

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4360754号
(P4360754)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 F 17/00 (2006.01) C O 7 F 17/00
C O 8 F 4/60 (2006.01) C O 8 F 4/60
C O 8 F 10/00 (2006.01) C O 8 F 10/00

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2000-512843 (P2000-512843)	(73) 特許権者	598168782
(86) (22) 出願日	平成10年9月17日 (1998.9.17)		バーゼル、ポリプロピレン、ゲゼルシャフ
(65) 公表番号	特表2001-517673 (P2001-517673A)		ト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツン
(43) 公表日	平成13年10月9日 (2001.10.9)		グ
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/005918		Basell Polypropylen
(87) 国際公開番号	W01999/015538		GmbH
(87) 国際公開日	平成11年4月1日 (1999.4.1)		ドイツ、55116、マインツ、ラインシ
審査請求日	平成17年7月12日 (2005.7.12)		ュトラーセ、4ゲー
(31) 優先権主張番号	197 41 876.7		Rheinstr. 4G, D-551
(32) 優先日	平成9年9月23日 (1997.9.23)		16 Mainz, Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	グレゴリウス、ハイケ
			ドイツ、D-55543、バート、クロイ
			ツナッハ、ザリーネンシュトラーセ、6
			最終頁に続く

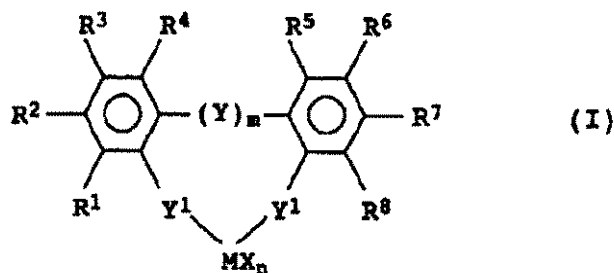
(54) 【発明の名称】 ラセミメタロセン錯体の選択的製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式 I

【化 1】



10

で表わされ、かつ式中の

M が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、または周期表 I I I 遷移族、ランタニド系列の元素を意味し

、

X が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、水素、C₁

20

- C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、-OR¹⁰または-NR¹⁰R¹¹を意味し、

nが、Mの原子価から2を減じた数に対応する1から4の整数、

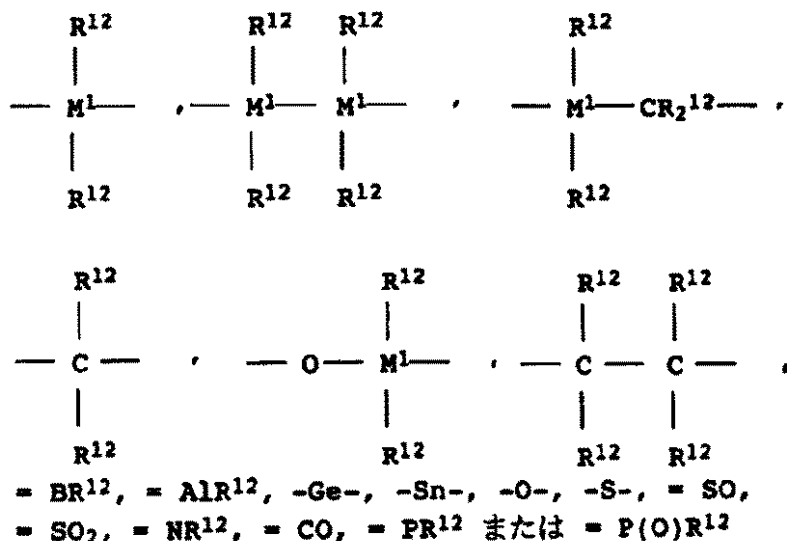
R¹、R⁸が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、C₁-C₂₀アルキル、置換基としてC₁-C₁₀アルキル基を持ってもよい3から8員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、Si(R⁹)₃(このR⁹は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₀シクロアルキルまたはC₆-C₁₅アリールである)を意味し、上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

R²からR⁷が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、C₁-C₂₀アルキル、置換基としてC₁-C₁₀アルキル基を持ってもよい3から8員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、Si(R⁹)₃(このR⁹は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₀シクロアルキルまたはC₆-C₁₅アリールである)を意味し、また隣接するR²~R⁷は、4から15個の炭素原子を有する飽和、部分飽和又は不飽和の環式基を形成してもよく、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

上記X中のR¹⁰、R¹¹が、C₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、

Y、Y¹が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ

【化2】



で表わされ、かつこれら式中の

R¹²が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀フルオロアルキル、C₆-C₁₀フルオロアリール、C₆-C₁₀アリール、C₁-C₁₀アルコキシ、C₂-C₁₀アルケニル、C₇-C₄₀アリールアルキル、C₈-C₄₀アリールアルケニル、C₇-C₄₀アルキルアリールであるか、あるいは隣接する両基R¹²が、これらを結合する原子と共に環を形成し、

上記Y、Y¹を表わす式中のM¹が、珪素、ゲルマニウムまたは錫である場合の基を意味

し、

mが、0、1、2または3を意味するか、あるいは

Yが、ブリッジされておらず、2個の基R およびR を意味し、

このR、R が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、弗素、塩素、臭素、沃素、C₁-C₂₀アルキル、置換基としてC₁-C₁₀アルキル基を持っていたりもよい3から8員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、またはSi(R⁹)₃(このR⁹は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₀シクロアルキルまたはC₆-C₁₅アリールである)を意味するか、あるいは隣接するR⁴またはR⁵と共に、飽和、部分的飽和または不飽和の、炭素原子数4から15の環式基を形成し、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよい場合の、ブリッジされ、もしくはブリッジされていない芳香族、遷移金属錯体と、

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のシクロペンタジエニル誘導体とを反応させることを特徴とする、ラセミメタロセン錯体の製造方法。

【請求項2】

式I中のR¹およびR⁸が弗素、塩素、沃素、イソプロピル、tert-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-メチル-2-フェニルプロピル(ネオフィル)、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル(2-ノルボニル)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-1-イル(1-ノルボニル)、アダマンチル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリトリルシリル、ビス(トリメチルシリル)メチル、フェニル、1-もしくは2-ナフチル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルまたはメシチルを意味することを特徴とする、請求項1の方法。

【請求項3】

式I中のmが零を意味することを特徴とする、請求項1または2の方法。

【請求項4】

式I中のY¹が相互に同じであって、それぞれ酸素を意味することを特徴とする、請求項1から3のいずれかの方法。

【請求項5】

マグネシウムのシクロペンタジエニル誘導体を使用することを特徴とする、請求項1から4のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

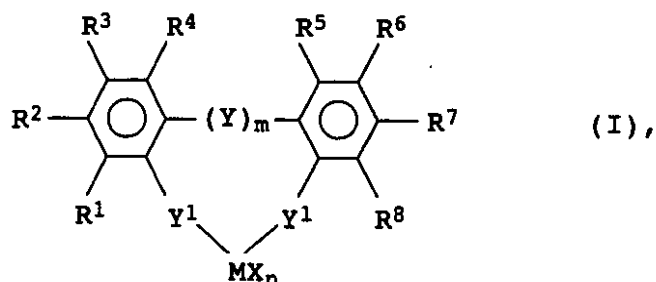
【0001】

【技術分野】

本発明は、下式I

【0002】

【化9】



で表わされ、かつ式中の

Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、または周期表IIII遷移族、ランタニド系列の元素を意味し、

X が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-OR^{10}$ または $-NR^{10}R^{11}$ を意味し、

n が、Mの原子価から2を減じた数に対応する1から4の整数、

R^1 、 R^8 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい3から8員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである)を意味し、上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

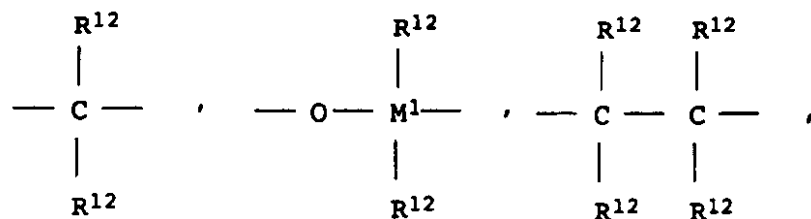
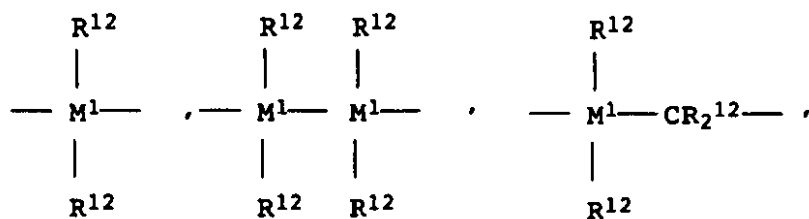
R^2 から R^7 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい3から8員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである)を意味し、また隣接する $R^2 \sim R^7$ は、4から15個の炭素原子を有する飽和、部分飽和又は不飽和の環式基を形成してもよく、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

上記X中の R^{10} 、 R^{11} が、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、

Y、 Y^1 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ

【0003】

【化10】



$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$,
 $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$ または $= P(O)R^{12}$

で表わされ、かつこれら式中の

R^{12} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル、 $C_8 - C_{40}$ アリー

ルアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールであるか、あるいは隣接する両基 R^{12} が、これらを結合する原子と共に環を形成し、

上記 Y、 Y^1 を表わす式中の M^1 が、珪素、ゲルマニウムまたは錫である場合の基を意味し、

m が、0、1、2 または 3 を意味するか、あるいは

Y が、ブリッジされておらず、2 個の基 R および R を意味し、

この R、R が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール

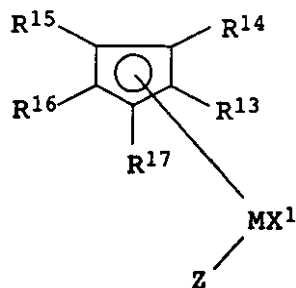
基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、または $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである) を意味するか、あるいは隣接する R^4 または R^5 と共に、飽和、部分的飽和または不飽和の、炭素原子数 4 から 15 の環式

基を形成し、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよい場合の、ブリッジされ、もしくはブリッジされていない芳香族、遷移金属錯体と、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のシクロペンタジエニル誘導体とを反応させ、さらに、必要であれば、ブリッジされている芳香族配位子またはブリッジされていない 2 個の芳香族配位子を転換することを特徴とする、ラセメタロセン錯体の製造方法、下式 I I I

I I I

【0004】

【化11】



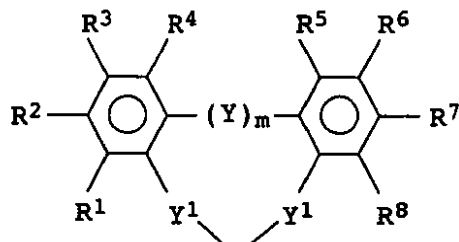
(III),

で表わされ、かつ式中の

M が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、または周期表 I I I 遷移族、ランタニド系列の元素を意味し、 X^1 が、

【0005】

【化12】



で表わされ、かつこの式中の

R^1 、 R^8 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリ

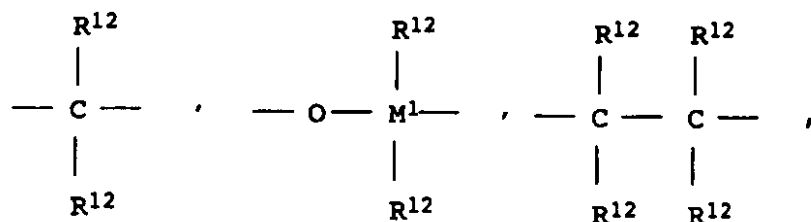
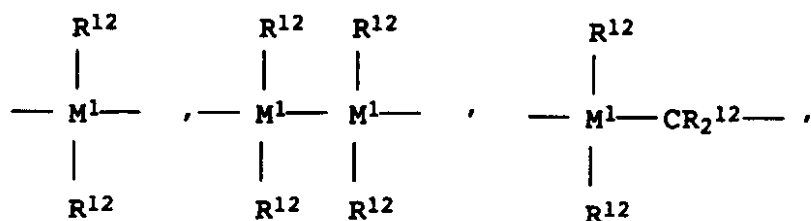
ール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ アリールである) を意味し、上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

R^2 から R^7 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、置換基として $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ アリールである) を意味し、また隣接する $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ は、4 から 15 個の炭素原子を有する飽和、部分飽和又は不飽和の環式基を形成してもよく、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

Y 、 Y^1 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ

【0006】

【化13】



$= \text{BR}^{12}$, $= \text{AlR}^{12}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $= \text{SO}$, $= \text{SO}_2$,
 $= \text{NR}^{12}$, $= \text{CO}$, $= \text{PR}^{12}$ または $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{12}$

で表わされ、かつこれら式中の

R^{12} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ フルオロアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ フルオロアリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ アリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルコキシ、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニル、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アリールアルキル、 $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ アリールアルケニル、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アルキルアリールであるか、あるいは隣接する両基 R^{12} が、これらを結合する原子と共に環を形成し、

上記 Y 、 Y^1 を表わす式中の M^1 が、珪素、ゲルマニウムまたは錫である場合の基を意味し、

m が、0、1、2 または 3 を意味するか、あるいは

Y が、ブリッジされておらず、2 個の基 R および R を意味し、

この R 、 R が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、弗素、塩素、臭素、沃素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、置換基として $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、または $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル、 C

10

20

30

40

50

$_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである)を意味するか、あるいは隣接する R^4 または R^5 と共に、飽和、部分的飽和または不飽和の、炭素原子数4から15の環式基を形成し、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

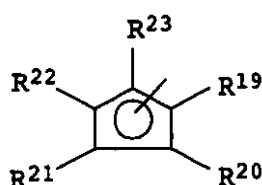
R^{13} から R^{17} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたはアリールアルキルを意味し、これらの中の隣接する両基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、あるいは上記各基がさらに $Si(R^{18})_3$ を意味し、

この R^{18} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、

Zが、

【0007】

【化14】



で表わされ、この式中の

R^{19} から R^{23} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたりもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたはアリールアルキルであり、これらの中の隣接する両基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、あるいはこれら各基がさらに $Si(R^{24})_3$ であり、

この R^{24} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである場合の基を意味し、あるいは

R^{16} 、Zが、合体して基 - $[T(R^{25})(R^{26})]_q - E -$ を形成し、

このTが、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ珪素、ゲルマニウム、錫または炭素であり、

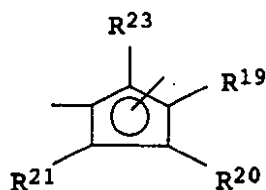
R^{25} 、 R^{26} が、それぞれ水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールであり、

qが、1、2、3または4であり、

Eが、

【0008】

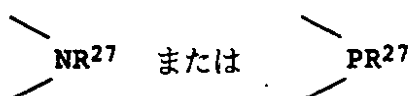
【化15】



またはAであり、このAが - O - 、 - S - 、

【0009】

【化16】



であり、

この R^{27} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールまたは $Si(R^{28})_3$ であり、

この R^{28} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールである場合の基を意味することを特徴とするラセミメタロセン錯体、およびこのラセミメタロセン錯体 I I I の、オレフィン性不飽和化合物を重合するための触媒または触媒構成成分としての、または立体選択的合成における試薬としてのまたは触媒としての用途に関する。

【0010】

【従来技術】

立体特異性オレフィン重合のほかに、エナンチオ選択的有機合成は、元素周期表 I I I - V I 遷移族金属のカイラルメタロセン錯体を使用するという興味ある可能性を次第に増大させつつある。一例として、プロカイラル物質、例えば J . A m . C h e m . S o c . 1 1 2 (1 9 9 0) 4 9 1 1 - 4 9 1 4 頁における R . ウェイマス、P . ピノの報文に記載されているようなプロカイラルオレフィン、W O 9 2 / 9 5 4 5 号公報に記載されているようなプロカイラルケトン、イミンおよびオキシムのエナンチオ選択的水素添加が挙げられる。

【0011】

さらに、A n g e w . C h e m . 1 0 1 (1 9 8 9) 1 3 0 4 - 1 3 0 6 頁における W . カミンスキーらの報文に記載されているようなエナンチオ選択的オリゴマー化による光学活性アルケンの製造、J . A m . C h e m . S o c . 1 1 3 (1 9 9 1) 6 2 7 0 - 6 2 7 1 頁における R . ウェイマス、G . コーテスの報文に記載されているような 1 , 5 - ヘキサジエンのエナンチオ選択的環式重合もその例として挙げ得る。

【0012】

上述した用途は、一般的に、ラセミ形態の、すなわちメソ形態化合物を含まないメタロセン錯体の使用を必要とする。従来技術のメタロセン合成において得られるジアステレオマー混合物、すなわち偏左右異性体混合物（ラセミおよびメソ形態）の場合、まずメソ形異性を分離しなければならない。メソ形は廃棄せねばならないから、ラセミメタロセン錯体の収率は低くならざるを得ない。

【0013】

【本発明の目的】

そこで、本発明の目的は、実質上メソ形異性体を含まない（N M R 測定の正確性を以て含まないと云い得る）ラセミメタロセン錯体を製造する方法を開発することであり、かつ第一にオレフィン重合のための触媒として、またはその組成成分としてそのまま使用されることができ、あるいは変性後、例えば「補助的配位子」による代替後、オレフィン重合のための触媒として、またはその組成成分として使用されることができ、あるいは立体選択的合成における試薬または触媒として使用されることができるラセミメタロセン錯体を提供することである。

【0014】

【発明の構成】

しかるに、上述の目的は、特許請求の範囲において規制されているラセミメタロセン錯体の製造方法、ラセミメタロセン錯体 I I I、およびそのオレフィン性不飽和化合物を重合するための触媒としての、または触媒における用途または立体選択的合成における試薬また

は触媒としての用途により解決されることが本発明者らにより見出された。

【 0 0 1 5 】

本明細書において、メタロセン錯体に関連して、「メソ形態」ないし「メソ形」、「ラセマート」なる用語は、「オルガノメタリックス」11(1992)1869-1876頁におけるラインゴルトらの報文において定義されており、この分野の技術者に周知である。

【 0 0 1 6 】

また、本発明に関連して「実質上メソ形（異性体）を含まない」と称するのは、化合物の少なくとも90%がラセマートの形態で存在することを意味する。

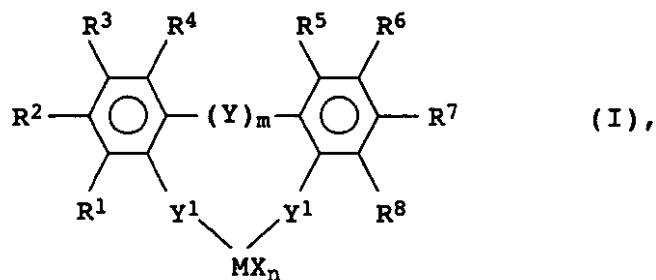
【 0 0 1 7 】

【実施態様】

本発明による、ブリッジされまたはブリッジされていない芳香族、遷移金属錯体は、下式 I

【 0 0 1 8 】

【化 1 7】



で表わされ、かつ式中の

Mが、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、または周期表ⅡⅡⅡ遷移族、ランタニド系列の元素を意味し、Xが、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-OR^{10}$ または $-NR^{10}R^{11}$ を意味し、

nが、Mの原子価から2を減じた数に対応する1から4の整数、

R^1 、 R^8 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持ってもよい3から8員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $Si(R^9)_3$ （この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである）を意味し、上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

R^2 から R^7 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持ってもよい3から8員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $Si(R^9)_3$ （この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである）を意味し、また隣接する $R^2 \sim R^7$ は、4から15個の炭素原子を有する飽和、部分飽和又は不飽和の環式基を形成してもよく、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

上記X中の R^{10} 、 R^{11} が、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1

10

20

30

40

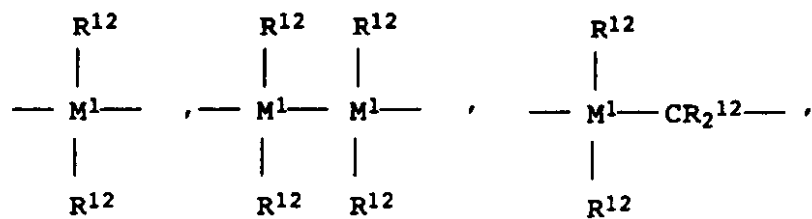
50

から 10 個、アリアル基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリアル、アリアルアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリアルであり、

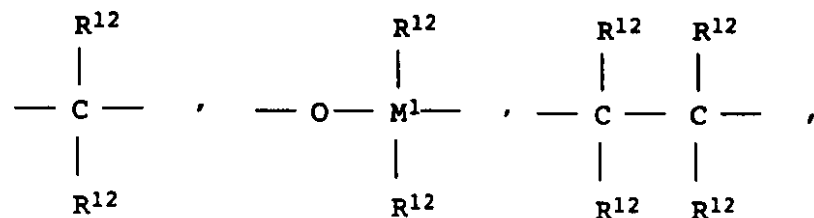
Y、Y¹が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ

【0019】

【化18】



10



= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
= NR¹², = CO, = PR¹² または = P(O)R¹²

20

で表わされ、かつこれら式中の

R¹²が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀フルオロアルキル、C₆-C₁₀フルオロアリアル、C₆-C₁₀アリアル、C₁-C₁₀アルコキシ、C₂-C₁₀アルケニル、C₇-C₄₀アリアルアルキル、C₈-C₄₀アリアルアルケニル、C₇-C₄₀アルキルアリアルであるか、あるいは隣接する両基 R¹²が、これらを結合する原子と共に環を形成し、

上記 Y、Y¹を表わす式中の M¹が、珪素、ゲルマニウムまたは錫である場合の基を意味し

30

mが、0、1、2または3を意味するか、あるいは

Yが、ブリッジされておらず、2個の基 R および R を意味し、

この R、R が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、弗素、塩素、臭素、沃素、C₁-C₂₀アルキル、置換基として C₁-C₁₀アルキル基を持っていたりもよい3から8員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリアル、アルキル基部分に1から10個、アリアル基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリアル、アルキル基部分に1から10個、アリアル基部分に6から20個の炭素原子を有するアリアルアルキル、または Si(R⁹)₃ (この R⁹は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ C₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₀シクロアルキルまたは C₆-C₁₅アリアルである)を意味するか、あるいは隣接する R⁴または R⁵と共に、飽和、部分的飽和または不飽和の、炭素原子数4から15の環式基を形成し、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよい場合の化合物である。

40

【0020】

上記の Mとして好ましいのは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウム、ことにジルコニウムである。

【0021】

上記の Xとして適当であるのは、弗素、塩素、臭素、沃素、ことに塩素であり、またメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、i-ブチル、ことに tert-ブチルのような C₁-C₆アルキルである。適当な Xとしては、さらにア

50

ルコキシド - OR^{10} または アミド - $NR^{10}R^{11}$ が挙げられる。ただし、この R^{10} 、 R^{11} は、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキル、フルオロアリールを意味する。このような X は、具体的に、例えばメチル、エチル、*i*-プロピル、*tert*-ブチル、フェニル、ナフチル、*p*-トリル、ベンジル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニルである。

【0022】

上記の R^1 および R^8 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルを持っていてもよい 3 から 8 員のシクロアルキルを意味する。このようなシクロアルキルの例としては、シクロプロピル、シクロペンチル、ことにシクロヘキシル、ノルボルニルが挙げられる。この R^1 および R^8 は、またフェニル、ナフチルのような $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、例えば *p*-トリル、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、例えばベンジル、ネオフィルを、さらには $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールである) のようなトリオルガノシリル、例えばトリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリルを意味する。上述の各基は、もちろん部分的もしくは完全にヘテロ原子、例えば *S*-、*N*-、*O*- またはハロゲン含有構造単位により置換されていてもよい。このような置換 R^1 、 R^8 の例としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、ペンタフルオロフェニルが挙げられる。

【0023】

R^1 、 R^8 として好ましいのは、大きい容積を占める基、いわゆる嵩高基である。これらは立体障害をもたらすことにおいて際立っている。一般的に、これら R^1 、 R^8 は、大きい容積を占める有機基または有機珪素基 (嵩高基) であるが、弗素、ことに塩素、臭素、沃素をも意味する。これら有機基、有機珪素基における炭素原子数は、通常 3 より小さいことはない。

【0024】

非芳香族嵩高基として好ましいのは、 β -位またはさらに高次位置において分岐する有機基または有機珪素基である。例えば分岐 $C_3 - C_{20}$ 脂肪族、 $C_9 - C_{20}$ 芳香脂肪族、 $C_3 - C_{10}$ 脂環式基、ことにイソプロピル、*tert*-ブチル、イソブチル、ネオペンチル、2-メチル-2-フェニルプロピル (ネオフィル)、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル (2-ノルボニル)、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-1-イル (1-ノルボニル)、アダマンチルである。この種の基としては、炭素原子数 3 から 30 の有機珪素基、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリトリルシリル、ビス (トリメチルシリル) メチルも挙げられる。

【0025】

好ましい芳香族嵩高基は、原則として $C_2 - C_{20}$ アリール、例えばフェニル、1-もしくは2-ナフチル、ことに $C_1 - C_{10}$ アルキル置換もしくは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル置換芳香族基、例えば 2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル、メシチルである。 R^1 、 R^8 として極めて好ましいのは *i*-プロピル、*tert*-ブチル、トリメチルシリル、シクロヘキシル、*i*-ブチル、トリフルオロメチル、3,5-ジメチルフェニルである。また好ましい置換パターンにおいて、式 I の R^1 、 R^8 に相互に同じ意味を有する。

【0026】

R^2 から R^7 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基としてメチル、エチル、プロピルのような $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていてもよい 3 から 8 員のシクロアルキルを意味する。シクロアルキルの例としては、シクロプロピ

ル、シクロペンチル、ことにシクロヘキシル、ノルボニルが挙げられる。 R^2 から R^7 は、またフェニル、ナフチルのような $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、例えばp-トリル、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、例えばベンジル、ネオフィル、さらに $Si(R^9)_3$ (この R^9 は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールを意味する)のようなトリオルガノシリル、例えばトリメチルシリル、tert-ブチルメチルシリル、トリフェニルシリルであってもよい。 R^2 から R^7 は、また、その隣接する両基が相結合され、飽和、部分的飽和または不飽和の、炭素原子4から5個を持つ環式基を形成してもよい。ことに R^3 と R^4 および/または R^5 と R^6 が、 C_2 -ブリッジを介して相結合され、ベンゾ縮合環(ナフチル誘導体)を形成するのが好ましい。 R^2 から R^7 も、部分的もしくは完全に、ヘテロ原子により、例えばS-、N-、O-またはハロゲン含有構造単位体により置換されていてもよい。このようにヘテロ原子で置換されている R^2 から R^7 の例としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロメチル、ヘプタフルオロプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、ペンタフルオロフェニルが挙げられる。ことに好ましいのは、 R^2 から R^7 が、相互に同じであって、それぞれ水素を意味し、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が上述した状態に在る場合である。

10

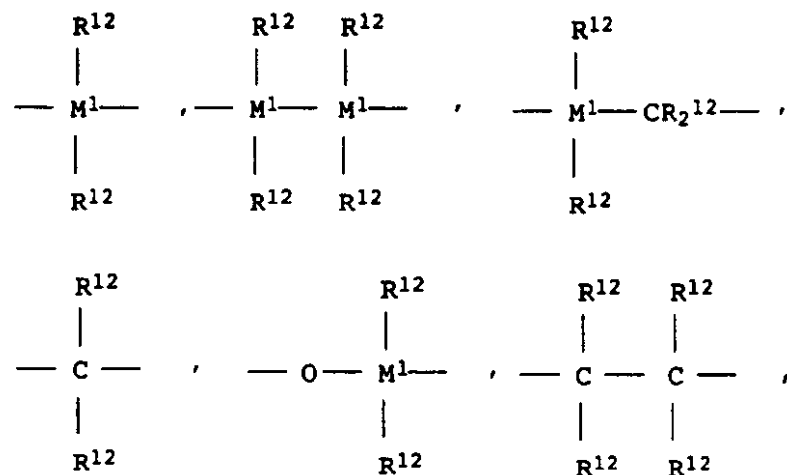
【0027】

適当なブリッジ単位 Y 、 Y^1 は、下式で表わされる。

【0028】

20

【化19】



30

= BR^{12} , = AlR^{12} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{12} , = CO, = PR^{12} または = $P(O)R^{12}$

ただし、式中の

R^{12} は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールを意味するか、あるいは R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、これらを結合する原子と共に環を形成し、

40

M^1 は、珪素、ゲルマニウムまたは錫を形成する。

【0029】

好ましいブリッジ単位 Y 、 Y^1 は、メチレン- CH_2 -、S、O、- $C(CH_3)_2$ -であって、式I中の m は1または2である。ことに好ましい Y^1 は相互に同じであり、それぞれ-O-を意味する。極めて好ましいのは、式I中の m が零であるフェノキシド構造であり、従って芳香族環が直接的に相互に結合され、例えばビフェニル誘導体を形成する場合で

50

ある。

【0030】

本発明による式Ⅰのブリッジされていない芳香族、遷移金属錯体の中で好ましいのは、式中のYがR およびR を意味し、これらが相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、C₁-C₂₀アルキル、置換基としてメチル、エチル、プロピルのようなC₁-C₁₀アルキル基を持っていたてもよい3から8員のシクロアルキルを意味する場合の錯体である。このようなシクロアルキル基の具体例は、シクロプロピル、シクロペンチル、ことにシクロヘキシル、ノルボルニルである。R およびR の意味するところとしては、さらにフェニル、ナフチルのようなC₆-C₁₅アリール、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、ことにp-トリル、アルキル基部分に1から10個、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアリールアルキル、ことにベンジル、ネオフィル、Si(R⁹)₃(このR⁹は相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₀シクロアルキルまたはC₆-C₁₅アリールである)のようなトリオルガノシリル、ことにトリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリルがある。これらの基は、もちろん完全に、または部分的にヘテロ原子により、例えばS、N、O含有構成要素またはハロゲン原子により置換されていてもよい。このような置換されたR、R の具体例はトリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、ペンタフルオロフェニル基である。

【0031】

R およびR は、相互に同じであるのが好ましい。極めて好ましい、非ブリッジ芳香族、遷移金属錯体は、式中のR¹、R⁸、R、R が相互に同じ場合の錯体である。

【0032】

ブリッジされ、もしくはされていない芳香族、遷移金属錯体Ⅰは、一般的に、この分野の技術者に周知の方法で製造され得る。

【0033】

ブリッジされた遷移金属フェノキシド錯体の合成法は、例えばJ. Am. Chem. Soc. (1995) 3008-3012頁におけるC. J. シャフェリエンの報文中に記載されている。すなわち、一般的に0から80において、好ましくは当初約20において反応を行ない、次いで還流下に沸騰させることにより反応を完結させるのが好ましい。ピフェノールを、まず溶媒、例えばテトラヒドロフラン(THF)中において、例えばナトリウムヒドリドまたはn-ブチルリチウムを使用して脱プロトン化し、次いで遷移金属化合物、例えば四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウムのようなハロゲン化合物を、好ましくはビス-THF付加物の形態に付加させる。反応完結後、塩を除去し、晶出により生成物を得る。ブリッジされていない遷移金属フェノキシド錯体は、例えばJ. Organomet. Chem. 473(1994)105-116頁におけるH. ヤスダらの報文に記載されているようにして製造される。

【0034】

本発明による式Ⅰのブリッジされ、もしくはされていない芳香族、遷移金属錯体は、さらに、合成ルートの結果として導入される2から4当量のルイス塩基を含有する。このようなルイス塩基は、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)のようなエーテルである。しかしながら、合成の間に、減圧下に乾燥し、あるいは他の溶媒を選定することにより、ルイス塩基を含まない芳香族、遷移金属錯体を得ることもできる。このような対策は、当分野の技術者に周知である。

【0035】

本発明のラセミメタロセン錯体は、ブリッジ、もしくは非ブリッジ芳香族、遷移金属錯体は、ブリッジされもしくはブリッジされていない芳香族、遷移金属錯体Ⅰを、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のシクロペンタジエニル誘導体と反応させることにより製造される。使用される芳香族、遷移金属錯体Ⅰは、式中のMがジルコニウム、R¹およびR⁸が上述した好ましい意味を有する場合の錯体であるのが好ましい。極めて好ましい芳香族、

遷移金属錯体 I の具体例は、ジクロロビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)ジルコニウム(THF)₂および前述したジルコニウムフェノキシド化合物である。

【0036】

適当なアルカリ金属またはアルカリ土類金属のシクロペンタジエニル誘導体は、原則として、本発明によるブリッジされた芳香族、遷移金属錯体との反応により、選択的に、実質上メソ異性体を含まないラセミメタロセン錯体を形成する誘導体である。

【0037】

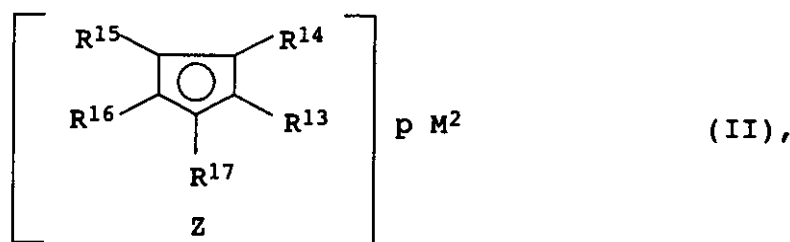
本発明によるラセミメタロセン錯体はブリッジされていてもよいが、必ずしもブリッジされていなくてもよい。一般的に、メタロセン中の非ブリッジシクロペンタジエニル型配位子の、ことに20から80の温度範囲における対旋光障壁(これは¹Hおよび/または¹³C-NMR分光法により測定され得る)は、そのメソ形態への変換を許さず、そのラセミ形態のまま単離させ得る程に高い。これを可能ならしめるに必要な対旋光バリアは、通常、20 kJ/molより高い。

【0038】

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の適当なシクロペンタジエン誘導体は、下式 I I

【0039】

【化20】

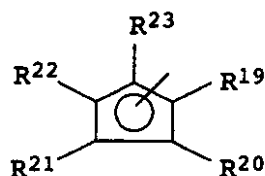


で表わされ、式中の

M²が、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baを意味し、R¹³からR¹⁷が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、C₁-C₂₀アルキル、置換基としてC₁-C₁₀アルキル基を持ってもよい5から7員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリールまたはアリールアルキルを意味するが、これらの隣接する両者が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、あるいはそれぞれ、さらにSi(R¹⁸)₃を意味し、このR¹⁸が相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリールまたはC₃-C₁₀シクロアルキルを意味し、Zが、

【0040】

【化21】

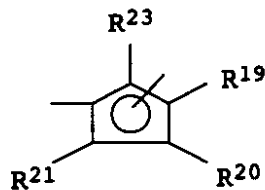


で表わされ、このR¹⁹からR²³が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、C₁-C₂₀アルキル、置換基としてC₁-C₁₀アルキル基を有する5から7員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリールまたはアリールアルキルを意味するが、これらの隣接する両者が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、あるいはそれぞれ、さらにSi(R²⁴)₃を意味し、このR²⁴が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリールまたはC₃-C₁₀シクロアルキルを意味するか、あるいはR¹⁶、Zが、合体して基-[T(R²⁵)(R²⁶)]_n-E-を形成し、このTが、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ珪素、ジルコニウム、ゲルマニウム、錫または炭素を

、 R^{25} 、 R^{26} が、それぞれ水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールを、 n が1、2、3または4を、 E が、

【0041】

【化22】

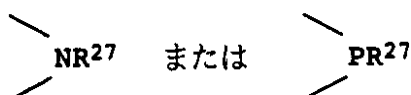


10

または A を、この A が $-O-$ 、 $-S-$ 、

【0042】

【化23】



を、この R^{27} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールまたは $Si(R^{28})_3$ を、この R^{28} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたはアルキルアリールを意味し、

20

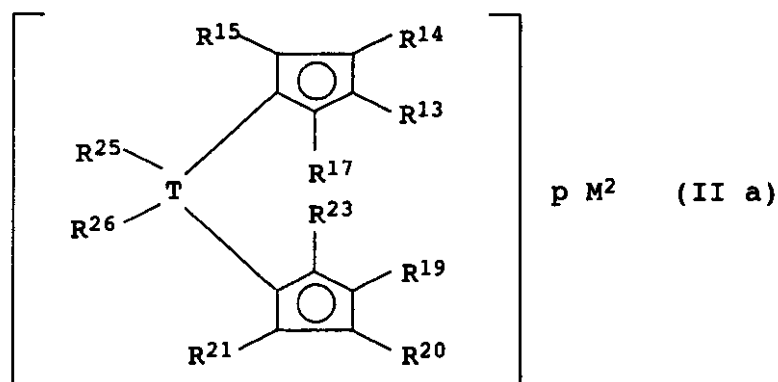
p が、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba に対しては1を、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs に対しては2を意味する場合の化合物である。

【0043】

好ましい化合物IIは、式中の M^2 がリチウム、ナトリウム、ことにマグネシウムを意味する場合の化合物であり、ことに好ましい化合物IIaは、下式IIa

【0044】

【化24】



30

40

で表わされ、かつ式中の M^2 が、マグネシウムを、 R^{17} 、 R^{23} が、水素以外の置換基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 i -ブチル、ヘキシルのような $C_1 - C_{10}$ アルキル、さらには、 $C_6 - C_{10}$ アリール、例えばフェニル、トリメチルシリルのようなトリアルキルシリルを、 T (R^{25} 、 R^{26}) がビス- $C_1 - C_{10}$ アルキルシリル、ビス- $C_6 - C_{10}$ アリールシリル、例えばジメチルシリル、ジフェニルシリル、さらには1,2-エタンジイル、メチレンを、 R^{13} から R^{15} および R^{19} から R^{25} が前述した基をそれぞれ意味し、あるいはことにインデニル型環式基またはベンズインデニル型環式基を形成する場合の化合物である。

50

【 0 0 4 5 】

- なかんずく、極めて好ましい化合物 I I は、例えば、
 ジメチルシランジイルビス (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)
 マグネシウム、
 ジエチルシランジイルビス (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)
 マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (3 - t e r t - ブチル - 5 - エチルシクロペンタジエニル)
 マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (3 - t e r t - ペンチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル)
) マグネシウム、 10
 ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 7 - トリメチルインデニル) マグネシウム、
 1 , 2 - エタンジイルビス { 1 - (2 , 4 , 7 - トリメチルインデニル) } マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (1 - インデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチルインデニル) マグネシウム、
 フェニル (メチル) シランジイルビス (2 - メチルインデニル) マグネシウム、
 ジフェニルシランジイルビス (2 - メチルインデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル) マグネシウム、 20
 ジメチルシランジイルビス (2 , 4 - ジメチル - 6 - イソプロピルインデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 1 - ベンズインデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 1 - ベンズインデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - プロピル - 1 - ベンズインデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - フェニル - 1 - ベンズインデニル) マグネシウム、
 ジフェニルシランジイルビス (2 - メチル - 1 - ベンズインデニル) マグネシウム、
 ジフェニルシランジイルビス (2 - エチル - 1 - ベンズインデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 1 - テトラヒドロベンズインデニル) マグネシウム、 30
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - ナフチル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 、
 ジメチルシランジイルビス { 2 - メチル - 4 - (3 , 5 - トリフルオロメチル) フェニル - 1 - インデニル } マグネシウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル) マグネシウム、 40
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 、
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - ナフチル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 、
 ジメチルシランジイルビス { 2 - エチル - 4 - (3 , 5 - トリフルオロメチル) フェニル - 1 - インデニル } マグネシウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - ナフチル - 1 - インデニル) マグネシウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - { 3 , 5 - ジ - (トリフルオロメチル) } フェニル 50

- 1 - インデニル) マグネシウムである。

【 0 0 4 6 】

上述したようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物 I I は、文献記載の方法、例えばアルカリもしくはアルカリ土類金属の有機化合物またはヒドリドと、対応するシクロペンタジエニル炭化水素との化学量論的反応により得られる。

【 0 0 4 7 】

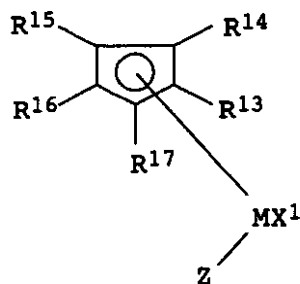
ブリッジもしくは非ブリッジ芳香族、遷移金属錯体 I と、アルカリもしくはアルカリ土類金属のシクロペンタジエニル誘導体、ことに式 I I または I I a との反応は、通常、有機の溶媒もしくは分散媒体中、ことにジエチルエーテル、T H F のようなエーテル中において、- 7 8 から 1 0 0 、ことに 0 から 6 0 の温度で行なわれる。芳香族、遷移金属錯体 I の、アルカリもしくはアルカリ土類金属のシクロペンタジエニル誘導体に対するモル割合は、一般的に 0 . 8 : 1 から 1 : 1 . 2 、ことに 1 : 1 である。

【 0 0 4 8 】

本発明のラセメタロセン錯体として好ましいのは、下式 I I I

【 0 0 4 9 】

【 化 2 5 】



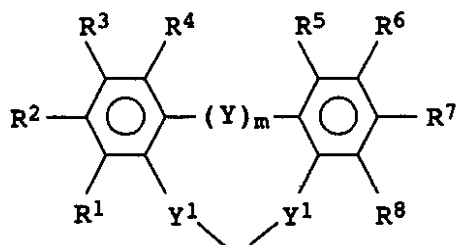
(III),

で表わされ、かつ式中の

M が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、または周期表 I I I 遷移族、ランタニド系列の元素を意味し、 X^1 が、

【 0 0 5 0 】

【 化 2 6 】



で表わされ、かつこの式中の

R^1 、 R^8 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていてもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである) を意味し、上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

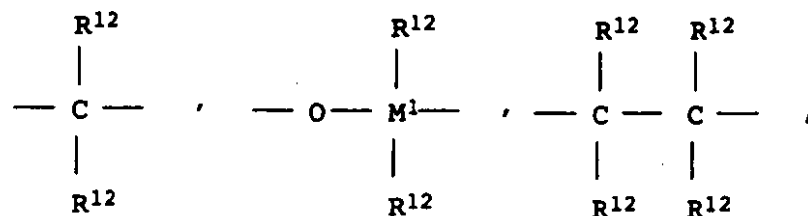
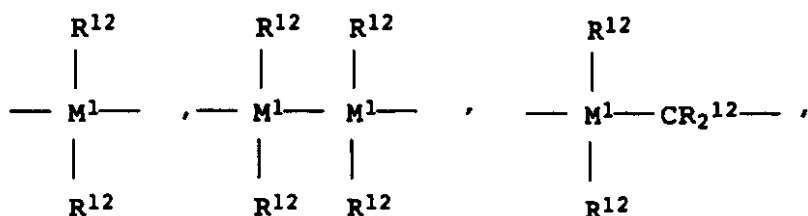
R^2 から R^7 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置

換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていてもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである) を意味し、また隣接する $R^2 \sim R^7$ は、4 から 15 個の炭素原子を有する飽和、部分飽和又は不飽和の環式基を形成してもよく、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、
 Y 、 Y^1 が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ

【0051】

【化27】

10



20

$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$,
 $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$ または $= P(O)R^{12}$

30

で表わされ、かつこれら式中の

R^{12} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル、 $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールであるか、あるいは隣接する両基 R^{12} が、これらを結合する原子と共に環を形成し、

上記 Y 、 Y^1 を表わす式中の M^1 が、珪素、ゲルマニウムまたは錫である場合の基を意味し、

m が、0、1、2 または 3 を意味するか、あるいは

Y が、ブリッジされておらず、2 個の基 R および R を意味し、

40

この R 、 R が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、弗素、塩素、臭素、沃素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていてもよい 3 から 8 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、アルキル基部分に 1 から 10 個、アリール基部分に 6 から 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、または $Si(R^9)_3$ (この R^9 は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールである) を意味するか、あるいは隣接する R^4 または R^5 と共に、飽和、部分的飽和または不飽和の、炭素原子数 4 から 15 の環式基を形成し、また上記の基は部分的に、もしくは完全にヘテロ原子で置換されていてもよく、

50

R^{13} から R^{17} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたてもよい 5 から 7 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたはアリールアルキルを意味し、これらの中の隣接する両基が合体して炭素原子数 4 から 15 の環式基を形成してもよく、あるいは上記各基がさらに $Si(R^{18})_3$ を意味し、

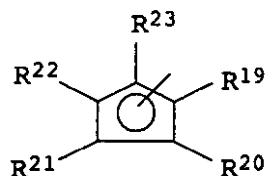
この R^{18} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、

Z が、

【 0 0 5 2 】

【 化 2 8 】

10



で表わされ、この式中の

R^{19} から R^{23} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキル基を持っていたてもよい 5 から 7 員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたはアリールアルキルであり、これらの中の隣接する両基が合体して炭素原子数 4 から 15 の環式基を形成してもよく、あるいはこれら各基がさらに $Si(R^{24})_3$ であり、

20

この R^{24} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである場合の基を意味し、あるいは

R^{16} 、Z が、合体して基 - $[T(R^{25})(R^{26})]_q - E -$ を形成し、

この T が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ珪素、ゲルマニウム、錫または炭素であり、

R^{25} 、 R^{26} が、それぞれ水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 - C_{15}$ アリールであり、

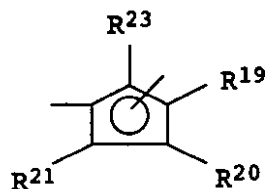
30

q が、1、2、3 または 4 であり、

E が、

【 0 0 5 3 】

【 化 2 9 】

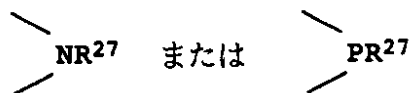


40

または A であり、この A が - O - 、 - S - 、

【 0 0 5 4 】

【 化 3 0 】



であり、

50

この R^{27} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールまたは $Si(R^{28})_3$ であり、この R^{28} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリール、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールである場合の基を意味することを特徴とするラセミメタロセン錯体である。

【0055】

式 I I I の化合物として好ましいのは、式中の M がチタン、ハフニウム、ことにジルコニウムを意味する場合である。ことに好ましいのは、式 I I I 中において、 R^{17} および R^{23} が、水素ではなく、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*i*-ブチル、ヘキシル、さらにフェニルのような $C_6 - C_{10}$ アリール、トリメチルシリルのようなトリアルキルシリルを意味し、 $T(R^{25}, R^{26})$ が、ジメチルシリル、ジフェニルシリルのようなビス- $C_1 - C_{10}$ アルキルシリル、ビス- $C_6 - C_{10}$ アリールシリル、さらには 1, 2-エタンジイル、メチレンを意味し、 R^{13} から R^{15} および R^{19} から R^{25} が上述した意味を有し、ことにインデニル型環基またはベンズインデニル型環基を形成する場合のブリッジされた化合物 I I I (ansa-メタロセン) である。

【0056】

極めて好ましい化合物 I I I の具体例は以下の化合物である。

【0057】

ジメチルシランジイルビス(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジエチルシランジイルビス(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(3-*tert*-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(3-*tert*-ペンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2, 4, 7-トリメチルインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 1, 2-エタンジイルビス(1-{2, 4, 7-トリメチルインデニル}) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(1-インデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 フェニル(メチル)シランジイルビス(2-メチルインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2, 4-ジメチル-6-イソプロピルインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-1-ベンズインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-1-ベンズインデニル) [ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)]ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-1-ベンズインデニル) [ビス(6-*tert*-

10

20

30

40

50

t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - フェニル - 1 - ベンズインデニル) [ビス (6 - t e r t
 t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジフェニルシランジイルビス (2 - メチル - 1 - ベンズインデニル) [ビス (6 - t e r t
 t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 フェニルメチルシランジイルビス (2 - メチル - 1 - ベンズインデニル) [ビス (6 - t
 e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 1 - ベンズインデニル) [ビス (6 - t e r t - ブチル
 - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 1 - テトラヒドロベンズインデニル) [ビス (10
 6 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル) [ビス (6
 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) [ビス (6 -
 t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - ナフチル - 1 - インデニル) [ビス (6 -
 t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス { 2 - メチル - 4 - (3 , 5 - トリフルオロメチル) フェニル
 - 1 - インデニル } [ビス (6 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニ
 ウム、 20
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル) [ビス (6
 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) [ビス (6 -
 t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - ナフチル - 1 - インデニル) [ビス (6 -
 t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 ジメチルシランジイルビス { 2 - エチル - 4 - (3 , 5 - トリフルオロメチル) フェニル
 - 1 - インデニル } [ビス (6 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニ
 ウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) [ビス (6 - t e r t 30
 - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - ナフチル - 1 - インデニル) [ビス (6 - t e r t
 - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)] ジルコニウム、
 エタンジイルビス (2 - メチル - 4 - { 3 , 5 - ジ - (トリフルオロメチル) } フェニル
 - 1 - インデニル) ジルコニウム。

【 0 0 5 8 】

ラセミメタロセン錯体、ことに式 I I I の錯体は、一般的にさらに変性され得る。

【 0 0 5 9 】

ことにブリッジされている錯体 I I I 中のビスフェノキシド配位子は、例えば分裂させる
 (旧に復する) ことにより再使用され得る。適当な復旧方法は、ラセミメタロセン錯体、 40
 ことに式 I I I の錯体を、プレnstテッド酸、例えば H F、H B r、H I、ことに H C l
 のようなハロゲン化水素 (そのまま、あるいは水溶液、ジエチルエーテル、T H F のよう
 な有機溶媒溶液) と反応させることである。これにより、式 I I I の化合物 (X = F、C
 l、B r、I) またはビスフェノールに類似するジハロゲン化物が形成される。他の適当
 な復旧方法は、ラセミメタロセン錯体、ことに式 I I I の錯体を、有機アルミニウム化合
 物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミ
 ニウムまたはトリ - イソブチルアルミニウムのようなトリ - C₁ - C₁₀ アルキルアルミニ
 ウム化合物との反応である。現在の認識によれば、この反応により、式 I I I (X = 有機
 基、例えばメチル、エチル、n - ブチル、i - ブチルのような C₁ - C₁₀ アルキル) の化
 合物に類する有機化合物、例えば有機アルミニウムピナフトキシドがもたらされる。錯体 50

ⅠⅠⅠ中の配位子 X^1 がブリッジされていない２個のフェノキシド配位子から成る場合にも同様の方法が使用される。

【００６０】

このような裂開分解反応において、両構成成分は、化学量論的量割合で使用される。

【００６１】

メタロセン錯体の立体化学は、一般的にこの裂開分解反応の間維持され、メタロセン錯体のセラミ形態からメソ形態への転化は通常、生起しない。

【００６２】

本発明方法は、ラセミ形態のメタロセン錯体を、極めて選択的に製造することを可能とする。ブリッジ単位の近傍（二箇所）において水素とは異なる配位子を有する、ブリッジされたインデニルもしくはベンズインデニル型のメタロセンが、特に有利に得られる。

10

【００６３】

本発明によるラセミメタロセン錯体、ことに式ⅠⅠⅠの錯体、またはフェノキシド配位子の転換により得られる上述の誘導体は、オレフィン性不飽和化合物、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテンまたはスチレンを重合させるための触媒として、またはその組成成分として使用され得る。その用途は、ことにプロカイラリティを有するオレフィン性不飽和化合物、例えばプロピレン、スチレンの選択的重合に有利に使用され得る。本発明のラセミメタロセン錯体が、「メタロセン組成成分」として機能し得る触媒ないし触媒組成物は、例えばEP-A 700935号公報7頁、13行から8頁、21行までに記載されており、式(ⅠⅤ)および(Ⅴ)で表わされるような、メタロセニウムイオン形成可能の化合物により一般的に得られる。メタロセニウムイオンを形成し得る、さらに他の化合物は、アルミノキサンの $(RAIO)_n$ 、例えばメチルアルミノキサンである。

20

【００６４】

本発明によるラセミメタロセン錯体、ことに式ⅠⅠⅠで表わされる錯体またはフェノキシド配位子の裂開により得られる錯体は、また、立体選択性の、ことに有機合成の試薬として、または触媒もしくは触媒組成成分としても使用され得る。その用途としては、例えばC=C二重結合またはC=OもしくはC=N二重結合の立体選択性還元または立体選択性アルキル化が挙げられる。

【００６５】

30

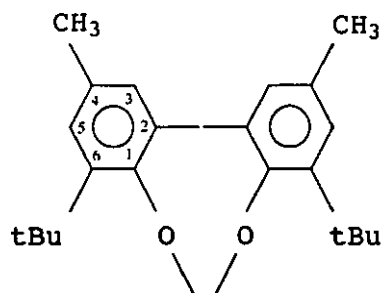
【実施例】

略号、頭文字語

Me = メチル、tBu = tert - ブチル、iPr = イソプロピル

【００６６】

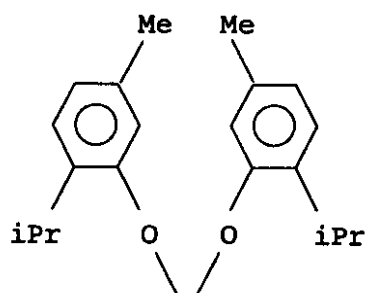
【化３１】



p-Me-bp

40

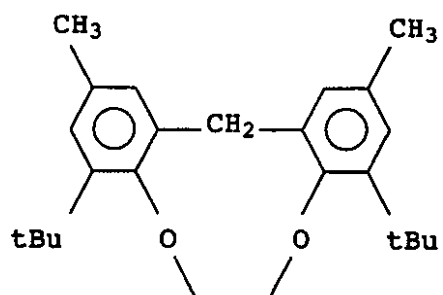
【化３２】



2,2'-[3-Me-6-iPr-
C₆H₂O₂]

10

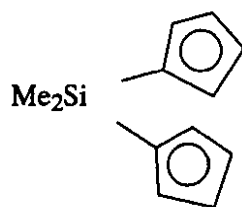
【化 3 3】



2,2'-CH₂[4-
Me-6-tBu-C₆H₂O]

20

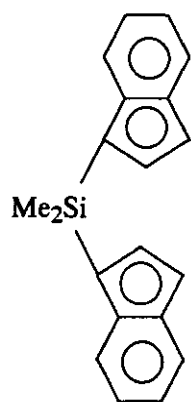
【化 3 4】



Me₂Si(Cp)₂

30

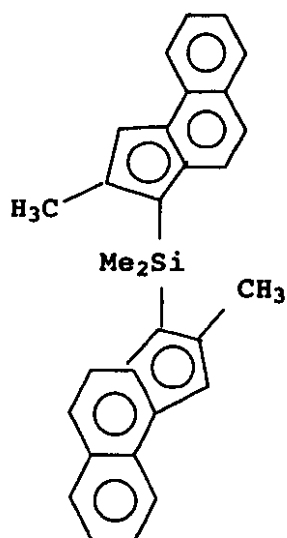
【化 3 5】



Me₂Si(ind)₂

40

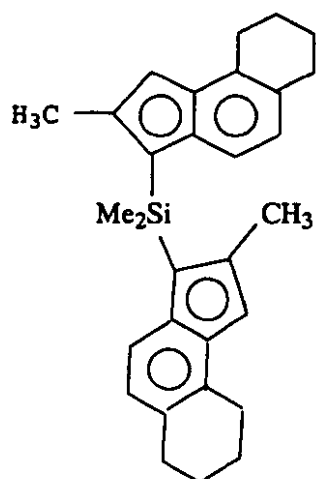
【化 3 6】



**Me₂Si[3-(2-Me-ベンゾ
イデニル)]₂**

10

【化 3 7】

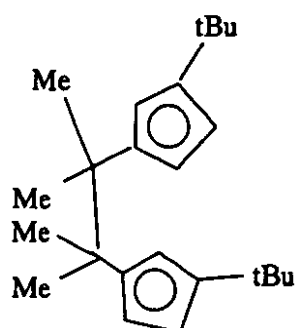


**Me₂Si [2-Me テトラ
ヒドロベンゾ
インデニル-3-イル]**

20

30

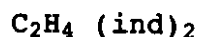
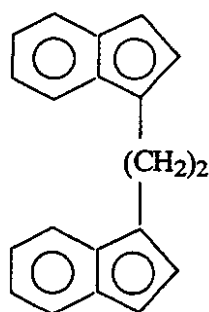
【化 3 8】



Me₄C₂(3-tBuCp)₂

40

【化 3 9】



10

【0067】

実施例 A

ジクロロビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)ジルコニウム-(THF)₂[p-Me-bpZrCl₂(THF)₂]の製造

0.483 g (0.02 モル) の NaH を、室温において、攪拌しながら、150 ml の THF 中、3.27 g (0.01 モル) の 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチルビフェニルの溶液に少しずつ添加し、次いで、この混合物を室温において1時間攪拌し、生成懸濁液を24時間還流加熱した。冷却後、この透明な淡橙色溶液に、攪拌しながら、3.8 g (0.01 モル) の ZrCl₄ × 2 THF を少しずつ添加し、生成懸濁液を再び24時間還流加熱した。形成される NaCl を濾別した。溶媒を減圧下に蒸散除去し、短時間後に、当初透明であった溶液から白色固体が析出沈殿した。晶出を完全ならしめるため、溶液を -30℃ まで冷却し、沈殿物を濾別し、これをわずかに冷却したエーテルで洗浄した。これにより 4.59 g (理論量の 73%) のジクロロビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)ジルコニウム × 2 THF が得られた。

20

【0068】

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz)、7.26 (d、2 H、C₆H₂)、7.04 (d、2 H、C₆H₂)、4.06 (b、8 H、THF)、2.21 (s、6 H、Me)、1.74 (s、18 H、t-Bu)、1.05 (b、8 H、THF)

【0069】

実施例 1

ラセミ-C₂H₄(ind)₂Zr(p-Me-bp)の製造

(a) C₂H₄(ind)₂Mg(THF)₂の製造

ヘプタン(6.3ミリモル)中、6.3 ml のジブチルマグネシウム(Bu₂Mgの1 M 溶液)を、室温において、150 ml のヘプタン中、1.49 g (5.77ミリモル)の C₂H₄(indH)₂溶液に添加した。この溶液を5時間還流加熱し、帯黄色沈殿物が得られた。この懸濁液を -30℃ に冷却し、沈殿物を濾別し、少量のヘプタンで洗浄し、減圧下に乾燥した。この粗生成物を少量のヘプタン中に投入し、ヘプタンで被覆した。C₂H₄(ind)₂Mg(THF)₂を淡紫色針状結晶として得た。収率は 1.86 g (理論量の 76%) であった。

【0070】

(b) 錯体化

0.459 g (1.08ミリモル)の C₂H₄(ind)₂Mg(THF)₂および 0.679 g (1.08ミリモル)の p-Me-bpZrCl₂(THF)₂を、乾燥状態で混合し、攪拌しながら50 ml のトルエンを添加し、生成懸濁液を室温で2日間攪拌した。この間に、溶液は次第に黄橙色化し、粘稠化した。沈殿物を濾別し、濾液から減圧下に溶媒を除去し、残渣を100 ml のトルエン中に投入した。わずかに粘稠の溶液を、珪藻土を経て濾過し、ペンタンを減圧下に除去した。これにより 0.495 g (理論量の 68%) の rac-C₂H₄(ind)₂Zr(p-Me-bp) が得られた。

【0071】

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz)、7.40 (d、2 H、ind-C₆H₄)、7.

40

50

2.1 (d, 2H, C₆H₂), 6.9 (m, 6H, ind-C₆H₄), 6.77 (d, 2H, C₆H₂), 6.00 (d, 2H, ind-C₃H₂), 5.76 (d, 2H, ind-C₆H₂), 3.29 (m, 4H, C₂H₄), 2.18 (s, 6H, Me), 1.36 (s, 18H, t-Bu)

【0072】

実施例 2

rac-Me₂Si(2-Me-テトラヒドロベンゾ[e]インデン-3-イル)₂-Zr(p-Me-bp)の製造

(a) Me₂Si(2-Me-テトラヒドロベンゾ[e]インデン-3-イル)₂-Mg(THF)₂の製造

ヘプタン中、2.5 ml (2.5 ミリモル) の 1 M ジブチルマグネシウム溶液を、ヘプタン 100 ml 中、1 g (2.35 ミリモル) の rac-Me₂Si(2-Me-テトラヒドロベンゾ[e]インデン-3-イル)₂Mg の溶液に添加した。この溶液を 6 時間還流加熱し、室温に冷却後、これに 0.4 ml の THF を添加した。室温で数日間静置した後、Me₂Si(2-Me-テトラヒドロベンゾ[e]インデン-3-イル)₂Mg(THF)₂・0.5 (C₇H₁₆) の黄緑色針状結晶を傾しゃにより単離し、少量のヘプタンで洗浄し、減圧下に乾燥した。これにより表記の目的生成物 0.57 g (理論量の 38%) が得られた。

【0073】

¹H-NMR (CH₂Cl₂, 600 MHz), 7.53 (d, 2H, C₆H₂), 6.55 (d, 2H, C₆H₂), 6.28 (s, 2H, C₅H₁), 3.2-2.4 (m), 2.2-1.5 (m), 0.65 (d, 6H, Me₂Si)

(b) rac-Me₂Si(2-Me-テトラヒドロベンゾ[e]インデン-3-イル)₂-Zr(p-Me-bp)の製造

ヘプタン中、11.21 ml (12.20 ミリモル) の 1.08 M 溶液を、ヘプタン 60 ml 中、2.28 g (12.10 ミリモル) の Me₂Si(CpH)₂ 溶液に添加した。攪拌しながら、これに 60 ml のトルエンを添加し、生成懸濁液を室温で 2 日間攪拌した。この間に溶液は黄色化し、粘稠化した。沈殿物を濾別し、トルエンをこの濾液から減圧下に除去し、この残渣を 100 ml のペンタンに投入した。わずかに粘稠の溶液を濾過し、減圧下にペンタンを除去して、0.498 g (理論量の 70%) の rac-Me₂Si(2-Me-テトラヒドロベンゾ[e]インデン-3-イル)₂-Zr(p-Me-bp) を得た。

【0074】

¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz), 7.46 (d, 2H, ind-C₆H₂), 7.22 (d, 2H, C₆H₂), 6.52 (d, 2H, ind-C₆H₂), 6.09 (s, 2H, C₅H₁), 2.46 (s, 6H, ind-Me), 2.21 (s, 6H, Me), 1.38 (s, 18H, t-Bu), 0.96 (s, 6H, Me₂Si)

【0075】

実施例 3

Me₂SiCp₂Mg(THF)₂の製造

ヘプタン中、1.08 M のジブチルマグネシウム溶液 11.21 ml (12.20 ミリモル) を、ヘプタン 60 ml 中、Me₂Si(CpH)₂ 2.28 g (12.10 ミリモル) の溶液に添加した。これにより溶液は白色沈殿物により濃密化した。この溶液を 5 時間還流加熱し、室温において 3 ml (37 ミリモル) の THF を添加し、溶液を室温で 1 時間攪拌し、高真空下に溶媒を蒸散除去し、約 30 ml まで濃縮した。これをフリーザー中で、-30 °C において貯蔵し、数日後に白色沈殿物を濾別し、少量のヘプタンで洗浄し、減圧下に乾燥した。これにより 3.35 g (78%) の表記目的物 Me₂SiCp₂Mg(THF)₂ 3.35 g (78%) を得た。

【0076】

¹H-NMR 化学シフト (ppm) (CDCl₂, 内標準 TMS, 298 K, 250 MHz)

10

20

30

40

50

)

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	帰属
6.21 tp	C ₅ H ₄
6.09 sb	C ₅ H ₄
3.64 m	THF
1.85 m	THF
0.54 s	(CH ₃) ₂ Si

10

【 0 0 7 8 】

実施例 4

Me₄C₂(3 - tBu - Cp)₂Mg(THF)の製造

ヘプタン中のジブチルマグネシウム 1 M 溶液 23 ml (23 ミリモル) を、200 ml のヘプタン中、Me₄C₂(3 - tBu - CpH)₂ 6.78 g (20.76 ミリモル) の溶液に添加し、この溶液混合物を 5 時間還流加熱し、その間にブタンの放出が認められた。4 ml の THF をわずかに黄色の溶液に添加し、この混合物を室温で 1 時間攪拌し、蒸発により 4 分の 1 まで濃縮させ、次いで -30℃ まで冷却した。数日後に無色の結晶が形成された。これを傾しゃにより単離し、少量のヘプタンで洗浄し、減圧下に乾燥した。これにより表記化合物 Me₄C₂(3 - tBu - Cp)₂Mg(THF) が 6.83 g (78%) の量で得られた。さらに母液を蒸発させ、-30℃ に冷却し、同様に後処理して、さらに 0.35 g (4%) の同じ化合物が回収された。

20

【 0 0 7 9 】

¹H - NMR 化学シフト (ppm) (CDCl₂, 内標準 TMS, 298 K, 600 MHz)

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	帰属
5.96 (tp, 1H)	C ₅ H ₃ (H2)
5.56 (tp, 1H)	C ₅ H ₃ (H4)
5.47 (tp, 1H)	C ₅ H ₃ (H5)
1.54 (s, 6H)	C ₂ (CH ₃) ₂ (CH ₃ 1)
1.40 (s, 6H)	C ₂ (CH ₃) ₂ (CH ₃ 2)
1.16 (s, 18H)	C(CH ₃) ₃

30

【 0 0 8 1 】

実施例 5

Me₂Si(ind)₂Mg(THF)₂の製造

ヘプタン中のジブチルマグネシウム 1 M 溶液 37 ml (37 ミリモル) を、150 ml のヘプタン中、10.54 g (36.54 ミリモル) の Me₂Si(ind)₂ の溶液に添加した。この混合溶液を烈しく攪拌しながら 8 時間加熱還流した。少量の沈殿物が形成され、烈しく攪拌しながら、室温において、30 ml の THF (0.37 モル) を添加した。直ちに帯白色桃色固体が析出沈殿し、これを濾別し、少量のヘプタンで洗浄し、高真空中に乾燥した。これにより 9.98 g (61%) の Me₂Si(ind)₂Mg(THF)₂ が得られた。また、濾液を高真空中に蒸発処理して著しく濃縮し、冷凍庫内 -30℃ において貯蔵した。数日後、同様の後処理により 1.85 g (11%) の目的生成物を得た。

40

50

従って、合計収率は72%となった。

【0082】

^1H -NMR化学シフト(ppm)(CD_2Cl_2 、内標準TMS、298K、250MHz)

【0083】

【表3】

	帰属
7.96 (d, 2H) ^3J (7.9 Hz)	C_6H_4
7.52 (d, 2H) ^3J (7.9 Hz)	C_6H_4
6.98 (d, 2H) ^3J (3.3 Hz)	C_5H_2
6.93 (tP, 2H)	C_6H_4
6.83 (tP, 2H)	C_6H_4
6.53 (d, 2H) ^3J (3.1 Hz)	C_5H_2
3.03 (d, 8H)	THF
1.51 (b, 8H)	THF
0.94 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

10

20

【0084】

実施例6

$\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tBu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ の製造

ヘプタン中、ジブチルマグネシウムの1M溶液19.65ml(19.65ミリモル)を、200mlのヘプタン中、5.37g(17.86ミリモル)の $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tBu-Cp})_2$ の溶液に添加し、この反応溶液を5時間還流加熱した。この間ブタンの放出が観察され得る。この溶液の蒸散処理により、当初の容量に対して3分の1まで濃縮される。3ml(36.86ミリモル)のTHFを室温で添加し、-30℃に冷却した。数日後、若干の無色結晶と、若干の無定形沈殿物が形成された。傾しゃにより両者を分離し、少量のヘプタンで洗浄し、高真空下で乾燥した。これにより5.1g(61%)の $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tBu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ が得られた。また母液を蒸散処理に附し、-30℃に冷却し、同様に後処理して、さらに2.0g(24%)の $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tBu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ が得られた。

30

【0085】

^1H -NMR化学シフト(ppm)($\text{d}^8\text{-THF}$ 、内標準TMS、298K、600MHz)

【0086】

【表4】

	帰属
6.14 (s, 2H)	C_5H_3 (H4)
6.00 (s, 2H)	C_5H_3 (H2)
5.67 (s, 2H)	C_5H_3 (H5)
1.16 (s, 18H)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
0.37 (b, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

40

【0087】

50

実施例 7

 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{3}-(\text{2}-\text{Me}-\text{ベンズ}[\text{e}]\text{インデニル})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ の製造

80 ml のヘプタン中、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{3}-(\text{3H}-\text{2}-\text{Me}-\text{ベンズ}[\text{e}]\text{インデニル})_2$ 1.09 g (2.61 ミリモル) の 1 M 懸濁液に、室温において、3 ml (3 ミリモル) のジブチルマグネシウム 1 M 溶液を添加した。この懸濁液を沸点まで還流加熱し、沸点に達する直前に、溶液は透明となった。30 分後には、析出沈殿物の形成と、ブタンの蒸散のために溶液は濃密化した。12 時間の沸騰後、黄色懸濁液に 6 ml (74 ミリモル) の THF を室温において添加した。これにより固体沈殿物は光沢性黄色化した。室温で 1 時間攪拌した後、高真空下において懸濁液を蒸散処理に附し、容積を 20 ml まで濃縮した。沈殿物を濾別し、少量のヘプタンで洗浄し、高真空下に乾燥して、1.29 g (85%) の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{3}-(\text{2}-\text{Me}-\text{ベンズ}[\text{e}]\text{インデニル})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ を得た。

【0088】

^1H -NMR 化学シフト (ppm) (C_6D_6 、内標準 TMS、298 K、250 MHz)

【0089】

【表 5】

	帰属
8.45 (d, 2H)	C_6H_4 又は C_6H_2
8.34 (d, 2H)	C_6H_4 又は C_6H_2
8.23 (d, 2H)	C_6H_4 又は C_6H_2
7.82 (d, 2H)	C_6H_4 又は C_6H_2
7.42 (tp, 2H)	C_6H_4
7.22 (tp, C_6D_6)	C_6H_4
7.14 (s, 2H)	C_5H
2.95 (s, 6H)	CH_3
2.79 (b, 8H)	THF
1.10 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
1.07 (b, 8H)	THF

【0090】

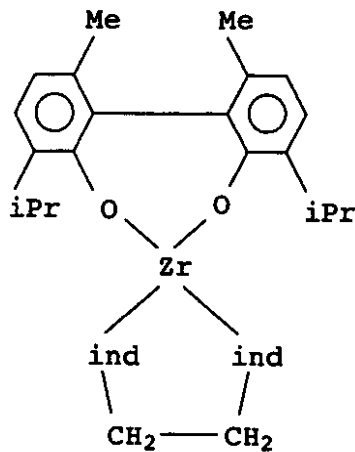
実施例 8

 $\text{rac}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(\text{2}, \text{2}-(\text{3}-\text{Me}-\text{6}-\text{iPr}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$ の製造

0.172 g (0.40 ミリモル) の $\text{2}, \text{2}-(\text{3}-\text{iPr}-\text{5}-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{Zr}(\text{THF})_2$ と、0.245 g (0.40 ミリモル) の $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ を乾燥状態で混合し、20 ml のトルエンに溶解させた。溶液は次第に黄色化し、濃密化した。室温で 3 時間攪拌した後、高真空下に溶媒を蒸散除去し、残渣をヘキサン中に投入し、 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ を濾別し、ヘキサンで洗浄した。溶媒を高真空下に蒸散除去し、残渣を 3 ml のトルエン中に投入した。室温で数日間静置することにより、淡黄色結晶が形成された。これを傾しゃにより単離し、高真空下に乾燥して、0.110 g (41%) の $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(\text{2}, \text{2}-(\text{3}-\text{Me}-\text{6}-\text{iPr}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$ を得た。

【0091】

【化 40】



10

^1H - NMR 化学シフト (ppm) (C_6D_6 、内標準 TMS、298 K、600 MHz)
【0092】

【表6】

	帰属
7.36 (d, 2H) ^3J (8.5 Hz)	C_6H_4 (H7)
7.15 (C_6D_6 シグナル下)	C_6H_4 (H4)
6.94 (tP, 2H)	C_6H_4 (H6)
6.87 (tP, 2H)	C_6H_4 (H5)
6.80 (d, 2H) ^3J (7.6 Hz)	C_6H_2 (H5)
6.71 (d, 2H) ^3J (8.5 Hz)	C_6H_4 (H4)
5.93 (d, 2H) ^3J (3.1 Hz)	C_5H_2 (H2)
5.53 (d, 2H) ^3J (3.0 Hz)	C_5H_2 (H3)
3.23 (s, 6H)	C_2H_4
2.82 (sp, 2H) ^3J (6.8 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
1.91 (s, 6H)	CH_3
1.40 (d, 6H) ^3J (7.1 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
1.16 (d, 6H) ^3J (6.6 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

20

30

【0093】

実施例 9

2, 2 - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu - $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) $_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ の製造

40

1.44 g (60 ミリモル) の NaH を、少しずつ、100 ml の THF 中、10.2 g (30 ミリモル) の 2, 2 - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu - $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$) $_2$ の溶液に添加した。次いで、この懸濁液を 24 時間還流加熱し、室温において、11.3 g (30 ミリモル) の $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ をこれに添加して、透明橙色溶液とし、これを 12 時間にわたって還流加熱した。形成された NaCl を濾別し、THF で洗浄し、濾液から高真空下に溶媒を除去し、発泡固体に 50 ml のエーテルを添加した。短時間内に透明溶液から、白色固体が析出沈殿した。これを傾しゃにより分離し、少量のエーテルで洗浄し、真空下に乾燥し、12.38 g (64%) の 2, 2 - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu - $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) $_2(\text{THF})_2$ を得た。母液および洗浄溶液を合併し、高真空下に蒸発処理に

50

分離し、さらに 2.11 g (11%) の $2,2$ - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu - $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) $_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ を得た。従って合計収率は 75% となる。

【0094】

^1H - NMR 化学シフト (ppm) (CD_2Cl_2 、内部標準 TMS、298 K、250 MHz)

【0095】

【表 7】

		帰属
7.16 (d, 2H) ^4J (1.8 Hz)	7.27	C_6H_2
6.96 (d, 2H) ^4J (1.9 Hz)	7.05	C_6H_2
5.3 (b, 1H)		CH_2
4.45 (m, 8H)		THF
3.33 (d, 1H) ^3J (1.9 Hz)		CH_2
2.31 (s, 6H)	2.34	CH_3
2.04 (m, 8H)		THF
1.49 (s, 18H)	1.56	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$

10

【0096】

実施例 10

$\text{rac-Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2$ - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) $_2$) の製造

0.374 g (1.05 ミリモル) の $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ と、0.68 g (1.05 ミリモル) の $2,2$ - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) $_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ を乾燥状態で混合し、30 ml のトルエン中に溶解させた。この溶液を室温において 4 日間攪拌し、この間に溶液は黄色化し、濃密化した。次いで、高真空下に溶媒を除去し、残渣をヘプタン中に投入した。 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ を濾別し、ヘプタンで洗浄し、濾液を蒸散処理により約 30 ml になるまで濃縮した。室温で数日間静置し、黄色結晶が形成された。これを傾しゃにより分離し、高真空下に乾燥し、0.311 g (48%) の $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2$ - CH_2 - (4 - Me - 6 - tBu $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) $_2$) を得た。母液を蒸散処理に附し、-30 に冷却し、数日後、同様の後処理を経て、さらに 0.154 g (24%) の同じ化合物を得た。合計収率 72%。

30

【0097】

^1H - NMR 化学シフト (ppm) (CD_2Cl_2 、内部標準 TMS、298 K、600 MHz)

【0098】

【表 8】

	帰属
7.09 (d, 2H) 4J (1.3 Hz)	C ₆ H ₂ (H6)
6.92 (d, 2H) 4J (1.5 Hz)	C ₆ H ₂ (H4)
6.85 (tP, 2H)	C ₅ H ₄
6.17 (tP, 2H)	C ₅ H ₄
6.01 (tP, 2H)	C ₅ H ₄
5.95 (tP, 2H)	C ₅ H ₄
4.21 (d, 1H) 3J (13.8 Hz)	CH ₂
3.11 (d, 1H) 3J (13.8 Hz)	CH ₂
2.26 (s, 6H)	CH ₃
1.41 (s, 18H)	(CH ₃) ₃ CH
0.811 (s, 6H)	(CH ₃) ₂ Si

10

【0099】

実施例 11

$\text{rac-Me}_2\text{Si}(3-(2-\text{Me}-\text{ベンズ}[\text{e}] \text{インデニル})_2\text{Zr}(2, 2-(3-\text{tBu}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$ の製造

20

17 mg (0.029 ミリモル) の $\text{Me}_2\text{Si}(3-\text{Me}-\text{ベンズ}[\text{e}] \text{インデニル})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ と、18.3 mg (0.0291 ミリモル) の $2, 2-(3-\text{tBu}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ を NMR チューブ 内において、乾燥状態で混合し、0.5 ml の C_6D_6 に溶解させた。室温で 6 日後、溶液は黄色化し、白色沈殿物が形成された。

【0100】

^1H -NMR 化学シフト (ppm) (C_6D_6 、内部標準 TMS、298 K、250 MHz)

【0101】

【表 9】

30

	帰属
8.63 (d)	C ₆ H ₄ 又は C ₆ H ₂
7.97 (d)	C ₆ H ₄ 又は C ₆ H ₂
7.78 (m)	C ₆ H ₄ 又は C ₆ H ₂
7.82	C ₆ H ₄ 又は C ₆ H ₂
7.52 (m)	C ₆ H ₄ 又は C ₆ H ₂
7.35-7.03 (m)	C ₆ H ₄ 又は C ₆ H ₂ , C ₆ H ₂ (フェノキシ配位子)
6.97 (d)	C ₆ H ₂ (フェノキシ配位子)
6.84 (s)	C ₅ H
3.43 (sb)	THF (フリー)
3.25 (s)	CH ₃
2.27 (s)	CH ₃ (フェノキシ配位子)
1.45 (m)	THF (フリー)
1.23 (s)	(CH ₃) ₃ C
1.16 (s)	(CH ₃) ₂ Si

40

50

【0102】

実施例12

 $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ の製造

5.21g (13.81ミリモル)の $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ を、150mlのトルエンに懸濁させ、0においてこれに16g (82.3ミリモル)の $\text{Me}_3\text{SiO}-2,6-(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3$ を添加し、次いでこれを12時間還流加熱した。溶媒を除去し、残渣を80mlのTHF中に投入し、この溶液をヘキサン層で被覆し、室温で数日静置して、無色結晶を形成させた。これを傾しゃにより単離し、高真空下に乾燥し、1.82g (3.31ミリモル)の $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ を得た。他方において母液をさらに濃縮し、-30に冷却し、同様に単離して、さらに上記化合物2.20g (4.01ミリモル)を得た。目的化合物、 $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ の合計収量4.02g (7.32ミリモル、53%)。 10

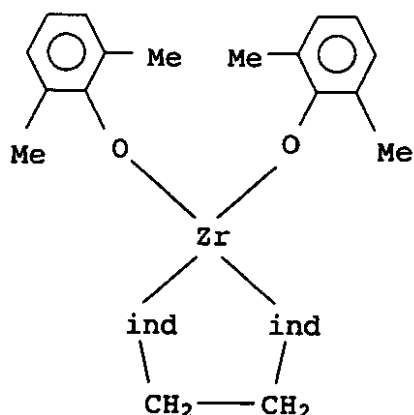
【0103】

 $\text{rac}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ の製造

15.7mg (0.028ミリモル)の上記生成物 $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ と、12.1mg (0.028ミリモル)の $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ を、NRMチューブ中において、乾燥状態で混合し、0.5mlの C_6D_6 に溶解させた。室温において24時間後、析出 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ のために、溶液は黄色化し、濃密化した。 $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルを記録し、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(\text{O}-2,4-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ のラセミ形態のみが形成されていることを確認した。 20

【0104】

【化41】



$^1\text{H}-\text{NMR}$ 化学シフト(ppm)(C_6D_6 、内部標準TMS、298K、250MHz)

【0105】

【表10】

10

20

30

	帰属
7.46 (d, 2H)	C ₆ H ₄
7.02 (d, 2H)	C ₆ H ₄
6.92 (d, 4H)	C ₆ H ₃
6.82 (m, 4H)	C ₆ H ₃ 又は C ₆ H ₄
6.44 (tp, 2H)	C ₅ H ₄
6.14 (d, 2H)	C ₅ H ₂
5.94 (d, 2H)	C ₅ H ₂
3.52 (m, 2H)	C ₂ H ₄
3.17 (m, 2H)	C ₂ H ₄
1.97 (s, 6H)	CH ₃

10

【0106】

実施例13

rac-Me₂Si(ind)₂Zr(O-2,6-Me₂C₆H₃)₂の製造

25mg(0.045ミリモル)のMe₂Si(ind)₂Mg(THF)₂と20.5mg(0.045ミリモル)のCl₂Zr(O-2,6-Me₂C₆H₃)₂(THF)₂を、NMRチューブ中において乾燥状態で混合し、0.5mlのC₆D₆に溶解させた。室温で24時間後に、この溶液は黄色化、濃密化した。¹H-NMRスペクトルを記録し、Me₂Si(ind)₂Zr(O-2,6-Me₂C₆H₃)₂のラセミ形態のみが形成されていることを確認した。

20

【0107】

¹H-NMR化学シフト(ppm)(C₆D₆、内部標準TMS、298K、250MHz)

【0108】

【表11】

30

	帰属
7.57 (d, 2H)	C ₆ H ₄
7.20 (d, 2H)	C ₆ H ₄
6.96 - 6.70 (m)	C ₆ H ₃ 又は C ₆ H ₄
6.47 (s, 4H)	C ₅ H ₂
6.44 (tp, 2H)	C ₆ H ₄
2.37 - 1.97 (m, 6H)	CH ₃
0.81 (s, 6H)	Me ₂ Si

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ズュリング, カルステン
ドイツ、D - 6 7 2 2 7、フランケンタール、アルブレヒト - デュラー - リング、2 0 ツェー
- (72)発明者 ビデル, ヴォルフガング
ドイツ、D - 6 7 1 1 2、ムターシュタット、ダーリエンシュトラッセ、1 9
- (72)発明者 プリンツィンガー, ハンス - ヘルベルト
スイス、CH - 8 2 7 4、テゲルスヴィレン、ウンテルドルフシュトラッセ、1 7
- (72)発明者 ダムラウ, ハンス - ロベルト - ヘルムート
ドイツ、D - 7 8 4 6 2、コンスタンツ、ボーダンシュトラッセ、2 1
- (72)発明者 ヴェーバー, アルミン
ドイツ、D - 8 8 6 7 7、マルクドルフ、マリーエンシュトラッセ、2

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 国際公開第 9 9 / 0 0 2 5 7 1 (WO, A 1)
特開平 1 1 - 0 8 0 1 8 4 (JP, A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 5 9 1 1 (JP, A)
Habaue, Shigeki; Sakamoto, Hiroshi; Baraki, Hideo; Okamoto, Yoshio, Chiral ethylenebis (4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) complexes of zirconium and hafnium. Separation and application to asymmetric polymerization, Macromolecular Rapid Communications, 1 9 9 7 年, 18(8), 707-713
Erickson, Mark S.; Fronczek, Frank R.; McLaughlin, Mark L., Stereoselectivity in the synthesis of tetramethylethano-bridged 3,3'-di-tert-butyltitanocene dichloride, Journal of Organometallic Chemistry, 1 9 9 1 年, 415(1), 75-85

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/00
C08F 4/60
CA/REGISTRY(STN)