(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 17/00

(11) 공개번호 특1998-032293
(43) 공개일자 1998년07월25일

(21) 출원번호 특1997-039313
(22) 출원일자 1997년08월19일
(30) 우선권주장 8-281644 1996년10월04일 일본(JP)
(71) 출원인 간토가가꾸가부시키가이샤 노자와순타로
일본국 도꾜도 츄오-꾸 니혼바시혼쵸 3-쵸메 2-8
(72) 발명자 무라다쿠니히코
일본국 사이타마-켄 소카-시 이나리 1-7-1 간토 가가꾸 가부시키 가이샤 츄오 겐큐쇼
호리쥬니치
일본국 사이타마-켄 소카-시 이나리 1-7-1 간토 가가꾸 가부시키 가이샤 츄오 겐큐쇼
요시다마사히로
일본국 사이타마-켄 소카-시 이나리 1-7-1 간토 가가꾸 가부시키 가이샤 츄오 겐큐쇼
(74) 대리인 신동준, 박만순

심사청구 : 없음

(54) 메타로센화합물의 신규한 합성방법

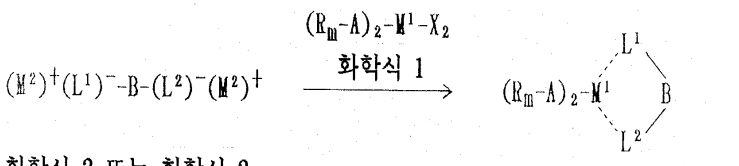
요약

본 발명의 목적은 올레핀중합용촉매로서 유용한 메타로센화합물의 개량합성법의 개발에 있다.

본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 화학식 1과 화학식 2 또는 화학식 2a와의 반응에 의해, 화학식 3 또는 화학식 3a로 한 후, 할로겐화제를 작용시키는 것에 의한 신규한 화학식 4 또는 화학식 4a에 나타난 메타로센화합물의 신규한 합성방법을 제공한다.

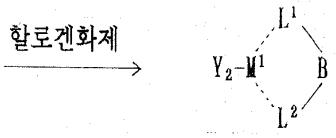
하기 화학식 4 및 화학식 4a 중, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, Y는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자를 나타낸다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다.

반응식 1



화학식 2 또는 화학식 2a

화학식 3 또는 화학식 3a



화학식 4 또는 화학식 4a

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

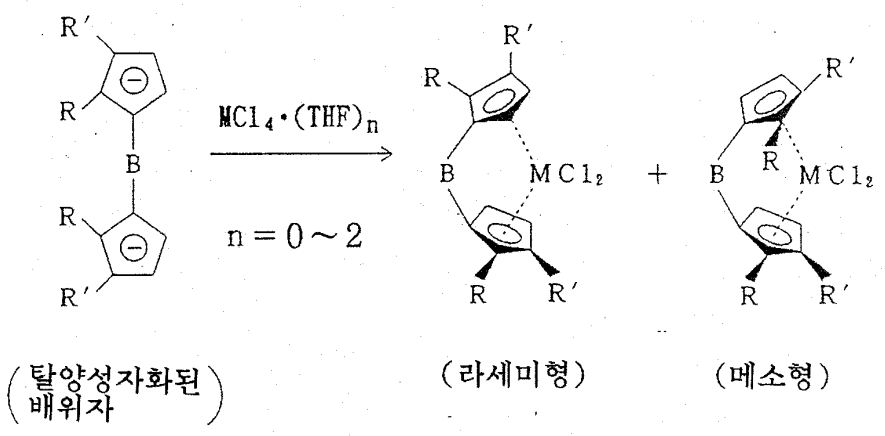
발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올레핀류중합용촉매로서 유용한 신규한 메타로센화합물 및 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 신규한 합성방법에 관한 것이다.

시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 플루오레닐기, 또는 그것들의 유도체를 배위자로 하는 메타로센화합물은 조촉매, 예를 들면, 알루미녹산의 공존하에서, 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀중합용촉매로서 유용하다. 입체규칙적 폴리올레핀의 제조를 위해서는 종종 입체구조를 갖는 메타로센화합물이 검토되어 왔다. 신디오택틱 폴리올레핀제조를 위해서는, Cs 대칭성을 갖는 메타로센화합물이 유효하다(J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988)). 또는 아이소택틱 폴리올레핀제조를 위해서는, 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물이 유효한 것이 보고되어 있다(Angew. Chem., 97, 507(1985) ; J. Am. Chem. Soc., 109, 6544(1987) ; Chem. Rev., 92, 964(1992) ; Organometallics, 13, 954(1994) ; Organometallics, 13, 964(1994)).

종래, 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성은 하기 반응식 2에 나타난 배위자를 탈양성자화시켜 생성된 다아니온과, 금속사염화물 또는 그 테트라히드로푸란부가물과를 반응하는 것에 의해 수행되어져 왔다.

반응식 2



그러나, 이 방법은 타르상의 물질이 부생(副生)하므로 생성물로부터 목적의 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물을 분리하는 조작이 매우 번잡하거나(Angew. Chem., 97, 507(1985) ; J. Organomet. Chem., 288, 63(1985) ; 日本化學會編, 有機金屬錯體(第 4版實驗化學講座 18) 丸善(1991) p. 81), 또 많은 경우 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물이 거의 동량부생하고, 목적으로 하는 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물과의 분리가 번잡하다고 하는 문제가 있다. 일반적으로, 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물은 입체규칙적인 중합용 촉매로서의 성능을 저하시키므로, 컬럼크로마토그래피법, 세정법 또는 재결정법 등의 정제조작을 병용하는 것에 의해 제거되어져 왔다(J. Organomet. Chem., 232, 233(1982) ; J. Organomet. Chem., 369, 359(1989) ; Chem. Lett., 1853(1989) ; Organometallics, 10, 1501(1991) ; J. Organomet. Chem., 415, 75(1991) ; Organometallics, 13, 954(1994) ; J. Organomet. Chem., 497, 43(1995)).

이와같이, 종래 행해져 온 합성방법에서는 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물이 상당량 부생하는 것으로부터 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 수율을 저하시키고, 또 정제공정에 있어서 조작이 번잡한 것으로부터 합성의 단가는 비교적 높아지고, 공업적 스케일에서의 실시화도 곤란하였다.

이와같은 문제를 해결하는 시험방법으로서, 메타로센화합물을 합성할 때, 사용하는 반응용매를 선택하는 것에 의해, 반응종료후의 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물만을 추출시키는 방법(특개평6-122692)이 보고되어 있으나, 이 방법에서는 본래 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물이 약 반 정도의 비율로 부생하고 있으므로, 효율적인 합성방법이라고는 말하기 어렵다. 또한, 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물을 라세미형 구조를 메타로센화합물로 변환하는 방법도 검토되어 있으나(J. Organomet. Chem., 342, 21(1988) ; Organometallics, 11, 1869(1992)), 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물로서 필히 충분한 순도의 것이 얻어지지 않고, 더욱이 메타로센화합물의 분해가 일어난다.

한편, 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물을 선택적으로 합성하는 방법도 보고되어 있다. 시클로펜타디에닐골격에 높은 치환기를 도입한 배위자를 사용한 방법 및 가교부분에 비나프틸골

격을 갖는 배위자를 사용한 방법에서는, 그 수율이 낮고, 실용성이 떨어진다(Organometallics, 10, 2349(1991) ; Organometallics, 10, 2998(1991)). 또한, 반응온도를 -78℃의 저온에서 반응을 수행하는 것에 의한 방법(특개평1-197490)도 제안되어 있으나, 기대하는 수율로는 얻어지지 않고 있다. 더욱이, 의사라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성례도, 인데닐기의 2번 위치가 비아릴기에서 가교된 특수한 구조를 갖는 배위자를 사용하고, 실용성이 떨어지는 방법이다(Organometallics, 12, 2879(1993) ; Organometallics, 12, 4391(1993)).

여기에 대해, 배위자에 $Zr(NMe_2)_4$를 반응시키는 것에 의해 높은 수율로 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물을 얻는 방법(WO 95/32979 ; 美國特許 5495035 ; Organometallics, 14, 5(1995) ; J. Am. Chem. Soc., 118, 8024(1996))이 보고되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 반응온도 80 내지 160℃, 통상은 100℃에서 3 내지 24시간 이라는 긴 시간 동안 반응시킬 필요가 있다. 이와같이 장시간 가열을 요하는 반응조건에 있어서는, 열에 대해 불안정한 배위자는 중합 또는 분해하는 가능성이 있고, 또한, $Zr(NMe_2)_4$의 원료인 디메틸아민은 실온에서 가스이므로 (비점 7℃), $Zr(NMe_2)_4$를 제조하는 것에는 가스반응에 대응할 수 있는 특수한 반응장치가 필요하다. 더욱이, $Zr(NMe_2)_4$는 공기에 대해 매우 불안정하다는 등 종종 취급상의 문제점이 존재한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

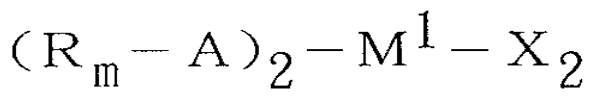
본 발명자들은 이와같은 상황 아래서 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성법의 개발을 목적으로하여 열심히 연구한 결과, 간편한 조작으로 더욱이, 높은 수율로 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성에 적합한 신규한 메타로센화합물의 합성법의 개발에 성공하였다. 본 발명은 위에서 나타낸 바에 기초하여 이루어진 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, 하기의 1) 내지 4)의 기재의 4개의 신규한 메타로센화합물의 합성법을 제공하는 것이다.

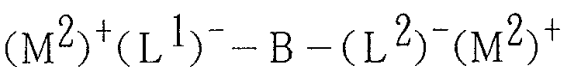
1) 하기 화학식 1

화학식 1



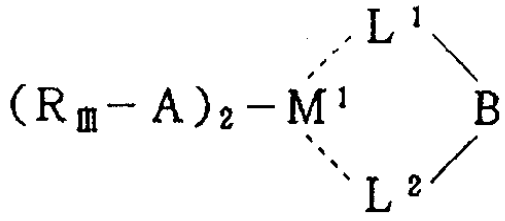
(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 상호 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, X는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 4족천이금속화합물과, 하기 화학식 2

화학식 2



(식중에서, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, M^2는 알칼리금속 또는 알칼리토금속을 나타낸다. 또한, M^2에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3

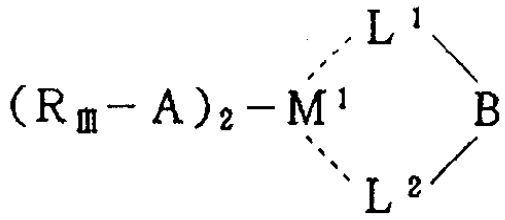
화학식 3



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 메타로센화합물의 합성방법.

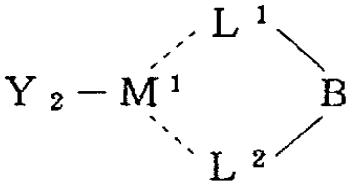
2) 하기 화학식 3

화학식 3



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르고, 각각이 결합하여 A 또는, A 밑 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 포함할 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 할로겐화하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 4

화학식 4



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, Y는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자를 나타낸다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 할로겐화된 메타로센화합물의 합성방법.

3) 하기 화학식 1

화학식 1

$$(R_m - A)_2 - M^1 - X_2$$

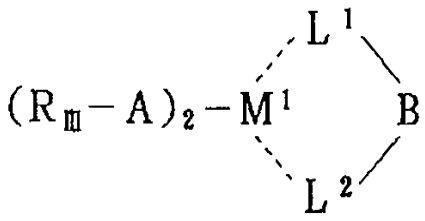
(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 상호 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, X는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 4족천이금속화합물과 하기 화학식 2a

화학식 2a

$$(M^2)^+(L^1)^- - B - (L^2)^-(M^2)^+$$

(식중에서, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, M^2는 알칼리금속 또는 알칼리토금속을 나타낸다. 또한, M^2에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3a

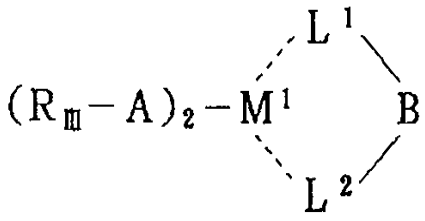
화학식 3a



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가져도 좋은 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 라세미형 구조를 갖는 신규한 메타로센화합물의 합성방법.

4) 하기 화학식 3a

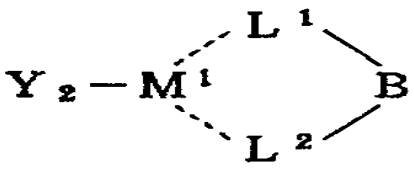
화학식 3a



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고,

L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 할로겐화하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 4a

화학식 4a

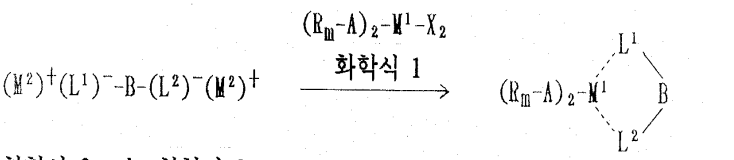


(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, Y는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자를 나타낸다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 할로겐화된 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성방법.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

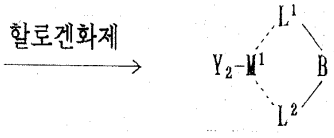
통상, 메타로센화합물의 합성에 사용되는 원료는 동일한 4개의 탈리기를 갖는 4족천이금속화합물(일례로서, 4염화지르코늄, 테트라키스디메틸아미드지르코늄 등을 들 수 있다)이 사용되고 있다. 이것에 대해, 본 발명의 방법은, 원료로서 화학식 1에 나타난 화합물, 즉 2개의 탈리기와 2개의 헤테로원자함유기를 동시에 같는 4족천이금속화합물을 사용하는 것에 특징이 있다(하기 반응식 1 참조). 이와같은 화학식 1로 나타난 화합물과 화학식 2 또는 화학식 2a와의 반응은 신규한 반응이다. 더욱이, 화학식 1과 화학식 2a에 나타난 화합물의 반응에서는 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물을 고수율로 합성하는 것이 가능하고, 공업적으로 극히 유용한 방법이다.

반응식 1



화학식 2 또는 화학식 2a

화학식 3 또는 화학식 3a



화학식 4 또는 화학식 4a

화학식 1에 나타난 화합물로서는, 비스(디메틸아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(디에틸아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(디프로필아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(디부틸아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(피페리지드)티타늄디플루오라이드, 비스(피로리지드)티타늄디플루오라이드, 비스(피롤루일)티타늄디플루오라이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(엔-메틸아닐리드)티타늄디플루오라이드, 비스(엔-에틸아닐리드)티타늄디플루오라이드, 비스(엔-프로필아닐리드)티타늄디플루오라이드, 비스(엔-부틸아닐리드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(디페닐아미드)티타늄디플루오라이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)티타늄디플루오라이드, 비스(디톨루일아미드)티타늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드티타늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드티타늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌

디아미드티타늄디플루오라이드, 비스(디메틸아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(디에틸아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(디프로필아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(디부틸아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(피페리지드)지르코늄디플루오라이드, 비스(피롤리지드)지르코늄디플루오라이드, 비스(피롤릴)지르코늄디플루오라이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디플루오라이드, 비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디플루오라이드, 비스(엔-프로필아닐리드)지르코늄디플루오라이드, 비스(엔-부틸아닐리드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(디페닐아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)지르코늄디플루오라이드, 비스(디톨루일아미드)지르코늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드지르코늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드지르코늄디플루오라이드, 비스(디메틸아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(디에틸아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(디프로필아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(디부틸아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(피페리지드)하프늄디플루오라이드, 비스(피롤리지드)하프늄디플루오라이드, 비스(피롤루일)하프늄디플루오라이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디플루오라이드, 비스(엔-에틸아닐리드)하프늄디플루오라이드, 비스(엔-프로필아닐리드)하프늄디플루오라이드, 비스(엔-부틸아닐리드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(디페닐아미드)하프늄디플루오라이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)하프늄디플루오라이드, 비스(디톨루일아미드)하프늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드하프늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드하프늄디플루오라이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드하프늄디플루오라이드, 비스(디메틸아미드)티타늄디클로라이드, 비스(디에틸아미드)티타늄디클로라이드, 비스(디프로필아미드)티타늄디클로라이드, 비스(디부틸아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)티타늄디클로라이드, 비스(피페리지드)티타늄디클로라이드, 비스(피로리지드)티타늄디클로라이드, 비스(피롤루일)티타늄디클로라이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)티타늄디클로라이드, 비스(엔-메틸아닐리드)티타늄디클로라이드, 비스(엔-에틸아닐리드)티타늄디클로라이드, 비스(엔-프로필아닐리드)티타늄디클로라이드, 비스(엔-부틸아닐리드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)티타늄디클로라이드, 비스(디페닐아미드)티타늄디클로라이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)티타늄디클로라이드, 비스(디톨루일아미드)티타늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드티타늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드티타늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드티타늄디클로라이드, 비스(디메틸아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(디에틸아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(디프로필아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(디부틸아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(피페리지드)지르코늄디클로라이드, 비스(피롤리지드)지르코늄디클로라이드, 비스(피롤루일)지르코늄디클로라이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드, 비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디클로라이드, 비스(엔-프로필아닐리드)지르코늄디클로라이드, 비스(엔-부틸아닐리드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(디페닐아미드)지르코늄디클로라이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)지르코늄디클로라이드, 비스(디톨루일아미드)지르코늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드지르코늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드지르코늄디클로라이드, 비스(디메틸아미드)하프늄디클로라이드, 비스(디에틸아미드)하프늄디클로라이드, 비스(디프로필아미드)하프늄디클로라이드, 비스(디부틸아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)하프늄디클로라이드, 비스(피페리지드)하프늄디클로라이드, 비스(피롤리지드)하프늄디클로라이드, 비스(피롤루일)하프늄디클로라이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)하프늄디클로라이드, 비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디클로라이드, 비스(엔-에틸아닐리드)하프늄디클로라이드, 비스(엔-프로필아닐리드)하프늄디클로라이드, 비스(엔-부틸아닐리드)하프늄디클로라이드,
비스((엔-메틸)톨루일아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)하프늄디클로라이

드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)하프늄디클로라이드, 비스(디페닐아미드)하프늄디클로라이드, 비스((엔-페닐톨루일아미드)하프늄디클로라이드, 비스(디톨루일아미드)하프늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드하프늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드하프늄디클로라이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드하프늄디클로라이드, 비스(디메틸아미드)티타늄디브로마이드, 비스(디에틸아미드)티타늄디브로마이드, 비스(디프로필아미드)티타늄디브로마이드, 비스(디부틸아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)티타늄디브로마이드, 비스(피페리지드)티타늄디브로마이드, 비스(피로리지드)티타늄디브로마이드, 비스(피롤루일)티타늄디브로마이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)티타늄디브로마이드, 비스(엔-메틸아닐리드)티타늄디브로마이드, 비스(엔-에틸아닐리드)티타늄디브로마이드, 비스(엔-프로필아닐리드)티타늄디브로마이드, 비스(엔-부틸아닐리드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)티타늄디브로마이드, 비스(디페닐아미드)티타늄디브로마이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)티타늄디브로마이드, 비스(디톨루일아미드)티타늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드티타늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드티타늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드티타늄디브로마이드, 비스(디메틸아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(디에틸아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(디프로필아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(디부틸아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(피페리지드)지르코늄디브로마이드, 비스(피롤리지드)지르코늄디브로마이드, 비스(피롤루일)지르코늄디브로마이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디브로마이드, 비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디브로마이드, 비스(엔-프로필아닐리드)지르코늄디브로마이드, 비스(엔-부틸아닐리드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(디페닐아미드)지르코늄디브로마이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)지르코늄디브로마이드, 비스(디톨루일아미드)지르코늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드지르코늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드지르코늄디브로마이드, 비스(디메틸아미드)하프늄디브로마이드, 비스(디에틸아미드)하프늄디브로마이드, 비스(디프로필아미드)하프늄디브로마이드, 비스(디부틸아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)에틸아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)프로필아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)부틸아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)프로필아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)부틸아미드)하프늄디브로마이드, 비스(피페리지드)하프늄디브로마이드, 비스(피롤리지드)하프늄디브로마이드, 비스(피롤루일)하프늄디브로마이드, 비스(엔-메틸시클로헥실아미드)하프늄디브로마이드, 비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디브로마이드, 비스(엔-에틸아닐리드)하프늄디브로마이드, 비스(엔-프로필아닐리드)하프늄디브로마이드, 비스(엔-부틸아닐리드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)톨루일아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)톨루일아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-프로필)톨루일아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-부틸)톨루일아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-메틸)디메틸페닐아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-에틸)디메틸페닐아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-프로필)디메틸페닐아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-부틸)디메틸페닐아미드)하프늄디브로마이드, 비스(디페닐아미드)하프늄디브로마이드, 비스((엔-페닐)톨루일아미드)하프늄디브로마이드, 비스(디톨루일아미드)하프늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐메틸렌디아미드하프늄디브로마이드 및 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드하프늄디브로마이드, 엔,엔'-디페닐프로필렌디아미드하프늄디브로마이드 또는 상기 각 화합물의 구조 중의 질소원자가 인원자로 치환된 구조의 화합물이 예시된다.

이 중, (R_m-A)기가 디메틸아미드기, 디에틸아미드기, 또는 디페닐아미드기로, X가 할로겐원자인 화합물의 합성은 테트라할로게노메탈화합물을 테트라키스아미드메탈화합물로 변환한 후, 테트라할로게노메탈화합물과 테트라키스아미드메탈화합물과를 용매 중 불균화에 의해 수행하고(특공소42-22691, Organometallics, 13, 2907(1994) ; Z. Anorg. Allg. Chem., 621, 2021(1995)), 또한, (R_m-A)기가 이소프로폭실기이고, X가 할로겐원자인 화합물의 합성도, 불균화에 의해 수행되고 있다(Spectrochimica Acta., 24A, 1213(1968)).

더욱이, 테트라할로게노메탈화합물과 2몰당량의 $(R_m-A)^-(M^2)^+$와의 반응은 알려져 있지 않았으나, 본 발명자들이 개발한 하기 반응식 3의 방법에 의해 화학식 1로 나타나는 화합물을 고수율로 합성하는 것이 가능하다.

반응식 3

$$(R_m-A)_2H \xrightarrow{\text{탈양성자화제}} (R_m-A)_2^-(M^2)^+ \xrightarrow{M^1X_4} (R_m-A)_2-M^1-X_2$$

화학식 2 및 화학식 2a로 나타나는 화합물은, 지금까지 메타로센화합물을 합성하는 원료로서 종종 합성되어져 왔다. 화학식 2 및 화학식 2a를 구성하는 L^1 및 L^2의 예로서는, 시클로펜타디

에닐기, 3-메틸시클로펜타디에닐기, 2,4-디메틸시클로펜타디에닐기, 3-3차-부틸시클로펜타디에닐기, 2,3,4,5-테트라메틸시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 2-메틸인데닐기, 2-메틸-4,5-벤조인데닐기, 2-메틸-4-페닐인데닐기, 2-메틸-4-나프틸인데닐기, 플루오레닐기, 2,7-디-3차-부틸플루오레닐기 등을 들 수 있다. 또한, 화학식 2 및 화학식 2a에서 나타난 화합물을 구성하는 B의 예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필리덴기, 디페닐메틸렌기, 디메틸실리렌기, 디페닐실리렌기 등을 들 수 있다.

화학식 1에 나타난 화합물과 화학식 2 또는 화학식 2a에 나타난 화합물과의 반응에 있어서 생성되는, 화학식 3 또는 화학식 3a에 나타난 화합물에는 이론적으로는 화학식 2 또는 화학식 2a의 구조에 의해 구조이성체가 포함되는 경우가 상정될 수 있다. 예를 들면, 시클로펜타디엔환의 2,3번 위치의 측과, 4,5번 위치의 측이 비대칭으로, 더욱이 L^1 및 L^2가 동일한 구조인 경우에는 라세미형 및 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물의 혼합물이 생성되어 수득되는 것이 당연한 것으로 여겨진다. 그러나, 놀랍게도 화학식 1에 나타난 화합물과, 화학식 2a에 나타난 화합물과의 반응에서는 메소형 구조를 갖는 메타로센화합물 및 타르상 물질의 생성이 억제되고, 화학식 3a에 나타난 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물을 효율적, 또 선택적으로 합성하는 것이 가능하다.

화학식 2 또는 화학식 2a에 나타난 화합물의 합성법으로서는, 일례로서 화학식 $(L^1)H-B-(L^2)H$로 나타난 배위자를 냉각시키고, 용매중 탈양성자화제를 첨가시킨 후, 실온에서 30분 내지 하룻밤 교반하는 것에 의해 얻어지는 것이 가능하다. 탈양성자화제는 알칼리금속 및 알칼리토금속을 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 리튬하이드라이드(LiH), 나트륨하이드라이드(NaH), 칼륨하이드라이드(KH), 금속리튬화물(MeLi), 노말-부틸리튬(n-BuLi), 2차-부틸리튬(sec-BuLi), 3차-부틸리튬(tert-BuLi) 또는 이들을 노말-헥산, 시클로헥산 또는 디에틸에테르 등의 유기용매로 용해시킨 용액 등이 예시된다. 착형성반응은, 화학식 1에 나타난 화합물을 용매중에 용해 또는 현탁시킨 후, 화학식 2 또는 화학식 2a에 나타난 화합물의 용액을 가하는 것에 의해 수행된다. 본 반응은 특히 가열할 필요는 없고, 실온에서 30분 내지 하룻밤 교반하는 것에 의해 행해진다. 통상은, 30분 내지 3시간 정도의 단시간으로 반응이 완결된다. 탈양성자화반응 및 착형성반응에 사용되는 용매는 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 또는 톨루엔 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 테트라히드로푸란, 디에틸에테르 또는 디이소프로필에테르이다. 이 반응용액으로부터 부생된 염을 제거하는 것으로서, 화학식 3으로 나타난 화합물, 또는 화학식 3a에 나타난 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물이 얻어진다.

화학식 3 및 화학식 3a에 나타난 화합물은, 알루미녹산 등의 조촉매존재하에서, 올레핀중합용촉매로서의 성능을 나타내는 가능성이 기대된다.

화학식 3 및 화학식 3a에 나타난 화합물은, 통상 올레핀의 중합용 촉매로서 사용되어지는 화학식 4 및 화학식 4a에 나타난 디할로게노메타로센화합물로의 변환이 가능하다. 화학식 4 및 화학식 4a에 나타난 화합물의 예로서는, 디메틸실리렌비스(시크로펜타디에닐)티타늄디클로라이드, 에틸렌비스(1-인데닐)티타늄디클로라이드, 디페닐실리렌비스(플루오레닐)티타늄디클로라이드, 디메틸실리렌비스(시크로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드, 에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실리렌비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디메틸실리렌비스(시클로펜타디에닐)하프늄디클로라이드, 에틸렌비스(1-인데닐)하프늄디클로라이드, 디페닐실리렌비스(플루오레닐)하프늄디클로라이드 등을 들 수 있다. 여기까지, 에틸렌비스(인데닐)지르코늄비스(디메틸아미드) 및 디메틸실리렌비스(인데닐)지르코늄(디메틸아미드)를, Me_3SiCl 또는 $Me_2NH \cdot HCl$을 사용하여 염소화한 예가 알려져 있다(WO 95/32979 ; 미국특허 5495035 ; Organometallics, 14, 5(1995) ; 211th American Chemical Society National Meeting, Division of Polymer Chemistry Inc. 251 ; J. Am. Chem. Soc., 118, 8024(1996)). 그러나, 그밖의 화합물을 할로겐화한 예는 알려져 있지 않다. 할로겐화반응은 용매중에 화학식 3 또는 화학식 3a에 나타난 메타로센화합물을 용해시키고, -78℃ 내지 실온하에서 할로겐화제를 가하고, 교반시키는 것에 의해 행해지며, 화학식 4 또는 화학식 4a에 나타난 메타로센화합물이 얻어진다. 할로겐화제로서는 $Me_2NH \cdot HCl$, 염산가스, 농염산, 또는 Me_3SiCl 등을 사용하는 것이 가능하다. 용매는 테트라히드로푸란, 톨루엔, 클로로포름, 염화메틸렌, 트리클로로메탄, 사염화탄소, 클로로벤젠, 또는 디클로로벤젠 등을 사용하는 것이 가능하다.

다음, 본 발명을 실시예, 참고예 및 비교예에 의해 더욱 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 더욱이, 본 실시예에 있어서는, 반응은 전부 아르곤가스 또는 질소가스 등의 불활성가스 분위기 하에서 행해졌다. 또한, 반응에 사용한 용매는 건조, 탈기된 것을 사용하였다.

참고예 1

비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란의 합성

1리터의 슈랭크튜브에, 엔-메틸아닐린 40.0g, 테트라히드로푸란 233ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 동일한 온도에서, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 233ml를 15분간에 걸쳐 적하시켰다. 실온으로 승온시키고, 3.5시간 교반하였다. 별도로 준비한 1리터의 슈랭크튜브에 테트라히드로푸란 160ml, $ZrCl_4 \cdot 2THF$ 70.5g을 가한 후, 교반하며, 엔-메틸아닐린의 아니온을 1시간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 3시간 교반을 행하였다. 반응종료 후, 용매를 감압류거시켜 얻어진 점성액체를 염화메틸렌 500ml로 추출시켜, 불용의 LiCl을 제거하였다. 용매를 감압하에서 농축, 석출시킨 결정을 수집하고, 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란을 77.0g(수율 79%)을 수득하였다(황색분말). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.7 - 1.9(m, 테트라히드로푸란, 8H), 3.36(s, NMe, 6H), 4.0 - 4.2(m, 테트라히드로푸란, 8H), 6.6 - 7.3(m, 페닐, 10H)

원소분석 분석치 C : 49.90%, H : 6.088%, N : 5.326%

계산치 C : 50.95%, H : 6.219%, N : 5.401%

참고예 2

비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란의 합성

100ml의 슈랭크튜브에 엔-메틸아닐린 4.98g, 테트라히드로푸란 29ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 동일한 온도에서, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 29.1ml를 1분간에 걸쳐 적하시켰다. 실온으로 승온시키고, 하룻밤 교반하였다. 별도로 준비한 200ml의 슈랭크튜브에 노말-펜탄 20ml, $HfCl_4$ 7.45g을 가하고, -80℃로 냉각시키고, 교반하며, 테트라히드로푸란 40ml를 가해서 실온으로 승온시켰다. 교반하며, 엔-메틸아닐린의 아니온을 15분간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 1시간 교반을 행하였다. 반응종료 후, 반응종료 후, 용매를 감압류거시켜 얻어진 점성액체를 염화메틸렌 50ml로 추출시켜, 불용의 LiCl을 제거하였다. 용매를 감압하에서 농축, 석출시킨 결정을 수집하고, 비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란을 10.4g(수율 74%)을 수득하였다(백색결정). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.75 - 1.90(m, 테트라히드로푸란, 8H), 3.35(s, NMe, 6H), 4.02 - 4.16(m, 테트라히드로푸란, 8H), 6.6 - 7.4(m, 페닐, 10H)

참고예 3

비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란의 합성

300ml의 슈랭크튜브에 엔-에틸아닐린 10.0g, 테트라히드로푸란 155ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 동일한 온도에서, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 51.6ml를 2분간에 걸쳐 적하시켰다. 실온으로 승온시키고, 3시간 교반하였다. 별도로 준비한 500ml의 슈랭크튜브에 테트라히드로푸란 60ml, $ZrCl_4$ · 2THF 15.6g을 가한 후, 교반하며, 엔-에틸아닐린의 아니온을 10분간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 0.5시간 교반시켰다. 반응종료 후, 용매를 감압류거시켜 얻어진 점성액체를 염화메틸렌 100ml로 추출시켜, 불용의 LiCl을 제거하였다. 용매를 감압하에서 농축, 석출시킨 결정을 수집하고, 비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란을 16.3g(수율 72%)을 수득하였다(황색분말). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.05(t, J = 7.03Hz, CH_3, 3H), 1.25(t, J = 7.03Hz, CH_3, 3H), 1.81(m, 테트라히드로푸란, 8H), 3.15(q, J = 7.03Hz, CH_2, 2H), 3.19(q, J = 7.03Hz, CH_2, 2H), 3.93(m, 테트라히드로푸란, 8H), 6.6 - 7.3(m, 페닐, 10H)

원소분석 분석치 C : 51.23%, H : 6.462%, N : 5.250%

계산치 C : 52.73%, H : 6.637%, N : 5.124%

참고예 4

엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란의 합성

100ml의 슈랭크튜브에 1,2-디아닐리노에탄 5.0g, 테트라히드로푸란 58ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 동일온도에서, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 28.8ml를 2분간에 걸쳐 적하하였다. 실온으로 승온시키고, 2시간 교반을 행하였다. 별도로 준비한 100ml 슈랭크튜브에 테트라히드로푸란 5.8ml, $ZrCl_4$ · 2THF 8.90g을 가한 후, 교반하며 1,2-디아닐리노에탄의 아니온을 5분간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 하룻밤 교반시켰다. 반응종료 후, 용매를 감압류거하여 얻어진 점성액체를 염화메틸렌 60ml로 추출하고, 불용의 LiCl을 제거하였다. 용매를 감압하에 농축시켜, 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란을 12.5g(수율 102%)을 수득하였다(황색분말). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.6 - 2.0(m, 테트라히드로푸란, 8H), 3.4 - 4.0(m, 테트라히드로푸란, Et, 12H), 6.6 - 7.6(m, 페닐, 10H)

실시예 1

이소프로필리덴비스(2-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드)의 합성

50ml의 슈랭크튜브에, 이소프로필리덴비스(2-인덴) 0.420g, 테트라히드로푸란 9.7ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.66N) 1.94ml를 10초간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 3시간 교반시켰다. 별도로 준비한 50ml의 슈랭크튜브에 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 0.799g, 테트라히드로푸란 5.0ml를 가한 후, 교반하며, 이소프로필리덴비스(2-인덴)의 아니온을 20초간에 걸쳐 적하시켰다. 실온에서 0.5시간 교반시킨 후, 용매를 감압류거시켜 얻어진 적갈색의 액체를 노말-펜탄 30ml로 세정 후, 염화메틸렌 30ml로 추출시켜, LiCl을 제거하였다. 용매를 감압류거시켜 이소프로

필리덴비스(2-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드)를 0.711g 적갈색분말로 수득하였다(수율 80% 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.97(s, 이소프로필리덴, 6H), 2.35(s, N-Me, 6H), 6.16(s, C_5고리, 4H), 6.4 - 7.5(m, C_6고리, 18H)

비교예 1

$ZrCl_4$를 사용한 이소프로필리덴비스(2-인덴)의 착형성반응

20ml의 슈랭크튜브에, 이소프로필리덴비스(2-인덴) 0.25g, 디에틸에테르 5.0ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.60N) 1.2ml를 적하시키고, 실온에서 4시간 교반시켰다. 교반을 정지시키고 아니온을 침전시켜, 상징된 액을 제거시킨 후, 침전물을 14ml의 노말-펜탄을 사용하여 세정하였다. 염화메틸렌을 15ml가하고, -78℃로 냉각시켜, $ZrCl_4$ 0.225g을 가하고, 서서히 실온으로 되돌리면서 하룻밤 교반하였다. 반응액의 ^{1}H-NMR에 의한 분석에서는, 원료인 이소프로필리덴비스(2-인덴)에 유래하는 신호만이 관측되고, 생성물 중에 목적물은 확인할 수 없었다.

실시예 2

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드)의 합성

100ml의 슈랭크튜브에, 1,2-비스(3-인데닐)에탄 3.01g, 테트라히드로푸란 45.8ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.57N) 15.2ml를 5분간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 1시간 교반시켰다. 별도로 준비한 200ml의 슈랭크튜브에 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 6.35g, 테트라히드로푸란 45.8ml를 가한 후, 교반하며, 1,2-비스(3-인데닐)에탄의 아니온을 5분간에 걸쳐 적하시켰다. 실온에서 1시간 교반시킨 후, ^{1}H-NMR에 의한 분석에서는 라세미형 선택율 95%이상에서 반응이 진행되고 있는 것이 나타났다. 용매를 감압류거시켜 얻어진 적갈색의 분말을 염화메틸렌 100ml로 추출시켜, LiCl을 제거하였다. 용매를 감압류거시켜 (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드)를 6.39g 적갈색분말로 수득하였다(수율 98% 1,2-비스(3-인데닐)에탄 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 2.65(s, N-Me, 6H), 3.55 - 3.91(m, Et, 4H), 5.95(dd, J = 3.30Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 6.24(d, J = 3.30Hz, C_5고리, 2H), 6.45 - 7.39(m, C_6고리, 16H), 7.79(ddd, J = 0.88Hz, J = 8.35Hz, J = 0.88Hz, C_6고리, 2H)

실시예 3

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-에틸아닐리드)의 합성

100ml의 슈랭크튜브에, 1,2-비스(3-인데닐)에탄 1.54g, 테트라히드로푸란 22.0ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 7.45ml를 20초간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 1.5시간 교반시켰다. 별도로 준비한 100ml의 슈랭크튜브에 비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 3.26g, 테트라히드로푸란 11.0ml를 가한 후, 교반하며, 1,2-비스(3-인데닐)에탄의 아니온을 2분간에 걸쳐 적하시켰다. 실온에서 2시간 교반시킨 후, ^{1}H-NMR에 의한 분석에서는 라세미형 선택율 95%이상에서 반응이 진행되고 있는 것이 나타났다. 용매를 감압류거시켜 얻어진 적갈색의 분말을 염화메틸렌 60ml로 추출시켜, LiCl을 제거하였다. 용매를 감압류거시켜 (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-에틸아닐리드)를 4.14g 적갈색분말로 수득하였다(수율 118% 비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 0.71(t, J = 6.81Hz, CH_3, 6H), 3.22(q, J = 6.81Hz, CH_2, 4H), 3.73(m, Et, 4H), 5.89(dd, J = 3.29Hz, J = 0.87Hz, C_5고리, 2H), 5.96(d, J = 3.29Hz, C_5고리, 2H), 6.55(dd, J = 8.57Hz, J = 1.54Hz, C_6고리, 2H), 6.74 - 7.26(m, C_6고리, 14H), 7.84(ddd, J = 0.88Hz, J = 8.57Hz, J = 0.88Hz, C_6고리, 2H)

실시예 4

(라세미)-디메틸실리렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드)의 합성

50ml의 슈랭크튜브에, 디메틸실리렌비스(1-인덴) 0.449g, 테트라히드로푸란 10ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.57N) 2.08ml를 20초간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 3시간 교반시켰다. 별도로 준비한 100ml의 슈랭크튜브에 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 0.811g, 테트라히드로푸란 15ml를 가한 후, 교반하며, 디메틸실리렌비스(1-인덴)의 아니온을 2분간에 걸쳐 적하시켰다. 실온에서 4시간 교반시킨 후, ^{1}H-NMR에 의한 분석에서는 라세미형 선택율 95%이상에서 반응이 진행되고 있는 것이 나타났다. 용매를 감압류거시켜 얻어진 적갈색의 분말을 염화메틸렌 30ml로 추출시켜, LiCl을 제거하였다. 용매를 감압류거시켜 (라세미)-디메틸실리렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드)를 0.976g 적갈색분말로 수득하였다(수율 106% 비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.16(s, Si-Me, 6H), 2.53(s, N-Me, 6H), 6.34 - 7.85(m, C_6고리, 22H)

실시예 5

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)하프늄비스(엔-메틸아닐리드)의 합성

100ml의 슈랭크튜브에, 1,2-비스(3-인데닐)에탄 1.84g, 테트라히드로푸란 30ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 8.88ml를 20초간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 1.5시간 교반시켰다. 별도로 준비한 100ml의 슈랭크튜브에 비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 4.30g, 테트라히드로푸란 20ml를 가한 후, 교반하며, 1,2-비스(3-인데닐)에탄의 아니온을 3분간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 0.5시간 교반시킨 후, ^{1}H-NMR에 의한 분석에서는 라세미형 선택율 95%이상에서 반응이 진행되고 있는 것이 나타났다. 용매를 감압류거시켜 얻어진 적갈색의 분말을 염화메틸렌 60ml로 추출시켜, LiCl을 제거하였다. 용매를 감압류거시켜 (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)하프늄비스(엔-메틸아닐리드)를 4.62g 담등색(淡橙色)분말로 수득하였다(수율 101% 비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 2.70(s, NMe, 6H), 3.78(s, Et, 4H), 5.86(dd, J = 3.07Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 6.11(d, J = 3.07Hz, C_5고리, 2H), 6.32(dd, J = 8.57Hz, J = 1.31Hz, C_6고리, 2H), 6.46 - 7.45(m, C_6고리, 14H), 7.86(ddd, J = 0.88Hz, J = 8.57Hz, J = 1.10Hz, C_6고리, 2H)

실시예 6

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드)의 합성

50ml의 슈랭크튜브에, 1,2-비스(3-인데닐)에탄 1.42g, 테트라히드로푸란 21ml를 가하고, 0℃로 냉각시켰다. 다음으로, 노말-부틸리튬/노말-헥산용액(1.68N) 6.85ml를 20초간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 1.5시간 교반시켰다. 별도로 준비한 50ml의 슈랭크튜브에 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드 지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 2.83g, 테트라히드로푸란 10ml를 가한 후, 교반하며, 1,2-비스(3-인데닐)에탄의 아니온을 2분간에 걸쳐 적하시키고, 실온에서 3.5시간 교반시킨 후, ^{1}H-NMR에 의한 분석에서는 라세미형 선택율 95%이상에서 반응이 진행되고 있는 것이 나타났다. 용매를 감압류거시켜 얻어진 적갈색의 분말을 염화메틸렌 40ml로 추출시켜, LiCl을 제거하였다. 용매를 감압류거시켜 (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드)를 3.40g 차색(茶色)분말로 수득하였다(수율 111% 엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3.23 - 3.73(m, Et, 8H), 6.08(dd, J = 1.32Hz, J = 1.10Hz, C_5고리, 2H), 6.16(d, J = 1.32Hz, C_5고리, 2H), 6.52 - 7.53(m, C_6고리, 18H)

실시예 7

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드의 합성

500ml의 슈랭크튜브에, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-메틸아닐리드) 6.39g, 염화메틸렌 250ml를 가하고, -78℃로 냉각시켰다. 다음으로, 염산가스를 조금씩 버블링시키고, 용액의 색이 적색에서 황색으로 변화한 후, 염산가스의 도입을 중단시켰다. 용매를 감압하에서 농축시켜, 재결정을 수행하고, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드를 3.0g 수득하였다. 수율 62%(1,2-비스(3-인데닐)에탄 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3.75(s, Et, 4H), 6.20(d, J = 3.30Hz, C_5고리, 2H), 6.58(dd, J = 3.30Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 7.1 - 7.7(m, C_6고리, 8H)

실시예 8

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드의 합성

100ml의 슈랭크튜브에, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-에틸아닐리드) 4.14g, 염화메틸렌 30ml를 가하고, -78℃로 냉각시켰다. 다음으로, 염산가스를 조금씩 버블링시키고, 용액의 색이 적색에서 황색으로 변화한 후, 염산가스의 도입을 중단시켰다. 용매를 감압하에서 농축시켜, 재결정을 수행하고, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드를 1.11g 수득하였다. 수율 45%(비스(엔-에틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3.75(s, Et, 4H), 6.20(d, J = 3.30Hz, C_5고리, 2H), 6.58(dd, J = 3.30Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 7.1 7.7(m, C_6고리, 8H)

실시예 9

(라세미)-디메틸실리렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드의 합성

50ml의 슈랭크튜브에, (라세미)-디메틸실리렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔-에틸아닐리드) 0.976g,

염화메틸렌 10ml를 가하고, -78℃로 냉각시켰다. 다음으로, 염산가스를 조금씩 버블링시키고, 용액의 색이 적색에서 황색으로 변화한 후, 염산가스의 도입을 중단시켰다. 용매를 감압하에서 농축시켜, 재결정을 수행하고, (라세미)-디메틸실리렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드를 0.381g 수득하였다. 수율 54%(비스(엔-메틸아닐리드)지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 1.14(s, Si-Me, 6H), 6.11(d, J = 3.30Hz, C_5 고리, 2H), 6.83(dd, J = 3.30Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 7.0 - 7.7(m, C_6고리, 8H)

실시예 10

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)하프늄디클로라이드의 합성

50ml의 슈랭크튜브에, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)하프늄비스(엔-메틸아닐리드) 4.62g, 염화메틸렌 20ml를 가하고, -78℃로 냉각시켰다. 다음으로, 염산가스를 조금씩 버블링시키고, 용액의 색이 등색에서 황색으로 변화한 후, 염산가스의 도입을 중단시켰다. 용매를 감압하에서 농축시켜, 재결정을 수행하고, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)하프늄디클로라이드를 1.84g 수득하였다. 수율 51%(비스(엔-메틸아닐리드)하프늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3.80(s, Et, 4H), 6.10(d, J = 3.30Hz, C_5고리, 2H), 6.47(dd, J = 3.30Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 7.1 - 7.7(m, C_6고리, 8H)

실시예 11

(라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드의 합성

50ml의 슈랭크튜브에, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄비스(엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드) 3.40g, 염화메틸렌 30ml를 가하고, -78℃로 냉각시켰다. 다음으로, 염산가스를 조금씩 버블링시키고, 용액의 색이 등색에서 황색으로 변화한 후, 염산가스의 도입을 중단시켰다. 용매를 감압하에서 농축시켜, 재결정을 수행하고, (라세미)-에틸렌비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드를 0.652g 수득하였다. 수율 28%(엔,엔'-디페닐에틸렌디아미드지르코늄디클로라이드 · 비스테트라히드로푸란 기준). 본 화합물의 분석데이타는 이하와 같으며, 표기화합물인 것이 확인되었다.

^{1}H-NMR (90MHz, $CDCl_3$/TMS) δ (ppm) 3.75(s, Et, 4H), 6.20(d, J = 3.30Hz, C_5고리, 2H), 6.58(dd, J = 3.30Hz, J = 0.88Hz, C_5고리, 2H), 7.1 - 7.7(m, C_6고리, 8H)

발명의 효과

따라서, 본 발명은 올레핀류중합용촉매로서 유용한 신규한 메타로센화합물 및 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 신규한 합성방법을 제공하는 효과가 있다.

이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1

화학식 1

$$(R_m - A)_2 - M^1 - X_2$$

(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 상호 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, X는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 4족천이금속화합물과, 하기 화학식 2

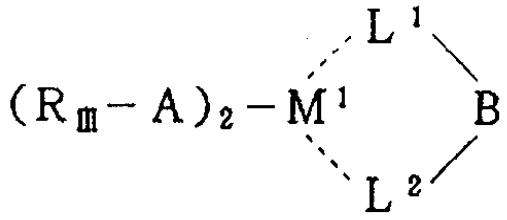
화학식 2

$$(M^2)^+(L^1)^- - B - (L^2)^-(M^2)^+$$

(식중에서, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결

하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, M^2는 알칼리금속 또는 알칼리토금속을 나타낸다. 또한, M^2에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3

화학식 3



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는 A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 메타로센화합물의 합성방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

식중의 X가 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

식중의 A가 질소원자, 산소원자, 인원자 또는 유황원자임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

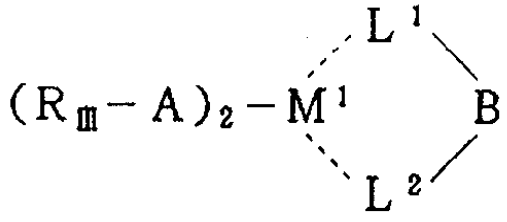
상기 화학식 1에 있어서,

식중의 A가 질소원자임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

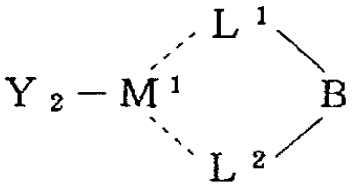
하기 화학식 3

화학식 3



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르고, 각각이 결합하여 A 또는, A 밑 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 포함할 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 할로겐화하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 4

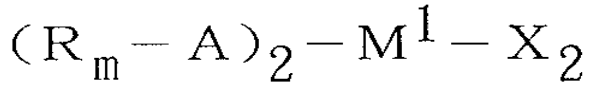
화학식 4



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 플루오레닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, Y는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자를 나타낸다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 할로겐화된 메타로센화합물의 합성방법.

청구항 6

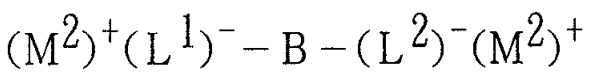
하기 화학식 1



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 상호 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, X는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 4족천이금속화합물과,

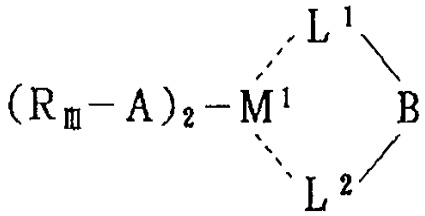
하기 화학식 2a

화학식 2a



(식중에서, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오넬기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기, 또는 게르미렌기를 나타내고, M^2는 알칼리금속 또는 알칼리토금속을 나타낸다. 또한, M^2에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3a

화학식 3a



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

식중의 X가 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

식중의 A가 질소원자, 산소원자, 인원자 또는 유황원자임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

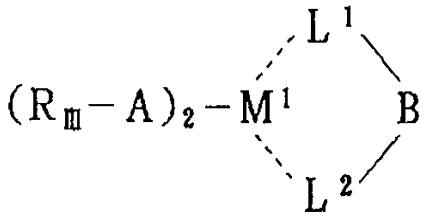
상기 화학식 1에 있어서,

식중의 A가 질소원자임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

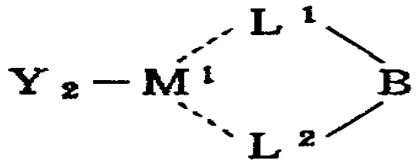
하기 화학식 3a

화학식 3a



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, A는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 헤테로원자를 나타내고, R은 각각 독립하여 서로 동일하거나 다르며, 각각이 결합하여 A 또는, A 및 M^1을 포함하는 폐환계 또는 개환계의 탄소원자수 1 내지 30의 탄화수소기를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, m은 1 또는 2이다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 화합물을 할로겐화 하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 4a

화학식 4a



(식중에서, M^1은 4족의 천이금속원자를 나타내고, L^1 및 L^2는 서로 동일하거나 다른 치환시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 치환인데닐기, 또는 치환플루오레닐기를 나타내고, B는 L^1 및 L^2를 연결하는 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 20의 탄화수소기를 가질 수 있는 실리렌기, 올리고실리렌기 또는 게르미렌기를 나타내고, Y는 각각 독립하여 서로 동일하거나 다른 할로겐원자를 나타낸다. 또한, M^1에는 에테르류 또는 아민류가 임의의 배위수로 배위할 수 있다)로 나타난 할로겐화된 라세미형 구조를 갖는 메타로센화합물의 합성방법.