

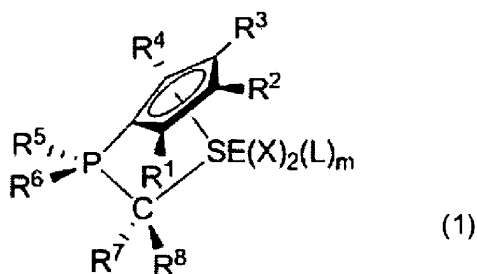
 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0077883 (43) 공개일자 2014년06월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07F 9/535</i> (2006.01) <i>C07F 5/00</i> (2006.01) <i>C07F 17/00</i> (2006.01) <i>B01J 31/22</i> (2006.01) <i>C08F 36/08</i> (2006.01) <i>C08F 136/08</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7005798 (22) 출원일자(국제) 2012년08월02일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년03월03일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/003292 (87) 국제공개번호 WO 2013/017280 국제공개일자 2013년02월07일 (30) 우선권주장 10 2011 080 283.5 2011년08월02일 독일(DE)	(71) 출원인 록우드 리튬 게엠베하 독일 프랑크푸르트 암 마인 게보이테 게 879 인두 스트리파르크 회호스트 (우: 65926) (72) 발명자 힐레스하임, 니나 독일 35037 마르부르크 헤르만슈트라쎄 31아 준데르마이어, 요르크 독일 35041 마르부르크 아우프 데르 회헤 22 (74) 대리인 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 회토류 금속의 $n^5:n^1$ -사이클로펜타디에닐리덴-포스포란 속박된 기하학적 착화합물

(57) 요약

화학식(1)의 회토류 금속의 $n^5:n^1$ -사이클로펜타디에닐리덴-포스포란 속박된 기하학적 착화합물($n^5:n^1$ -CpPC-CGC):



상기 식에서,

SE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Lu이고;

X = 서로 독립적으로, 단일 음이온 디오가노아미도, 비스(트리메틸실릴)아미도, 할로게나이드, 알킬, 아릴, 알콕소, 아릴옥소 또는 알킬알루미늄에이트 (AIR4") 치환체이고;

L = 중성 리간드 및/또는 이온매 분자이고;

R^1, R^4 = 서로 독립적으로, H 또는 메틸이고;

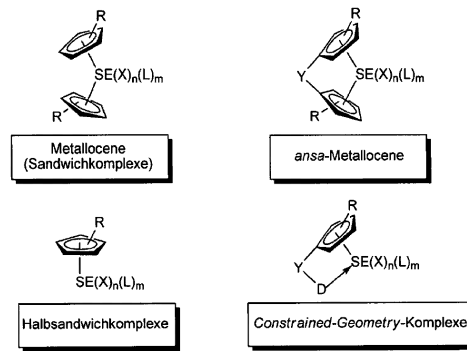
R^2, R^3 = 서로 독립적으로, H 또는 메틸 또는 3차-부틸 또는 함께 치환된 사이클로알킬 모이어티(moiety)이고;

R^5, R^6 = 메틸, n-부틸, 3차-부틸 또는 페닐이고;

R^7, R^8 = 서로 독립적으로, H, 트리메틸실릴, 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이고;

m = 0, 1, 2 또는 3이다.

대표도



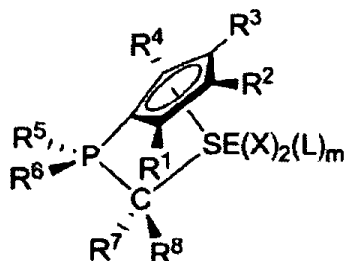
도 1: 피토크 금속의 적화합물의 한자리 Cp 리간드(좌측); 두자리 ansa-Cp 리간드(우측)

[용어: 메탈로센(Sandwichkomplexe) = 메탈로센(샌드위치) 착화합물; ansa-Metallocene = ansa-메탈로센; Halbsandwichkomplexe = 반쪽-샌드위치]

특허청구의 범위

청구항 1

화학식(1)의 희토류 금속의 $\eta^5:\eta^1$ -사이클로펜타디에닐리덴-포스포란 속박된 기하학적 착화합물($\eta^5:\eta^1$ -CpPC-CGC):



(1)

상기 식에서,

SE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Lu이고;

X = 서로 독립적으로, 단일 음이온 디오가노아미도, 비스(트리메틸실릴)아미도, 할로게나이드, 알킬, 아릴, 알콕소, 아릴옥소 또는 알킬알루미늄에이트 (AlR₃) 치환체이고;

L = 중성 리간드 및/또는 이온매 분자이고;

R¹, R⁴ = 서로 독립적으로, H 또는 메틸이고;

R², R³ = 서로 독립적으로, H 또는 메틸 또는 3차-부틸 또는 함께 치환된 사이클로알킬 모이어티(moiety)이고;

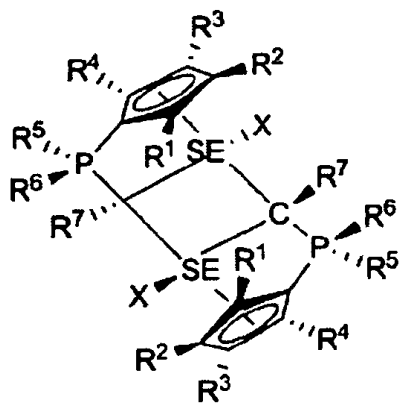
R⁵, R⁶ = 메틸, n-부틸, 3차-부틸 또는 페닐이고;

R⁷, R⁸ = 서로 독립적으로, H, 트리메틸실릴, 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이고;

m = 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

화학식(2)의 희토류 금속의 $\eta^5:\eta^1$ -사이클로펜타디에닐리덴-포스포란 속박된 기하학적 착화합물($\eta^5:\eta^1$ -CpPC-CGC):



(2)

상기 식에서,

SE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Lu이고;

X = 서로 독립적으로, 단일 음이온 디오가노아미도, 비스(트리메틸실릴)아미도, 할로게나이드, 알킬, 아릴, 알콕소, 아릴옥소 또는 알킬알루미늄에이트 (AIR₄) 치환체;

L = 중성 리간드 및/또는 이온매 분자이고;

R¹, R⁴ = 서로 독립적으로, H 또는 메틸이고;

R², R³ = 서로 독립적으로, H 또는 메틸 또는 삼차 부틸 또는 함께 치환된 사이클로알킬 모이어티이고;

R⁵, R⁶ = 메틸, n-부틸, 삼차 부틸 또는 페닐이고;

R⁷, R⁸ = 서로 독립적으로, H, 트리메틸실릴, 최대 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬; 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이다.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, SE = Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 또는 Lu임을 특징으로 하는 $\eta^5:\eta^1$ -CpPC-CGC.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, X = 헥사메틸렌디실라자나이드, 오르토-금속화된 N,N-디메틸벤질아민, 오르토-금속화된 N,N, α -트리메틸벤질아민임을 특징으로 하는 $\eta^5:\eta^1$ -CpPC-CGC.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 중성 리간드가 PR₃, NR₃, 피리딘이고, 여기서, R = 최대 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이고, 이온매 분자가 THF, 에테르, DMF, DMSO, HMPT, 테트라하이드로피란, 테트라하이드로티오피란임을 특징으로 하는 $\eta^5:\eta^1$ -CpPC-CGC.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$, $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$,
 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$

로 이루어진 군으로부터 선택

됨을 특징으로 하는 $\eta^5:\eta^1\text{-CpPC-CGC}$.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, CH-산성 사이클로펜타디에닐리텐포스포란이 비양성자성 용매 중의 희토류 금속 리간드 착화합물과 -20°C 내지 120°C 의 온도 범위에서 반응됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 전환이 아민 제거, 염 제거 또는 탄화수소 제거에 의해서 달성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 전환이 방향족, 탄화수소, 에테르 또는 이들 용매의 혼합물 중에서 달성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 7항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, CH-산성 사이클로펜타디에닐리텐포스포란이 희토류 금속 리간드 착화합물과 0.8 : 1 내지 1.2 : 1의 몰 비로 반응됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 7항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, CH-산성 사이클로펜타디에닐리텐포스포란이 희토류 금속 리간드 착화합물과 동일 몰량으로 반응됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

유기 반응을 위한 시약 또는 촉매로서 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 $\eta^5:\eta^1\text{-CpPC-CGC}$ 의 용도.

청구항 13

제 12항에 있어서, 폴리에스테르의 생산에서 개환 중합 반응을 위한 촉매로서의 용도.

청구항 14

제 12항에 있어서, 올레핀의 중합을 위한 예비촉매(precatalyst)로서의 용도.

청구항 15

제 12항에 있어서, 컨쥬게이트된 올레핀(conjugated olefin)의 중합을 위한 예비촉매로서의 용도.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 줄여서 $\eta^5:\eta^1\text{-CpPC-CGC}$ 로 표현되는 희토류 금속의 $\eta^5:\eta^1\text{-사이클로펜타디에닐리텐-포스포란}$ 속박된 기하학적 착화합물, 이들의 생산방법 및 용도에 관한 것이다.

배경 기술

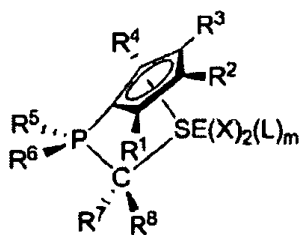
- [0002] 1951년에 페로센의 발견과 함께, 사이클로펜타디에닐 리간드(Cp)가 전이금속의 유기금속 화학 분야에서 우세한 명성을 얻었으며, 비스(사이클로펜타디에닐) 또는 메탈로센 착화합물의 형태로 d-블록과 p-블록의 금속을 우세하게 하도록 급속히 발전하였다. WILKINSON 및 BIRMINGHAM에 의한 란타노이드 및 3족의 트리스-(사이클로펜타디에나이드)의 발견과 함께, 이러한 리간드는 궁극적으로 또한 가수분해에 매우 민감한 희토류 금속(SE)의 유기금속 화학; 그 후에 이어지는 상이한 비스-(사이클로펜타디에닐) 유도체의 합성 분야에서 성공적인 돌파구를 달성시켰다.
- [0003] 페로센으로 인해서 알려지게 된 용어 메탈로센은 순수한 비스-(사이클로펜타디에닐) 착화합물뿐만 아니라, $Cp^R_2SE(X)_n(L)_m$ (도 1)의 형태로 추가의 음이온 리간드(X) 또는 중성 리간드(L)를 지니는 금속과의 착화합물에 대해서 사용된다. $Cp^R_2SE(+11)$ 및 $Cp^R_2SE(+111)$ 할로게나이드는 알킬, 하이드리도 또는 아미도 종을 위한 우수한 출발 화합물이다. 이들은 또한 궁극적으로 올레핀의 수소 금속 첨가(hydrometalation) 반응, 고리화 반응 및 중합 반응에서 일차적으로 촉매 적용을 위한 반응성 기능을 지닌다. 전자적 또는 입체적 파라미터는 사이클로펜타디에닐 단위 상의 유기 치환체 R에 의해서 다양할 수 있다. C_5H_5 의 특히 우세한 변형체는 펜타메틸사이클로펜타디에닐 C_5Me_5 , 인데닐 및 플루오레닐 단위(일반적으로, Cp^R)이다.
- [0004] Cp^R 단위 둘 모두의 브리징 Y(대부분의 경우에, SiR_2 , $-C_nH_{2n}-$)는 ansa-메탈로센을 생성시킨다. 착화합물의 형태는 고정되어서, 금속 중심의 루이스 산도(LEWIS acidity)가 성공적으로 증가되는데, 그 이유는 촉매 중심이 촉매작용에서 더 큰 기질 분자에 더욱 접근 가능하게 하기 때문이다. 따라서, ansa-란타노센 촉매 $\{Me_2Si(C_5Me_4)_2SE(H)\}_2$ 의 활성은 에틸렌 중합에서뿐만 아니라 1-헥산에 의한 에탄의 공중합에서 비브릿지된 란타노센 $\{Cp_2RS(H)\}_2$ 에 비해서 10배 더 높다.
- [0005] $Me_2Si(C_5Me_4)_2LnR$ 및 $Me_2Si(C_5Me_4)(C_5H_4)LnR$ 의 비키랄 ansa-메탈로센 및 키랄 ansa-메탈로센은 광범위한 다양성으로 제조되었다. 기랄 ansa-란타노센 역할은 비키랄 란타노센에 의한 매우 효율적인 분자내 하이드로아민화의 개발 직후에 MARKS에 의해서 처음 기재된 바와 같이, 비대칭 하이드로아민화에서 매우 중요하다.
- [0006] 중합 촉매작용에서의 ansa-메탈로센의 성공적인 사용은 입체적 요건을 추가로 감소시키고 각각 하나 또는 두 개의 반응성 작용기 $CpSE^{II}(X)$ 또는 $CpSE^{III}(X)_2$ 와의 순수한 반쪽-샌드위치 착화합물을 연구하는데 있어서의 흥미를 강화시켰다. 문헌은 비스-Cp-시스템과는 반대로 모노-Cp-시스템에 관하여 비교적 적은 정보를 함유하기 때문에, 그러한 종의 합성이 어려움과 관련됨이 이미 자명하다. 특히, 입체적 어렵지 않은 Cp-모이어티가 리간드 치환에서 삽입되어야 하는 때에, 열역학적으로 유리한 메탈로센 또는 트리스-Cp 착화합물의 형성이 다시 시간이 지남에 따라 계속된다.
- [0007] 추가로, SE 중심 원자의 더욱 전기양성 특성은 더욱 강한 이온 결합을 생성시키고, 이는 화합물이 리간드 치환 반응(리간드 스캐프olding)을 진행하는 경향이 있음을 의미한다. 비록 대부분의 중성 반쪽-샌드위치 착화합물이 올레핀의 중합에서 어떠한 활성을 보이지 않지만, 그러나, 예를 들어, MAO 또는 보란, 예컨대, $[B(C_6F_5)_3]$, 또는 보레이트, 예컨대, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 또는 $[Ph_2MeNH][B(C_6F_5)_4]$ 각각에 의한 양이온 활성 종으로의 전달은 올레핀의 레지오- 및 입체 특이적 중합의 상황에서, 또는 또한 사이클릭 및 방향족 모노머와의 공중합에서 복수 배의 성공적인 사용을 생성시킨다.
- [0008] 더욱 성공적인 개선은 소위 속박된 기하학적 착화합물을 얻은 또 다른 음이온 또는 중성 공여체 D에 의한 사이클로펜타디에닐 모이어티의 치환으로부터 발생되었다. 불활성의 강한 보호성 리간드(spectator ligand)임에 의해서, 반응성 금속 중심의 착화합물 형성을 위해서 제공하는 Cp-고리와는 반대로, 공여체 D는 더욱 면체의 기능을 지닌다: 이는 촉매작용 동안 반불안정(hemilabile)할 수 있고 촉매 시스템의 분해 없이 일시적인 탈착화에 주어질 수 있거나, 이는 σ - 및 π -결합에의 2, 4 또는 6 전자를 유연하게 중심 원자에 제공할 수 있다.
- [0009] BERCAW는 킬레이트 단위 $CpSiN$ 과의 이량체 Sc-하이드리도 착화합물의 형태로, 문헌[1990 (P.J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J.E. Bercaw, Organometallics 1990, 9, 867-869)]에서 Cp-Y-D-리간드 모티프(motif)와의 첫 번째 속박된 기하학적 착화합물을 나타낸다(도 2).

- [0010] 많은 유망한 4족 화합물과는 달리, 희토류 금속과의 ansa-사이클로펜타디에닐 착화합물은 산업적 규모로 또한 사용되는 흥미로운 균질의 촉매 부류를 형성시킨다(EP 0416815A2).
- [0011] 속박된 기하학적 착화합물을 위한 몇 가지 신규한 구조적 모티프는 Sundermeyer 등에 의해서 이전에 개발되었다. 이들은 강한 염기성 질소 원자와 함께 킬레이트화 이미노포스포란 단위를 함유한다(도 3). 초기에는, 단일 음이온 단위 CpPN에 비한 통상의 CGC의 이중 음이온 단위 CpSiN의 등전자 관계를 기반으로 하여, 상이한 입체적 요구 및 전자 공여 특성의 새로운 계열의 리간드가 제조되었다. 새로운 시스템의 첫 번째 루테튬 착화합물은 2005년에 공개되었다. CpPN 단위가 킬레이트 리간드로 작용하는, 추가의 희토류 및 3족 및 4족의 금속의 일련의 CpPN 착화합물뿐만 아니라, 분자내 하이드로아민화 및 올레핀 중합에서의 이의 활성을 연구하는 것이 가능하였다(WO2009068000). 게다가, 실험은 4족, 알루미늄, 크롬, 바나듐 및 추가의 희토류 금속 CG 착화합물의 합성에 관하여 수행되었다.
- [0012] 상기 설명과 관련하여 독립적으로 그러나 유사하게, BOURISSOU 등은 플루오레닐-기반 FluPN 리간드 시스템 및 4족 금속에 대한 이의 착화합물 형성에 관한 DFT 계산 및 실험 작업을 공개하였다.
- [0013] 앞서 언급된 바와 같이, CpPN 착화합물에서, 포스포센 단위는 인 원자를 통해서 C5-고리에 직접적으로 결합되고, 그에 따라서, 구조적 다양성 킬레이트 단위의 구성요소이다. 단일 음이온 CpSiNP 리간드는 신규한 단일 음이온 CpPN과 통상적인 이중 음이온 CpSiN 리간드의 하이브리드이며, 여기서, 포스포센 단위는 확인된 표적인 C5-Si-N 킬레이트 고리에 비해 고리 외적으로 배열된다. 2010년에 처음으로 기재된 리간드 시스템에 관한 것은 또한 Me₂Si-브릿지된 사이클로펜타디에닐-이미다졸린-2-이민 리간드를 지닌 그러한 화합물이고, 이의 N-원자는 또한 극히 염기성인 양성체-이온적으로 속박된 중성 리간드, 즉, 이미다졸 고리의 성분이다. 연구 그룹 TAMM은 크롬[문헌: S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, Organometallics 2008, 27, 3232-3239]에 대해서, 희토류 금속 및 알칼리 토금속[문헌: T.K. Panda, C.G. Hrib, P.G. Jones, J. Jenter, P.W. Roesky, M. Tamm, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 4270-4279]에 대해서 이러한 이간드 시스템과의 속박된 기하학적 착화합물을 공개하였다. 그러나, 또한 현재 상황에서 주지해야 할 것은 연구 그룹 SUNDERMEYER에 의한 브릿지에서의 인(111) 원자와의 일반명 (Cp^RPRNR)²⁻의 추가의 이중 음이온성 CpPN 리간드 시스템인데, 그 이유는 상응하는 티타늄 착화합물이 높은 활성의 선형 고분자 폴리에틸렌을 생산하기 때문이다[문헌: J. Sundermeyer et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2002, 678-691; J. Organomet. Chem. 2001, 640, 21-28].
- [0014] 추가로, 본 기술 분야에서 공지된 바와 같은 주지해야 할 것은 단일 음이온 두 자리 포스포늄디일라이드 리간드이다("CPC", 타입 A, 도 4). 전체 주기율표의 금속과의 가요성 킬레이트-리간드 시스템의 착화합물이 조사되었다[H. Schmidbaur, Angew. Chem. Int. Ed. 1983, 22, 907-927]. 관심분야에서 언급되어야 할 것은 일차적으로 SCHUMANN에 의한 란타노이드의 첫 번째 동종리간드 무-이용매 유기 착화합물이다. KZ = 6인 이러한 화합물 부류 [(CPC)₃SE]는 루테튬 및 가장 넓은 범위로 란타노이드, 란타늄을 위한 타입 A의 두 α-공여체를 지닌 리간드에 의해서 충분히 안정화된다[H. Schumann, F.-W. Reier, J. Organomet. Chem. 1982, 235, 287-294]. 이는 이들의 특성 및 이들의 활성이 연구되었던 이유이다. homoleptic 착화합물과는 달리, Cp-co-리간드에 의해서 대부분이 안정화되는 타입 A의 희토류의 이종리간드(heteroleptic) 착화합물이 존재하며, 이의 반응성이 연구되었다.
- [0015] 그러나, 통상의 포스포늄 디일라이드가 과학적 흥미를 불러일으켰을 뿐만아니라, 킬레이드 단위에 두 π-공여체를 지니는 타입 C의 많은 인-브릿지된 ansa-메탈로센 리간드(CpPCp)가 또한 주목을 끌고 있다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, 4족 금속 및 철의 착화합물이 타입 C의 그러한 비스-사이클로펜타디에닐-포스포늄 디일라이드 리간드로 제조되었다. 그러나, 이들의 활성에 관해서는 많이 알려지지 않았다. 한 예에서, CpPCp-철 착화합물 자체는 중합 촉매작용에서 촉매로서 작용한다[문헌: H. Schumann, S. Hohmann, Chemiker-Zeitung 1976, 100 (7-8), 336].
- [0016] 비록 구조적 모티프가 타입 B의 새로운 리간드 타입을 기초로 하는 타입 R₃P=C₅R₄의 사이클로펜타디에닐리텐 포스포란이 문헌에서 양성체-이온 리간드로서 장시간 동안 알려졌지만, 이러한 리간드의 탈양성자화된 형태를 함유하는 착화합물의 유리한 사용에 대한 보고는 현재까지 없다[F. Ramirez, S. Levy, J. Org. Chem. 1956, 21, 1333].

발명의 내용

[0017] 따라서, 본 발명의 목적은 킬레이트 유사 방식으로 P-브릿지 원자를 통해서 SE 중심 원자에 결합되는 C_5R_4 공여체와 C 공여체를 지니는 SE 복합체를 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명에 따르면, 이러한 목적은 화학식(1)의 $n^5:n^1-CpPC-CGC$ 에 의해서 달성된다:



(1)

[0019]

[0020] 상기 식에서,

[0021] SE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Lu이고;

[0022] X = 서로 독립적으로, 단일 음이온 디오가노아미도, 비스(트리메틸실릴)아미도, 할로게나이드, 알킬, 아릴, 알콕소, 아릴옥소 또는 알킬알루미늄에이트 (AlR_4) 치환체이고;

[0023] L = 중성 리간드, 예컨대, 트리오가닐포스판 (PR_3), 삼차 아민 (NR_3), 피리딘 및/또는 이용매 분자, 예컨대, 테트라하이드로푸란(THF), 에테르, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 헥사메틸인산 트리아미드(HMPT), 테트라하이드로피란(THP), 테트라하이드로티오프란(THT)이고;

[0024] R = 최대 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이고;

[0025] R^1, R^4 = 서로 독립적으로, H 또는 메틸이고;

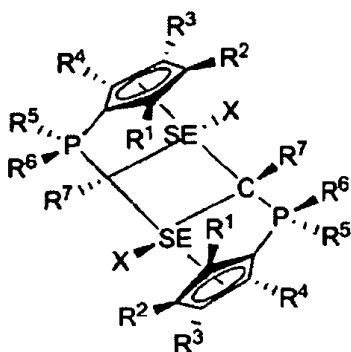
[0026] R^2, R^3 = 서로 독립적으로, H 또는 메틸 또는 삼차 부틸, 또는 함께 치환된 사이클로알킬 모이어티이고;

[0027] R^5, R^6 = 메틸, n-부틸, 삼차 부틸 또는 페닐이고;

[0028] R^7, R^8 = 서로 독립적으로, H, 트리메틸실릴, 최대 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이고;

[0029] m = 0, 1, 2 또는 3이다.

[0030] 대안적으로, 본 발명에 따른 목적은 화학식(2)의 $CpPC-CGC$ 에 의해서 달성된다:



(2)

[0031]

[0032] 상기 식에서,

[0033] SE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Lu이고;

- [0034] X = 서로 독립적으로, 단일 음이온 디오가노아미도, 비스(트리메틸실릴)아미도, 할로게나이드, 알킬, 아릴, 알콕소, 아릴옥소 또는 알킬알루미늄에이트 (AIR₄") 치환체;
- [0035] R = 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노 또는 폴리사이클릭 아릴이고;
- [0036] R¹, R⁴ = 서로 독립적으로, H 또는 메틸이고;
- [0037] R², R³ = 서로 독립적으로, H 또는 메틸 또는 삼차 부틸 또는 함께 치환된 사이클로알킬 모이어티이고;
- [0038] R⁵, R⁶ = 메틸, n-부틸, 삼차 부틸 또는 페닐이고;
- [0039] R⁷, R⁸ = 서로 독립적으로, H, 트리메틸실릴, 최대 1 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬; 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 모노- 또는 폴리사이클릭 아릴이다.
- [0040] 바람직하게는, SE = Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 또는 Lu이고; X = $\eta^5: \eta^1$ -CpPC-CGC 내에서 헥사메틸렌 디실라자나이드, N,N-디메틸벤질아민 (dmba) 오르토-금속화된, N,N, α -트리메틸벤질아민 (tmba) 오르토-금속화된, 실릴메타나이드 -CH₂SiMe₃ 또는 -CH(SiMe₃)₂, 벤질, 알릴, Cl, Br 또는 I이다.
- [0041] ($\eta^5: \eta^1$ -포스포릴라이드)-희토류 메탈로센은 바람직하게는 하기 메탈로센으로 이루어진 군으로부터 선택된다:
- [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)Y(N(SiMe₃)₂)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)Sm(N(SiMe₃)₂)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)Nd(N(SiMe₃)₂)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)Ce(N(SiMe₃)₂)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)La(N(SiMe₃)₂)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅H₃fBuPMe₂CH₂)Ce(N(SiMe₃)₂)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅H₃fBuPMe₂CH₂)La(N(SiMe₃)₂)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅H₃fBuPMe₂CH₂)Nd(N(SiMe₃)₂)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)Nd(N(SiMe₂H)₂)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PPh₂CH₂)Y(CH₂SiMe₃)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PPh₂CH₂)Sm(CH₂SiMe₃)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅H₃fBuPPh₂CH₂)Y(CH₂SiMe₃)₂], [($\eta^5: \eta^1$ -C₅Me₄PMe₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₂H)₂],
 [($\eta^5: \eta^1$ -C₅H₃fBuPMe₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)₂].
- [0042]
- [0043] 모든 착화합물에서, CpPC 단위는 두 자리 음이온 리간드를 나타낸다. 희토류 금속 상에 6+2 전자 공여체 [$R^{1-} {}^4_4C_5-PR^5R^6-CH_2$]⁻로서 메틸렌 단위와 배위하는 R⁷, R⁸ = H의 착화합물을 제조하는 것이 특히 바람직하였다. 삼가 SE 금속 원자는 추가의 음이온성 이간드 X 및 중성 리간드 L에 의해서 추가로 배위된다. R⁸ = H의 특수에 경우에, CpPC 단위를 추가로 탈양성자화시키고, 두 자리 이중 음이온c 6+4 전자 리간드 [$R^{1-4} {}^4_4C_5-PR^5R^6-CR^7$]²⁻와 동일한 리간드를 금속 원자에 결합시키는 것이 가능하다. 그러나, 또한 청구하고자 하는 사항은 이들 리간드 중 하나 이상이 킬레이트-유사 양상으로 이가 또는 사가 SE-금속 원자에 결합하는 복합체일 것이다(도 5).
- [0044] 본 발명에 따른 $\eta^5: \eta^1$ -CpPC-CGC는 CH-산성 사이클로펜타디에닐리텐 포스포란가 -20℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 비양성자성 용매 내의 희토류금속 리간드 착화합물과 반응되는 방식으로 제조된다. 반응은 아민, 염 또는 탄화수소의 제거에 의해서 발생한다. 바람직하게는 반응은 방향족, 탄화수소, 에테르 또는 이들 용매의 혼합물에서 수행된다. -10℃ 내지 80℃의 범위의 반응 온도가 특히 바람직하다. CH-산성 사이클로펜타디에닐리텐 포스포란은 바람직하게는 0.8 : 1 내지 1.2 : 1의 몰 비율로 희토류 금속 리간드 착화합물과 반응된다. 등몰량으로 희토류 금속 리간드 착화합물에 의한 CH-산성 사이클로펜타디에닐리텐 포스포란의 전환이 특히 바람직하다.
- [0045] 본 발명에 따른 $\eta^5: \eta^1$ -CpPC-CGC는 유기 반응에서 시약 또는 촉매로서 사용된다. 추가의 유리한 적용은 폴리에스테르의 생산을 위한 개환 중합에서 촉매로서 그리고 올레핀의 중합에서 예비촉매로서의 사용이다. 컨쥬게이트된 올레핀(conjugated olefin)의 중합에서 예비촉매로서의 사용이 특히 유리하다.
- [0046] 균질의 지글러-나타 촉매 시스템(ZIEGLER-NATTA catalyst system)에 비해서 강조되어야 하는 메탈로센 및 메탈로센-유사 화합물의 이점은 비-극성 유기 용매에서의 우수한 용해도, 분자(단일 부위 촉매) 내부의 명확한 촉매적 활성 위치(활성 부위) 및 촉매 착화합물의 입체화학에 의해서 달성될 수 있는 폴리머에 대한 C-C-커플링 반

응의 입체선택성(tacticity)이다. 폴리올레핀의 상이한 입체선택성은, 예를 들어, 폴리머의 용점, 인장 강도 및 안정성과 관련하여 완전히 상이한 성질을 생성시켜서, 분자 단일-부위 촉매의 설계로 인해서, 표적된 양상으로 고가의 폴리머를 위한 성질 프로파일을 조정하는 것이 가능하다. 활성을 고려하면, 새로운 세대의 속박된 기하학적 착화합물은 메탈로센에 비해서 더 우수하고, 중합 촉매작용에서의 고도의 선택성을 가능하게 하고 상당히 더 높은 열적 응력을 견딜 수 있다.

[0047] SE 착화합물은 SE 아민(아민 제거) 또는 SE 알킬렌(탄화수소 제거)와의 CH-산성 리간드 전구체의 반응에 의해서 얻어진다. 세 번째 방법은 SE 할로게나이드(염 제거)와의 CpPC 리간드의 알칼리 염의 반응 또는 SE 할로게나이드로서 양성자화된 리간드 형태 [CpPC]H와 염기로서 유기리튬 화합물 또는 리튬 아마이드의 동일반응계내 조합물의 반응을 나타낸다.

[0048] 본 발명은 많은 실시예를 기초로 하여 이하 추가로 상세리 예시될 것이며, 이는 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0049] 가수분해 및/또는 산소에 대해서 민감하게 반응하는 물질과의 모든 반응은 보호성 아르곤 가스 대기 하에 가열된 SCHLENK 장치에서 수행된다. 회전식 베인 (vane) 진공 펌프를 지니는 체인지 탭(change tab) 시스템(PFEIFFER, Model Duo 010 M, 약 $2 \cdot 10^{-2}$ bar의 최종압력)가 사용되었다. 물질은 칭량되었고, 샘플은 분석적 연구를 위해서 제조되었으며, 가수분해 및/또는 산소에 민감하게 반응하는 물질은 질소 대기하의 글로브박스(glovebox)(Type MB 150 BG-1, BRAUN, Lab Master 130, BRAUN)에 저장되었다.

[0050] 공기 또는 수분에 민감한 반응을 위한 용매는 표준 절차에 따라서 건조되고 알루미늄 옥사이드/분자체 3 Å/R3-11G 촉매(BASF) 상의 흡수 컬럼에 저장되었다. NMR 측정을 위한 탈중수소화된 용매가 또한 표준 방법에 따라서 건조되고 분자체 3 Å 상에서 저장되었다. nBuLi(헥산 중), tBuLi(헥산 중), MeLi(Et₂O 중), PhLi(nBu₂O중) 및 LiCH₂TMS가 CHEMETALL에 의해서 제공되었다. 리튬 오르가닐렌(lithium organylene)의 사용된 용매와 그리냐드 시약(Grignard reagent)은 지시약으로서 2차 부틸 대 1,10-페난트롤린으로 적정함으로써 측정되었다.

[0051] NMR 스펙트럼은 실온에서 하기 장치상에서 측정되었다:

BRUKER ARX 250: ¹H(250.1 MHz), ¹³C(62.5 MHz).

BRUKER ARX 300: ¹H(300.1 MHz), ¹³C(75.5 MHz), ³¹P(121.5 MHz).

BRUKER AMX 300: ¹H(300.1 MHz), ¹³C(75.5 MHz), ³¹P(121.5 MHz).

BRUKER DRX 400: ¹H(400.1 MHz), ¹³C(100.6 MHz), ³¹P(161.9 MHz), ⁷Li(155.44).

BRUKER DRX 500: ¹H(500.10 MHz), ¹³C(125.8 MHz), ³¹P(202.3 MHz), ²⁷Al(130.3 MHz).

[0052]

[0053] 모든 열거된 ³¹P- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 ¹H-탈커플링되었다. NMR 스펙트럼은, VT-NMR 스펙트럼을 제외하고는, 298K에서 표준에 따라서 기록되었다. 상응하는 탈중수소화된 용매의 잔류 프로톤 및 용매 신호는 ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 보정하기 위해서 사용된다.

[0054] ¹H-NMR: C₆D₆: δ = 7.16ppm, CDCl₃: δ = 7.24 ppm, d₈-THF: δ = 3.58 ppm, 1.73 ppm, CD₃CN: δ = 1.94 ppm, CD₂Cl₂: δ = 5.32 ppm, d₆-톨루엔: δ = 7.09 ppm, d⁵-피리딘: δ = 8.71 ppm, C₆D₅Br: δ = 7.15 ppm, d⁶-DMSO: δ = 2.50 ppm

[0055] ¹³C-NMR: C₆D₆: δ = 128.1 ppm, CDCl₃: δ = 77.0 ppm, d⁸-THF: δ = 49.0 ppm, 24.2 ppm, CD₃CN: δ = 1.3ppm, 118.3 ppm, CD₂Cl₂: δ = 52.79 ppm, d⁶-톨루엔: δ = 137.5 ppm, d⁵-피리딘: δ = 149.9 ppm, C₆D₅Br: δ = 131.8 ppm, d₆-DMSO: δ = 39.5 ppm

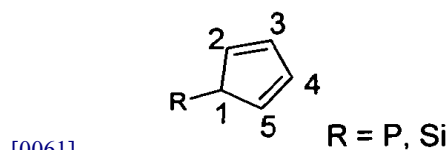
[0056] ³¹P-NMR 스펙트럼은 85% 인산에 대해서 또는 내부 표준(C₆D₆ 중의 PPh₃: -5.26 ppm)을 사용한 광역-탈커플링 및 외적으로 보정된 스펙트럼을 기록하였다.

[0057] n-결합을 통한 핵 스핀 ½에 의한 핵 X와 핵 Y 사이의 커플링은 Hz로 커플링 상수 ⁿJ_{xy}에 의해서 표시된다.

[0058] 하기 약어가 신호에 대한 다중성에 대해서 사용되었다:

[0059] s = 단일선, d = 이중선, t = 삼중선, q = 사중선, quin = 오중선, m = 다중선.

[0060] 신호의 정확한 할당은 2D NMR 분광분석(COSY, NOESY, HMQC 또는 HSQC 및 HMBC NMR 분광분석)에 의해서 수행되었다. NMR 분석에서, 하기 번호매김이 사이클로펜타디에닐 고리에 대해서 사용되었다:



[0062] 적외선 스펙트럼이 NICOLET 510 M 분광계(KBr 플레이트 사이의 뉴졸 러빙(Nujol rubbing)으로서) 또는 ATR-FT IR 분광계, BRUKER에 의한 모델 "Alpha-P"(고도로 정제된 물질 중에서)에 의해서 기록되었다. 흡수 밴드는 cm^{-1} 로 표시된다. 흡수 밴드의 특성이 하기 약어에 의해서 설명된다: w = 약함, m = 중간, s = 강함, $\tilde{\nu}$ = 파수 cm^{-1} .

[0063] 원소 분석(C, H, N)은 분석화학 부서(Department for Analytic Chemistry); 장치: HERAEUS에 의한 CHN-Rapid에 의해서 수행되었다. 가수분해- 및 산소-민감성 물질은 아연 도가니 내의 글로브 박스에 칭량된다. 정보는 중량%로 주어진다.

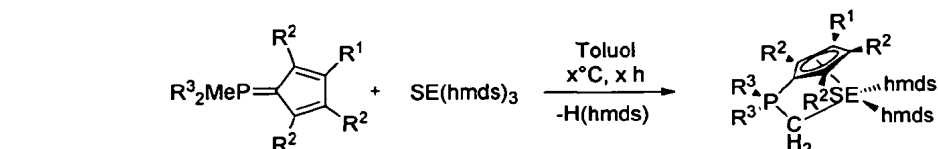
[0064] 단결정 x-레이 구조 분석은 Philipps-University of Marburg의 분석화학 부서; 장치: IPDS (IPDS-1, STOE)에 의해서 수행되었다. A standard graphite monochromator (Mo-K α -방사선, (λ = 71.073 pm)가 이미지를 위해서 사용되었다. 추가로, 결정 구조 분석에 대한 정보가 결정학적 정보를 함유한 부록에서 찾아볼 수 있다. DIAMOND 3 프로그램이 분자 구조를 함유하는 도형을 위해서 사용되었다.

[0065] TGA는 TGA/SDTA 851 장치(METTLER TOLEDO에 의한)로 수행되었다. TGA 측정을 위해서, 샘플을 장치내에 통합된 70 μL 알루미늄 도가니 내로 초-마이크로 저울에 의해서 매번 칭량되었다. 폴리머 샘플의 DSC 측정은 METTLER TOLEDO의한 DSC 821e으로 수행되었다. DSC 측정의 위해서, 매번, 물질을 40 μL 알루미늄 도가니 내로 칭량하였다. 밀봉된 도가니의 뚜껑에 구멍을 뚫어서 포집된 공기가 빠져나가게 하였다. 2 사이클의 온도 프로그램을 사용하였다. 샘플을 -90 내지 60°C의 온도 범위에서 10K/min의 가열 속도로 측정하였다.

[0066] 분자량은 20°C의 THF 중의 표준으로서 폴리스티롤에 비한 겔 투과 크로마토그래피에 의해서 측정될 수 있다. 먼저, 폴리이소프렌의 GPC 측정은 순수한 THF에서 수행되지만, 폴리카프로락톤의 특징에 대해서는, 5% 농도의 트리플루오로아세트산이 용리제로서 THF에 첨가되었음을 주지해야 한다. 산을 첨가함으로써, 측매 모이머티의 어떠한 가능한 결정화를 억제하는 것이 가능하였다. 그러나, 산의 첨가가 없는 동일한 컬럼 상의 동일한 폴리머의 측정은 어떠한 유용한 결과를 생성시키지 않았는데, 이는 컬럼 및 물질에 대한 과도한 압력의 형성에 기인하였다. 폴리카프로락톤을 위한 분리 컬럼은 0.8 mL/min의 유속을 지니는 두 개의 PSS SDV 선형 컬럼(10 μm , 2x8x600 mm)이다. 폴리이소프렌 샘플의 측정을 위한 분리 컬럼은 PSS SDV 선형 컬럼(5 μm , 30 cm) (+프레컬럼 (SDV 프레컬럼 5 μL)) 및 1 mL/min의 유속이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{R}^2_3\text{R}^1\text{PR}^3_2\text{CH}_2)\text{SE(hmds)}_2]$ 의 제조



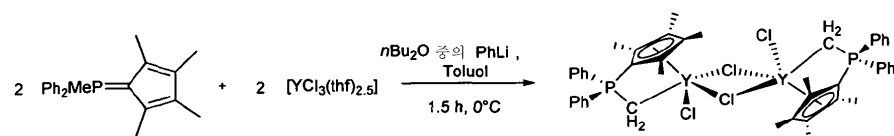
[0068]

[0069] [Toluol = 톨루엔]

[0070] 일반적인 작업 절차: x mmol의 리간(1.0 eq) 및 x mmol의 SE(hmds)₃ (1.0 eq)를 먼저 x mL의 톨루엔에 용해시켰다. 반응 혼합물을 중심 원자에 따라서 80°C에서 상이한 시간 동안 교반하였다. 반응 조절은 ³¹P-NMR 분광분석에 의해서 수행하였다. 개별적인 반응 시간 후에, 용매 및 어떠한 생성된 디실라잔 [H(hmds)]을 진공 중에서

제거하였다. 잔류물을 3-5 mL의 헥산에 현탁시키고, 필요한 경우, 초음파 배쓰(bath)에서 페이스트로 만들었다. 현탁액을 -30℃에서 밤새 저장하여 침전율을 증가시켰다.

실시예 1: $[(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{YCl}_2]_2$ 의 제조



[Toluol = 톨루엔]

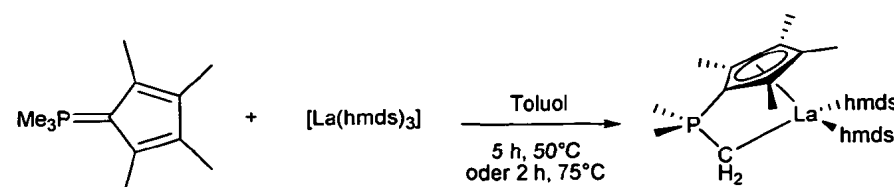
97 mg의 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.30 mmol, 1.00 eq) 및 134 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ (0.357 mmol, 1.18 eq)를 8 mL 톨루엔에 제공하였다. 밝은 고형물을 함유한 오렌지색 용액을 0℃로 냉각시키고, 0.6 mL의 PhLi 용액($n\text{Bu}_2\text{O}$ /벤젠 중의 0.5 M, 0.30 mmol, 및 1.00 eq)을 적하하고, 이어서, 물질을 0℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 이러한 단계 동안에, 용액의 색이 사라졌다. 반응이 완료된 후에(^{31}P -NMR 분광분석에 의한 반응 조절), 반응 혼합물을 CELITE로 여과하고, 각각 3-4 mL의 톨루엔으로 2회 세척하였다. 얻은 여액을 미세한 진공 중에서 증발시키고, 잔류물을 펜탄에 현탁시켰다.

이어서, 혼합물을 원심분리하고, 상청 용액을 따라내고, 베이지색 고형물을 미세한 진공 중에서 건조시켰다.

수율: 129 mg (0.24 mmol, 79%).

용매로서 THF중에서 $[\text{YCl}_3(\text{thp})_2]$ 의 사용에 의해서 반응을 수행하는 때에, 동일한 결과가 달성된다.

실시예 2: $[(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Pme}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ 의 제조



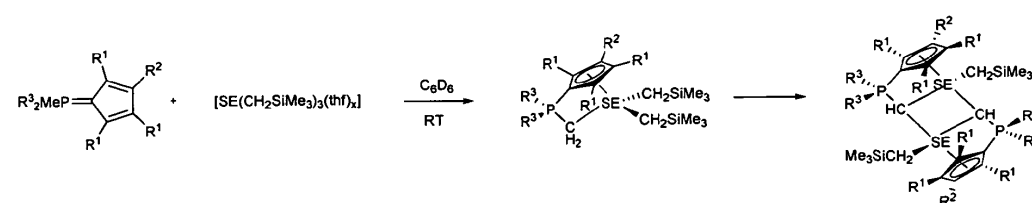
[Toluol = 톨루엔; oder = 또는]

70 mg의 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Pme}_3$ (0.36 mmol, 1.00 eq) 및 229 mg의 $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ (0.37 mmol, 1.03 eq)를 먼저 10 mL 톨루엔에 용해시켰다. 반응 용액을 75℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응의 조절은 ^{31}P -NMR 분광계에 의해서 수행되었다. 용매 및 H(hmds)를 미세한 진공 중에서 40℃에서 제거하였다. 잔류물을 3-5 mL의 헥산에 현탁시키고, 초음파 배쓰에서 페이스트로 변화시켰다. 현탁액을 30℃에서 밤새 저장하여 수율을 증가시켰다.

수율: 227 mg(0.35 mmol, 96%); 생성물: 무색 고형물.

단결정이 -30℃의 헥산 용액으로부터 얻어질 수 있다.

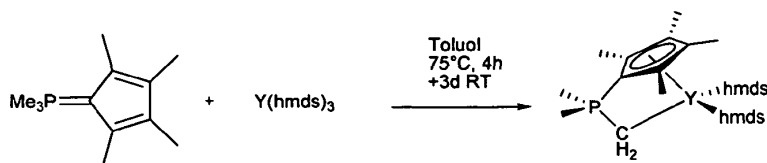
실시예 3: NMR 규모로의 $[(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 및 $[(\eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 의 제조



글로브 박스내의 작은 용기 내에, 11.18 mg의 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.04 mmol, 1.00 eq)을 먼저 0.2 mL의 C_6D_6 에 용해시켰다. $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (0.04 mmol, 1.00 eq)을 별도의 용기내의 0.2 mL의 C_6D_6 에 용해시켰다. 리간드 용

액을 주사기로 전구체 용액내에 서서히 적하시키고, 반응 용기를 이러한 단계 동안 전후로 가볍게 흔들었다. 반응 혼합물을 NMR 튜브 내로 옮기고, 0.2 mL의 C₆D₆로 세정하였다. 화합물을 NMR 분광계를 통해서 특성화시켰다.

실시예 4: [(η^5 : η^1 -C₅Me₄Pme₂CH₂)Y(hmds)₂]의 제조



[Toluol = 톨루엔]

정량 정보: 10 mL 톨루엔, 70 mg Me₃PC₅Me₄ (0.36 mmol, 1.0 eq), 205 mg Y(hmds)₃ (0.36 mmol, 1.0 eq); 시간: 5 h (+3d); 온도: 50°C (+3d, RT)

수율: 163 mg (0.27 mmol, 75%); 색상: 무색 고형물

원소 분석 (C₂₄H₅₆N₂Si₄Y, 604.94 g/mol): 계산치: C: 47.65, H: 9.33, N: 4.63; 실측치: C: 45.20, H: 8.91, N: 3.77

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 3.17 (d, ²J_{P,Y} = 2.08 Hz)

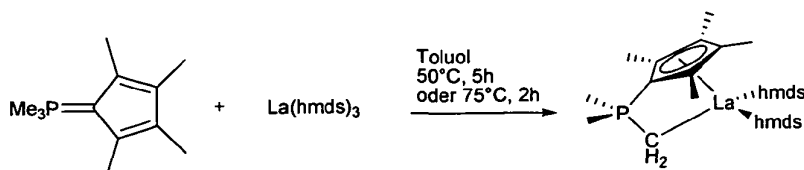
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 2.04 (s, 6H, C₅Me₄, 2,5-Cp), 2.00 (s, 6H, C₅Me₄, 3,4-Cp), 1.13 (d, ²J_{P,H} = 12.65 Hz, 6H, Pme₂), 0.42 (s, 36H, N(SiMe₃)₂), 0.02 (dd, 2H, ²J_{P,H} = 9.80 Hz, ²J_{Y,H} = 2.08 Hz, PCH₂Y).

¹³C-NMR(62.8 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 125.4 (d, ^{2,3}J_{C,P} = 13.2 Hz), 119.3 (d, ^{2,3}J_{C,P} = 12.1 Hz), 91.2 (d, ¹J_{C,P} = 100.13 Hz, PC_{Cp}), 17.4 (d, ¹J_{C,P} = 48.3 Hz, Pme₂), 14.9 (s, C₅Me₄, 3,4-Cp), 12.3 (d, ³J_{C,P} = 1.44 Hz, C₅Me₄, 2,5-Cp), 6.62 (s, N(SiMe₃)₂). PCH₂Y에 대한 신호는 신호들에 의해서 중첩된다.

EI-MS: m/z (%) = 355 (35%), 281 (100%), 254 (48%), 239 (39%), 207 (45%), 123 (100%), 105 (56%), 91 (34%), 77 (27%).

IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2945.47 (m), 2896.22 (m), 1312.51 (m), 1291.25 (m), 1239.93 (s), 1125.00 (w), 951.37 (s), 929.76 (s), 812.79 (s), 770.03 (s), 751.79 (s), 661.53 (m), 607.43 (m), 450.22 (m)

실시예 5: [(η^5 : η^1 -C₅Me₄Pme₂CH₂)La(hmds)₂]의 제조



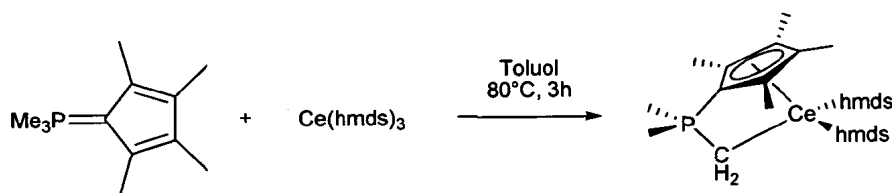
[Toluol = 톨루엔; oder = 또는]

정량 정보: 10 mL 톨루엔, 70 mg Me₃PC₅Me₄ (0.36 mmol), 229 mg La(hmds)₃ (0.37 mmol, 1.03 eq); 시간: 2 h (5 h); 온도: 75°C (50°C)

수율: 227 mg (0.35 mmol, 96%); 색상: 무색 고형물

- [0103] 단결정이 -30℃에서 헥산 용액으로부터 얻어질 수 있다.
- [0104] 원소 분석 ($C_{24}H_{56}N_2Psi_4La$, 654.94 g/mol): 계산치: C: 42.29, H: 8.07, N: 4.48; 실측치: C: 38.61, H: 7.73, N: 3.58
- [0105] 1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 2.08 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.04 (s, 6H, C_5Me_4), 1.13 (d, $^2J_{P,H} = 12.8$ Hz, 6H, Pme_2), 0.40 (s, 36H, $N(SiMe_3)_2$), -0.26 (d, 2H, $^2J_{P,H} = 7.74$ Hz, PCH_2-La)
- [0106] ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 127.5 (d, $^1J_{P,C} = 57.2$ Hz, C_6P), 124.28 (s, C_5Me_4), 120.46 (s, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 13.19 (s, C_5Me_4), 10.70 (s, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 17.18 (d, $^1J_{P,C} = 48.0$ Hz, Pme_2), 4.17 (s, $N(SiMe_3)_2$), 1.68 (d, $^1J_{P,C} = 69.9$ Hz, PCH_2La)
- [0107] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 4.99
- [0108] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, Et_2O): δ /ppm = 6.75
- [0109] EI-MS: $m/z(\%) = 161$ [hmds], 146 [$Me_3Si-N-SiMe_2$]
- [0110] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2994.48$ (m), 2888.58 (w), 1248.65 (m), 1235.29 (m), 1099.08 (w), 1045.19 (w), 1007.16 (s), 892.52 (m), 819.00 (s), 750.03 (w), 743.17 (m), 688.25 (w), 658.17 (s), 597.40 (m), 438.40 (s)

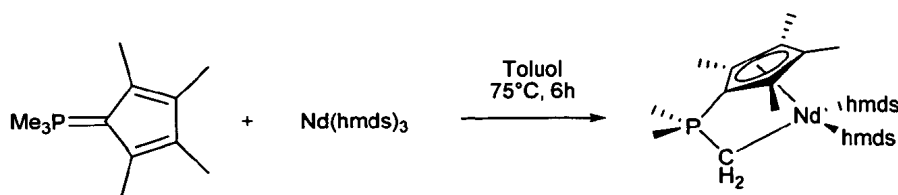
[0111] 실시예 6: [$(\eta^5: \eta^1-C_5Me_4Pme_2CH_2)Ce(hmds)_2$]의 제조



- [0112]
- [0113] [Toluol = 톨루엔]
- [0114] 정량 정보: 8 mL 톨루엔, 86 mg $Me_3PC_5Me_4$ (0.44 mmol, 1.0 eq), 273 mg $Ce(hmds)_3$ (0.44 mmol, 1.0 eq); 시간: 3 h; 온도: 80℃, 화합물은 산화에 대해서 매우 민감하다.
- [0115] 수율: 137.5 mg (0.21 mmol, 47.7%); 색상: 밝은-갈색 고형물
- [0116] 단결정이 -30℃에서 헥산 용액으로부터 얻어질 수 있다.
- [0117] 원소 분석 ($C_{24}H_{56}N_2Psi_4Ce$, 656.15 g/mol): 계산치: C: 43.93, H: 8.60, N: 4.27; 실측치: C: 28.50, H: 5.26, N: 0.89
- [0118] 1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 4.36 (s, 6H, C_5Me_4), 3.70 (s, 6H, C_5Me_4), 2.38 (bs, 6H, Pme_2), 0.13 (s, 36H, $N(SiMe_3)_2$), -2.71 (bs, PCH_2Ce).
- [0119] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ /ppm = -32.3.
- [0120] ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): 신호가 상자성으로 인해서 배경 노이즈에서 사라졌다.
- [0121] EI-MS: $m/z(\%) = 161$ [hmds]*, 146 [$Me_3Si-N-SiMe_2$]*

[0122] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2949.64 \text{ (m)}, 2900.61 \text{ (w)}, 1240.32 \text{ (m)}, 997.91 \text{ (m)}, 967.72 \text{ (s)}, 948.33 \text{ (m)}, 860.47 \text{ (m)}, 825.12 \text{ (s)}, 801.88 \text{ (s)}, 737.84 \text{ (s)}, 660.62 \text{ (m)}, 591.05 \text{ (m)}, 450.45 \text{ (w)}$

[0123] 실시예 7: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Pme}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ 의 제조



[0124]

[0125] [Toluol =톨루엔]

[0126] 정량 정보: 5 mL 톨루엔, 96 mg $\text{Me}_3\text{PC}_5\text{Me}_4$ (0.49 mmol, 1.00 eq), 320 mg $\text{Nd}(\text{hmds})_3$ (0.51 mmol, 1.04 eq); 시간: 6 h; 온도: 75°C (+3d RT)

[0127] 수율: 211.3 mg (0.32 mmol, 65.3%); 색상: 청색 고형물

[0128] 암청색 단결정이 2일 후에 -20°C 에서 hexan 용액으로부터 얻어질 수 있다.

[0129] 원소 분석: ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_1\text{Si}_4\text{Nd}$; 657.23 g/mol): 계산치: C: 43.66, H: 8.55, N: 4.24; 실측치: C: 39.21, H: 8.08, N: 3.48

[0130] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -200.7 \text{ (bs)}$

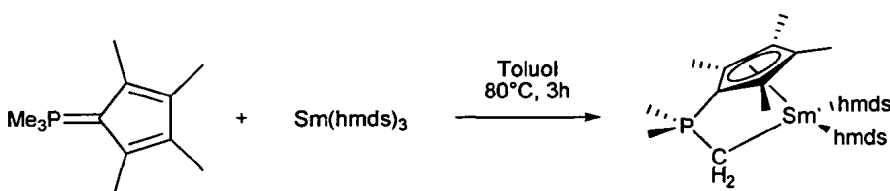
[0131] ^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 12.88 \text{ (s, 6H, C}_5\text{Me}_4\text{)}, 5.16 \text{ (s, 6H, C}_5\text{Me}_4\text{)}, -0.75 \text{ (bs, 6H, Pme}_2\text{)}, -5.10 \text{ (bs, 18H, N(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}, -7.58 \text{ (bs, 18H, N(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}, -69.8 \text{ 또는 } -16.38 \text{ (bs, 2H, PCH}_2\text{Nd)}$

[0132] ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 210.2 \text{ (s, C}_5\text{Me}_4\text{)}, 180.2 \text{ (s, C}_5\text{Me}_4\text{)}, 168.6 \text{ (d, } ^1J_{\text{P,C}} = 95.6 \text{ Hz, PC}_p\text{)}, 68.3 \text{ (bs, C}_5\text{Me}_4\text{)}, 34.0 \text{ (d, } ^1J_{\text{P,C}} = 47.3 \text{ Hz, Pme}_2\text{)}, 24.9 \text{ (C}_5\text{Me}_4\text{)}, 6.41 \text{ (N(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}, 1.18, -13.27 \text{ (N(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}$

[0133] PCH2Nd에 대한 신호가 확인될 수 없다.

[0134] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2946.89 \text{ (m)}, 2895.13 \text{ (w)}, 1239.15 \text{ (m)}, 963.29 \text{ (s)}, 945.74 \text{ (s)}, 814.66 \text{ (s)}, 766.15 \text{ (s)}, 747.21 \text{ (s)}, 659.85 \text{ (s)}, 598.84 \text{ (s)}, 438.86 \text{ (m)}$

[0135] 실시예 8: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Pme}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{hmds})_2]$ 의 제조



[0136]

[0137] [Toluol =톨루엔]

[0138] 정량 정보: 10 mL 톨루엔, 49 mg $\text{Me}_3\text{PC}_5\text{Me}_4$ (0.25 mmol, 1.0 eq), 158 mg $\text{Sm}(\text{hmds})_3$ (0.25mmol, 1.0 eq); 시간: 3 h; 온도: 80°C

[0139] 수율: 98 mg (0.147 mmol, 58.8%); 색상: 베이지색 고형물

[0140] 원소 분석: ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_1\text{Si}_4\text{Sm}$, 667.25 g/mol): 계산치: C: 43.26, H: 8.47, N: 4.20; 실측치: C: 41.73, H: 8.76, N: 3.92

[0141] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, 톨루엔): $\delta/\text{ppm} = 37.9$ (bs)

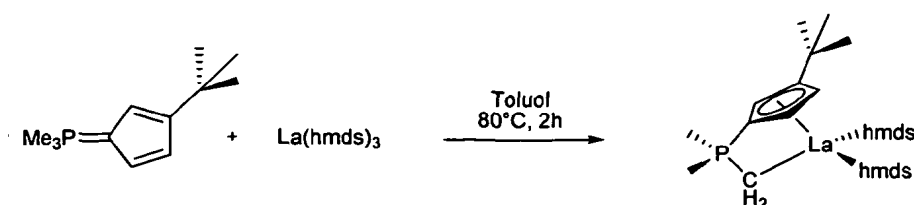
[0142] ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 3.21$ (s, 6H, C_5Me_4), 2.29 (s, 6H, C_5Me_4), -0.05 (bs, 6H, Pme_2), -1.57 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -3.86 (bs, 2H, PCH_2Sm)

[0143] ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): 신호가 확인될 수 없다.

[0144] EI-MS: m/z (%) = 652.2 [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

[0145] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3067.14$ (bm), 2949.59 (w), 1240.45 (m), 998.29 (m), 968.28 (s), 948.34 (m), 860 (m), 825.51 (s), 801.91 (s), 737.98 (s), 660.75 (s), 591.22 (s), 450.30 (m), 405 (m)

[0146] 실시예 9: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ 의 제조



[0147]

[0148] [Toluol = 톨루엔]

[0149] 정량 정보: 10 mL 톨루엔, 98.0 mg $\text{Me}_3\text{PC}_5\text{Me}_4$ (0.50 mmol, 1.00 eq), 415 mg $\text{La}(\text{hmds})_3$ (0.67 mmol, 1.34 eq); 시간: 2 h; 온도: 80°C

[0150] 수율: 194 mg (0.30 mmol, 60%); 색상: 베이지색 고형물

[0151] 무색 단결정이 -30°C 에서 hexan 용액으로부터 얻어질 수 있다.

[0152] 원소 분석: ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{P}_1\text{LaN}_2\text{Si}_4$, 652.0 g/mol): 계산치: C: 44.01, H: 8.62, N: 4.28; 실측치: C: 32.17, H: 6.48, N: 1.41

[0153] ^1H -NMR (C_6D_6 , 400.15 MHz): $\delta/\text{ppm} = 6.65$ (m, 1H, C_5H_3), 6.28 (m, 1H, C_5H_3), 5.91 (m, 1H, C_5H_3), 1.43 (s, 9H, tBu), 1.08 (d, $2J_{\text{H,P}} = 13.1$ Hz, 3H, Pme), 1.03 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 12.8$ Hz, 3H, Pme), 0.45 (bs, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.33 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -0.58 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 8.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 2H, PCH_2La)

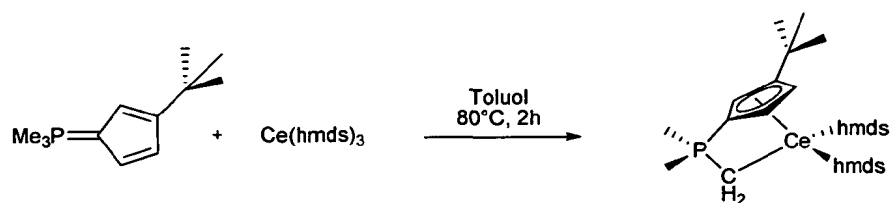
[0154] ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.90 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.21$

[0155] ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 147.1$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$, C_{qtBu}), 113.8 (d, $2J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), 112.2 (d, $2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), 109.7 (d, $3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), 94.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 104.7$ Hz, PCP), 33.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 (d, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.5$ Hz, Pme), 12.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.5$ Hz, Pme), 7.95 (d, $1J_{\text{CP}} = 38.42$ Hz, PCH_2La), 4.4 (bs, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 24.3 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

[0156] EI-IMS: $m/z = 196$ [$\text{Me}_3\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}$], 181 [$\text{Me}_2\text{PC}_5\text{H}_3\text{tBu}$], 61 [Me_2P]

[0157] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3066.61$ (w), 2946.81 (m), 2899.33 (w), 1460.77 (w), 1414.74 (m), 1357.36 (w), 1291.67 (s), 1241.43 (s), 1201.91 (s), 1176.04 (s), 1091.89 (s), 1056.23 (m), 1004.24 (s), 975.35 (vs), 747.93 (vs), 9.8067 (w), 861.32 (s), 824.38 (m), 801.99 (m), 765.70 (s), 744.09 (m), 663.42 (vs), 589.99 (vs), 488.12 (w), 449.73 (w)

[0158] 실시예 10: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ 의 제조



[0159]

[0160] [Toluol =톨루엔]

[0161] 정량 정보: 10 mL 톨루엔, 98.0 mg $\text{Me}_3\text{PC}_5\text{Me}_4$ (0.51 mmol, 1.00 eq), 380 mg $\text{Ce}(\text{hmds})_3$ (0.61 mmol, 1.19 eq); 시간: 2 h; 온도: 80°C

[0162] 수율: 144 mg (0.22 mmol, 43%); 색상: 갈색 고형물

[0163] 황색 단결정이 -18°C에서 헥산 용액으로부터 얻어질 수 있다.

[0164] 원소 분석: ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{PceN}_2\text{Si}_4$, 653.2 g/mol): 계산치: C: 43.93, H: 8.60, N: 4.27; 실측치: C: 39.43, H: 7.97, N: 2.96

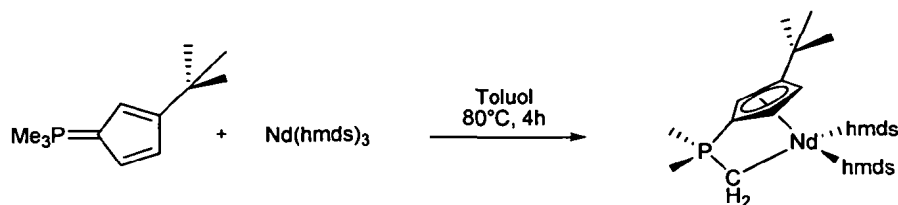
[0165] $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 46.27 (s, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), 18.05 (s, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), 15.06 (s, 3H), 5.27 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), -0.81 (매우 광범위한 신호가 적분될 수 없음, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -4.43 (s, 3H), -9.85 (bs, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), -11.55 (매우 광범위한 신호가 적분될 수 없음, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -25.80 (s, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$), -35.82 (bs, 2H, PCH_2Ce). 연장된 측정 시간 후에도, 본 화합물의 2D-스펙트럼으로부터 유용한 결과를 얻는 것이 가능하지 않았다.

[0166] $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ/ppm = -27.8 (bs)

[0167] EI-MS $m/z(\%)$ = 181 [$\text{Me}_2\text{P-CptBu}$], 196 [$\text{Me}_3\text{P-CptBu}$], 61 [Me_2P]

[0168] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3065.81 (w), 2946.36 (m), 2897.23 (m), 2858.60 (w), 1427.61 (m), 1355.52 (m), 1291.51 (m), 1200.65 (m), 1174.10 (s), 1091.93 (s), 1057.31 (s), 977.72 (m), 946.70 (vs), 860.54 (m), 825.67 (m), 764.56 (vs), 667.43 (vs), 608.64 (w), 488.04 (w), 450.21 (m)

[0169] 실시예 11: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ 의 제조



[0170]

[0171] [Toluol =톨루엔]

[0172] 정량 정보: 10 mL 톨루엔, 49 mg $\text{Me}_3\text{PC}_5\text{Me}_4$ (0.25 mmol, 1.00 eq), 163 mg $\text{Nd}(\text{hmds})_3$ (0.26 mmol, 1.04 eq); 시간: 4 h; 온도: 80°C

[0173] 수율: 118.3 mg (0.18 mmol, 72%); 색상: 청색 결정상 고형물

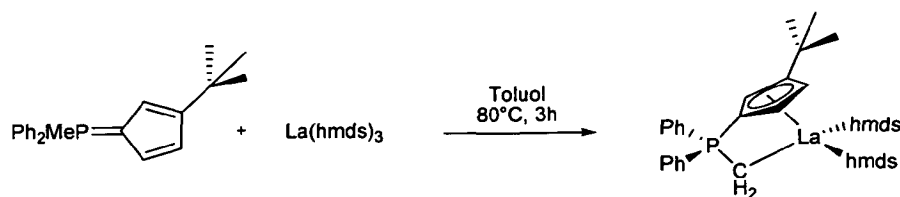
[0174] 원소 분석 ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Psi}_4\text{Nd}$, 657.23 g/mol)

[0175] $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6) δ/ppm = -178.5.

[0176] $^1\text{H-NMR}$ (300.0 MHz, C_6D_6) δ/ppm

[0177] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2945.93 (m), 2895.00 (w), 1239.31 (s), 965.02 (s), 945.84 (s), 823.47 (s), 766.02 (m), 746.05 (m), 659.71 (s), 598.92 (s), 440.34 (w)

[0178] 실시예 12: [(η^5 : η^1 -C₅H₃tBuPPh₂CH₂)La(hmds)₂]의 제조



[0179]

[0180] [Toluol =톨루엔]

[0181] 정량 정보: 8 mL 톨루엔, 80 mg C₅H₃tBuPPh₂Me (0.25 mmol, 1.00 eq), 155 mg La(hmds)₃ (0.25 mmol, 1.00 eq); 시간: 3 h; 온도: 80°C

[0182] 수율: 115 mg (0.148 mmol, 59.1%); 색상: 베이지색 고형물

[0183] 원소 분석 (C₃₄H₆₀LaN₂Psi 4, 778.3 g/mol): 계산치: C, 52.42; H, 7.76; N, 3.60;

[0184] ¹H-NMR (C₆D₆) 400.1 MHz): δ /ppm = 7.82-7.74 (m, 4H, Phm), 7.03-7.00 (m, 6H, PhO,P), 6.77 (m, 1H, C₅H₃), 6.40 (m, 1H, C₅H₃), 6.04 (m, 1H, C₅H₃), 1.39 (s, 9H, tBu), 0.33 (bs, 18H, (N(SiMe₃)₂)), 0.30 (bs, 2H, PCH₂La, hmds에 대한 중첩된 신호와 함께), 0.27 (s, 18H, (N(SiMe₃)₂))

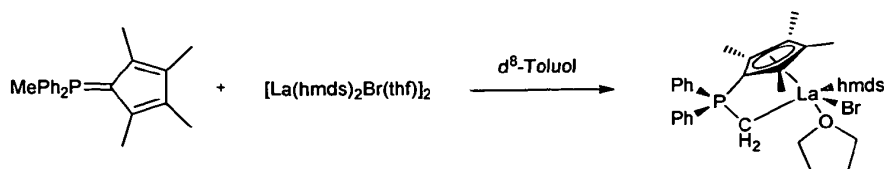
[0185] ³¹P-NMR (C₆D₆, 121.90 MHz): δ /ppm = 12.6.

[0186] ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 132.42 (s, Php), 132.41 (s, Php), 131.9 (d, 3JC,P = 2.33 Hz, Phm), 131.7 (d, 3JC,P = 2.12 Hz, Phm), 129.0 (d, 2JC,P = 5.9 Hz, PhO), 131.7 (d, 2JC,P = 5.9 Hz, PhO), 116.3 (d, ^{2,3}J_{CP} = 13.4 Hz, C₅H₃tBu), 114.7 (d, 2,3JCP = 13.7 Hz, C₅H₃tBu), 113.2 (d, ^{2,3}J_{CP} = 13.1 Hz, C₅H₃tBu), 91.9 (m, PC_{CP}), 32.7 (s, C(CH₃)₃), 4.5 (bs, (N(SiMe₃)₂)) 3.5 (s, (N(SiMe₃)₂))

[0187] 3차-부틸 기 및 메틸렌 브릿지의 사차 탄소의 신호는 관찰될 수 없다.

[0188] IR (고도로 정제된 물질): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2949.77 (m), 2900.52 (m), 1240.51 (m), 997.76 (m), 967.78 (s), 948.38 (m), 860.62 (m), 825.20 (s), 801.99 (s), 764.14 (s), 738.03 (m), 660.67 (s), 591.07 (s), 450.52 (m)

[0189] 실시예 13: [(η^5 : η^1 -C₅Me₄PPh₂CH₂)LaBr(hmds)(thf)]의 제조



[0190]

[0191] [Toluol =톨루엔]

[0192] 16.0 mg (0.044 mmol, 1.05 eq)의 CsMe₄PPh₂CH₃ 및 25.5 mg (0.042 mmol, 1.00 eq)의 La(hmds)₂Br(thf)]₂를 NMR 튜브에 함께 칭량하고, 0.7 mL의 d₈ 톨루엔에 용해시켰다. 반응 용액을 NMR-분광분석으로 시험하였다.

[0193] 이어서, 온도를 10°C 상승시키고, ³¹P-NMR 및 ¹H-NMR의 각각의 한 스펙트럼을 측정하였다.

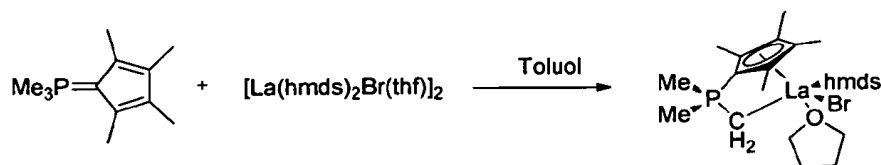
[0194] ³¹P-NMR (202.3 MHz, d⁸-tol): δ /ppm = 14.4

[0195] $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $d^8\text{-tol}$): δ/ppm = 7.89-6.99 (m, 10H, Ph), 3.58 (4 H, thf), 2.09 (s, 6H, C_5Me_4), 1.82 (s, 6H, C_5Me_4), 1.52 (4H, thf), 0.44 (d, 2H, $^2J_{\text{PH}}$ = 6.0 Hz, PCH_2La), 0.08 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

[0196] $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $d^8\text{-tol}$): δ/ppm = 133.1 (Ph), 133.0 (Ph), 131.4 (Ph), 14.1 (C_5Me_4), 11.9 (C_5Me_4), 2.66 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.39 (PCH_2La). Cp-고리의 사차 탄소 원자에 대한 신호가 보이지 않는다.

[0197] 인 원자에 대한 페닐 고리의 C원자의 신호 스플릿이 신호들의 폭으로 인해서 명확히 정의될 수 없다.

[0198] 실시예 14: $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{LaBr}(\text{hmds})(\text{thf})]$ 의 제조



[0199]

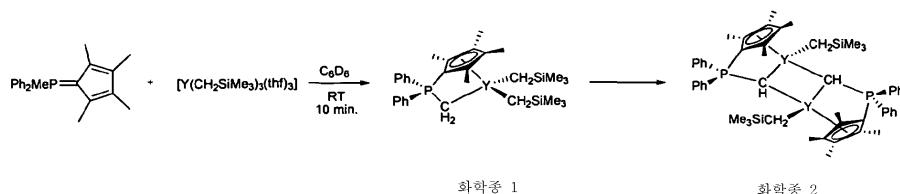
[0200] [Toluol =톨루엔]

[0201] 5.95 mg (0.030 mmol, 1.00 eq)의 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ 및 20.61 mg (0.034 mmol, 1.13 eq)의 $[\text{La}(\text{hmds})_2\text{Br}(\text{thf})]_2$ 를 NMR 튜브에 함께 칭량하고, 10 mL 톨루엔에 용해시켰다. 반응 용액을 $^{31}\text{P-NMR-NMR}$ 분광분석에 의해서 시험하였다.

[0202] $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 9.15.

[0203] $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 3.58 (thf), 2.08 (s, 6H, C_5Me_4), 2.04 (s, 6H, C_5Me_4), 1.31 (thf), 0.79 (d, 6H, $^2J_{\text{P,H}}$ = 12.0 Hz, PMe_2), -0.27 (d, 2H, $^2J_{\text{P,H}}$ = 9.0 Hz, PCH_2La), 0.400 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

[0204] 실시예 15: 원-포트(one-pot) 반응에 의한 $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2)]$ 의 제조



[0205]

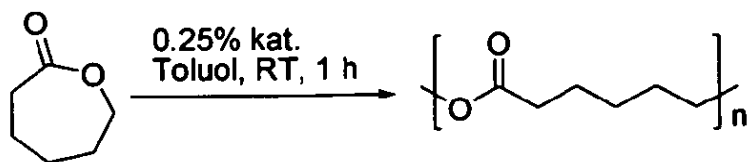
[0206] [Toluol =톨루엔]

[0207] 99 mg의 $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.05 mmol, 3.51 eq)을 4 mL의 톨루엔에 용해시키고, 0°C로 냉각시키고, 4 mL의 톨루엔 중의 133 mg의 $[\text{YCl}_3\text{thf}_{25}]$ (0.354 mmol, 1.18 eq) 및 96 mg의 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.300 mmol, 1.00 eq)의 0°C로 또한 냉각된 현탁액에 서서히 적하하였다. 밝은 침전물이 용액으로부터 침전되었다. 혼합물을 0°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응의 조절은 주된 생성물 및 이차 생성물뿐만 아니라 부분적인 자유 리간드를 나타냈다. 혼합물을 셀라이드 상의 역전된 유리 프리트에서 여과하고, 용매를 진공 중에서 여액으로부터 제거하였다. 이어서, 잔류물을 펜탄 중에 현탁시켰다. 고형물의 침강 후에, 상청 물질의 $^{31}\text{P-NMR}$ 스펙트럼은 두 화학종이 이제 동일한 비율로 용액 중에 존재함을 나타냈다. 무색 결정이 -30°C에서 상등 용액으로부터 성장하여, 화학종 2를 확인시켰다.

[0208] $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, 톨루엔): δ/ppm = 12.88 (d, $^1J_{\text{P,Y}}$ = 5.36 Hz, 86%, 화학종 1), 7.47 (d, $^1J_{\text{P,Y}}$ = 5.36 Hz, 9%, 화학종 2), 1.81 (m, 5%, 리간드)

[0209] $^{31}\text{P-NWIR}$ (121.5 MHz, 펜탄): δ/ppm = 13.84 (d, $^1J_{\text{P,Y}}$ = 5.36 Hz, 33%, 화학종 1), 8.40 (m, 33%, 화학종 2), 2.41 (m, 33%, 리간드)

[0210] 실시예 16: CpPC-비스-hmds 화합물에 의한 ϵ -카프로락톤의 개환 중합



[0211]

[0212] [Toluol =톨루엔; Kat = 촉매]

[0213] 0.25 mmol의 상응하는 리간드는 이하 나타낸 시간 및 온도에서 0.25 mmol의 상응하는 $\text{SE}(\text{hmds})_3$ 와 함께 10 mL의 톨루엔 중에 함께 있다. 착화합물로의 리간드의 전환의 완료는 ^{31}P -NMR 분광분석에 의해서 검사된다. 이제, 1 mL (약 0.025 mmol 착화합물, 1.00 eq)의 반응 용액을 50 mL 톨루엔에 주입하고, 1.14 g (10 mmol, 400 eq)의 ϵ -카프로락톤을 첨가하였다. 물질을 RT에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후에, 900 mL의 MeOH(0.1 mL HCl 농축물과 혼합됨)을 용액에 첨가하였다. 백색의 고형물이 즉각적으로 침전되었으며, 용액이 탁해졌다. 물질을 밤새 교반하여 침전이 완료되게 하였다. 다음날, 폴리머를 뷰크너(BUCHNER)에 의한 깔대기를 사용하여 여과하고, 40°C에서 2일 동안 진공중에서 건조시켰다.

[0214] 폴리머를 약 50-100 mL의 CHCl_3 에 용해시키고, 셀라이트로 여과하고(필요한 경우에, SE_2O_3 을 분리하기 위해서); 침전을 500 mL MeOH에서 반복시켰다. 폴리머를 2회 더 용해시키고, 재-침전시켜서 분석 목적을 위해서 물질을 고순도가 되게 하였다. 폴리머를 GPC 및 NMR 분광분석에 의해서 분석하였다.

촉매	t/min	수율	$M_w/\text{g/mol}$	PD
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	80%	204.282	2.37
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	81%	80.408	1.99
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	60%	225.549	4.13
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	28%	86.171	2.67
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	99%	255.060	1.97
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	78%	22.000	1.57
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	45%	300.380	3.55
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	95%	213.040	1.88
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_2]$	60	75%	189.825	2.31

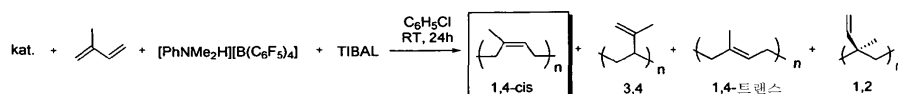
[0215]

[0216] 리간드: $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 가 음이온 hmds를 나타낸다.

[0217] ^{31}P -NMR 스펙트럼에서는 신호가 존재하지 않는다. 실험에서의 폴리카프로락톤의 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 신호는 문헌에서 주지된 바와 같은 것들에 상응한다(도 6)

[0218] 검출된 다분산도(PD)는 약 2의 범위에 있다. 라이브 중합에 대한 증거는 1.0의 PD 값이며; 이는 모든 사슬이 동일한 수의 모노머 단위로 구성되며, 그에 따라서, 고르게 성장함을 의미한다. 그러나, 개시 속도는 자연적으로 중합 속도보다 느릴 수 있다. 이는 또한 $\text{PD}>1$ 의 값에 의해서 나타나는 사슬들 사이의 사슬 길이에 대한 차이를 생성시킨다.

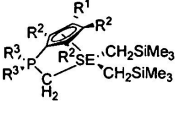
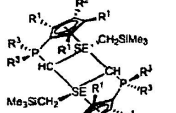
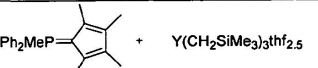
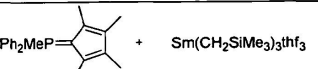
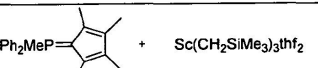
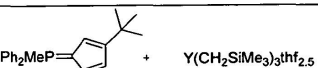
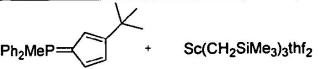
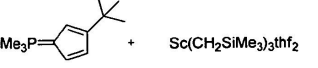
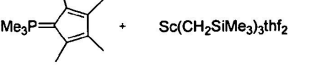
[0219] 실시예 17: 이소프렌 중합



[0220]

[0221] 예비-촉매 합성: 0.25 mL의 벤젠 중의 0.010 mmol(1.0 eq)의 상응하는 리간드를 0.011 mmol(1.1 eq)의 상응하는 $\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thfx}$ 와 함께 0.25 mL의 벤젠 중에 용해시키고, NMR 튜브에 첨가하였다. 예비-촉매의 조성을 ^{31}P -NMR 분광분석에 의해서 확인시켰다. 알킬 또는 상응하는 알킬리덴 화합물의 형성에 관한 백분율-유형의 정보가 하기 표에 있다.

- [0222] 용액에 이제, 쉬렌크 튜브(schlenk tube) 내에서, 7.3 mL의 C_6H_5Cl 가 첨가되는데, 이때, 모든 시약이 첨가된 후에 10 mL의 양이 도달된다.
- [0223] 1 mL (680 mg)의 이소프렌(10.0 mmol, 1000 eq)을 주입하고, 이어서, C_6H_5Cl 중의 1 mL의 $(PhNHMe_2)[B(C_6F_5)_4]$ 용액(8.012 mg/1 mL, 0.01 mmol, 1.0 eq)을 용액에 주입하였다. 그 직후에, 톨루엔 중의 0.2 mL의 트리이소부틸 알루미늄 용액(0.1154 g/mL, 0.116 mmol, 11.6 eq)을 첨가하였다.
- [0224] 물질을 RT에서 24 시간 동안 교반하였다.
- [0225] 그 후에, 점성의 용액을 100 mL-250 mL의 HCl-산성 MeOH(0.2 mL HCl 농축물)에 안정화제로서 스파툴라-팁(spatula-tip) 양의 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀과 함께 첨가하였다. 백색의 고형물이 즉각적으로 침전되었고, 용액이 탁해졌다. 반응 용기를 몇 mL의 $CHCl_3$ 으로 세정하였고; 일부는, 반응 혼합물이 몇회 세정하는 것이 필요한 정도로 높은 점도를 지녔다. 첨가된 침전제의 양은 폴리머 용액에 비해서 용적이 이미 10 배였다. 물질을 밤새 교반하여 완전히 침전되게 하였다. 다음날에, 폴리이소프렌을 뷰크너 깔대기를 사용하여 여과하고, 진공 중 실온에서 3일 동안 건조시켰다.
- [0226] 폴리머를 약 10mL-50mL의 $CHCl_3$ 에 용해시키고, 주사기 필터를 통해서 여과하고(어떠한 가능한 SE_2O_3 또는 다른 오염물을 여과하기 위해서), 이어서, 100 mL-250 mL의 MeOH에서 다시 침전시켜 분석 목적을 위한 높은 수준의 순도가 되게 하였다.
- [0227] 폴리머를 GPC, TGA, DSC 및 NMR 분광분석에 의해서 분석하였다.
- [0228] 표: ^{31}P -NMR 분광분석 조건은 벤젠중에 반응물 $[(C_5R^1R^2PR^3CH_2)SE(CH_2SiMe_3)_2]_2$ ($R^1 = tBu, Me$; $R^2 = H, Me$; $R^3 = Me, Ph$)을 첨가한 직후의 SE 알킬리덴 화합물에 비한 SE 알킬의 비율을 나타낸다.

반응물		
	90%	10%
	38%	62%
	100%	--
	95%	5%
	100%	--
	100%	--
	100%	--

[0229]

[0230] 표: ¹H-NMR 분광분석에 의해서 확인된 이성질체 폴리이소프렌

전촉매	수율	시스/%	3,4/%	트랜스/%	1,2/%
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	100%	57.3	20.7	22.0	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	100%	16.4	83.6	-	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	96.3%	80.5	19.5	-	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	5.9%	52.4	25.9	21.7	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	13.2%	80.0	12.1	7.9	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	100%	82.2	17.8	-	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2]$	4.1%	28.6	30.9	40.5	-
$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	100%	60.5	20.7	18.8	-
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	100%	61.4	19.5	19.1	-
$[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	100%	70.3	16.3	13.4	-
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	0%	---	---	---	---
브레이크트 없이, TIBAL 없이.					

[0231]

[0232] 표: TLC 측정에 의해서 확인된 유리전이온도

전촉매	유리전이
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	-51.1°C
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	6.3°C
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	-50.83
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	측정되지 않음
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	-57.6°C
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	-52.7°C
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2]$	측정되지 않음
$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	-51.3°C
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	-53.5°C
$[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	-56.0°C
천연 고무	-68°C

[0233]

[0234] * 물질이 더 이상 이용 가능하지 않아서 측정되지 않음. 수율 < 6%

[0235]

약 390-450°C에서의 분해점이 도달될 때까지 5% 과량으로 충분한 파괴가 존재하지 않음이 TGA 측정에 의해서 측정될 수 있다. TLC 측정은 폴리머가, 약 -50°C의 유리 온도로 그리고 융점 없이, 분해점에 도달될 때까지 엘라스토머에 전형적인 이상적인 성질을 지님을 나타낸다.

[0236]

표: GPC에 의해서 검출된 다분산도 및 분자량

전촉매	Mw/g/mol	PD
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$	>600.000	
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^{**}$	측정 불가능	
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$	>600.000	
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	70.3970	2.591
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$	>600.000	
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{fBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^{**}$	측정 불가능	
$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2]^{**}$	측정 불가능	
$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]^{***}$	ca. 60.000	
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]^{***}$	ca. 75.000	
$[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{thf}_2]$	367.700	3.099
천연 고무	$2\text{-}4 \times 10^5$	3-10

[0237]

[0238] * 공극 용적(>10)에 달할 정도로 큰 분자량, 분자량(Mw)은 정확히 검출될 수 없다.

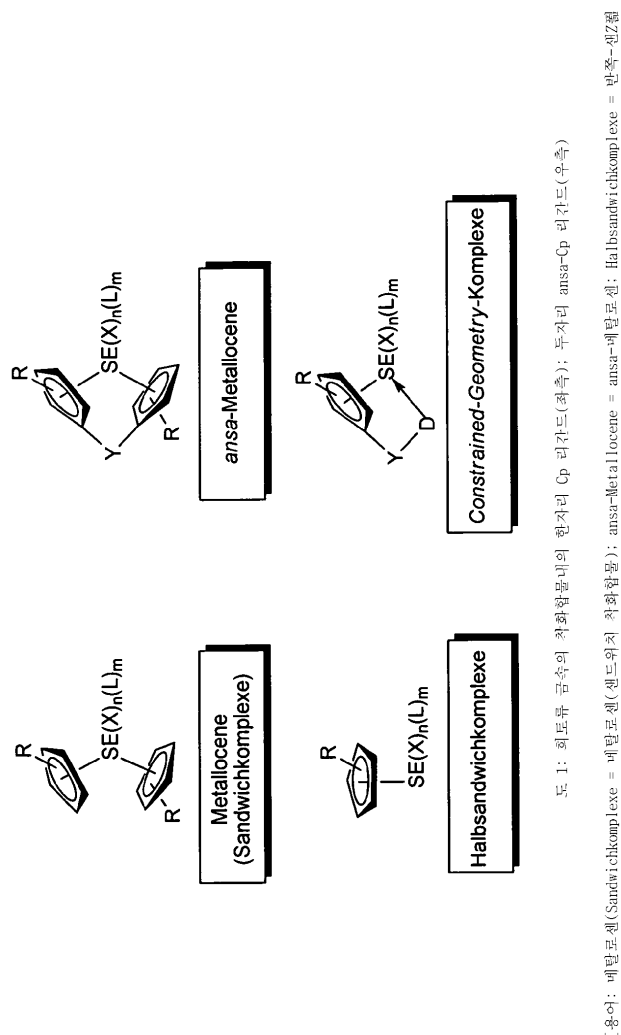
[0239] ** 샘플은 THF에 불량하게 용해성이고/거나, 이들은 주사기 필터를 완전히 통과할 수 없다.

[0240] *** 하나 이상의 최대 바이모달(bimodal) 분포를 지니는 곡선.

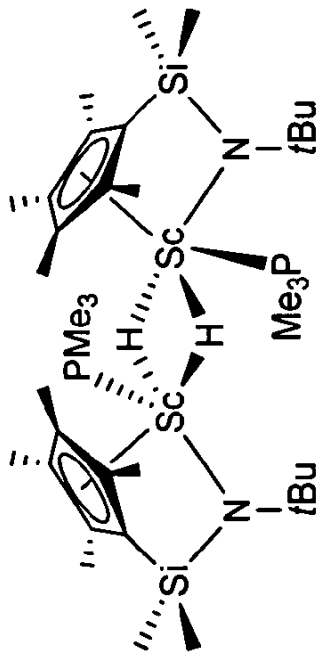
[0241] 검출된 다분산도(PD)가 또한 2 근처의 범위에 있다. 이러한 경우에도, 촉매는 중합 속도가 개시 속도보다 더 빠른 정도로 빠르게 중합을 시작시킨다. 게다가, 사슬은 대단히 길어서, 정확한 값 Mw/g/mol을 생성시키는 어떠한 측정이 가능하지 않게 한다. Mw를 측정하지 않고는, 다분산도를 검출하는 것이 가능하지 않지만, 이는 천연 고무(천연 고무: PD 3-10)의 합성에서 중요하지 않다.

도면

도면1

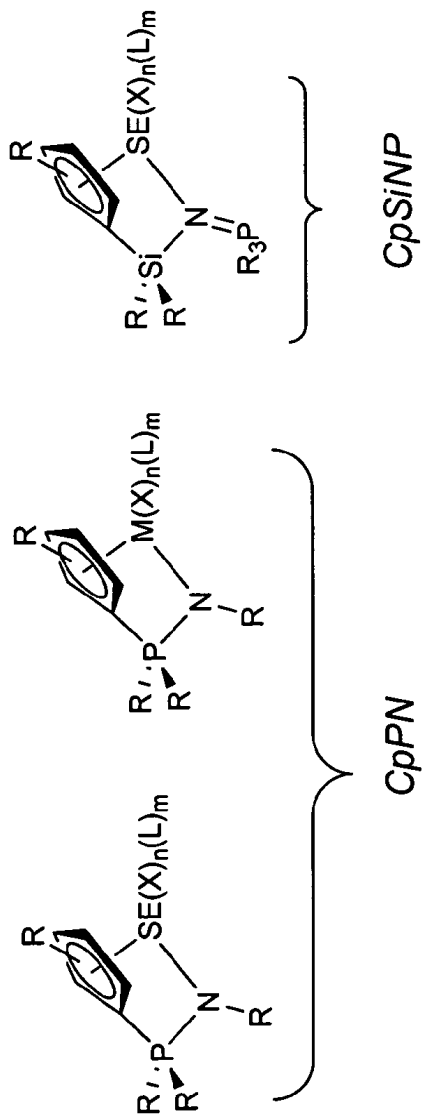


도면2



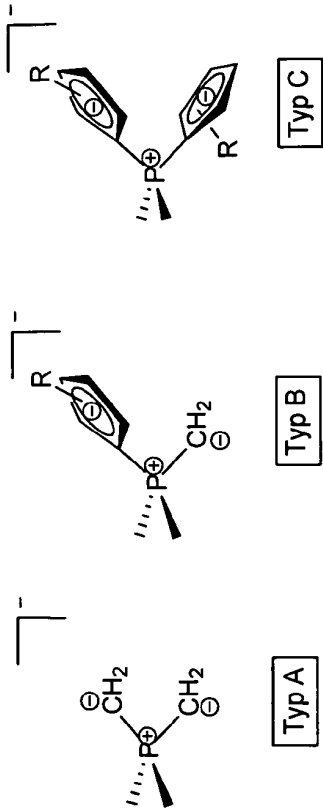
도 2: BERCAW에 의한 CpSiN 리간드 모티프를 지닌 첫 번째 공개된 CGC 착화합물

도면3



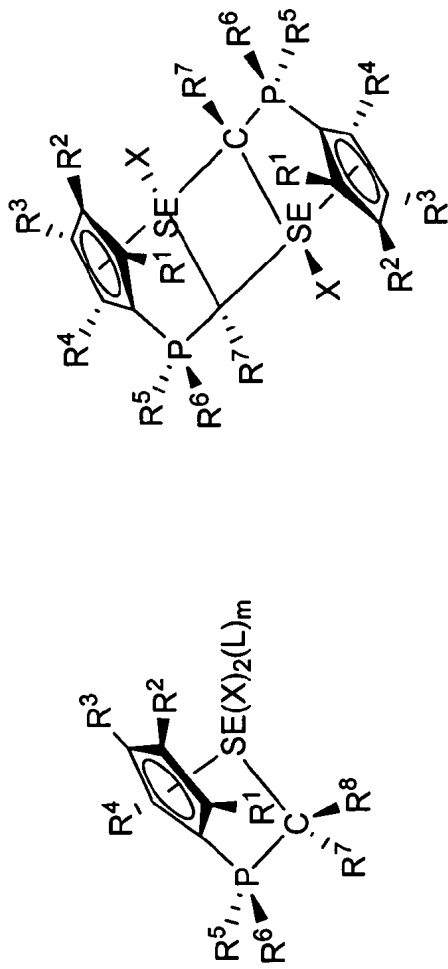
도 3: 회토류 금속 및 금속(M = Ti, Zr, Hf, Al, V, Cr; X = 알킬, 알릴, 페닐, 아미노, 할로게나이드)의 CpY-D 착화합물

도면4



도 4: 이전에 공지된 비스-Cp-치환된 타입 A 및 통상의 타입 C와 관련된 신규한 모노-Cp-치환된 포스포늄 디일라이드 타입 B의 유사체

도면5



도 5: a) 단일 음이온 및 b) 이중 CpPC 리간드를 지니는 신규한 SE 착화합물

도면6

