4(m, C₆ 및 페녹시 8H) 도 4 참조.

도면의 간단한 설명

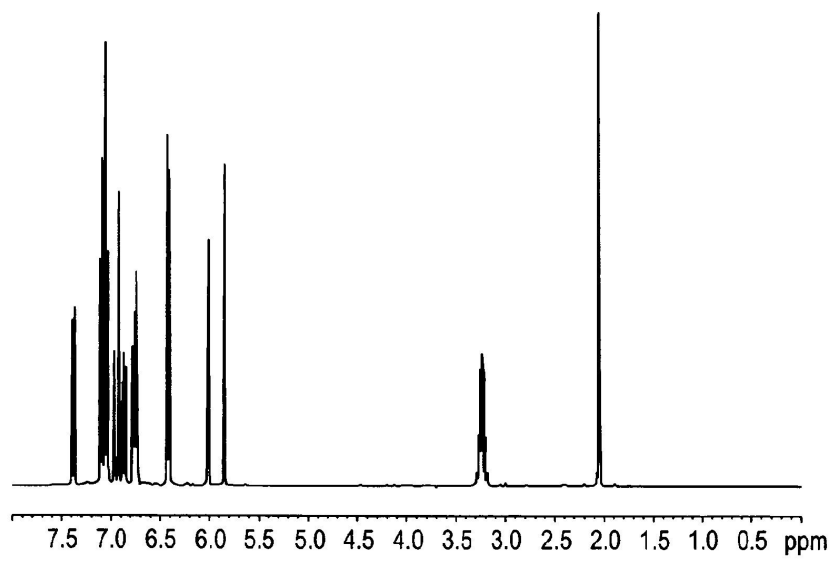
- [0055] 도 1은 실시예 1에서 사용된 >200:1의 rac/meso 비율을 갖는 rac-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디클로라이드의 NMR 분석 결과
- [0056] 도 2는 실시예 1에서 단리된 >200:1의 rac/meso 비율을 갖는 rac-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디페녹사이드의 NMR 분석 결과
- [0057] 도 3은 실시예 2에서 사용된 2:1의 rac/meso 비율을 갖는 rac-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디클로라이드의 NMR 분석 결과
- [0058] 도 4는 실시예 2에서 단리된 >200:1의 rac/meso 비율을 갖는 rac-에틸렌비스[1-인테닐]지르코늄 디페녹사이드의 NMR 분석 결과

도면

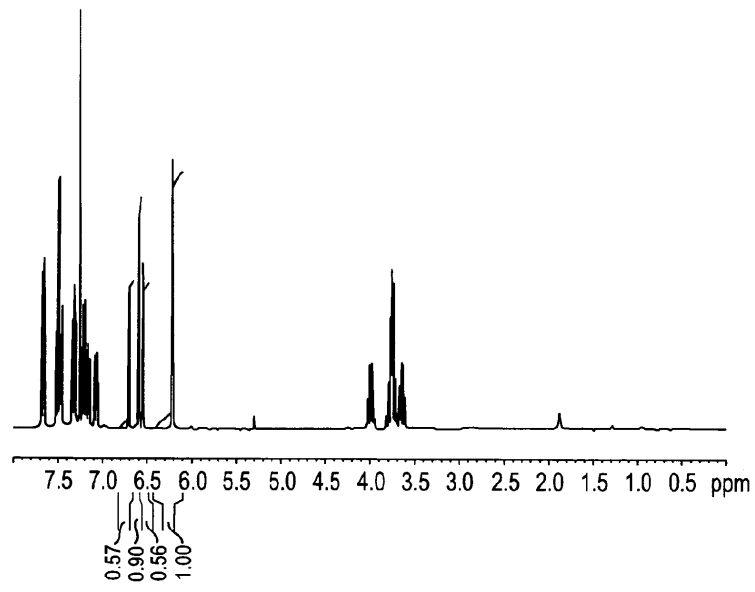
도면1



도면2



도면3



도면4

