



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월17일
(11) 등록번호 10-0995223
(24) 등록일자 2010년11월11일

- (51) Int. Cl.
C07F 17/02 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2005-7007554
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월30일
심사청구일자 2008년10월01일
(85) 번역문제출일자 2005년04월29일
(65) 공개번호 10-2005-0084901
(43) 공개일자 2005년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/034498
(87) 국제공개번호 WO 2004/042354
국제공개일자 2004년05월21일
- (30) 우선권주장
10/685,777 2003년10월16일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP11035589 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
프랙스에어 테크놀로지, 인코포레이티드
미국 06810-5113 코네티컷 데인베리 올드 리지베리 로드 39
- (72) 발명자
툼슨, 데이비드, 엠.
미국 14221 뉴욕주 윌리엄스빌 홀리브룩 드라이브 117
후버, 신티아, 에이.
미국 14072 뉴욕주 그랜드 아일랜드 화이트해븐 로드 2925
- (74) 대리인
장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

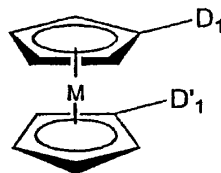
심사관 : 변종진

(54) 메탈로센 화합물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 사이클로펜타디에니드 또는 사이클로펜타디에니드-유사 염에서, 반대이온과 함께, 존재하는 것과 같은 Cp' 음이온을 포함하는 화합물을 이용하는 8족(VIII) 메탈로센 또는 메탈로센-유사 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 한 실시태양에서, 상기 방법은 금속 염, Cp 화합물(예를 들어, 치환 또는 비치환 사이클로펜타디엔 또는 인덴) 및 리간드(L)를 반응시켜 중간 화합물을 형성하고, 이 중간 화합물을 Cp' 화합물, 예를 들어 사이클로펜타디에니드 또는 사이클로펜타디에니드-유사 염과 반응시킴을 포함하고, 이때 금속 염은 루테튬, 오스뮴 또는 철의 할로겐화물 또는 질산염일 수 있고, L은 전자쌍 공여체이다. 비치환, 일치환 및 대칭적으로 또는 비대칭적으로 이치환 또는 다중치환된 메탈로센 또는 메탈로센-유사 화합물이 제조될 수 있다. 또다른 실시태양에서, 비치환 또는 대칭적으로 치환된 메탈로센은 MX₂(PPh₃)_m(이때, m은 3 또는 4이다)을 Cp' 화합물과 반응시킴으로써 형성된다. 상기 방법은 박막의 화학 증착을 위한 전구체를 제조하는데 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



(30) 우선권주장

10/685,785	2003년10월16일	미국(US)
10/686,254	2003년10월16일	미국(US)
60/422,946	2002년10월31일	미국(US)
60/422,947	2002년10월31일	미국(US)
60/426,284	2002년11월14일	미국(US)
60/427,461	2002년11월18일	미국(US)
60/446,320	2003년02월07일	미국(US)
60/453,717	2003년04월18일	미국(US)
60/453,718	2003년04월18일	미국(US)
60/453,719	2003년04월18일	미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

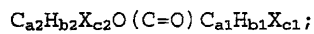
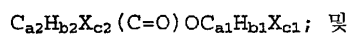
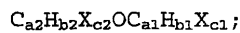
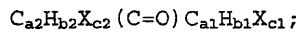
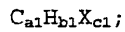
(a) 금속 염(MX_n) 화합물, Cp 화합물 및 리간드(L) 화합물을 반응시켜 중간 화합물을 수득하는 단계; 및

(b) 상기 중간 화합물을 Cp' 화합물과 반응시켜 메탈로센 화합물을 제조하는 단계를 포함하고, 이때

M은 Ru이고;

L은 전자쌍 공여체이고;

Cp 및 Cp'는 각각 n⁻-배위결합된 잔기들로서, 둘다 비치환되거나 또는 Cp 및 Cp'중 하나 또는 둘다가 X;



로 구성된 군에서 선택된 1개 이상의 치환기를 포함하고;

X는 F, Cl, Br, I 또는 NO₂이고;

a1은 1 내지 8의 정수이고;

b1은 0 내지 2(a1)+1-c1의 정수이고;

c1은 0 내지 2(a1)+1-b1의 정수이고;

b1 + c1은 1 이상이고;

a2는 0 내지 8의 정수이고;

b2는 0 내지 2(a2)+1-c2의 정수이며;

c2는 0 내지 2(a2)+1-b2의 정수인,

8족(VIII) 메탈로센 화합물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중간 화합물을 단리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, Cp 화합물이 치환 또는 비치환 사이클로펜타디엔이고, Cp' 화합물이 사이클로펜타디에니드 염인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, Cp가 Cp'와 상이한 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, MX_n이 무수 또는 수화된 금속 할로겐화물이거나 무수 또는 수화된 금속 질산염이고, L이 포스핀 또는 포스핀 트리에스테르인 방법.

청구항 6

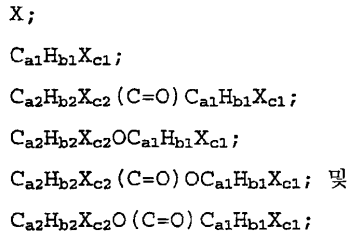
제1항에 있어서, 단계 (a) 및 단계 (b)중 하나 또는 둘다를 용매 매질에서 수행하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 단계 (a) 및 단계 (b)중 하나 또는 둘다를 반응 혼합물의 비점에서 수행하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, Cp 및 Cp' 중 하나 또는 둘다가



로 구성된 군에서 선택된 1개 이상의 추가의 치환기를 포함하고;

X가 F, Cl, Br, I 또는 NO₂이고;

a1이 0 내지 8의 정수이고;

b1이 0 내지 2(a1)+1-c1의 정수이고;

c1이 0 내지 2(a1)+1-b1의 정수이고;

b1 + c1이 1 이상이고;

a2가 0 내지 8의 정수이고;

b2가 0 내지 2(a2)+1-c2의 정수이고;

c2가 0 내지 2(a2)+1-b2의 정수이며;

b2 + c2가 1 이상인 것인 방법.

청구항 9

MX₂(PPh₃)_m을 Cp' 화합물과 반응시키는 단계를 포함하고, 이때 M이 Ru이고, m이 3 또는 4이고, X가 F, Cl, Br 또는 I이고, Cp'가 사이클로펜타디에닐 음이온이며, Cp' 화합물이 사이클로펜타디에니드 염인, 8족(VIII) 대칭 메탈로센 화합물의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 금속 염(MX_n)을 트리페닐포스핀과 반응시켜 MX₂(PPh₃)_m을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

명세서

배경 기술

- [0001] 화학 증착(CVD) 방법은 반도체의 제조 또는 가공 동안 웨이퍼 또는 기타 표면과 같은 기판상에 물질의 막을 형성하기 위해 사용된다. CVD에서, CVD 화학 화합물로도 알려져 있는 CVD 전구체는 가열에 의해, 화학적으로, 광화학적으로 또는 플라즈마 활성화에 의해 분해되어 원하는 조성을 갖는 박막을 형성한다. 예를 들어, 기상(vapor phase) CVD 전구체는 전구체의 분해 온도보다 높은 온도로 가열된 기판과 접촉하여 기판상에 금속 또는 금속 산화물 막을 형성한다.
- [0002] 바람직하게는, CVD 전구체는 휘발성이고 열분해성이며 적합한 CVD 조건하에서 균일한 막을 제조할 수 있다. CVD 방법에 의해 박막을 제조할 때, 고체보다는 실온에서 액체인 전구체가 바람직하다.
- [0003] 예를 들어, 루테튬(Ru) 또는 산화루테튬(RuO₂)을 포함하는 박막이 양호한 전기전도성 및 높은 일함수를 가지고, 화학적 및 열적으로 안정하며, 층간 화학적 확산에 저항적이고, 많은 유전성 기판 물질에 양립성을 나타낸다.

Ru 및 RuO₂ 막은, 예를 들어, DRAM(동적 랜덤 액세스 메모리, dynamic random access memory) 장치와 같은 반도체 장치를 위한 막 전극 물질로서 연구되어 왔다.

[0004] 비스(펜타합토사이클로펜타디에닐)루테늄(루테노센) 및 대칭적으로 디에틸-치환된 루테노센(1,1'-디에틸루테노센)이 CVD 기술에 의해 루테늄-계 박막을 형성할 수 있는 가능한 전구체로서 연구되어 왔다. 양자는 비교적 낮은 증기압(100°C에서 10Torr 미만)을 갖는다. 실온에서, 루테노센은 고체이고, 1,1'-디에틸루테노센은 액체이다.

[0005] 현재까지, 루테노센 또는 대칭적으로 치환된 1,1'-디에틸루테노센은 몇몇 합성 경로에 의해 제조되어 왔다.

[0006] 루테노센을 제조하는 종래 방법들중 하나는 Zn의 존재하에 RuCl₃·XH₂O를 사이클로펜타디엔과 반응시켜, 하기 도 1A에 도시된 바와 같이, 루테노센, ZnCl₂ 및 HCl을 제조함을 포함한다. 에틸-치환된 사이클로펜타디엔을 사용하는 유사한 접근법은, 하기 도 1B에 도시된 바와 같이, 1,1'-디에틸루테노센을 제조하기 위해 사용되어 왔다. 일반적으로, 이러한 방법에 의해 수득되는 수율은 약 70%이다.

[0007] 하기 도 1C에 도시된 바와 같이, 비치환 루테노센도 또한 벤젠중에서 사이클로펜타디엔, 클로로(사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II) 및 수소화나트륨(NaH)을 반응시킴으로써 제조되어 왔다. 클로로(사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II) 전구체는 에탄올중에서 삼염화루테늄 및 트리페닐포스핀을 반응시킴으로써 합성되어 왔다.

[0008] 루테노센을 합성하기 위해 연구되어 온 또다른 방법은 비스(알킬사이클로펜타디에닐)철 화합물을 RuCl₃·XH₂O와 금속교환 반응시킴을 포함하는데, 이 방법에서는 저수율의 1,1'-디알킬루테노센 및 삼염화철(FeCl₃)이 형성되며 철 부류들을 분리하기가 어렵다.

[0009] 일치환된 루테노센, 예를 들어 1-에틸루테노센은 1,1'-디에틸루테노센을 합성하는 동안 불순물로서 형성된다. 3급-부틸(사이클로펜타디에닐)(사이클로펜타디에닐)루테늄은 또한 비스(사이클로펜타디에닐)루테늄, 염화알루미늄 및 폴리인산의 가열된 혼합물을 3급-부틸 알코올과 반응시킨 후, 증류시킴으로써 제조되어 왔다.

[0010] 일반적으로, 전술한 합성 방법들은 종종 수율이 낮고, 이량체화 반응과 경쟁하며, 복잡한 생성물 분리과정 및 (또는) 특별한 처리 기술을 요구한다. 예를 들어, NaH는 H₂O와 격렬하게 반응하며 공기와의 반응한다.

[0011] 또한, 하기 도 1A 및 도 1B에 도시된 합성 접근법들은 양 사이클로펜타디에닐 고리들의 1단계 부가를 포함하며, 따라서 비치환 루테노센 또는 대칭적으로 치환된 1,1'-디에틸루테노센을 제조하는데 적합하나, 비대칭의 이치환된 루테노센, 예를 들어 1-D₁,1'-D₁'-루테노센(이때, D₁ 및 D₁'는 상이한 알킬 기이다)을 제조하는데는 적합하지 않다.

[0012] CVD 방법에 의해 박막을 제조하는 방법을 개발하는데 있어서, 바람직하게는 실온에서 액체이고 비교적 높은 증기압을 가지며 균일한 막을 형성할 수 있는 전구체의 제조 방법이 계속 요구되고 있다. 또한, 루테노센 및 다른 8족(VIII) 메탈로센의 다양한 제조 방법도 요구되고 있다. 특히, 이치환 또는 다중치환된 비대칭 8족(VIII) 메탈로센의 제조 방법이 요구된다.

[0013] **발명의 개요**

[0014] 본 발명은 일반적으로 8족(VIII) 메탈로센 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 이 화합물은 일반적으로 페로센과 유사하고 화학식 CpMCp'(이때, M은 루테늄(Ru), 오스뎀(Os) 또는 철(Fe)이고, Cp 및 Cp'는 nⁿ-배위결합된 사이클릭 잔기들이며, n은 상기 금속 원자에 결합될 것으로 여겨지는 사이클릭 잔기들의 탄소수를 지칭한다)로 대표되는 샌드위치형 구조를 갖는다. 특정 예로써, Cp 및 Cp'는 사이클로펜타디에닐 및 인데닐로부터 독립적으로 선택된다.

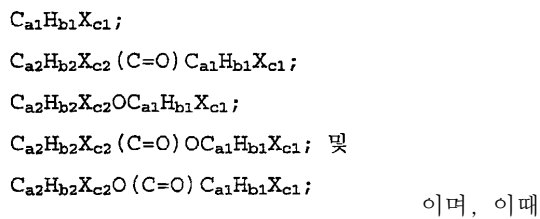
[0015] 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 상기 방법은 치환 또는 비치환 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 또는 예를 들어 염 화합물, 예를 들어 사이클로펜타디에닐 염에서, 반대이온과 함께, 존재하는 것과 같은 다른 nⁿ-배위결합된 사이클릭 음이온을 사용함을 포함한다. 적합한 반대이온은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 탈륨(Tl) 양이온들 또는 트리메틸실릴(TMS)을 포함한다. 사용할 수 있는 사이클로펜타디에닐 염의 특정 예에는 리튬 사이클로펜타디에닐, 소듐 사이클로펜타디에닐, 포타슘 사이클로펜타디에닐 및 그밖의 것들이 포함된다.

[0016] 한 실시태양에서, 상기 방법은 2개의 n^{th} -배위결합된 사이클릭 잔기들, 예를 들어 사이클로펜타디에닐 또는 인데닐 잔기들을 순차적으로 또는 단계적으로 첨가함을 포함한다. 즉, 일례로서, 본 발명은 8족(VIII) 메탈로센의 제조 방법에 관한 것으로 금속 염 화합물, Cp 화합물, 예를 들어 제1 사이클로펜타디에닐 화합물, 및 리간드(L) 화합물을 반응시켜 중간 화합물을 제조하는 단계 및 이 중간 화합물을 Cp' 화합물, 예를 들어 제2 사이클로펜타디에닐 화합물과 반응시켜 메탈로센을 제조하는 단계를 포함한다.

[0017] 바람직하게는, Cp는 HCp 또는 치환된 HCp로서 제공되며, Cp'는 전술한 바와 같이 치환 또는 비치환 Cp' 음이온으로 제공된다. L은, 예를 들어 포스핀 또는 포스파이트 트리에스테르와 같은 전자쌍 공여체이다.

[0018] 바람직한 실시태양에서는, Cp 잔기중의 1개 이상의 H 원자가 치환기 D₁으로 대체된다. 또다른 바람직한 실시태양에서는, Cp' 잔기중의 1개 이상의 H 원자가 치환기 D₁'로 대체된다. 또다른 실시태양에서, Cp 및 Cp'중 하나 또는 둘다 1개 이상의 추가의 치환기, D_x 또는 D_x'를 포함한다.

[0019] D₁ 및 D₁'는 동일하거나 상이할 수 있다. D₁, D₁', D_x 또는 D_x' 기는, 예를 들어



[0020] X는 할로젠 원자, 예를 들어 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I), 또는 니트로 기(NO₂)이고;

[0021] a₁은 1 내지 8의 정수이고;

[0022] b₁은 0 내지 2(a₁)+1-c₁의 정수이고;

[0023] c₁은 0 내지 2(a₁)+1-b₁의 정수이고;

[0024] b₁ + c₁은 1 이상이고;

[0025] a₂는 0 내지 8의 정수이고;

[0026] b₂는 0 내지 2(a₂)+1-c₂의 정수이며;

[0027] c₂는 0 내지 2(a₂)+1-b₂의 정수이다.

[0028] 또다른 실시태양에서, 메탈로센, 예를 들어 루테노센, 또는 대칭적으로 치환된 메탈로센(D₁=D₁')은 중간 화합물을 Cp' 성분, 예를 들어 전술한 바와 같은 사이클로펜타디에닐드 염종의 음이온과 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 중간 화합물은 금속 염 화합물을 리간드(L)와 반응시킴으로써 형성할 수 있다.

[0029] 상기 방법은 인데닐 및 기타 메탈로센-유사 화합물을 형성하기 위해 n^{th} -배위결합된 화합물, 성분들을 형성할 수 있는 사이클릭 잔기들로 수행될 수 있다.

[0030] 본 발명은 몇가지 이점들을 갖는다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 다양한 화학 구조 및 물리적 성질을 갖는 CVD 전구체를 제조하는데 유용하다. 루테노센 및 기타 8족(VIII) 메탈로센, 예를 들어 비스(펜타합토사이클로펜타디에닐)오스뮴 화합물을 제조하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 대칭 또는 비대칭 다중치환된 메탈로센 뿐만 아니라 비치환, 일치환 및 대칭 및 비대칭 이치환된 메탈로센도 제조할 수 있다. 상기 방법은 이전에는 보고되지 않은 메탈로센 화합물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 상기 방법은 비교적 높은 생성물 수율을 나타내며 수소화나트륨을 사용해야 할 필요나 그의 처리와 관련된 안전성 고려사항들이 없다. 상기 방법은 넓은 범위의 생성물을 제조하기 위해 용이하게 변형시킬 수 있도록 동일한 장비, 일부 동일한 시약들 및 공정 변수들을 이용하여 수행될 수 있기 때문에 특히 대형화시켜 생산하는데 매우 적합하다. 용액중에서, 본 발명의 방법에 의해 합성된 이치환된 비대칭 메탈로센은 고리 교환에 참여하지 않는 것으로 보여지며, 따라서 최종 정제 단계를 촉진시킨다.

발명의 상세한 설명

- [0043] 본 발명의 상기 및 기타 목적들, 특징들 및 이점들은 하기 첨부된 도면들에 도시된 바와 같이(여기서 동일한 기호들은 상이한 도면들 전체에서 동일 부분을 가리킨다), 본 발명의 바람직한 실시태양을 더욱 구체적으로 기술한 하기 기재로부터 자명할 것이다. 도면들은 확대될 필요는 없으며, 대신 본 발명의 이론을 설명할 때 강조된다.
- [0044] 본 발명의 바람직한 실시태양의 기재는 다음과 같다.
- [0045] 본 발명은 메탈로센의 제조 방법에 관한 것이다. 본원에서 사용된 바와 같이, "메탈로센"이란 용어는 페로센과 유사한 샌드위치형 구조를 갖는 유기금속 배위결합 화합물을 지칭하고, 이때 전이금속은 일반적으로 방향족인 n^n -배위결합된 사이클릭의 잔기들 Cp 및 Cp'에 π -결합(전자들은 고리 위아래로 펼쳐있는 오비탈에서 이동한다)되는 것으로 여겨지며, 여기서 n은 전이금속에 결합된 사이클릭 잔기의 탄소수를 지칭한다. 사이클로펜타디에닐 고리의 모든 탄소 원자들이 전이금속과의 결합에 참여하는 경우, 이들 잔기들은 n^5 -배위결합된 것으로 기재된다. 즉, 페로센의 완전한 표현은 $(n^5-C_5H_5)_2Fe$ 일 것이다. Cp 및 Cp'는 비치환체 또는 치환체로부터 독립적으로 선택되며 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0046] 바람직한 실시태양에서, Cp 및 Cp' 둘다는 사이클로펜타디에닐 및 인테닐 잔기들로부터 독립적으로 선택된다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 인테닐은 사이클로펜타디에닐 고리에 융합된 페닐 고리를 포함한다.
- [0047] Cp 및(또는) Cp'의 다른 예들은 당해 분야에 공지된 바와 같은 사이클로-올레핀, 예를 들어 사이클로헥사디에닐, 사이클로헵타디에닐, 사이클로옥타디에닐 고리, 헤테로사이클릭 고리, 방향족 고리, 예를 들어 치환 또는 비치환 벤젠일 등을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 사이클로펜타디에닐과는 다른 n^n -배위결합된 잔기 Cp 및 Cp'는 "사이클로펜타디에닐-유사" 형태인 것으로 지칭된다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 추가의 반대이온 기들이 이러한 화합물에 존재하여 전하 균형을 맞추고 중성 분자를 형성할 수 있다.
- [0048] 메탈로센의 엇갈린 형태가 도 2A에 도시되어 있는데, 이때 M은 8족(VIII) 금속, 예를 들어 루테튬, 오스뮴 또는 철이다. 메탈로센은 또한 도 2B에 도시된 바와 같이 가린 형태를 가질 수도 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 분자식은 특정한 메탈로센 형태를 나타내고자 하는 것이 아니다.
- [0049] 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 방법은 사이클로펜타디에닐, 인테닐, 또는 사이클로펜타디에니드나 사이클로펜타디에니드-유사 염에서 반대이온의 존재하에 일반적으로 발견되는 것과 같은 음이온을 사용한다. 적합한 반대이온의 예에는 Na, Li, K, Mg, Ca, Tl 양이온들 또는 TMS가 포함된다. 사이클로펜타디에니드 또는 사이클로펜타디에니드-유사 염의 특정 예는 LiCp', KCp' 또는 NaCp'를 포함하나 이들로 제한되지 않는다.
- [0050] 한 실시태양에서, 본 발명의 방법은 금속 염 화합물, 리간드(L) 화합물 및 제1 Cp 화합물, 예를 들어 사이클로펜타디엔 또는 인텐(HCp)을 조합시켜 중간 화합물을 제조하는 단계; 및 이 중간 화합물을 제2 Cp' 화합물, 예를 들어 전술한 바와 같은 사이클로펜타디에닐, 인테닐 또는 또다른 Cp' 음이온을 포함하는 화합물과 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0051] 금속 염은 금속(III) 염, 예를 들어 금속 할로젠화물(예를 들어, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화물), 금속 질산염 및 기타 적합한 금속 염일 수 있다. M은 8족(VIII) 금속, 예를 들어 Ru, Os 또는 Fe이다. 일반적으로, 금속 염은 MX_n 으로 약칭된다. 본원에서 사용된 바와 같이, 약어 MX_n 은, 수화용 물을 포함하여 당해 분야에 공지된 바와 같이 더욱 구체적으로는 화학식 $MX_n \cdot \mu H_2O$ (이때, μ 는 0이 아니다)로 대표될 수 있는 금속 염 화합물을 배제하지 않는다. 따라서 특정 예로써, 본원에 사용된 약어 FeX_3 은 페로센 또는 페로센-유사 화합물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 철 염의 무수 형태 뿐만 아니라 수화된 형태도 포함한다.
- [0052] 리간드(L)는 일반적으로 전자쌍 공여체 화합물이다. 예를 들어, 트리페닐포스핀(PPh_3)과 같은 중성 전자쌍 공여체가 일례로 사용된다. 포스파이트 트리에스테르, $P(OR)_3$ (이때, R은 페닐, 사이클로헥실, 알킬 또는 분지된 알킬, 예를 들어 t-부틸 기이다) 뿐만 아니라 화학식 PR_3 의 트리사이클로헥실포스핀 및 기타 포스핀도 사용될 수 있다. 그밖의 적합한 전자쌍 공여체는 아민, 인산염, 카르보닐 화합물, 올레핀, 폴리올레핀, 킬레이트화(chelating) 포스핀, 킬레이트화 아민 등을 포함한다.

- [0053] 바람직하게는, Cp 화합물은 HCp, 예를 들어 사이클로펜타디엔, 인텐이며, 비치환 또는 치환될 수 있다. Cp 화합물은 또한 사이클로펜타디에닐 또는 인테닐 음이온을 포함하는 염으로도 제공될 수 있다. 이러한 음이온과 함께 사용될 수 있는 적합한 양이온은 TMS, Na, Li, K, Mg, Ca 및 Tl을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 염의 특정 예에는 KCp, NaCp 또는 LiCp를 포함한다.
- [0054] 본 발명의 한 실시태양에서는, Cp 잔기중 1개 이상의 수소(H) 원자가 치환기 D₁으로 대체된다. D₁ 기의 예에는
- X;
 C_{a1}H_{b1}X_{c1};
 C_{a2}H_{b2}X_{c2} (C=O) C_{a1}H_{b1}X_{c1};
 C_{a2}H_{b2}X_{c2}OC_{a1}H_{b1}X_{c1};
 C_{a2}H_{b2}X_{c2} (C=O)OC_{a1}H_{b1}X_{c1}; 및
 C_{a2}H_{b2}X_{c2}O (C=O) C_{a1}H_{b1}X_{c1};
- 이 포함되며, 이때
- [0055] X는 F, Cl, Br, I 또는 NO₂이고;
- [0056] a₁은 1 내지 8의 정수이고;
- [0057] b₁은 0 내지 2(a₁)+1-c₁의 정수이고;
- [0058] c₁은 0 내지 2(a₁)+1-b₁의 정수이고;
- [0059] b₁ + c₁은 1 이상이고;
- [0060] a₂는 0 내지 8의 정수이고;
- [0061] b₂는 0 내지 2(a₂)+1-c₂의 정수이며;
- [0062] c₂는 0 내지 2(a₂)+1-b₂의 정수이다.
- [0063] 본원에서 사용된 바와 같이, 정수 범위는 한계 수치를 포함한다. 직쇄 및 분지된 치환기를 사용할 수 있다. 예를 들어, D₁은 직쇄 또는 분지된 C₈ 알킬 기일 수 있다.
- [0064] Cp 화합물은 하나 이상의 추가의 치환기(들) D_x를 포함할 수 있다. D_x의 특정 예에는
- X
 C_{a1}H_{b1}X_{c1},
 C_{a2}H_{b2}X_{c2} (C=O) C_{a1}H_{b1}X_{c1},
 C_{a2}H_{b2}X_{c2}OC_{a1}H_{b1}X_{c1},
 C_{a2}H_{b2}X_{c2} (C=O)OC_{a1}H_{b1}X_{c1}, 또는
 C_{a2}H_{b2}X_{c2}O (C=O) C_{a1}H_{b1}X_{c1};
- 이 포함되며, 이때
- [0065] X는 F, Cl, Br, I 또는 NO₂이고;
- [0066] a₁은 0 내지 8의 정수이고;
- [0067] b₁은 0 내지 2(a₁)+1-c₁의 정수이고;
- [0068] c₁은 0 내지 2(a₁)+1-b₁의 정수이고;
- [0069] b₁ + c₁은 1 이상이고;
- [0070] a₂는 0 내지 8의 정수이고;
- [0071] b₂는 0 내지 2(a₂)+1-c₂의 정수이고;
- [0072] c₂는 0 내지 2(a₂)+1-b₂의 정수이며;
- [0073] b₂ + c₂는 1 이상이다.
- [0074] Cp 화합물의 특정 예에는 메틸사이클로펜타디엔, 에틸사이클로펜타디엔, 이소프로필사이클로펜타디엔, 3급-부틸

사이클로펜타디엔 등이 포함된다. MX_n , L 및 Cp 성분들 각각은 무용매 형태로 제공되거나 임의로 적합한 용매를 포함할 수 있다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 바람직한 용매는 알코올, 예를 들어 에탄올, 메탄올, 이소프로판올 및 그밖의 알코올을 포함한다. 에틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란(THF), 포화 또는 불포화 탄화수소, 방향족 헤테로사이클, 알킬 할로겐화물, 실릴화 탄화수소, 에테르, 폴리에테르, 티오에테르, 에스테르, 락톤, 아마이드, 아민, 폴리아민, 니트릴, 실리콘 오일 및 다른 비양성자성 용매도 또한 사용할 수 있다. 이러한 용매들의 조합물도 또한 사용할 수 있다.

[0075] 일반적으로, MX_n , L 및 Cp의 농도는 당해 분야에 공지된 바와 같이 선택된다. 예를 들면, 적합한 용매중의 MX_n 의 몰 농도는 약 0.1M 내지 무용매의 범위일 수 있다. 적합한 용매중의 L의 몰 농도는 약 0.1M 내지 무용매의 범위일 수 있다. 적합한 용매내의 Cp의 몰 농도는 약 0.1 내지 무용매의 범위일 수 있다. 만일 무용매의 포스핀이 사용된다면, 반응은 매우 발열적일 것으로 여겨진다. 단위 부피당 상당량의 반응열을 발산시키는 방법 및 시스템이 당해 분야에 알려져 있다.

[0076] 3개의 성분은 어떠한 순서로도 조합될 수 있다. 일례로서, 금속 성분과 HCp 성분은 동시에 L 성분에 첨가된다. 또다른 실시태양에서는, 금속 성분과 HCp 성분이 조합되어 혼합물을 형성한 후, 예를 들어 L 성분을 혼합물에 첨가하는 방식으로, 혼합물이 L 성분과 조합된다. 또다른 실시태양에서는, 모든 성분들이 동시에 조합된다.

[0077] 전형적으로, 사용되는 HCp 대 MX_n 의 몰비는 약 50 내지 약 1, 바람직하게는 약 12 내지 약 2, 가장 바람직하게는 약 7 내지 약 5의 범위이다. 전형적으로, L 대 MX_n 의 몰비는 약 8 내지 약 0, 바람직하게는 약 6 내지 약 2, 가장 바람직하게는 약 5 내지 약 3.5의 범위이다. 만일 상당한 과량의 HCp 성분이 사용된다면, 반응은 $(Cp)_2M$ 생성물을 형성하는 쪽으로 진행될 것이다.

[0078] 반응 온도는 바람직하게는 사용되는 용매의 비점 또는 반응 혼합물의 비점 근처이다. 다른 적당한 온도들은 반복적인 실험에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로, 반응은 반응 조성물의 어는점 초과 내지 약 비점의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 반응은 약 $-100^{\circ}C$ 내지 약 $150^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있다.

[0079] 반응 시간은 일반적으로 온도 및 다양한 반응물의 농도에 의존하며, 예를 들어 약 5분 내지 약 96시간일 수 있다.

[0080] 금속 염(MX_n), L, 및 Cp 화합물, 예를 들어 HCp의 반응에 의해 형성된 중간체 화합물은 화학식 $CpML_fX$ 로 대표되는데, 이때 f는 1 또는 2이다.

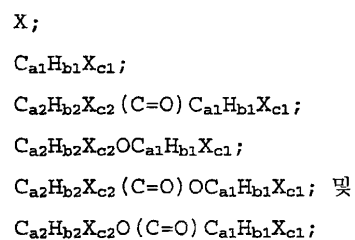
[0081] 일례로서, $CpML_fX$ 는, 예를 들어 당해 분야에 알려진 방법에 의해, 예를 들어 고체로서 단리된다. 중간 화합물을 단리하는데 사용될 수 있는 기술들의 예는 여과, 원심분리 및 재결정화를 포함한다.

[0082] 또다른 예에서는, 반응 용액으로부터 중간 화합물이 단리되지 않는다.

[0083] 단리되거나 단리되지 않은 중간 화합물은 바람직하게는 용매의 존재하에서 Cp' 화합물과 반응한다.

[0084] Cp'는 바람직하게는 반대이온, 예를 들어 TMS, Na, Li, K, Mg, Ca, Tl과 조합된 음이온으로 제공된다. Cp' 잔기를 제공하는데 사용될 수 있는 사이클로펜타디에니드 또는 사이클로펜타디에니드-유사 염의 특정 예에는 KCp' , $LiCp'$, $NaCp'$ 등이 포함된다.

[0085] Cp'는 비치환되거나 치환될 수 있다. 바람직한 실시태양에서, Cp' 잔기의 1개 이상의 H 원자가 치환기 D_1' 로



대체된다. D_1' 는 D_1 과 동일하거나 상이할 수 있다. D_1' 의 예에는 이 포함되며, 이때

[0086] X는 F, Cl, Br, I 또는 NO_2 이고;

- [0087] a1은 1 내지 8의 정수이고;
- [0088] b1은 0 내지 $2(a1)+1-c1$ 의 정수이고;
- [0089] c1은 0 내지 $2(a1)+1-b1$ 의 정수이고;
- [0090] $b1 + c1$ 은 1 이상이고;
- [0091] a2는 0 내지 8의 정수이고;
- [0092] b2는 0 내지 $2(a2)+1-c2$ 의 정수이며;
- [0093] c2는 0 내지 $2(a2)+1-b2$ 의 정수이다.
- [0094] 직쇄 및 분지된 치환기들을 사용할 수 있다. 예를 들어, D_1' 는 직쇄 또는 분지된 C8 알킬 기일 수 있다.
- [0095] Cp' 화합물은 하나 이상의 추가의 치환기(들) D_x' 를 포함할 수 있다. D_x' 의 특정 예에는
- X
- $C_{a1}H_{b1}X_{c1}$,
- $C_{a2}H_{b2}X_{c2}$ (C=O) $C_{a1}H_{b1}X_{c1}$,
- $C_{a2}H_{b2}X_{c2}OC_{a1}H_{b1}X_{c1}$,
- $C_{a2}H_{b2}X_{c2}$ (C=O) $OC_{a1}H_{b1}X_{c1}$, 또는
- $C_{a2}H_{b2}X_{c2}O$ (C=O) $C_{a1}H_{b1}X_{c1}$, 이 포함되며, 이때
- [0096] X는 F, Cl, Br, I 또는 NO_2 이고;
- [0097] a1은 0 내지 8의 정수이고;
- [0098] b1은 0 내지 $2(a1)+1-c1$ 의 정수이고;
- [0099] c1은 0 내지 $2(a1)+1-b1$ 의 정수이고;
- [0100] $b1 + c1$ 은 1 이상이고;
- [0101] a2는 0 내지 8의 정수이고;
- [0102] b2는 0 내지 $2(a2)+1-c2$ 의 정수이고;
- [0103] c2는 0 내지 $2(a2)+1-b2$ 의 정수이며;
- [0104] $b2 + c2$ 는 1 이상이다.
- [0105] 본 발명의 특정 예에서, 중간체 $CpML_fX$ 는 소듐 또는 리튬 에틸사이클로펜타디에니드, 소듐 또는 리튬 메틸사이클로펜타디에니드, 소듐 또는 리튬 이소프로필사이클로펜타디에니드 등과 반응한다. 반대이온과 조합된, 전술한 바와 같은, 이치환 또는 다중치환된(예를 들어, 삼치환, 사치환 또는 오치환된) 사이클로펜타디에닐 음이온도 사용할 수 있다. 치환 또는 비치환 인덴, 사이클릭 폴리-올레핀, 폴리사이클릭 불포화 탄화수소, 헤테로사이클, 방향족 고리의 음이온들을 사용할 수 있다.
- [0106] 일례로서, 중간 화합물은 $CpRu(PPh_3)_2Cl$ 이다. 이는 Cp' 의 염과 반응한다. Cp' 의 대표적인 염은 $NaCp'$, $LiCp'$, $(Cp')_2Mg$, $TMS(Cp')$ 및 $(Cp')Tl$ 을 포함한다.
- [0107] $CpML_fX$ 와 Cp' 성분을 반응시키는데 적합한 용매의 예에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 펜탄, 헥산, 석유 에테르, 방향족 헤테로사이클, 포화 또는 불포화 탄화수소, 알킬 할로젠화물, 실릴화 탄화수소, 에테르, 폴리에테르, 티오 에테르, 에스테르, 락톤, 아미드, 아민, 폴리아민, 니트릴, 실리콘 등이 포함된다.
- [0108] 일반적으로, 용매중의 Cp' 성분의 몰 농도는 약 0.1M 내지 약 3.5M, 바람직하게는 약 0.5M 내지 약 2.5M, 가장 바람직하게는 약 1.4 내지 약 1.8M의 범위일 수 있다.
- [0109] 전형적으로, Cp' 대 $CpML_fX$ 의 몰비는 약 50 내지 약 1, 바람직하게는 약 6 내지 약 1, 가장 바람직하게는 약

1.6 내지 약 1.2의 범위이다.

[0110] Cp' 화합물과 중간 화합물(단리되거나 단리되지 않은)의 반응은 일반적으로 전술한 바와 같은 온도에서 수행되며 CpMCP' 생성물이 형성된다.

[0111] 반응 생성물, CpMCP'는 당해 분야에 공지된 방법들, 예를 들어 용매(예를 들어, 헥산) 추출 후 증류, 승화 또는 크로마토그래피하거나 직접 증류, 승화 또는 크로마토그래피하는 방법들에 의해 단리되고(되거나) 정제될 수 있다. 재결정화, 초원심분리 및 기타 기술들도 사용할 수 있다. 또다르게는, 생성물을 추가로 단리하고(하거나) 정제할 없이 반응 혼합물에 사용할 수 있다.

[0112] 본 발명의 방법에 의해 제조되고 치환기 D₁ 및 D₁'를 포함하는 메탈로센 화합물의 구조식이 도 3에 도시되어 있다. 메탈로센 화합물의 일반화된 구조식은 도 4에 도시되어 있다. D₂, D₃, D₄, D₅, D₂', D₃', D₄' 및 D₅'는

X;

C_{a1}H_{b1}X_{c1};

C_{a2}H_{b2}X_{c2} (C=O) C_{a1}H_{b1}X_{c1};

C_{a2}H_{b2}X_{c2}OC_{a1}H_{b1}X_{c1};

C_{a2}H_{b2}X_{c2} (C=O) OC_{a1}H_{b1}X_{c1}; 및

C_{a2}H_{b2}X_{c2}O (C=O) C_{a1}H_{b1}X_{c1};

으로부터 독립적으로 선택되며, 이때

[0113] X는 F, Cl, Br, I 또는 NO₂이고;

[0114] a₁은 1 내지 8의 정수이고;

[0115] b₁은 0 내지 2(a₁)+1-c₁의 정수이고;

[0116] c₁은 0 내지 2(a₁)+1-b₁의 정수이고;

[0117] b₁ + c₁은 1 이상이고;

[0118] a₂는 0 내지 8의 정수이고;

[0119] b₂는 0 내지 2(a₂)+1-c₂의 정수이고;

[0120] c₂는 0 내지 2(a₂)+1-b₂의 정수이며;

[0121] b₂ + c₂는 1 이상이다.

[0122] 이러한 방법에 의해 형성될 수 있는 대칭 및 비대칭 CpMCP' 생성물의 특정 예가 도 5에 도시되어 있다. 상기 방법에 의해 제조될 수 있는 비대칭의 이치환된 루테노센의 일부 예들을 하기 표 1에 나타내었다:

표 1

[0123] 1-메틸, 1'-에틸루테노센	1,2-디메틸, 1'-에틸루테노센
1-메틸, 1'-프로필루테노센	1-메틸, 1',3-디에틸루테노센
1-메틸, 1'-이소프로필루테노센	1-메틸, 1',2-디에틸루테노센
1-메틸, 1'-부틸루테노센	1-메틸, 1'-에틸, 3-프로필루테노센
1-메틸, 1'-2급부틸루테노센	1-메틸, 1'-프로필, 3-에틸루테노센
1-메틸, 1'-3급부틸루테노센	1-에틸, 1'-메틸, 3-프로필루테노센
1-에틸, 1'-프로필루테노센	1-메틸, 1'-에틸, 2-프로필루테노센
1-에틸, 1'-이소프로필루테노센	1-메틸, 1'-프로필, 2-에틸루테노센
1-에틸, 1'-부틸루테노센	1-에틸, 1'-메틸, 2-프로필루테노센
1-에틸, 1'-2급부틸루테노센	1-메틸, 1'-프로필루테노센
1-에틸, 1'-3급부틸루테노센	1-메틸, 1'-에틸루테노센
1-프로필, 1'-이소프로필루테노센	1,3-디메틸, 1'-에틸루테노센
1-프로필, 1'-부틸루테노센	1,2,1'-디메틸, 3'-에틸루테노센
1-프로필, 1'-2급부틸루테노센	1-부틸, 1'-아세틸루테노센
1-프로필, 1'-3급부틸루테노센	1-에틸, 1'-메톡시루테노센
1-이소프로필, 1'-부틸루테노센	1-에틸, 1'-메톡시, 2-에톡시루테노센
1-이소프로필, 1'-2급부틸루테노센	1,2,3,4-테트라메틸, 1'-에틸루테노센

1-이소프로필,1'-3급부틸루테노센	1-아세틸,1'-에톡시루테노센
1-부틸,1'-2급부틸루테노센	1-디플루오로메틸,1'-에틸루테노센
1-부틸,1'-3급부틸루테노센	1-트리플루오로메틸,2,3,4-플루오로,1'-트리플루오로메틸루테노센
1-2급부틸루테노센,1'-3급부틸루테노센	1-에테닐,1'-플루오로루테노센
1,1',3-트리메틸루테노센	1-에톡시메틸,1',2'-디에틸루테노센
1,1',2-트리메틸루테노센	1-에틸,1'-프로파노일루테노센
1,3-디메틸,1'-에틸루테노센	1,1',2,4-테트라에틸,3'-아세틸루테노센

- [0124] 본 발명의 방법은 또한 도 5 및 표 1에 도시된 바와 유사한 오스뮴-계 화합물 및 철-계 화합물을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 유사하게, 본 발명의 방법은 다른 η^n -배위결합된 방향족 잔기들을 포함하는 메탈로센을 형성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0125] 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 비대칭 메탈로센 및 비대칭 메탈로센-유사 화합물은 또한 그 전체 교시 내용이 본원에 참고로 인용되고 대리인 사건번호 D-21266하에 본원과 함께 동시 출원된, 데이비드(David M. Thompson) 및 신시아(Cynthia A. Hoover)의 미국 특허원(표제: Asymmetric Group 8(VIII) Metallocene Compounds)에도 기재되어 있다.
- [0126] 본 발명의 방법의 한 특정 실시태양은 도 6에 도시된 화학 반응에 의해 기술된다. 도 6에 도시된 방법에서는, $MCl_3 \cdot XH_2O$, 트리페닐포스핀 및 사이클로펜타디엔이 에탄올중에서 환류하에 반응하여 중간 화합물 $CpM(PPh_3)_2Cl$ 을 형성하며, 이는 다시 소듐 에틸사이클로펜타디에니드와 반응하여 $CpMCp$ 를 형성한다. 도 6에 도시된 D_1 및 D_2 치환기들은 전술한 바와 같이 독립적으로 선택된다.
- [0127] 1,1'-디에틸루테노센을 형성하는 특정 합성식이 도 7에 도시되어 있다. 도 7에 도시된 바와 같이, $RuCl_3 \cdot XH_2O$, 트리페닐포스핀 및 에틸사이클로펜타디엔이 에탄올중에서 환류하에 반응하여 중간 화합물 클로로(에틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II) 또는 $(\eta^5-C_5H_4C_2H_5)Ru(PPh_3)_2Cl$ 을 형성하며, 이는 다시 소듐 에틸사이클로펜타디에니드와 반응하여 1,1'-디에틸루테노센을 형성한다.
- [0128] 특정한 이치환된 비대칭 루테노센, 즉 1-메틸,1'-에틸루테노센 또는 (메틸사이클로펜타디에닐)(에틸사이클로펜타디에닐)루테늄을 제조하는데 사용될 수 있는 합성식이 도 8에 도시되어 있다. 도 8에 도시된 바와 같이, $RuCl_3 \cdot XH_2O$, 트리페닐포스핀 및 메틸사이클로펜타디엔이 에탄올중에서 환류하에 반응하여 중간 화합물 클로로(메틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II) 또는 $(\eta^5-C_5H_4C_2H_5)Ru(PPh_3)_2Cl$ 을 형성하며, 이는 다시 소듐 에틸사이클로펜타디에니드와 반응하여 1-메틸,1'-에틸루테노센을 형성한다.
- [0129] Cp 또는 Cp'가 케톤, 에스테르 또는 에테르 작용기를 포함하는 $CpRuCp'$ 유형의 구조를 합성하는 경우, 더 많은 수의 케톤, 에스테르 또는 에테르를 갖는 고리가 Cp' 고리로 확인되고 이것이 TMS 염으로서 중간체에 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0130] 대칭 메탈로센, 예를 들어 1,1'-디에틸루테노센, 또는 비대칭 메탈로센-유사 화합물을 제조하기 위해, 본 발명의 방법은 다음과 같이 변형된다. 금속(M) 염(X) 성분 및 리간드(L) 성분이 조합하여 중간 화합물을 형성한다. 예를 들어, $MX_3 \cdot nH_2O$ 가 트리페닐포스핀과 조합하여 $MX_2(PPh_3)_m$ (이때, m은 3 또는 4이다)을 형성한다. 중간 화합물은 단리될 수 있거나 단리되지 않고 사용된다. 단리되거나 반응 혼합물에 존재하는 중간 화합물은 전술한 바와 같은 Cp' 성분과 반응한다.
- [0131] 이러한 합성 경로의 특정 예가 도 9에 도시되어 있다. 도 9에 도시된 바와 같이, $RuCl_3 \cdot XH_2O$ 가 트리페닐포스핀과 반응하여 $RuCl_2(PPh_3)_4$ 를 형성한다. $RuCl_2(PPh_3)_3$ 도 또한 형성될 수 있다. 이러한 중간 화합물은 그다음 리튬 에틸사이클로펜타디에니드와 반응하여 1,1'-디에틸루테노센이 형성된다.
- [0132] 본 발명의 이러한 실시태양의 방법은 또한 상업적으로 구입되거나 상이한 방식으로 합성된 중간 화합물, 예를 들어 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 또는 $RuCl_2(PPh_3)_4$ 를 전술한 바와 같은 Cp' 성분과 반응시킴으로써 수행될 수 있다.

[0133] 본 발명의 방법에 의해 제조된 메탈로센 및 메탈로센-유사 화합물은 과학적 연구, 예를 들어 페로센 및 페로센-유사 분자들의 유기금속 화학을 연구하고 이해하는데 그리고 화학 반응들에 유용하다.

[0134] 본 발명의 방법에 의해 제조된 화합물은 고체 추진제용 연소 개질제로서 사용될 수 있는 것으로 여겨진다. 몇몇 경우에, 모 페로센을 작용화시킴으로써 페로센이 고체 추진제의 고무형 결합제 매트릭스로부터 주위 절연 물질로 이동하는 것을 방지할 수 있다고 여겨진다. 본원에 기술된 바와 같이 제조된 메탈로센 및 메탈로센-유사 화합물은 또한 촉매, 예를 들어 질소 산화물 환원용 제올라이트-함침된 메탈로센 촉매에서의 촉매로서 또는 키랄(chiral) 유기 합성에서의 촉매로서; 동물 및 식물용 철 결핍 보충물로서; 산화방지제 및 노킹방지제로서; 자동차 연료 및 오일용 첨가제로서; 색채 안료로서; 방사선 흡수제로서; 그리고 살충제 및 살진균제로서의 용도도 찾아볼 수 있다.

[0135] 본 발명의 방법에 의해 제조된 메탈로센 화합물은 특히 막 침착 공정, 예를 들어 CVD 공정에서 전구체로서 유용하다. 비대칭의 이치환된 메탈로센 전구체를 사용하는 상기 공정들은 그 전체 교시내용이 본원에 참고로 인용되고 대리인 사건번호 D-21267하에 본원과 함께 동시 출원된, 데이비드, 신시아, 존(John D. Peck) 및 마이클(Michael M. Litwin)의 미국 특허원(표제: Deposition Processes Using Group 8(VIII) Metallocene Precursors)에 기재되어 있다.

실시예

[0136] 실시예 1

[0137] 단계 A

[0138] 2L들이 3구 등근-바닥 플라스크에 테플론(Teflon, 등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀퐁 코포레이션(DuPont Corp.)) 교반 막대, 에탄올(1.0L) 및 PPh_3 (263g, 1.0mol)를 넣었다. 250ml들이 적하 깔때기, 욕-자켓이 장착된(bath-jacketed) 150ml들이 적하 깔때기 및 응축기를 상기 2L들이 플라스크의 3구에 끼워 넣었다. 양 적하 깔때기에는 등근-바닥 플라스크의 주위로부터 이들을 단리할 수 있는 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀퐁 코포레이션) 밸브가 구비되어 있음을 유지하는 것이 중요하다. 고무 마개(septum)를 욕-자켓이 장착된 상기 150ml들이 적하 깔때기 상부에 연결시켰다. 응축기의 상부에는 T 접합 어댑터(junction adapter)를 장착시키고, 불활성 분위기에 연결시켰다. 가열 맨틀을 상기 2L들이 3구 등근-바닥 플라스크 아래에 위치시키고 용액을 교반하면서 가열 환류시켰다. 환류시 모든 트리페닐포스핀이 에탄올에 용해되었다. 이 시스템을 환류하면서 3시간 동안 질소로 퍼징(purging)하였다.

[0139] 반응이 진행되는 동안, 500ml들이 엘렌마이어(erlenmyer) 플라스크에 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (50g, 0.20mol), 에탄올(150ml) 및 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀퐁 코포레이션) 코팅된 자석 교반 막대를 넣었다. 에탄올성 용액은 즉시 갈색/주황색을 나타내었다. 모든 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 를 용해시키기 위해 용액을 천천히 가열하는 것이 필요하였다. 이 용액을 250ml 부었다.

[0140] 반응이 진행되는 동안, 500ml들이 엘렌마이어 플라스크에 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (50g, 0.20mol), 에탄올(150ml) 및 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀퐁 코포레이션) 코팅된 자석 교반 막대를 넣었다. 에탄올성 용액은 즉시 갈색/주황색을 나타내었다. 모든 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 를 용해시키기 위해 용액을 천천히 가열하는 것이 필요하였다. 이 용액을 상기 250ml들이 적하 깔때기에 붓고, 이 적하 깔때기를 고무 마개로 막았다. 이 용액을 1 내지 2 psig (평균인치 게이징당 파운드, pound per square inch gauge)의 질소 공급원에 연결된 바늘을 고무 마개를 통해 용액 내부로 삽입하고 과압을 해소하기 위한 또다른 바늘을 고무 마개에 찔러 넣음으로써 질소로 30분간 스팅(sparging)하였다.

[0141] 메탄올/드라이아이스 욕을 욕-자켓이 장착된 상기 150ml들이 적하 깔때기에서 제조하였다. 이 적하 깔때기의 내부를 다른 하나의 적하 깔때기를 스팅한 방식과 유사한 방식으로 30분간 질소로 퍼징하였다. 그다음 에틸 사이클로펜타디엔(116g, 1.2mol, 질소 분위기하에서 새로 증류한 것)을 고무 마개를 통해 냉각된 적하 깔때기로 캐놀라로 주입하였다.

[0142] 상기 2L들이 등근-바닥 플라스크를 3시간 동안 퍼징한 후, 시스템의 나머지 부분으로부터 적하 깔때기들을 단리하는 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀퐁 코포레이션) 밸브를 둘다 개방하여 2가지 용액을 동시에 적하하였다. 20분에 걸쳐 2가지 용액을 둘다 에탄올성 PPh_3 용액에 첨가하였다. 이러한 전체 시간 동안 상기 용

액을 환류시켰다. 이 용액은 빠르게 짙은 주황색-갈색을 나타내었다.

[0143] 완전히 첨가한 후, 이 용액을 2시간 동안 추가로 환류되도록 방치하였다. 이 시간 동안, 작은 주황색 결정들이 상기 2L들이 플라스크의 벽상의 용액 메니스커스 위로 축적되는 것을 볼 수 있었다.

[0144] 단계 B

[0145] 상기 용액을 서서히 환류 온도 미만으로 냉각되도록 하고, 2L들이 플라스크의 내용물을 성긴 프릿(frit)상에서 여과하였다(공기상에 개방됨). 적색/주황색 고체가 수집되었다(198g). 여액을 버리고 고체를 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 놓아두었다.

[0146] 이 용액을 서서히 환류 온도 미만으로 냉각되도록 하고, 2L들이 플라스크의 내용물을 성긴 프릿상에서 여과하였다(공기상에 개방됨). 적색/주황색 고체가 수집되었다(198g). 여액을 버리고 고체를 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 정치시켰다.

[0147] 이 고체를 진공 오븐으로부터 꺼내어 분석 저울상에서 무게를 달았다(150.2g). 이에 기초하여, 조질 클로로(에틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테튬(II)의 수율은 99%보다 높은 것으로 측정되었다.

[0148] 단계 C

[0149] 다음으로, 질소 글러브박스(glovebox)에서, 1L들이 플라스크에 톨루엔(500ml, 무수물), 조질 클로로(에틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테튬(II)(150g, 0.20mol) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대를 넣었다. 이 용액을 교반하고 소듐 에틸사이클로펜타디에나이드(41g, 0.35mol)를 1시간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 이를 첨가한 후, 용액을 4시간 동안 80℃에서 교반하였다. 이 단계에서, 상기 플라스크를 글러브박스로부터 꺼내어 대부분의 톨루엔을 회전 증발기를 사용하여 제거하였다. 그다음 헥산(500ml)을 상기 플라스크에 첨가하고 내용물을 30분간 교반하였다. 이 용액을 그다음 성긴 프릿상의 실리카 플러그를 통해 여과하였다. 갈색/적색 고형물을 황색/주황색 여액으로부터 분리하였다. 그다음 이 여액을 냉동기에 넣었고, 결정질 고체(PPh₃)가 상기 용액으로부터 침전되었다. 액체를 고체로부터 따라내고 이 용액을 다시 회전 증발기를 사용하여 농축시켰다. 이 용액을 하룻밤 동안 정치시켰고, 다음날 아침 결정(PPh₃)이 플라스크에서 분명하게 나타났다. 액체를 100ml들이 둥근-바닥 플라스크로 따라내었다.

[0150] 상기 100ml들이 둥근-바닥 플라스크에 비그레스 칼럼(vigreux indentation)과 100ml들이 저장 플라스크 용기가 구비된 쇼트 패스 증류 어댑터(short path distillation adapter)를 끼워 넣었다. 액체를 진공하에서 증류시켜 3% 트리페닐포스핀을 함유하는 투명한 황색 액체로서 1,1'-디에틸루테노센을 수득하였다(GCMS(기체 크로마토그래피-질량 스펙트로미터) 및 1H NMR(핵자기공명)에 의해 측정함). 황색 액체를 회전띠(spinning band) 증류시켜 트리페닐포스핀이 없는 1,1'-디에틸루테노센 47.6g(83% 수율)을 99.7%보다 높은 순도(GCMS)로 수득하였는데, 이때 잔존하는 불순물은 1-에틸루테노센과 루테노센에서 기인하였다. TGA 연구결과, 이 액체는 0.0001% 미만의 비휘발성 잔류물을 가짐이 확인되었다.

[0151] 실시예 2

[0152] 단계 A

[0153] 단계 A의 절차는 상기 실시예 1에 기술된 바와 동일하였다.

[0154] 구체적으로, 2L들이 3구 둥근-바닥 플라스크에 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대, 에탄올(1.0L) 및 PPh₃(263g, 1.0mol)를 넣었다. 250ml들이 적하 깔때기, 욕-자켓이 장착된 150ml들이 적하 깔때기 및 응축기를 상기 2L들이 플라스크의 3구에 끼워 넣었다. 양 적하 깔때기에는 둥근-바닥 플라스크의 주위로부터 이들을 단리할 수 있는 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 밸브가 구비되어 있다. 고무 마개를 욕-자켓이 장착된 상기 150ml들이 적하 깔때기 상부에 연결시켰다. 응축기의 상부에는 T 집합 어댑터를 장착시키고, 불활성 분위기에 연결시켰다. 가열 맨틀을 상기 2L들이 3구 둥근-바닥 플라스크 아래에 위치시키고 용액을 교반하면서 가열 환류시켰다. 환류시 모든 트리페닐포스핀이 에탄올에 용해되었다. 이 시스템을 환류하면서 3시간 동안 질소로 퍼징하였다.

[0155] 한편, 500ml들이 엘렌마이어 플라스크에 RuCl₃·XH₂O(50g, 0.20mol), 에탄올(150ml) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 코팅된 자석 교반 막대를 넣었다. 에탄올성 용액은 즉시 갈색/주황색을 나타내었다. 모든 RuCl₃·XH₂O를 용해시키기 위해 용액을 천천히 가열하는 것이 필요하였다. 이 용액을 상기 250

mL들이 적하 깔때기에 붓고, 이 적하 깔때기를 고무 마개로 막았다. 이 용액을 1 내지 2 psig의 질소 공급원에 연결된 바늘을 고무 마개를 통해 용액 내부로 삽입하고 과압을 해소하기 위한 또다른 바늘을 고무 마개에 찔러 넣음으로써 질소로 30분간 스파징하였다.

[0156] 메탄올/드라이아이스 욕을 욕-자켓이 장착된 상기 150mL들이 적하 깔때기에서 제조하였다. 이 적하 깔때기의 내부를 다른 하나의 적하 깔때기를 스파징한 방식과 유사한 방식으로 30분간 질소로 퍼징하였다. 그다음 에틸 사이클로펜타디엔(116g, 1.2mol, 질소 분위기하에서 새로 증류한 것)을 고무 마개를 통해 냉각된 적하 깔때기로 캐놀라로 주입하였다.

[0157] 상기 2L들이 둥근-바닥 플라스크를 3시간 동안 퍼징한 후, 시스템의 나머지 부분으로부터 적하 깔때기들을 단리하는 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 밸브를 둘다 개방하여 2가지 용액을 동시에 적하하였다. 20분에 걸쳐 2가지 용액을 둘다 에탄올성 PPh_3 용액에 첨가하였다. 이러한 전체 시간 동안 상기 용액을 환류시켰다. 이 용액은 빠르게 짙은 주황색-갈색을 나타내었다.

[0158] 단계 B

[0159] 추가의 에틸사이클로펜타디엔(116g, 1.2mol, 질소 분위기하에서 새로 증류한 것)을 이전과 같이 고무 마개를 통해 냉각된 적하 깔때기에 캐놀라로 주입하였다. 이러한 에탄올성 용액을 계속 환류시키면서 에틸사이클로펜타디엔을 30분에 걸쳐 천천히 첨가하였다.

[0160] 상기 용액을 추가의 3시간 동안 교반되도록 하였다. 2개의 적하 깔때기들 및 응축기를 상기 2L들이 플라스크로부터 떼어내고 용액을 성긴 프릿을 통해 여과하였다(공기중에 개방하면서). 여액을 감압을 사용하여 (200mL 미만으로) 농축시켰다. 그다음 여액을 100mL들이 저장 플라스크 용기가 연결된 비그러스 칼럼을 갖는 쇼트 패스 증류 어댑터를 장착한 250mL들이 둥근-바닥 플라스크로 옮겼다. 액체를 진공하에 증류시켜 투명한 황색 액체로서 1,1'-디에틸루테노센을 12% 수율로 수득하였다.

[0161] 실시예 3

[0162] 단계 A

[0163] 실시예 1(단계 A)과 유사한 절차를 사용하였다. 5L들이 4구 둥근-바닥 플라스크에 중심구를 통해 기계 교반 패들을 구비시켰다. 그다음 여기에 에탄올(2.0L) 및 PPh_3 (420g, 1.6mol)를 넣었다. 2개의 500mL들이 3구 플라스크를 상기 5L들이 4구 플라스크의 2구에 정변위 펌프(positive displacement pump)를 통해 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션)으로 연결시켰다. 상기 5L들이 플라스크의 나머지 1구에는 응축기를 구비시켰다. 가열 팬틀을 상기 5L들이 플라스크 아래에 위치시키고 용액을 교반하면서 가열 환류시켰다. 환류시, 모든 트리페닐포스핀이 에탄올에 용해되었다. 이 시스템을 환류하면서 30분간 질소로 퍼징하였다.

[0164] 반응이 진행되는 동안, 500mL들이 둥근-바닥 플라스크들중 하나에 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (100g, 0.40mol), 에탄올(300mL) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 코팅된 자석 교반 막대를 넣었다. 에탄올성 용액은 즉시 갈색/주황색을 나타내었다. 모든 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 를 용해시키기 위해 용액을 천천히 가열하는 것이 필요하였다. 이 용액을 1 내지 2 psig의 질소 공급원에 연결된 바늘을 고무 마개를 통해 용액 내부로 삽입하고 과압을 해소하기 위한 또다른 바늘을 고무 마개에 찔러 넣음으로써 질소로 30분간 스파징하였다.

[0165] 아세트니트릴/드라이아이스 욕을 제조하고 다른 하나의 500mL들이 플라스크를 이 욕에 침지시켰다. 그다음 새로 증류된 메틸사이클로펜타디엔(190g, 270mL, 2.4mol, 질소 분위기하에서 새로 제조된 것)을 냉각된 플라스크에 캐놀라로 주입하였다.

[0166] 트리페닐포스핀 및 삼염화루테늄 각각의 에탄올성 용액들을 질소로 스파징한 후에, 2개의 500mL들이 플라스크들의 내용물을 양쪽의 첨가가 5분 후에 완결되도록 독립적인 속도로 정변위 펌프에 의해 상기 5.0L들이 플라스크에 펌핑하였다. 이를 수행하기 위해, 에틸사이클로펜타디엔을 45mL/분의 속도로 펌핑하였고, 에탄올성 삼염화루테늄은 50mL/분의 속도로 펌핑하였다.

[0167] 완전히 첨가한 후, 이 용액을 2시간 동안 추가로 환류되도록 방치하였다. 이 시간 동안, 작은 주황색 결정이 상기 5L들이 플라스크의 벽상의 용액 메니스커스 위로 축적되는 것을 볼 수 있었다.

[0168] 단계 B

[0169] 2시간 동안 교반한 후에, 2개의 정변위 펌프들 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 라

인(line)을 상기 5L들이 플라스크로부터 분리하였다. 증류 사이드아암(sidearm)을 상기 플라스크의 구들중 1구에 연결시키고 대략 1L의 에탄올을 증류를 통해 제거하였다. 기계 교반을 중단하였고 주황색 결정이 상기 플라스크의 저부에 침강하였다. 이 용액을 3시간에 걸쳐 실온으로 냉각시켰다. 그다음 이 용액을 말단에 성긴 프리트가 부착된 유리 배관에 감압을 이용하여 주입하여 프리트를 통해 플라스크 외부로 배출시킴으로써 플라스크로부터 제거하였다. 결정을 헵탄(300ml)으로 세척하고 헵탄을 유사한 방식으로 제거하였다. 3회 세척하였다.

[0170] 단계 C

[0171] 상기 플라스크의 모든 개방된 포트(port)들을 고무 마개로 밀봉시키고 플라스크를 배기시킨 후 질소로 3회 재충전시켰다. THF(500ml, 무수물)를 상기 플라스크에 캐놀라로 주입하고 기계 교반을 개시하였다. 리튬 에틸사이클로펜타디엔의 THF 용액(500ml, 1.2M, 0.60mol)을 그다음 상기 5L들이 플라스크에 캐놀라로 주입하였다. 내용물을 가열 환류시키고 4시간 동안 교반하였다.

[0172] 4시간 동안 환류시킨 후, 교반을 중단하고 용액을 2L들이 1구 둥근 바닥 플라스크에 옮겼다. 이 용액을 회전 증발기상에서 대략 200ml 부피로 농축시켰다. 그다음 점성의 액체를 250ml들이 둥근 바닥 플라스크에 옮겼다.

[0173] 상기 250ml들이 둥근 바닥 플라스크에 비그러스 칼럼과 100ml들이 저장 플라스크 용기가 구비된 쇼트 패스 증류 어댑터를 끼워 넣었다. 액체를 진공하에서 증류시켜 일부 트리페닐포스핀을 함유하는 투명한 황색 액체로서 1-메틸,1'-에틸루테노센을 수득하였다(GCMS에 의해 측정함). 황색 액체를 회전 증류시켜 트리페닐포스핀이 없는 1-메틸,1'-에틸루테노센 84.6g(82% 수율)을 99%보다 높은 순도(GCMS, 1H NMR)로 수득하였는데, 이때 잔존하는 불순물은 1,1'-디메틸루테노센과 1,1'-디에틸루테노센에서 기인하였다. TGA 연구결과, 이 액체는 0.01% 미만의 비휘발성 잔류물을 가짐이 확인되었다.

[0174] 실시예 4

[0175] 2L들이 3구 둥근-바닥 플라스크에 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대, 에탄올(1.0L) 및 PPh_3 (263g, 1.0mol, 5당량)를 넣었다. 250ml들이 적하 깔때기, 욕-자켓이 장착된 150ml들이 적하 깔때기 및 응축기를 상기 2L들이 플라스크의 3구에 끼워 넣었다. 양 적하 깔때기에는 둥근-바닥 플라스크의 주위로부터 이들을 단리할 수 있는 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 밸브가 구비되어 있음을 유지하는 것이 중요하다. 고무 마개를 욕-자켓이 장착된 상기 150ml들이 적하 깔때기 상부에 연결시켰다. 응축기의 상부에는 T 접합 어댑터를 장착시키고, 불활성 분위기에 연결시켰다. 가열 맨틀을 상기 2L들이 3구 둥근-바닥 플라스크 아래에 위치시키고 용액을 교반하면서 가열 환류시켰다. 환류시 모든 트리페닐포스핀이 에탄올에 용해되었다. 이 시스템을 환류하면서 3시간 동안 질소로 퍼징하였다.

[0176] 반응이 진행되는 동안, 500ml들이 엘렌마이어 플라스크에 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (50g, 0.20mol), 에탄올(150ml, 1당량) 및 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 코팅된 자석 교반 막대를 넣었다. 에탄올성 용액은 즉시 갈색/주황색을 나타내었다. 모든 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 를 용해시키기 위해 용액을 천천히 가열하는 것이 필요하였다. 이 용액을 상기 250ml들이 적하 깔때기에 붓고, 이 적하 깔때기를 고무 마개로 막았다. 이 용액을 1 내지 2 psig의 질소 공급원에 연결된 바늘을 고무 마개를 통해 용액 내부로 삽입하고 과압을 해소하기 위한 또다른 바늘을 고무 마개에 찔러 넣음으로써 질소로 30분간 스파징하였다.

[0177] 메탄올/드라이아이스 욕을 욕-자켓이 장착된 상기 150ml들이 적하 깔때기에서 제조하였다. 이 적하 깔때기의 내부를 다른 적하 깔때기를 스파징한 방식과 유사한 방식으로 30분간 퍼징하였다. 그다음 메틸사이클로펜타디엔(96.2g, 1.2mol, 6당량, 질소 분위기하에서 2회 증류한 것)을 고무 마개를 통해 냉각된 적하 깔때기로 캐놀라로 주입하였다.

[0178] 2L들이 둥근-바닥 플라스크를 3시간 동안 퍼징한 후, 시스템의 나머지 부분으로부터 적하 깔때기들을 단리하는 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 밸브를 둘다 개방하여 2가지 용액을 동시에 적하하였다. 20분에 걸쳐 2가지 용액을 둘다 에탄올성 PPh_3 용액에 첨가하였다. 이러한 전체 시간 동안 상기 용액을 환류시켰다. 이 용액은 빠르게 짙은 주황색-갈색을 나타내었다. 완전히 첨가한 후, 이 용액을 2시간 동안 추가로 환류되도록 방치하였다. 이 시간 동안, $CpRu(PPh_3)_2Cl$ 의 작은 주황색 결정이 2L들이 플라스크의 벽상의 용액 메니스커스 위로 축적되는 것을 볼 수 있었다.

[0179] 한 말단에 성긴 다공성 프리트가 부착된 배관을 정변위 펌프에 부착시켰다. 배관의 프리트 말단을 반응기에 침지시키고 모든 액체를 상기 2L들이 둥근-바닥 플라스크 외부로 펌핑하였다. 이 단계에서, 적하 깔때기를 반응기로

부터 제거하였다. 한편에 K-헤드(head) 증류 어댑터를 장착시키고, 다른 한편에는 고무 마개를 장착시켰다. 상기 플라스크를 배기시키고 질소로 3회 재충전시켰다. 질소하에서 작업하면서, 무수 톨루엔(1.0L)을 고무 마개를 통해 상기 5L들이 플라스크에 캐놀라로 주입하였다. 어두운 불투명한 용액을 가열 환류시키고 K-헤드 증류 어댑터를 개방하여 용매 분획을 유지하였다. 증류물을 헤드 온도가 109℃에 도달할 때까지 수집하였다(다른 실험들에서는 이 단계에서 다른 양의 용매, 전형적으로 400 내지 600ml의 액체를 소비한다는 점을 유지하는 것이 중요하다). 그다음 용액을 환류 온도 미만으로 냉각시켰다.

[0180] 그다음 상기 플라스크에 추가의 톨루엔을 넣어 대략 600ml 부피의 톨루엔을 수득하였다. 그다음 톨루엔의 리튬 에틸사이클로펜타디에니드 슬러리(35g, 0.35mol, 400ml)를 반응 용기에 캐놀라로 주입하였다. 이와 같이 첨가한 후, 용액을 4시간 동안 80℃에서 교반하였다. 이 단계에서, 상기 플라스크를 글러브박스에서 꺼내어 대부분의 톨루엔을 K-헤드 증류 어댑터를 사용하여 제거하였다.

[0181] 남아있는 액체(대략 400ml)를 1.0L들이 둥근-바닥 플라스크로 따라내었다. 이 둥근-바닥 플라스크에 비그러스 칼럼이 구비된 쇼트 패스 증류 어댑터를 장착시키고 증류시켰다. 비그러스 칼럼으로부터 수집한 액체를 다시 진공하에서 회전때 증류를 사용하여 증류시켜 44g의 투명한 황색 액체로서 1-메틸,1'-에틸루테노센을 99%보다 높은 순도(GCMS)로 수득하였다. TGA 연구결과, 이 액체는 0.01% 미만의 비휘발성 잔류물을 가짐이 확인되었다.

[0182] 실시예 5

[0183] 리튬(에틸사이클로펜타디에니드)를 다음과 같이 제조하였다. 자켓이 장착된 2L들이 3구 둥근-바닥 플라스크에 테플론(등록상표)(피플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대를 넣었다. 이 플라스크의 3구에 스탑코크(stopcock) 어댑터, 써모웰(thermowell)을 갖는 써모웰 어댑터 및 고무 마개를 끼워 넣었다. 질소/진공 매니폴드(manifold)를 상기 스탑코크 어댑터에 연결시키고 플라스크를 배기시킨 후 질소로 3회 재충전시켰다. 무수 톨루엔(1.0L)을 그다음 고무 마개를 통해 상기 플라스크로 캐놀라로 주입하고 교반을 개시하였다. 냉각 유체 순환기를 날진(nalgene) 배관을 갖는 자켓이 장착된 플라스크의 외부 자켓에 연결시키고 냉각 유체(-15℃)를 자켓이 장착된 플라스크의 외부벽을 통해 순환시켰다. 톨루엔이 -10℃에 도달하면, 새로 증류된 에틸사이클로펜타디엔(비그러스 칼럼상에서 증류된 중간 분획물(cut))을 상기 플라스크에 캐놀라로 주입하였다(127g, 1.35mol). 교반하면서, n-부틸리튬(800ml, hex산중의 1.6M, 1.28mol)을 온도가 0℃ 미만으로 유지되는 속도(대략 2시간)로 천천히 캐놀라로 주입하였다. n-부틸리튬을 첨가하는 동안, 미세한 백색 침전물(리튬 에틸사이클로펜타디에니드)이 용액중에 분명하게 나타났다.

[0184] 이 물질은 현탁액으로서 사용되거나 또는 여과하고 용매를 제거함으로써 고체로서 단리될 수 있다.

[0185] 실시예 6

[0186] 써모웰을 갖는 5L들이 3구 둥근-바닥 플라스크에 250ml들이 추가 깔때기, 24/40 스탑퍼(stopper), 및 나선 응축기와 10/30 써모웰이 구비된 K-헤드 증류 어댑터를 끼워 넣었다. 이 장치에, 변성 에탄올(2.0L) 및 PPh₃(790g, 3.01mol, 6당량)를 첨가하였다. 단지 소량의 PPh₃만이 이 단계에서 용해되었다. 상기 플라스크의 내용물을 기계 교반하면서 30분간 질소로 퍼징하였다. N₂ 퍼징 후에, 이 용액을 가열 맨틀을 사용하여 가열 환류시켰다. 이 용액은 이 시점에서 투명 무색이었다.

[0187] 상기 용액을 가열 환류시키는 동안, RuCl₃·XH₂O(124g, 0.50mol, 1당량)를 500ml들이 엘렌마이어 플라스크에서 에탄올(250ml)에 용해시켰다. 모든 RuCl₃·XH₂O를 용해시키기 위해 이 용액을 50℃로 가열하는 것이 필요하였다. 이러한 불투명한 갈색 용액을 상기 추가 깔때기에 옮겼다. 그다음 추가 깔때기에서 이를 15분간 N₂로 퍼징하였다.

[0188] 에탄올성 RuCl₃·XH₂O 용액을 하기 환류하는 에탄올성 PPh₃ 용액에 25분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 속도는 발열 현상 및 비등하는 에탄올을 적절하게 응축시킬 수 있는 응축기의 능력에 의해 조절하였다. 첨가하는 동안 작은 버건디(burgundy) 포도주색의 결정이 상기 용액중에서 분명하게 나타났다. 첨가 후에, 이 용액을 추가로 1.5시간 동안 환류하여 교반하였다. 그다음 가열을 중단하고 플라스크의 내용물을 교반하면서 실온으로 냉각되도록 하였다. 실온으로 냉각되었을 때 교반을 중단하고 플라스크의 내용물을 공기중에 노출시켰다.

[0189] 한 말단에 성긴 다공성 프리트가 부착된 배관을 정변위 펌프에 부착시켰다. 배관의 프리트 말단을 반응기에 침지시키고 모든 액체를 상기 5L들이 둥근-바닥 플라스크 외부로 펌핑하였다. 이 단계에서, 반응기를 고무 마개로 밀봉시키고 배기시킨 후 질소로 3회 재충전시켰다. 질소하에서 작업하면서, 무수 톨루엔(1.0L)을 고무 마개를 통

해 상기 5L들이 플라스크에 캐놀라로 주입하였다. 어두운 불투명한 용액을 가열 환류시키고 K-헤드 증류 어댑터를 개방하여 용매 분획을 유거하였다. 증류물을 헤드 온도가 주위 환경에서 톨루엔의 비점인 109℃에 도달할 때까지 수집하였다(다른 실험들에서는 이 단계에서 다른 양의 용매, 전형적으로 400 내지 600ml의 액체를 소비한다는 점을 주지하는 것이 중요하다). 그다음 용액을 환류 온도 미만으로 냉각시켰다.

[0190] 그다음 리튬 에틸사이클로펜타디에니드의 톨루엔/헥산 슬러리(1.28mol, 1.9L의 톨루엔/헥산, 2.6당량)를 1/4" 배관을 통해 상기 5L들이 등근-바닥 플라스크에 캐놀라로 주입하였다. 이와 같이 첨가한 후에, 용액은 버건디 포도주색을 나타내었다. 이어서 반응물을 4시간 동안 가열 환류시켰다. 환류 과정에 걸쳐, 버건디 포도주색이 초기에 주황색으로 대체되어 주황색 결정이 분명하게 나타났다. 그다음 이는 매우 어두운 용액으로 변화였고 주황색 결정이 녹았다. 용매를 K-헤드 증류 어댑터를 사용하여 유거하여 대략 900ml의 부피로 감축시켰다. 잔존하는 오일을 2000ml들이 등근-바닥 플라스크에 옮기고 기능성 진공 증류법을 사용하여 1,1'-디에틸루테노센을 수득하였다.

[0191] 이러한 방법을 통해 수득된 1,1'-디에틸루테노센은 97% 순수하였다. 회전띠 증류를 통해 추가로 정제하여 99.9%(GCMS에 의해)의 1,1'-디에틸루테노센을 84% 수율(121g)로 수득하였다. 이 물질은 금속 기재상에서 99.999+% 순수하였으며(ICPMS) 0.1% 미만의 비휘발성 잔류물을 가졌다. 이러한 순도를 수득하기 위해 회전띠 증류를 사용할 필요는 없는 것 같다.

[0192] 실시예 7

[0193] 질소 글러브박스에서, 250ml들이 플라스크에 THF(50ml, 무수물, 무-저해제), 클로로(에틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II)(3.22g, 0.004mol, 1당량) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대를 넣었다. 이 용액을 교반하고 소듐 이소프로필사이클로펜타디에니드의 버건디 포도주색 THF 용액을 천천히 첨가하였다(0.20M, 30ml, 1.5당량). 첨가한 후에 상기 용액은 짙은 적색을 나타내었다. 30분내에, 메니스커스가 황색으로 나타났다. 상기 용액을 하룻밤 동안 교반하였다.

[0194] 액적(1.0ml)을 상기 용액으로부터 취하여 GC/MS에 의해 분석하였다. 1-에틸,1'-이소프로필루테노센에 일치하는 301g/mol의 질량을 갖는 피크(peak)가 관찰되었다. 알킬사이클로펜타디엔 이량체, 1,1'-디에틸루테노센, 1,1'-디이소프로필루테노센 및 트리페닐포스핀의 존재에 일치하는 질량들을 갖는 다른 피크들도 관찰되었다.

[0195] 그다음 THF 용매를 감압하에 상기 플라스크로부터 제거하였다. 상기 250ml들이 플라스크에 진공 자켓이 장착된 쇼트 패스 증류 어댑터를 끼워 넣고 플라스크의 내용물을 감압(~0.1torr)하에 증류시켰다. 담황색 액체가 수집되었다(0.72g). 이 액체를 그다음 크로마토그래피로 정제하였다. 헥산 용액중의 실리카겔을 사용하였다. 상기 칼럼은 0.75"의 직경 및 6"의 길이를 가졌다. 0.53g의 99+% 순수한 1-에틸,1'-이소프로필루테노센을 크로마토그래피를 통해 분리하였다(41% 수율).

[0196] 실시예 8

[0197] 질소 글러브박스에서, 250ml들이 플라스크에 THF(50ml, 무수물, 무-저해제), 클로로(메틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II)(5.02g, 0.007mol, 1당량) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대를 넣었다. 이 용액을 교반하고 소듐 이소프로필사이클로펜타디에니드의 버건디 포도주색 THF 용액을 천천히 첨가하였다(0.20M, 50ml, 1.5당량). 첨가한 후에 상기 용액은 짙은 적색을 나타내었다. 30분내에, 메니스커스가 황색으로 나타났다. 상기 용액을 하룻밤 동안 교반하였다.

[0198] 액적(1.0ml)을 상기 용액으로부터 취하여 GC/MS에 의해 분석하였다. 1-메틸,1'-이소프로필루테노센에 일치하는 287g/mol의 질량을 갖는 피크가 관찰되었다. 알킬사이클로펜타디엔 이량체, 1,1'-디메틸루테노센, 1,1'-디이소프로필루테노센 및 트리페닐포스핀의 존재에 일치하는 질량들을 갖는 다른 피크들도 관찰되었다.

[0199] 그다음 THF 용매를 감압하에 상기 플라스크로부터 제거하였다. 상기 250ml들이 플라스크에 진공 자켓이 장착된 쇼트 패스 증류 어댑터를 끼워 넣고 플라스크의 내용물을 감압(~0.1torr)하에 증류시켰다. 담황색 액체가 수집되었다(1.78g). 이 액체를 그다음 크로마토그래피로 정제하였다. 헥산 용액중의 실리카겔을 사용하였다. 상기 칼럼은 0.75"의 직경 및 6"의 길이를 가졌다. 1.03g의 98+% 순수한 1-메틸,1'-이소프로필루테노센이 크로마토그래피한 후에 수득되었다(53% 수율).

[0200] 실시예 9

[0201] 100ml들이 플라스크에 클로로(에틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II)(5.16g, 0.007mol, 1당량) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대를 넣었다. 이 플라스크를 질소

/진공 매니폴드에 연결시키고 3회의 배기/질소 재충전 사이클을 돌렸다. THF(50ml, 무수물, 무-저해제)를 상기 100ml들이 둥근-바닥 플라스크에 캐놀라로 주입하고 내용물을 교반하였다. NaCp 용액(2.0M, 5ml, 1.5당량)을 그다음 상기 100ml들이 둥근-바닥 플라스크에 캐놀라로 주입하였다. 이 용액은 짙은 버건디 포도주색을 나타내었다. 이 용액을 하룻밤 동안 교반하였다.

[0202] 그다음 THF 용매를 감압하에 플라스크로부터 제거하였다. 상기 100ml들이 플라스크에 쇼트 패스 증류 어댑터를 끼워 넣고 플라스크의 내용물을 감압(~0.1torr)하에 증류시켰다. 담황색 액체가 수집되었다. 이 황색 액체를 다른 디알킬디사이클로펜타디엔루테늄(II) 부류에 대해 전술한 바와 동일한 크로마토그래피 방법을 사용하여 정제하였다. 1.03g의 98% 순수한 1-에틸루테노센이 단리되었다.

[0203] 실시예 10

[0204] 질소 글러브박스에서, 250ml들이 플라스크에 비스(프로필사이클로펜타디에닐)마그네슘(5.15g, 0.02mol, 1당량), 클로로(메틸사이클로펜타디에닐)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II)(5.02g, 0.007mol, 1당량) 및 테플론(등록상표)(퍼플루오르화 중합체, 듀폰 코포레이션) 교반 막대를 넣었다. 톨루엔(120ml, 무수물, 무-저해제)을 상기 250ml들이 둥근-바닥 플라스크에 캐놀라로 주입하고 내용물을 교반하였다. 용매를 첨가한 후에, 이 용액은 짙은 적색을 나타내었다.

[0205] 그다음 톨루엔 용매를 감압하에 플라스크로부터 제거하였다. 톨루엔 용매를 감압하에 제거하고 플라스크에 쇼트 패스 증류 어댑터를 장착시켰다. 증류물을 수집하고, GC/MS로 분석한 결과 쇼트 패스 증류로부터 수득된 주요 분획물은 88.7% 순수한 1-프로필,1'-에틸루테노센이었다.

[0206] 균등범위

[0207] 본 발명을 그의 바람직한 실시태양들을 참조하여 구체적으로 나타내고 기술하였지만, 당업자는 하기 첨부된 청구의 범위에 의해 청구된 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않는 한, 형태 및 세부사항들에서 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

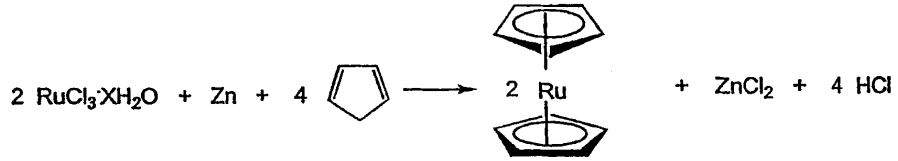
도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1A는 비치환 루테노센을 형성하는 선행 기술의 합성 경로를 도시한다.
- [0032] 도 1B는 1,1'-디에틸루테노센을 형성하는 선행 기술의 합성 경로를 도시한다.
- [0033] 도 1C는 비치환 루테노센을 형성하는데 사용되어 온 또다른 선행 기술의 방법을 도시한다.
- [0034] 도 2A는 엇갈린 형태의 메탈로센 구조식을 도시한다.
- [0035] 도 2B는 가린 형태의 메탈로센 구조식을 도시한다.
- [0036] 도 3은 이치환된 메탈로센의 구조식을 도시한다.
- [0037] 도 4는 메탈로센의 일반화된 구조식을 도시한다.
- [0038] 도 5는 본 발명의 방법에 의해 형성될 수 있는 루테노센 화합물들의 예를 도시한다.
- [0039] 도 6은 메탈로센 화합물을 형성하기 위한 합성 방법의 한 실시태양을 도시한다.
- [0040] 도 7은 1,1'-디에틸루테노센을 형성하기 위한 본 발명의 방법의 한 실시태양을 도시한다.
- [0041] 도 8은 1-메틸,1'-에틸루테노센을 형성하기 위한 본 발명의 방법의 한 실시태양을 도시한다.
- [0042] 도 9는 1,1'-디에틸루테노센을 형성하기 위한 본 발명의 방법의 또다른 실시태양을 도시한다.

도면

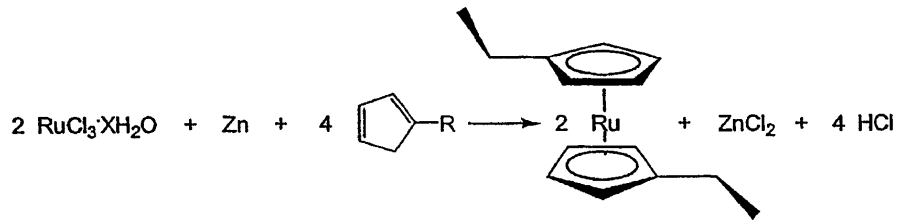
도면1A

(종래 기술)



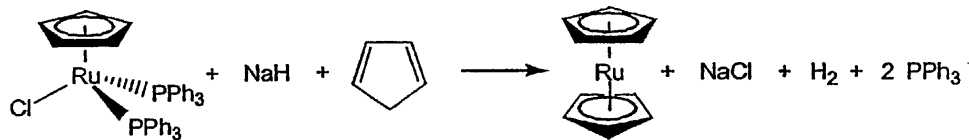
도면1B

(종래 기술)

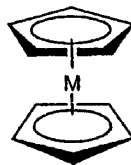


도면1C

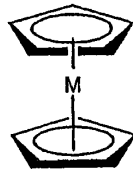
(종래 기술)



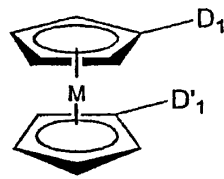
도면2A



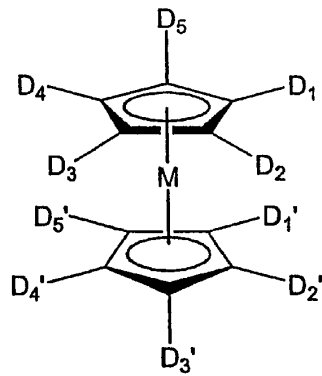
도면2B



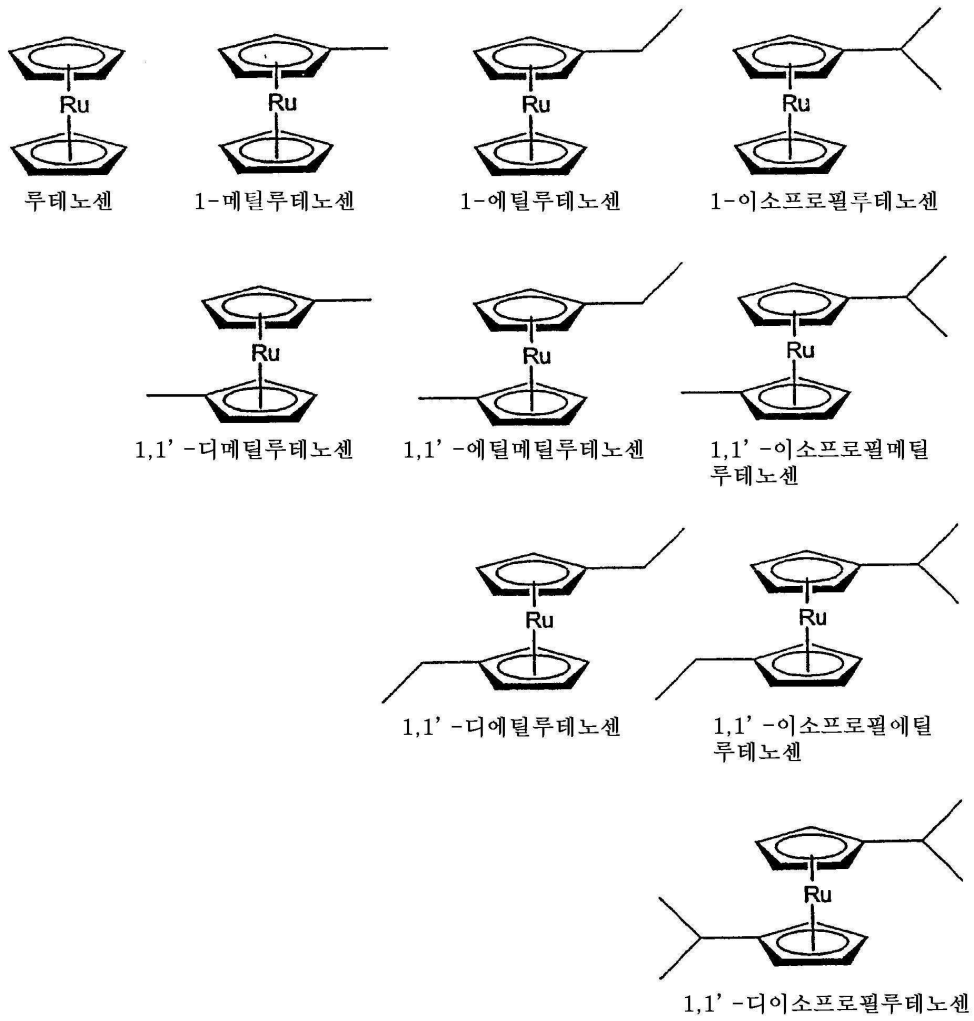
도면3



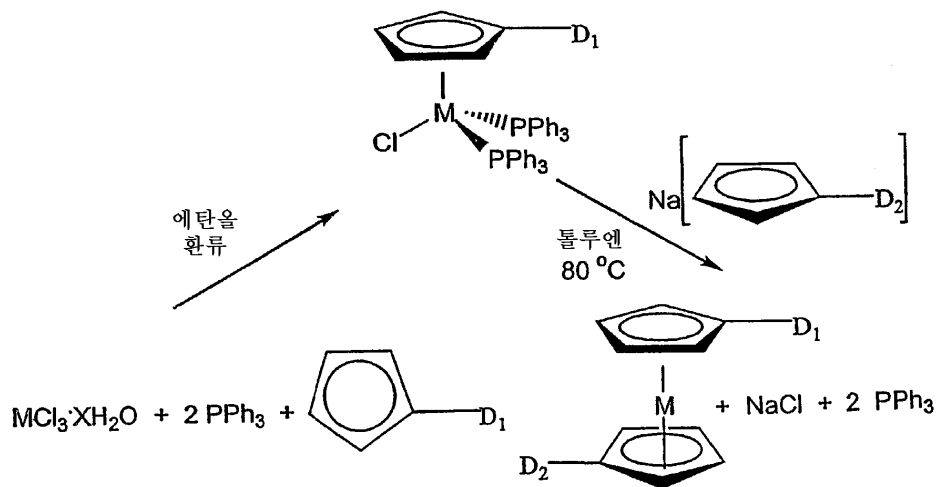
도면4



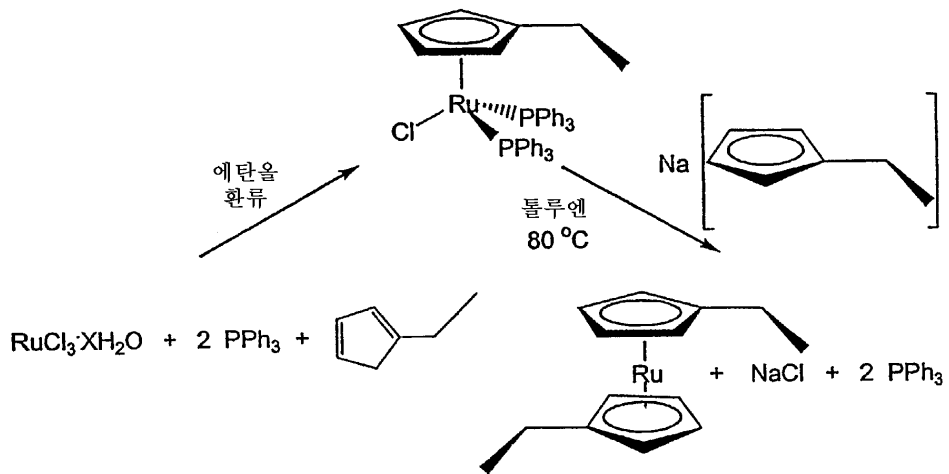
도면5



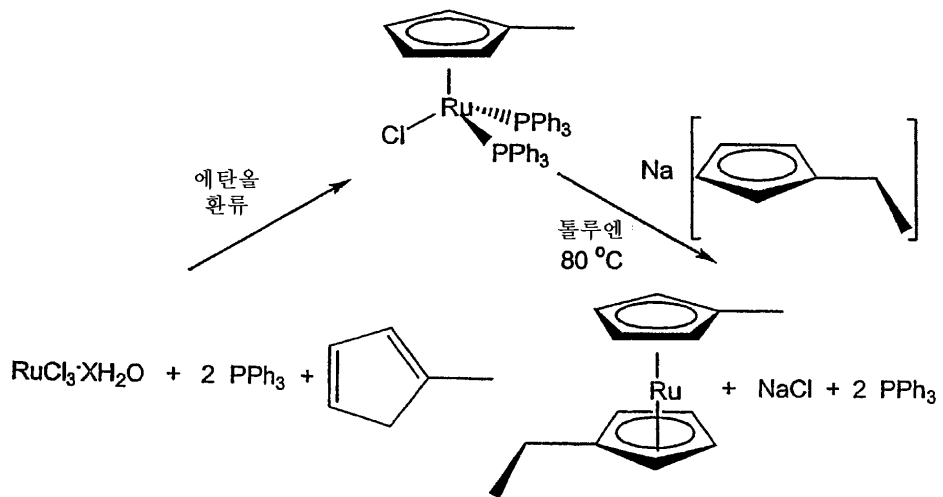
도면6



도면7



도면8



도면9

