

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4823071号
(P4823071)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

| (51) Int.Cl. | | F I | |
|--------------|---------------|------------------|-------------|
| C07F | 19/00 | (2006.01) | C07F 19/00 |
| C07F | 17/00 | (2006.01) | C07F 17/00 |
| C08F | 4/6592 | (2006.01) | C08F 4/6592 |
| C07F | 7/00 | (2006.01) | C07F 7/00 A |
| C07F | 7/08 | (2006.01) | C07F 7/08 C |

請求項の数 9 (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願2006-543449 (P2006-543449)
 (86) (22) 出願日 平成16年12月6日(2004.12.6)
 (65) 公表番号 特表2007-513906 (P2007-513906A)
 (43) 公表日 平成19年5月31日(2007.5.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/013827
 (87) 国際公開番号 W02005/058916
 (87) 国際公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)
 審査請求日 平成19年12月3日(2007.12.3)
 (31) 優先権主張番号 10358082.4
 (32) 優先日 平成15年12月10日(2003.12.10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 60/541,668
 (32) 優先日 平成16年2月3日(2004.2.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500585878
 バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフト、ミット、ベシユレンクテル、ハフツング
 ドイツ国、D-50389、ヴェセリング、ブリューラー、シュトラーセ、60
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 奥村 吉邦
 ドイツ、67069、ルートヴィッヒスハーフェン、ホルスト-ショルク-シュトラ-セ、138

最終頁に続く

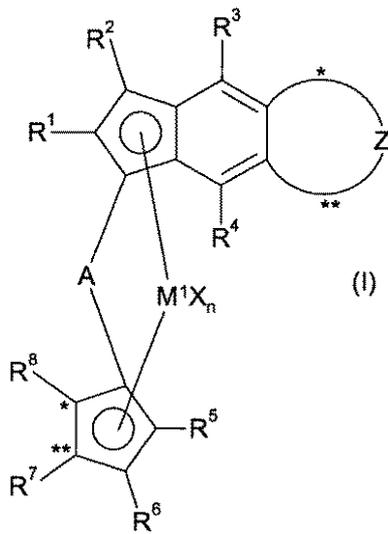
(54) 【発明の名称】 有機金属遷移金属化合物、ビスシクロペンタジエニル配位子、触媒組成物、及びポリオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)、

【化1】



10

(式中、

 M^1 が、ジルコニウム、又はハフニウムを表し、

20

基Xが、ハロゲン又はC₁-4-アルキルを表し、nが、2であり、Zが、C₃H₆又はC₄H₈を表し、 R^1 が、分岐していないC₁-C₁₀-アルキル基を表し、 R^2 が、水素を表し、

R^3 が、フェニル、2-トリル、3-トリル、4-トリル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,3,4-トリメチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、フェナンスレニル、p-イソプロピルフェニル、p-tert-ブチルフェニル、p-s-ブチルフェニル、p-シクロヘキシルフェニル、及びp-トリメチルシリルフェニルから選ばれ、

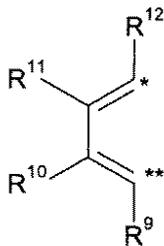
30

 R^4 が、水素を表し、

R^5 が、イソプロピル、シクロブチル、1-メチルプロピル、1-メチルブチル、1-エチルブチル、1-メチルペンチル、シクロペンチルから選ばれ、

 R^6 が、水素を表し、 R^7 、 R^8 が、共に、

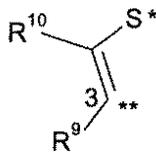
【化2】



40

又は

【化3】



(但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} が、同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素、ハロゲン、又は1～40個の炭素原子を有する有機基、又は2個の隣接基 R^9 、 R^{10} 及び/又は R^{11} が、これらを結合している原子と一緒に、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の、1～40個の炭素原子を有する環を形成するものであり、及びSi、Ge、N、P、O、S、Se及びTeの原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでも良いものである)

を形成し、

Aが、二価の原子又は二価の基からなる架橋基を表す、)の有機金属遷移金属化合物。

【請求項2】

R^5 が、イソプロピルを表す、

ことを特徴とする請求項1に記載の有機金属遷移金属化合物。

【請求項3】

R^3 が、フェニル、1-ナフチル、3,5-ジメチルフェニル、及びp-tert-ブチルフェニルから選ばれることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機金属遷移金属化合物。

【請求項4】

M^1 がZr、及び R^1 がメチル又はエチルを表す、

ことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の有機金属遷移金属化合物。

【請求項5】

Aが、置換されたシリレン基又は置換又は無置換のエチレン基を表す、ことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の有機金属遷移金属化合物。

【請求項6】

請求項1～5の何れか1項に記載の少なくとも1種の有機金属遷移金属化合物と、有機金属遷移金属化合物を少なくとも1種のオレフィンに対して重合活性を有する種に転化することが可能な少なくとも1種の共触媒とを含むオレフィンの重合のための触媒組成物。

【請求項7】

更に担体を含む請求項6に記載の触媒組成物。

【請求項8】

請求項6又は7に記載の触媒組成物の存在下に、少なくとも1種のオレフィンの重合又は共重合によりポリオレフィンを製造する方法。

【請求項9】

式(II)

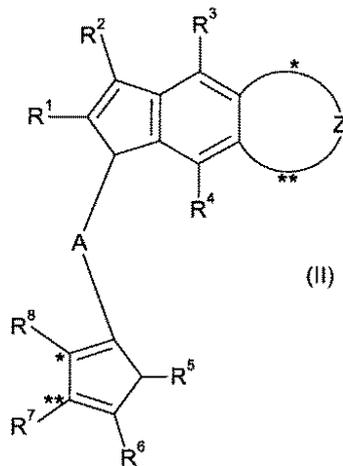
10

20

30

40

【化4】



10

(但し、記号 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Z 及び A は、式 (I) に定義されたものである)

20

のビスシクロペンタジエニル配位子組成物と、遷移金属化合物を反応させる工程、を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の有機金属遷移金属化合物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

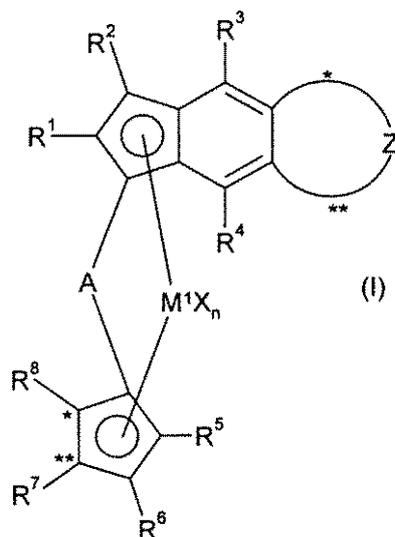
【0001】

本発明は、式 (I)

【0002】

【化1】

30



40

【0003】

(式中、

M^1 が、ジルコニウム、又はハフニウムを表し、
基 X が、ハロゲン又は C_{1-4} -アルキルを表し、
 n が、2であり、

50

Zが、C₃H₆又はC₄H₈を表し、

R¹が、分岐していないC₁-C₁₀-アルキル基を表し、

R²が、水素を表し、

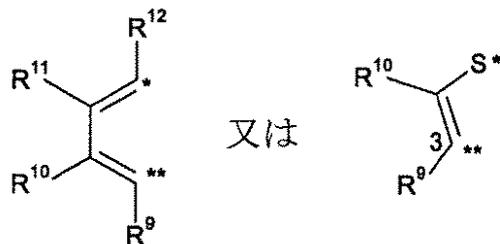
R³が、フェニル、2-トリル、3-トリル、4-トリル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,3,4-トリメチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、フェナンスレニル、p-イソプロピルフェニル、p-tert-ブチルフェニル、p-s-ブチルフェニル、p-シクロヘキシルフェニル、及びp-トリメチルシリルフェニルから選ばれ、

R⁴が、水素を表し、

R⁵が、イソプロピル、シクロブチル、1-メチルプロピル、1-メチルブチル、1-エチルブチル、1-メチルペンチル、シクロペンチルから選ばれ、

R⁶が、水素を表し、

R⁷、R⁸が、共に、



(但し、R⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²が、同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素、ハロゲン、又は1~40個の炭素原子を有する有機基、又は2個の隣接基R⁹、R¹⁰及び/又はR¹¹が、これらを結合している原子と一緒に、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の、1~40個の炭素原子を有する環を形成するものであり、及びSi、Ge、N、P、O、S、Se及びTeの原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでも良いものである)

を形成し、

Aが、二価の原子又は二価の基からなる架橋基を表す、)

の有機金属遷移金属化合物に関する。

【0004】

本発明は、更に、このような置換パターンを有するビスシクロペンタジエニル配位子(ligand system)、本発明の少なくとも1種の有機金属遷移金属化合物を含む触媒組成物、本発明の触媒組成物の存在下での、少なくとも1種のオレフィンの重合又は共重合によるポリオレフィンの製造方法、有機金属遷移金属化合物を製造するための本発明のシクロペンタジエニル配位子の使用法、及び、ビスシクロペンタジエニル配位子を使用して有機金属遷移金属化合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0005】

調整されたポリオレフィンを製造することを目的として、有機金属遷移金属化合物、特にメタロセンを、オレフィンの重合又は共重合のための触媒組成物として使用することについて、過去15年にわたり大学及び産業界で集中的な研究開発がなされてきた。メタロセン触媒組成物を用いて製造され、エチレンを基礎とするポリオレフィンと、特にメタロセン触媒組成物を用いて製造され、プロピレンを基礎とするポリオレフィンは、現在、動的に成長する市場区分である。

【0006】

例えば、耐衝撃性改質プロピレン重合体の製造で、ゴム相として使用されるプロピレン

- エチレン共重体の製造において、公知のメタロセン触媒を使用して達成されるプロピレン-エチレン共重体のモル質量は、アイソタクチックプロピレン単独重合体のモル質量と比較して相当に低いという問題を、通常有している。

【0007】

特許文献1 (EP-A-776913) には、特定の置換C₂-対称ビスインデニル-メタロセンを使用する、高分子量のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法が記載されている。

【0008】

特許文献2 (EP-A-834519) には、プロピレンの単独重合に相当であり、融点が高いプロピレン単独重合体を得られ、C₁-対称ビスインデニルメタロセンを含む触媒組成物が記載されている。

10

【0009】

特許文献3 (WO01/48034) には、特定の置換メタロセンの結果として、十分なモル量を有するゴム相としてのプロピレン-エチレン共重合体と、融点が高いプロピレン単独重合体の両方を製造可能な、十分な剛性を有するマトリックス用の触媒組成物が記載されている。特許文献4 (WO03/045551) には、上述した必要条件に関して更に改良がされた特性を有する触媒組成物が記載されている。

【0010】

【特許文献1】EP-A-776913

【特許文献2】EP-A-834519

20

【特許文献3】WO01/48034

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

現在まで開発が行なわれてきたが、ゴム相の高い分子質量(molar mass)とマトリックスの硬度と結合した新しいメタロセン触媒を見出すために開発が引く続き必要である。更なる局面は、触媒組成物の経済的な利用性である。

【0012】

本発明の目的は、触媒成分として使用された場合、公知のメタロセンと比較して重合の結果生じるプロピレン-エチレン共重合体の更なるモル質量の増加を達成し、及び同時に、プロピレン単独重合体の所望の硬度を増加させるか、又は少なくとも維持する有機金属遷移金属化合物を見出すことにある。更に、有機金属遷移金属化合物は経済的な様式で得られ得るべきである。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

発明者は、この目的は、上述した式(I)の有機金属遷移金属化合物によって達成されることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

M¹は、元素周期表の第3、4、5又は6族の元素又はランタノイド、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロミウム、モリブデン、又はタングステン、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、特に好ましくはジルコニウム、又はハフニウム及び極めて好ましくはジルコニウムである。

40

【0015】

基Xは、同一であっても又は異なっても良く、好ましくは同一で、及びそれぞれが有機又は無機基で、2個の基Xが相互に結合しても良いものである。Xは、ハロゲンが好ましく、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、好ましくは、塩素、水素、C₁-C₂₀-、好ましくは、C₁-C₄-アルキル、特にメチル、C₂-C₂₀-、好ましくは、C₂-C₄-アルケニル、C₆-C₂₂-、好ましくは、C₆-C₁₀-アリール、1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル基に有し、6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子を

50

アリール基に有するアルキルアリールまたはアリールアルキル基、 $-OR^{13}$ 又は $NR^{13}R^{14}$ を表し、好ましくは $-OR^{13}$ を表し、2個のX基、好ましくは2個の基 OR^{13} が相互に結合していても良い。2個の基Xが、置換又は無置換のジエン配位子、特に、1,3-ジエン配位子を形成することも可能である。基 R^{13} 、及び R^{14} は、それぞれ、 $C_1 - C_{10}$ -、好ましくは、 $C_1 - C_4$ -アルキル、 $C_6 - C_{15}$ -、好ましくは、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル基に有し、及び6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子をアリール基に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、又はフルオロアリールである。

【0016】

更に限定しない限り、アルキルは、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、又は*n*-オクチル等の線状の基、分岐した基、又は環状の基である。

【0017】

指数(index)の*n*は、 M^1 の酸化数から2を引いた値にしばしば等しくなる1~4の自然数である。周期元素表の第4族の元素にとっては、*n*は2が好ましい。

【0018】

Zは、1~40個の炭素原子を有し、及び、インデニル(インデニル環: indenyl system)の2個の炭素原子と共に飽和又は不飽和、置換又は無置換の、環員(ring size)が4~12個、好ましくは4~8個、特に好ましくは4~6個、極めて好ましくは5又は6個の原子である環を形成する二価の有機基であり、ここで、インデニルと縮合(fuse)した環内のZが、Si、Ge、N、P、O、S、Se及びTe、好ましくはSi、Ge、N、O、及びS、特にO、及びSからなる群から選ばれる、1個以上、好ましくは1個又は2個の同一又は異なるヘテロ原子を含んでも良い。

【0019】

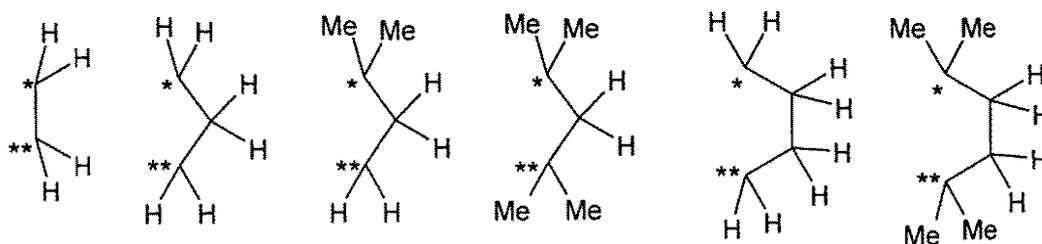
Zは、好ましくは、 $-(C(R^aR^b))_k-$ 、 $-O-(C(R^aR^b))_j-O-$ 、 $-C(R^a)=C(R^a)-C(R^a)=C(R^a)-$ 又は $-C(R^a)=C(R^a)-S-$ 、(但し、基 R^a と基 R^b の両方が互いに独立して、同一又は異なるものであり、及び R^a と R^b がそれぞれ水素、ハロゲン、又は1~40個炭素原子を有する有機基であるか、又は2個の基 R^a 及び/又は R^b が、これらを結合している原子と一緒に、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の、1~30個の炭素原子を有する環(ring system)を形成するものであり、及びSi、Ge、N、P、O、S、Se及びTe、特に、N、O、及びSからなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでも良く、及び*k*が2~6、好ましくは3又は4、特に3の自然数であり、及び*j*が、1~4、好ましくは1又は2、特に2の自然数である。)である。 R^a 及び R^b は、好ましくは、それぞれが水素、 $C_1 - C_{10}$ -特に $C_1 - C_4$ -アルキル基、又は、置換又は無置換の $C_6 - C_{14}$ -アリール基である。

【0020】

Zの好ましい例は、

【0021】

【化2】



【0022】

10

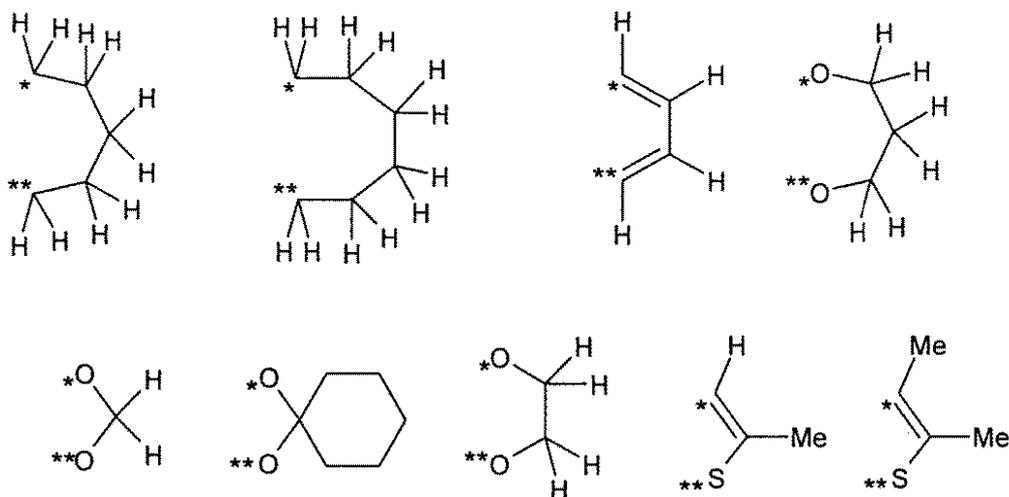
20

30

40

50

【化3】

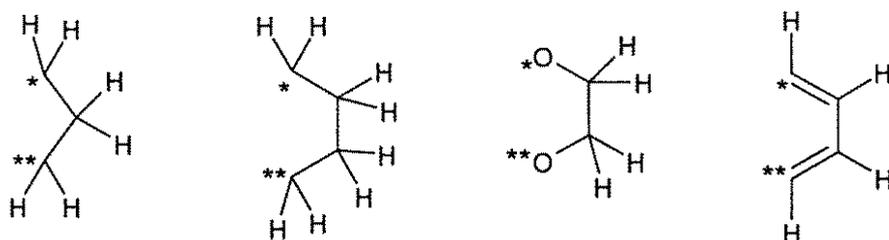


10

好ましくは、

【0023】

【化4】

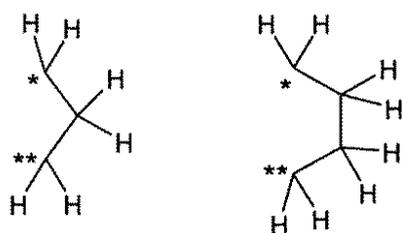


20

特に

【0024】

【化5】



30

である。

【0025】

R¹は、水素、又は1～40個の炭素原子を有する有機基、例えば、C₁-C₄₀-アルキル、C₁-C₁₀-フルオロアルキル、C₂-C₄₀-アルケニル、C₆-C₄₀-アリール、C₆-C₁₀-フルオロアリール、アルキル部位に1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子を有し、アリール部位に6～22個、好ましくは6～10個の炭素原子を有するアリールアルキル、アルキルアリール又はアリールアルケニル、又は原子O、N、S、P及びSe、特にO、N、及びSから成る群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含むC₂-C₄₀-ヘテロ芳香族基であり、ここで、ヘテロ芳香族基が別の基R¹⁵によって置換されて

40

も良い(但し、 R^{15} が、1~20個の炭素原子を有し、及び特に R^{13} と同様に定義される有機基であり、及び複数の R^{15} が同一又は異なるものであって良い。)。 R^1 は、好ましくは、水素又は1~40個、好ましくは1~20個の炭素原子を有し、及び位で分岐していない有機基であり、位で分岐していない有機基は、結合原子が、水素原子以外の1個以下の原子に結合する基として定義される。位で分岐していない有機基の結合原子は、好ましくは炭素原子である。基 R^1 は、特に好ましくは、分岐していない $C_1 - C_{20}$ -、好ましくは $C_1 - C_{10} - n$ -アルキル基、 $C_2 - C_{20}$ -、好ましくは、 $C_2 - C_8$ -アルケニル基、又は1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル部位に有し、及び6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子をアリール部位に有するアリールアルキル基である。特に好ましい基 R^1 は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、ベンジル、及び2-フェニルエチル、特にメチル、エチル、 n -プロピル、及び n -ヘキシルである。

10

【0026】

R^2 は、水素、又は1~40個の炭素原子を有する有機基、例えば、 $C_1 - C_{40}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -フルオロアルキル、 $C_2 - C_{40}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -フルオロアリール、それぞれ、1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル部位に有し、及び6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子をアリール部位に有するアリールアルキル、アリールアルケニル、又はアルキルアリール、又はO、N、S、P、及びSe、特にO、N、Sからなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を有する $C_2 - C_{40}$ -ヘテロ芳香族基であり、ここで、ヘテロ芳香族基は、別の基 R^{15} (但し、 R^{15} は、1~20個の炭素原子を有し、及び特に R^{13} と同様に定義されたものであり、及び複数の R^{15} が、同一又は異なるものであって良い。)によって置換されても良い。 R^2 は、水素が好ましい。

20

【0027】

R^3 は、水素、ハロゲン、又は1~40個の炭素原子を有する有機基、好ましくは、ハロゲン、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、又は1~40個の炭素原子を有する有機基、例えば、 $C_1 - C_{40}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -フルオロアルキル、 $C_2 - C_{40}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -フルオロアリール、それぞれ、1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル部位に有し、及び6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子をアリール部位に有するアリールアルキル、アルキルアルケニル、又はアルキルアリール、又はO、N、S、P、及びSe、特にO、N、及びSからなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を有する $C_2 - C_{40}$ -ヘテロ芳香族基であり、ここで、ヘテロ芳香族基は、別の基 R^{15} (但し、 R^{15} は、1~20個の炭素原子を有し、及び特に R^{13} と同様に定義されたものであり、及び複数の R^{15} が、同一又は異なるものであって良い。)によって置換されても良い。 R^3 は、好ましくは置換又は無置換の $C_6 - C_{40}$ -アリール基、又は、O、N、S、及びP、特にO、N、及びSからなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を有する $C_2 - C_{40}$ -ヘテロ芳香族基であり、又は基 R^3 は、 $C_1 - C_{40}$ -、好ましくは、 $C_3 - C_{20}$ -アルキル基、例えば、イソプロピル、シクロブチル、1-メチルプロピル、1-メチルブチル、1-エチルブチル、1-メチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、又はt-ブチル、特にイソプロピルである。

30

40

【0028】

基 R^3 は、特に好ましくは、置換又は無置換の $C_6 - C_{40}$ -アリール基又は1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル部位に有し、及び6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子をアリール部位に有するアルキルアリール基であり、基は、ハロゲン化することも可能である。特に好ましい基 R^3 の例は、フェニル、2-トリル、3-トリル、4-トリル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,3,4-トリメチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、フェナンスレニル(phenanthrenyl)、p-イソプロピルフェニル、p-tert-ブチルフェニル、p-s-ブチルフェ

50

ニル、p - シクロヘキシルフェニル、及び p - トリメチルシリルフェニルであり、特にフェニル、1 - ナフチル、3, 5 - ジメチルフェニル、及び p - tert - ブチルフェニルである。

【0029】

R⁴は、水素、ハロゲン、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素、特に、フッ素、又は、1 ~ 10個の炭素原子を有する有機基、例えばC₁ - C₄₀ - アルキル、C₁ - C₁₀ - フルオロアルキル、C₂ - C₄₀ - アルケニル、C₆ - C₄₀ - アリール、C₆ - C₁₀ - フルオロアリール、それぞれ、アルキル部位に1 ~ 10個、好ましくは1 ~ 4個の炭素原子を有し、アリール部位に6 ~ 22個、好ましくは6 ~ 10個の炭素原子を有するアリールアルキル、アリールアルケニル、又はアルキルアリール、又は原子O、N、S、P及びSe、特にO、N、及びSから成る群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含むC₂ - C₄₀ - ヘテロ芳香族基であり、ここで、ヘテロ芳香族基が別の基R¹⁵によって置換されても良い(但し、R¹⁵が、1 ~ 20個の炭素原子を有し、及び特にR¹³と同様に定義される有機基であり、及び複数の基R¹⁵が同一又は異なるものであって良い。)。R⁴は、好ましくは、水素、フッ素、C₁ - C₁₀ - アルキル、特に、n - アルキル、置換又は無置換のC₆ - C₄₀ - アリール基、又はO、N、S、及びP、特にO、N、及びSから成る群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含むC₂ - C₄₀ - ヘテロ芳香族基である。R⁴は、特に好ましくは、水素、C₁ - C₆ - n - アルキル、又は置換又は無置換のC₆ - C₄₀ - アリール基である。特に好ましい基R⁴の例は、水素、メチル、エチル、イソプロピル、n - ブチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、2 - トリル、3 - トリル、4 - トリル、2, 3 - ジメチルフェニル、2, 4 - ジメチルフェニル、2, 5 - ジメチルフェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、3, 4 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジ(tert - ブチル)フェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2, 3, 4 - トリメチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、フェナンスレニル(phenanthrenyl)、p - イソプロピルフェニル、p - tert - ブチルフェニル、p - s - ブチルフェニル、p - シクロヘキシルフェニル、又はp - トリメチルシリルフェニルである。特に好ましいR⁴は、水素である。

【0030】

R⁵は、水素、又は1 ~ 40個の炭素原子を有する有機基、好ましくは、1 ~ 40個の炭素原子を有する有機基、例えば、C₁ - C₄₀ - アルキル、C₁ - C₁₀ - フルオロアルキル、C₂ - C₄₀ - アルケニル、C₆ - C₄₀ - アリール、C₆ - C₁₀ - フルオロアリール、アルキル部位に1 ~ 10個、好ましくは1 ~ 4個の炭素原子を有し、アリール部位に6 ~ 22個、好ましくは6 ~ 10個の炭素原子を有するアリールアルキル、アルキルアリール又はアリールアルケニル、又は原子O、N、S、P及びSe、特にO、N、及びSから成る群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含むC₂ - C₄₀ - ヘテロ芳香族基であり、ここで、ヘテロ芳香族基が別の基R¹⁵によって置換されても良い(但し、R¹⁵が、1 ~ 20個の炭素原子を有し、及び特にR¹³と同様に定義される有機基であり、及び複数のR¹⁵が同一又は異なるものであって良い。)。R⁵は、好ましくは、3 ~ 20個の炭素原子を有し、及び位で分岐している有機基であり、ここで、位で分岐している有機基は、結合原子が、水素以外の少なくとも2個の原子と、1個以下の直接結合水素原子を有する基である。結合原子は、好ましくは炭素である。

【0031】

基R⁵は、特に好ましくは、C₃ - C₂₀ - 、好ましくはC₃ - C₁₀ - アルキル、C₃ - C₂₀ - 、好ましくはC₃ - C₈ - アルケニル、C₆ - C₁₈ - 、好ましくはC₆ - C₁₀ - アリール、それぞれ、アルキル部位に1 ~ 10個、好ましくは1 ~ 4個の炭素原子を有し、アリール部位に6 ~ 18個、好ましくは6 ~ 10個の炭素原子を有するアリールアルキル、アルキルアリール又はアリールアルケニル、C₃ - C₁₂ - 、好ましくは、C₅ - C₈ - シクロアルキル、又はシクロアルケニル、又は基R⁵は、3 ~ 10個の炭素原子を含み、及びO、N、S、P及びSe、特にO、N、及びSから成る群から選ばれる少なくとも1個ヘテロ原子を含む飽和、又は不飽和複素環であり、ここで、炭素環(carbocycle)と複素環が、別の

10

20

30

40

50

基 R^{15} によって置換されても良い (但し、 R^{15} が、1 ~ 10 個の炭素原子を有し、及び特に R^{13} と同様に定義される有機基であり、及び複数の R^{15} が同一又は異なるものであって良い。)。

【 0 0 3 2 】

好ましい基 R^5 の例は、イソプロピル、シクロブチル、1 - メチルプロピル、1 - メチルブチル、1 - エチルブチル、1 - メチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、t - ブチル、シクロペント - 2 - エニル(enyl)、シクロペント - 3 - エニル、シクロヘキ(cyclohex) - 2 - エニル、シクロヘキ - 3 - エニル、パラ - メチルシクロヘキシル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、フェニル、2 - トリル、3 - トリル、4 - トリル、2, 6 - ジメチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、フェナンスリル、チエニル、フリル、メチルチエニル、メチルフリル、トリフルオロメチル、及びトリメチルシリルであり、特に好ましくは、イソプロピル、1 - メチルプロピル、1 - メチルブチル、1 - エチルブチル、1 - メチルフェニル及びシクロヘキシルであり、特に、イソプロピル及びシクロヘキシルである。

10

【 0 0 3 3 】

R^6 は、水素、又は 1 ~ 40 個の炭素原子を有する有機基、例えば、 $C_1 - C_{40}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - フルオロアルキル、 $C_2 - C_{40}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - フルオロアリール、アルキル部位に 1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有し、アリール部位に 6 ~ 22 個、好ましくは 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリールアルキル、アルキルアリール又はアリールアルケニル、又は原子 O、N、S、P 及び Se、特に O、N、及び S から成る群から選ばれる少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む $C_2 - C_{40}$ - ヘテロ芳香族基であり、ここで、ヘテロ芳香族基が別の基 R^{15} によって置換されても良い (但し、 R^{15} が、1 ~ 20 個の炭素原子を有し、及び特に R^{13} と同様に定義される有機基であり、及び複数の R^{15} が同一又は異なるものであって良い。)。 R^6 は、好ましくは水素である。

20

【 0 0 3 4 】

R^7 及び R^8 は、同一又は異なるものであり、及びそれぞれが、水素又は 1 ~ 40 個の炭素原子を有する有機基、例えば環状、分岐、又は分岐していない $C_1 - C_{20}$ - 、好ましくは $C_1 - C_8$ - アルキル基、 $C_2 - C_{20}$ - 、好ましくは $C_2 - C_8$ - アルケニル基、 $C_6 - C_{22}$ - 、好ましくは $C_6 - C_{10}$ - アリール基、アルキル部位に 1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有し、アリール部位に 6 ~ 22 個、好ましくは 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリールアルキル、アルキルアリール基であり、又は、 R^7 及び R^8 はこれらを結合している原子と一緒に、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の、1 ~ 40 個の炭素原子を有する環を形成するものであり、及び原子 Si、Ge、N、P、O、S、Se 及び Te、好ましくは Si、N、O、及び S、特に S 及び N からなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでも良い。

30

【 0 0 3 5 】

好ましくは、基 R^7 及び R^8 が共に 1 ~ 40 個の炭素原子を有する 2 価の有機基 T を形成するものである。ここで、T は、シクロペンタジエニル環の 2 個の炭素原子と一緒に、好ましくは 5 ~ 7 原子の環員を有する、飽和又は不飽和、置換又は無置換の環を形成するものであり、シクロペンタジエニル環と縮合(fuse)した環内の T が、原子 Si、Ge、N、P、O、S、Se 及び Te、好ましくは Si、N、O、及び S、特に S 及び N からなる群から選ばれる、1 個以上の同一、又は異なるヘテロ原子を含んでも良い。

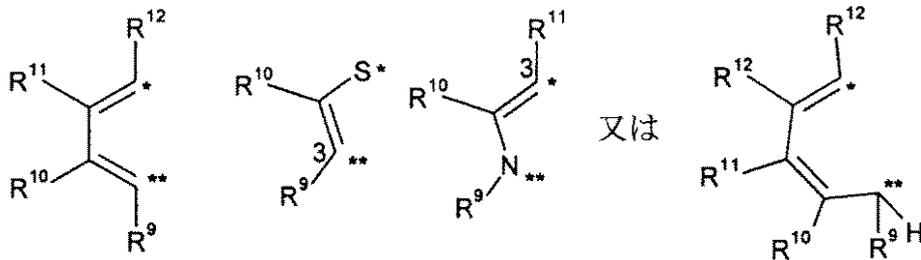
40

【 0 0 3 6 】

好ましい、2 価の有機基 T の例は、

【 0 0 3 7 】

【化6】



10

好ましくは、

【0038】

【化7】

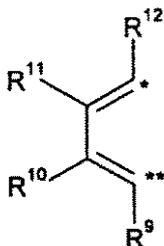


20

特に、

【0039】

【化8】



30

【0040】

(但し、

R⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²が、同一又は異なるものであり、及び、それぞれが水素、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素、好ましくは、フッ素等のハロゲン、又は、1～40個の炭素原子を有する有機基、例えば、環状、分岐、又は分岐していないC₁-C₂₀-、好ましくはC₁-C₈-アルキル基、C₂-C₂₀-、好ましくはC₂-C₈-アルケニル基、C₆-C₂₂-、好ましくはC₆-C₁₀-アリール基、アルキル部位に1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子を有し、アリール部位に6～22個、好ましくは6～10個の炭素原子を有するアルキルアリール、又はアリールアルキル基であり、ここで、基は、ハロゲン化されても良く、又は、基R⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²は、2～40個、特に4～20個の炭素原子を有し、及びO、N、S、及びP、特にNから成る群から選ばれることが好ましい、少なくとも1個のヘテロ原子を含む、置換、無置換の、飽和、又は不飽和の、特に、芳香族の複素環式基であり、又は、2個の隣接基(隣り合う基)R⁹、R¹⁰、及び/又はR¹¹がこれらを結合している原子と一緒に、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の、1～40個の炭素原子を有する環を形成するものであり、及びSi、Ge、N、P、

40

50

O、S、Se及びTe、特に、N、又はSからなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでも良い。

【0041】

好ましくは、 R^9 、及び R^{10} は共に、置換又は無置換の、特に無置換の1,3-ブタジエン-1,4-ジイル基であり、又は R^9 が、置換又は無置換の C_6-C_{40} -アリール基、又は原子O、N、S、及びP、特にO、N、及びSから成る群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含む C_2-C_{40} -ヘテロ芳香族基である。

【0042】

基 R^9 は、特に好ましくは、置換又は無置換の C_6-C_{40} -アリール基又は1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子をアルキル部位に有し、及び6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子をアリール部位に有するアルキルアリール基であり、基は、ハロゲン化することも可能である。特に好ましい基 R^9 の例は、フェニル、2-トリル、3-トリル、4-トリル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,3,4-トリメチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、フェナンスレニル(phenanthrenyl)、p-イソプロピルフェニル、p-tert-ブチルフェニル、p-s-ブチルフェニル、p-シクロヘキシルフェニル、及びp-トリメチルシリルフェニルであり、特にフェニル、1-ナフチル、3,5-ジメチルフェニル、及びp-tert-ブチルフェニルである。

【0043】

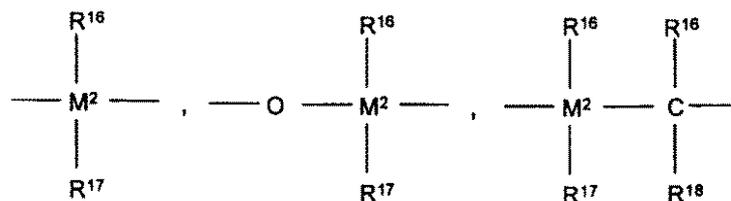
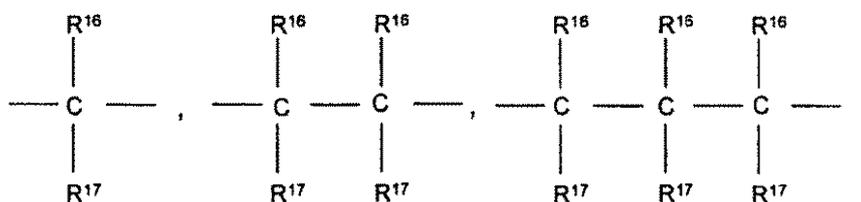
成長するポリマー鎖と基 R^1 及び R^5 との相互作用が、重合挙動と得られるポリマーの特性に特に重要なので、少なくとも1個の基 R^1 及び R^5 特に R^5 が、位で分岐している有機基である、式(I)の有機金属遷移金属化合物が好ましい。基 R^1 及び R^5 が異なるものである有機金属遷移金属化合物、特に R^1 が位で分岐していない有機基である式(I)の有機金属遷移金属化合物が特に好ましい。

【0044】

Aは、2価の原子又は2価の基から成る架橋基である。Aの例は、

【0045】

【化9】



- $B(R^{16})$ -, - $B(NR^{16}R^{17})$ -, - $Al(R^{16})$ -, -O-, -S-, -S(O)-, -S((O)₂)-, - $N(R^{16})$ -,
-C(O)-, - $P(R^{16})$ - 又は - $P(O)(R^{16})$ -,

10

20

30

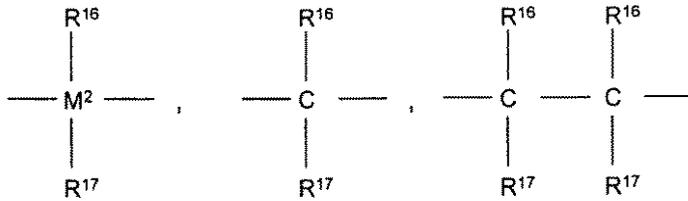
40

50

特に

【0046】

【化10】



10

【0047】

(但し、

M^2 が、シリコン、ゲルマニウム、又は錫、好ましくは、シリコン、又はゲルマニウム、特に好ましくはシリコンであり、及び、

R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が、同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素原子、ハロゲン原子、トリメチルシリル基、 $C_1 - C_{10}$ -、好ましくは $C_1 - C_3$ -アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ -フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ -フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ -アリール基、 $C_1 - C_{10}$ -、好ましくは $C_1 - C_3$ -アルコキシ基、 $C_7 - C_{15}$ -アルキルアリールオキシ基、 $C_2 - C_{10}$ -、好ましくは $C_2 - C_4$ -アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ -アリールアルケニル基、又は $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリール基であり、又は、2個の隣接基が、これらを結合している原子と一緒に、4~15個の炭素原子を有する飽和又は不飽和環を形成するものである。

20

【0048】

Aの好ましい実施例は、架橋基であり、ジメチルシランジイル、メチルフェニルシランジイル、ジフェニルシランジイル、ジメチルゲルマンジイル、エチリデン、1-メチルエチリデン、1,1-ジメチルエチリデン、1,2-ジメチルエチリデン、1,1,2,2-テトラメチルエチリデン、ジメチルメチリデン、フェニルメチルメチリデン、及びジフェニルメチリデン、特にジメチルシランジイル、ジフェニルシランジイル、及びエチリデンである。

30

【0049】

Aは、特に好ましくは、置換シリレン(silylene)基、又は置換又は無置換のエチレン基、好ましくは、ジメチルシランジイル、メチルフェニルシランジイル、メチル-tert-ブチルシランジイル、又はジフェニルシランジイル、特にジメチルシランジイル等の置換シリレン基である。

【0050】

基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} は、本発明に従い、別のヘテロ原子、特に、Si、N、P、O、S、F、及びClから成る群から選ばれるヘテロ原子、又は官能基を炭素原子又は水素原子の代わりに含むことができ、これらの含有は、これらヘテロ原子又は官能基が重合条件下において不活性である限り、本発明の有機金属遷移金属化合物の特性を変えない。

40

【0051】

更に、本発明に従う置換基は、以下のように定義されるが、これらに限られるものではない。

【0052】

本願明細書に使用される「1~40個の炭素原子を有する有機基」という用語は、例えば、 $C_1 - C_{40}$ -アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ -フルオロアルキル基、 $C_1 - C_{12}$ -アルコキシ基、飽和 $C_3 - C_{20}$ -複素環式基、 $C_6 - C_{40}$ -アリール基、 $C_2 - C_{40}$ -複素環式基、 $C_6 - C_{10}$ -フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシ基、 $C_3 - C_{18}$ -トリアルキル

50

シリル基、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 - C_{20}$ -アルキニル基、 $C_7 - C_{40}$ -アリーールアルキル基、又は $C_8 - C_{40}$ -アリーールアルケニル基を意味する。このような有機基は、有機化合物から誘導される。従って、1個の炭素原子を有する3種の異なる有機基が、原則として、有機化合物メタノールから誘導されるが、すなわち、メチル($H_3C -$)、メトキシ($H_3C - O -$)及びヒドロキシメチル($HO C(H_2) -$)である。

【0053】

本願明細書に使用される「アルキル」という用語は、線状、又は単一分岐又は複数分岐した飽和炭化水素を含み、炭化水素は環状であっても良い。好ましくは、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシル、*sec*-ブチル、又は*tert*-ブチルである。

10

【0054】

本願明細書に使用される「アルケニル」という用語二重結合を有する線状、又は単一分岐又は複数分岐した炭化水素を含み、は、少なくとも1個のC-C二重結合を有し、所望により複数のC-C複数分岐は積層状又は交互状であって良い。

【0055】

本願明細書に使用される「飽和複素環式基」という用語は、例えば、1個以上の炭素原子、CH基及び/又は CH_2 基がヘテロ原子、好ましくは、O、S、N及びPからなる群から選ばれるヘテロ原子に置き換えられている、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の炭化水素基を意味する。置換又は無置換の、飽和複素環式基の好ましい例は、ピロロリジニル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオフェニル、及びこれらと同等の物、及び又、これらの、メチル-、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、及び*tert*-ブチル-置換誘導体である。

20

【0056】

本願明細書に使用される「アリーール」という用語は、例えば、芳香族の、縮合した(*fused*)又は縮合(*unfused*)していないポリ芳香族炭化水素置換基を意味し、これらは線状又は分岐した $C_1 - C_{18}$ -アルキル、 $C_1 - C_{18}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{10}$ -アルケニル、又はハロゲン、特にフッ素によって単一置換又は複数置換されて良いものである。置換及び置換アリーール基の好ましい例は、特に、フェニル、ペンタフルオロフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-*n*-プロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、9-アンスリル、9-フェナンスリル、3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル又は4-トリフルオロメチルフェニルである。

30

【0057】

本願明細書に使用される「ヘテロ芳香族基」という用語は、例えば、1個以上の炭素原子が、窒素、燐、酸素、又は硫黄原子によって置き換えられた芳香族性炭化水素基、又はこれらの組み合わせを意味する。これらは、アリーール基のように、線状の、又は分岐した $C_1 - C_{18}$ -アルキル、 $C_2 - C_{10}$ -アルケニル、又はハロゲン、特にフッ素によって単一置換又は複数置換されて良いものである。好ましい例は、フリル、チエニル、ピロロリル、ピリジニル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリミジニル、ピラジニル、及びこれらと同等のものであり、及び又、これらの、メチル-、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、及び*tert*-ブチル-置換誘導体である。

40

【0058】

本願明細書に使用される「アリーールアルキル」という用語は、例えば、アリーール基が、アルキル鎖を介して分子の残余に結合しているアリーール含有置換基を意味する。好ましい例は、ベンジル、置換ベンジル、フェネチル、置換フェネチル、及びこれらと同等のものである。

【0059】

フルオロアルキル及びフルオロアリーールという用語は、それぞれアルキル基及びアリー

50

ル基を意味し、これら基ではそれぞれの置換基の少なくとも1個の水素原子、好ましくは1個～最大で全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられている。本発明に従い好ましいフッ素含有置換基の例は、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、4-ペルフルオロ-tert-ブチルフェニル、及びこれらと同等のものである。

【0060】

式(I)の好ましい有機金属遷移金属化合物は、

R^2 が、水素を表し、

R^5 が、3～20個の原子を有し、及び位で分岐している有機基を表し、

R^6 が、水素を表し、

R^1 及び R^5 が異なるものであり、及び、

M^1 、 X 、 n 、 Z 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、及び A が式(I)と同義であるものである。

【0061】

上述した定義に従う、式(I)の特に好ましい有機金属遷移金属化合物は、

R^2 、 R^6 が、それぞれ水素を表し、

R^3 が、置換又は無置換の C_6 - C_{40} -アリール基、又はO、N、S、又はPからなる群から選ばれる、少なくとも1個のヘテロ原子を含む C_2 - C_{40} -ヘテロ芳香族基であるか、又は R^3 が、 C_1 - C_{40} -アルキル基であり、

R^4 が、水素、フッ素、 C_1 - C_{10} -アルキル、置換又は無置換の C_6 - C_{40} -アリール基、又はO、N、S、又はPからなる群から選ばれる、少なくとも1個のヘテロ原子を含む C_2 - C_{40} -ヘテロ芳香族基であり、

R^7 、 R^8 が、共に1～40個の炭素原子を有する二価の有機基Tを形成し、ここで、Tが、シクロペンタジエニル環の2個の炭素原子と共に、5～7原子の環員を有する飽和又は不飽和、置換又は無置換の環を形成するものであって、シクロペンタジエニルリングと縮合したリングシステム内のTが、Si、Ge、N、P、O、S、Se及びTeからなる群から選ばれる同一又は異なる1個以上のヘテロ原子を含んでも良く、及び、

M^1 、 X 、 n 、 R^1 、 R^5 、 Z 及び A が式(I)として定義されたものである。

上述した定義に従う、式(I)の極めて好ましい有機金属遷移金属化合物は、

M^1 が、Ti、Zr又はHfを表し、

n が、2を表し、

R^1 が、水素又は1～20個の炭素原子を有し、位で分岐していない有機基であり、特に、1～20個の炭素原子を有し、位で分岐していない有機基を表し、

R^3 が、置換又は無置換の C_6 - C_{40} -アリール基を表し、及び、

R^5 が、3～20個の炭素原子を有し、及び位で分岐している有機基を表す、

ものである。

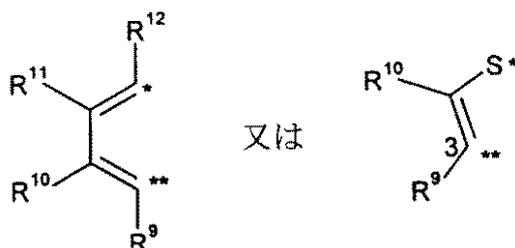
【0062】

上述した定義に従う、式(I)の非常に極めて好ましい有機金属遷移金属化合物は、

R^7 、 R^8 が、共に、

【0063】

【化11】



10

20

30

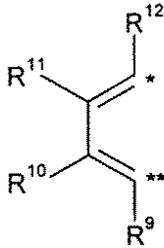
40

50

特に

【0064】

【化12】



10

【0065】

(但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} が、同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素、ハロゲン、又は1~40個の炭素原子を有する有機基、又は2個の隣接基 R^9 、 R^{10} 及び/又は R^{11} が、これらを結合している原子と一緒に、単環式、又は多環式の、置換又は無置換の、1~40個の炭素原子を有する環(ring system)を形成するものであり、及びSi、Ge、N、P、O、S、Se及びTeの原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を含んでも良いものである。)を形成し、及び、

Aが、置換されたシリレン(silylene)基又は置換又は無置換のエチレン基、特に置換されたシリレン基である、

20

ものである。

【0066】

式(I)の新規な有機金属遷移金属化合物の例を以下に示すが、しかし本発明がこの例に限られるものではない。

【0067】

$Me_2Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

$Me_2Si(6,8-Me_2-4-Ph-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

30

$Me_2Si(6-Me-4,8-Ph_2-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

$Me_2Si(6-Me-4-(4-ビフェニル)-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

、
 $Me_2Si(1,1,3,3,6-Me_5-4-Ph-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

$Me_2Si(2,2,6-Me_3-4-Ph-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

40

$Me_2Si(3,3,6-Me_3-4-Ph-1,2,3,5,-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

$Me_2Si(2-Me-4-Ph-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

、
 $Me_2Si(2,5,8-Me_3-4-Ph-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

$Me_2Si(2-Me-4-Ph-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル)(2-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル)ZrCl_2$ 、

50

- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6,7-ジヒドロ-1H-5,8-ジオキサシクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5H-1-チア-S-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5H-1-チア-S-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-Ph-2,4-ジヒドロ-1H-1-シクロブタ[f]インデン-6-イル})(2\text{-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-ヘキサヒドロシクロヘプタ[f]インデン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-}(2\text{-}(5\text{-メチルフリル}))\text{-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-Ph-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4,8-Ph}_2\text{-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-ビフェニル)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
【0068】
 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6,7-ジヒドロ-1H-5,8-ジオキサシクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5H-1-チア-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5H-1-チア-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、

- $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-Ph-2,4-ジヒドロ-1H-シクロブタ[f]インデン-6-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-ヘキサヒドロシクロヘプタ[f]インデン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-i-Pr-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-t-BuPh)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-(4-t-BuPh)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-(4-t-BuPh)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-t-BuPh)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-t-BuPh)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-t-BuPh)-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-(4-t-BuPh)-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
【0069】
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-t-BuPh)-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-t-BuPh)-6,7-ジヒドロ-1H-5,8-ジオキサシクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(4-t-BuPh)-5H-1-チア-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-t-BuPh)-5H-1-チア-s-インダセン-7-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-(4-t-BuPh)-2,4-ジヒドロ-1H-シクロブタ[f]インデン-6-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-t-BuPh)-1,5,6,7,8,9-ヘキサヒドロシクロヘプタ[f]インデン-1-イル})(2\text{-i-Pr-4-(4-t-BuPh)-インデン-1-イル})\text{ZrCl}_2$ 、
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(2-MePh)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-イン$

- デン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (6 , 8 - Me₂ - 4 - (2 - MePh) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インデン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (1 , 1 , 3 , 3 , 6 - Me₅ - 4 - (2 - MePh) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 , 2 , 6 - Me₃ - 4 - (2 - MePh) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インデン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、 10
- Me₂Si (3 , 3 , 6 - Me₃ - 4 - (2 - MePh) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インデン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 - Me - 4 - (2 - MePh) - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 , 5 , 8 - Me₃ - 4 - (2 - MePh) - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、 20
- Me₂Si (2 - Me - 4 - (2 - MePh) - 5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロ - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 - Me - 4 - (2 - MePh) - 6 , 7 - ジヒドロ - 1 H - 5 , 8 - ジオキサシクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 , 6 - Me₂ - 4 - (2 - MePh) - 5 H - 1 - チア - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 , 3 , 6 - Me₃ - 4 - (2 - MePh) - 5 H - 1 - チア - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、 30
- 【 0 0 7 0 】**
- Me₂Si (5 - Me - 3 - (2 - MePh) - 2 , 4 - ジヒドロ - 1 H - シクロブタ [f] インデン - 6 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 - Me - 4 - (2 - MePh) - 1 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 - ヘキサヒドロシクロヘプタ [f] インデン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (6 - Me - 4 - (2 , 5 - Me₂Ph) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、 40
- Me₂Si (6 , 8 - Me₂ - 4 - (2 , 5 - Me₂Ph) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (1 , 1 , 3 , 3 , 6 - Me₅ - 4 - (2 , 5 - Me₂Ph) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) ZrCl₂、
- Me₂Si (2 , 2 , 6 - Me₃ - 4 - (2 , 5 - Me₂Ph) - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 50

- 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(3,3,6-Me_3-4-(2,5-Me_2Ph)-1,2,3,5-$ テトラヒドロ
 $-s-$ インダセン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン -
 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2-Me-4-(2,5-Me_2Ph)-1H-$ シクロペンタ [b] ナフタレ
 ン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2,5,8-Me_3-4-(2,5-Me_2Ph)-1H-$ シクロペンタ [b]
 ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イ
 ル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2-Me-4-(2,5-Me_2Ph)-5,6,7,8-$ テトラヒドロ - 1
 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuP
 h) - インデン - 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2-Me-4-(2,5-Me_2Ph)-6,7-$ ジヒドロ - 1H - 5,8 - ジ
 オキサシクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - Bu
 Ph) - インデン - 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2,6-Me_2-4-(2,5-Me_2Ph)-5H-1-$ チア - s - インダセン
 - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2,3,6-Me_3-4-(2,5-Me_2Ph)-5H-1-$ チア - s - インダ
 セン - 7 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(5-Me-3-(2,5-Me_2Ph)-2,4-$ ジヒドロ - 1H - シクロプタ
 [f] インデン - 6 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - インデン - 1
 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2-Me-4-(2,5-Me_2Ph)-1,5,6,7,8,9-$ ヘキサヒドロシ
 クロヘプタ [f] インデン - 1 - イル) (2 - i - Pr - 4 - (4 - t - BuPh) - イン
 デン - 1 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-$ テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イ
 ル) (5 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b] チオフエン - 6
 - イル) $ZrCl_2$ 、
 【 0 0 7 1 】
 $Me_2Si(6-Me-4-(2,5-Me_2Ph)-1,2,3,5-$ テトラヒドロ - s - イン
 ダセン - 7 - イル) (5 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b
] チオフエン - 6 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(6,8-Me_2-4-Ph-1,2,3,5-$ テトラヒドロ - s - インダセン - 7
 - イル) (5 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b] チオフエン
 - 6 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(1,1,3,3,6-Me_5-4-Ph-1,2,3,5-$ テトラヒドロ - s - イン
 ダセン - 7 - イル) (5 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b]
 チオフエン - 6 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2,2,6-Me_3-4-Ph-1,2,3,5-$ テトラヒドロ - s - インダセン
 - 7 - イル) (5 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b] チオフ
 エン - 6 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(3,3,6-Me_3-4-Ph-1,2,3,5-$ テトラヒドロ - s - インダセン
 - 7 - イル) (5 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b] チオフ
 エン - 6 - イル) $ZrCl_2$ 、
 $Me_2Si(2-Me-4-Ph-1H-$ シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル) (5
 - i - Pr - 3 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2,3 - b] チオフエン - 6 - イル
) $ZrCl_2$ 、

10

20

30

40

50

5 - i - Pr - 1 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2, 3 - b] ピロール - 4 - イル)
ZrCl₂、

Me₂Si (2, 3, 6 - Me₃ - 4 - Ph - 5 H - 1 - チア - s - インダセン - 7 - イル)
(5 - i - Pr - 1 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2, 3 - b] ピロール - 4 - イル)
ZrCl₂、

Me₂Si (5 - Me - 3 - Ph - 2, 4 - ジヒドロ - 1 H - シクロプタ [f] インデン -
6 - イル) (5 - i - Pr - 1 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2, 3 - b] ピロール -
4 - イル) ZrCl₂、

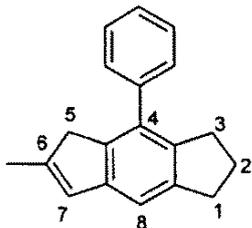
Me₂Si (2 - Me - 4 - Ph - 1, 5, 6, 7, 8, 9 - ヘキサヒドロシクロヘプタ [f]
インデン - 1 - イル) (5 - i - Pr - 1 - Ph - 2 - Me - シクロペンタ [2, 3 - b]
ピロール - 4 - イル) ZrCl₂、

10

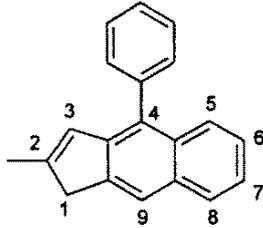
命名と環の原子の番号は、以下の例に対応する。

【 0 0 7 3 】

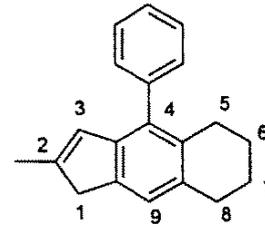
【 化 1 3 】



6-メチル-4-フェニル-1, 2, 3, 5-
テトラヒド^oロ-s-インダ^oセン

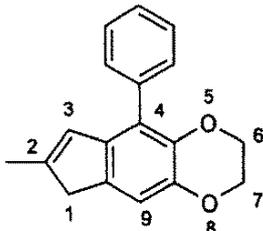


2-メチル-4-フェニル-1H-シクロ-
ヘンタ [b] ナフタレン

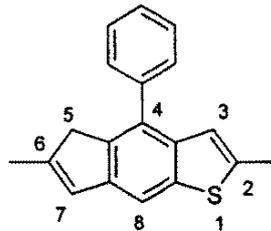


2-メチル-4-フェニル-5, 6, 7, 8-
テトラヒド^oロ-1H-シクロヘンタ-
[b] ナフタレン

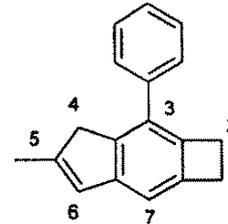
20



2-メチル-4-フェニル-6, 7-ジ^oヒド^oロ-
1H-5, 8-ジ^oキソ-シクロヘンタ [b] -
ナフタレン

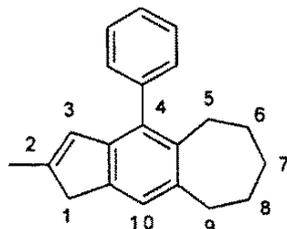


2, 6-ジ^oメチル-4-フェニル-5H-
1-チア-s-インダ^oセン



5-メチル-3-フェニル-2, 4-ジ^oヒド^oロ-
1H-シクロヘンタ [f] インデ^oン

30



2-メチル-4-フェニル-1, 5, 6, 7, 8,
9-ヘキサヒド^oロ-シクロヘンタ [f] イン
デ^oン

40

【 0 0 7 4 】

従来から公知のメタロセンと比較して、新規な式 (I) の有機金属遷移金属化合物 (org
anometallic transition metal compound) は、プロピレンとエチレンの共重合において、
従来から達成し得る分子量の増加を与え、そして同時に、プロピレンの単独重合において
、アイソタクチックポリプロピレンの十分なモル質量と高融点を与える。

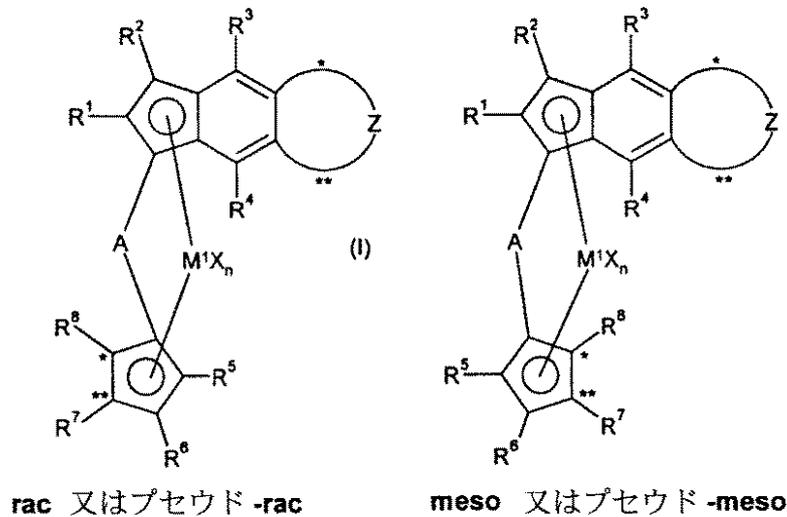
【 0 0 7 5 】

50

式(I)の新規なメタロセンは、WO01/48034に記載されている方法で製造可能である。これらの方法は、通常、式(I)の有機金属遷移金属化合物を、別のジアステレオマーと共に製造する。

【0076】

【化14】



10

20

【0077】

触媒の製造において、式(I)の有機金属遷移金属化合物(rac又はプセウド-rac)は、その合成において共に製造される望ましくないジアステレオマー副製造物(meso又はプセウド-meso)とのジアステレオマー混合物として使用可能である。式(I)の有機金属遷移金属化合物は、高アイソタクチックのポリプロピレンを与え、一方、対応する望ましくないジアステレオマーは、通常、アタクチック(atactic)のポリプロピレンを与える。

【0078】

ジアステレオマーの分離は、原則として公知である。

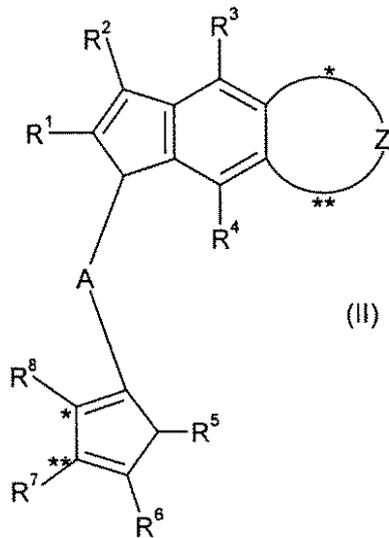
30

【0079】

本発明は更に、式(II)のビスシクロペンタジエニル配位子(配位子組成物: ligand system)、

【0080】

【化15】



10

又はこれらの二重結合異性体

【0081】

(但し、記号 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Z 及び A は、式 (I) に定義されたものである。) を提供する。

20

【0082】

式 (II) のビスシクロペンタジエニル配位子の置換パターンは、これらビスシクロペンタジエニル配位子を含む有機金属遷移金属化合物の特定の重合特性にとって重要である。

【0083】

本発明は、更に、有機金属遷移金属化合物を製造するため、好ましくは元素周期表の第4族の元素、特にジルコニウムの有機金属遷移金属化合物を製造するための、式 (II) のビスシクロペンタジエニル配位子の使用法を提供する。

【0084】

従って、式 (II) のビスシクロペンタジエニル配位子又はこれらから製造されるビスアニオンと遷移金属化合物とを反応させることを含む、有機金属遷移金属化合物の製造方法も、本発明の範囲に含まれる。この方法では、 n -ブチルリチウム等の塩基を使用して通常最初に、式 (II) の配位子を二重に脱プロトン化し、その後、結果として得られたビスアニオンをジルコニウムテトラクロリド等の適切な遷移金属源と反応させるものである。この代わりに、荷電していない式 (II) のビスシクロペンタジエニル配位子を適切な強塩基性の遷移金属源、例えばテトラキス(ジメチルアミノ)ジルコニウムと反応させることが可能である。

30

【0085】

あるシクロペンタジエニル配位子の基 R^5 と他のシクロペンタジエニル配位子の2個の基 Z との立体的な相互作用が、式 (I) の有機金属遷移金属化合物の重合特性にとって特に重要である。

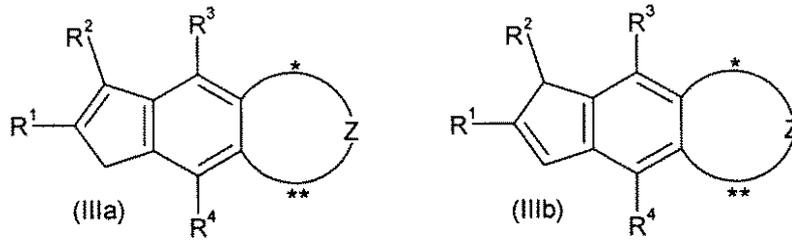
40

【0086】

式 (III a) のインデン又は式 (III b) のこれらの二重結合異性体

【0087】

【化16】



【0088】

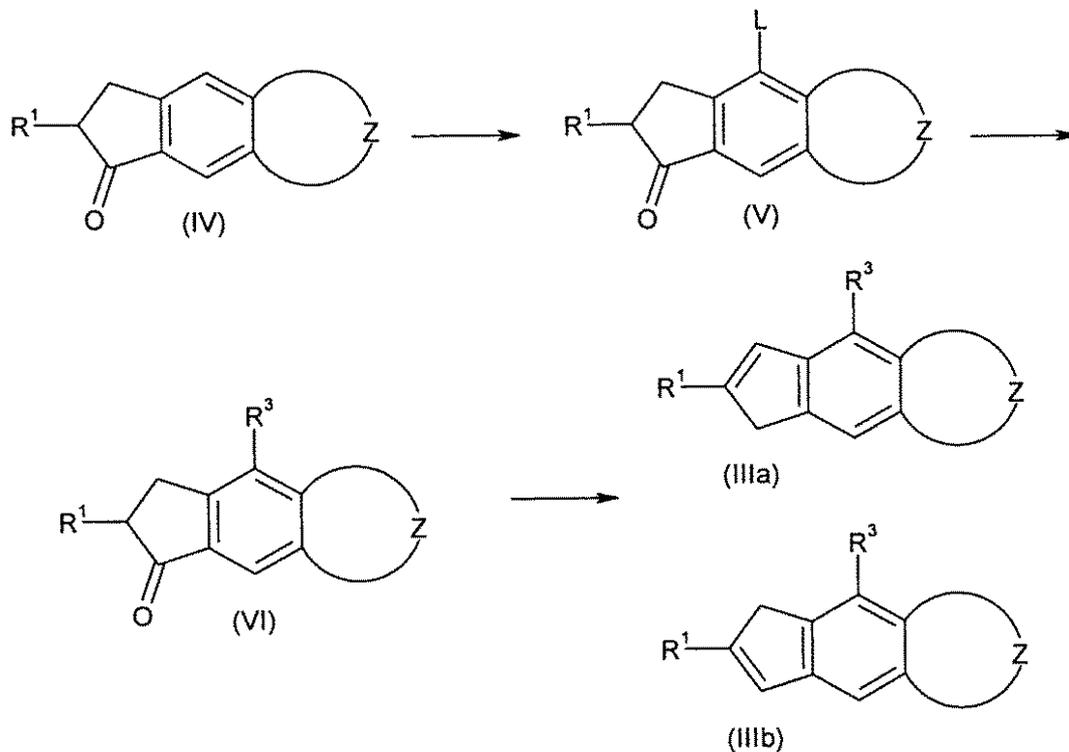
(但し、変数 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び Z が式 (I) に定義されたものである。) は、公知の、又は入手が容易な先駆物質から製造可能である。

【0089】

式 (IV) のインダノンが、残基 (leaving group) L を有する式 (V) のインダノンに転化される方法が好ましく、 L は、好ましくはハロゲン、特に臭素である。残基 L は、この後に、例えば WO 98 / 40331 に記載されているように、 R^3 によって置き換えられ、そして結果として得られるインダノン (IV) が還元されてインダノールを形成し、インダノールは、後に脱水されて式 (IIIa) 又は (IIIb) のインデンが得られる。

【0090】

【化17】



【0091】

この代わりに、式 (V) のインダノンを最初に反応させてインデンを形成することができるが、インデンの残基 L は、US 5789634 に記載された方法に類似する方法を使用して、後に R^3 によって置き換えられる。

【0092】

新規な式 (I) の有機金属遷移金属化合物は、特に適切な共触媒 (cocatalyst) の存在下に、オレフィンの重合用の高活性触媒成分として作用する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

式 (I) の新規な有機金属遷移金属化合物と共に重合活性な触媒組成物を形成する共触媒は、有機金属遷移金属化合物を、少なくとも 1 種のオレフィンに対して重合活性な種 (化合物 : species) に転化することができる。従って、共触媒は、活性化化合物と称される場合もある。重合活性な遷移金属種は、しばしばカチオン性種である。この場合、共触媒は、しばしばカチオン形成化合物とも称される。

【 0 0 9 4 】

従って、本発明は更に、オレフィンの重合用に、少なくとも 1 種の式 (I) の有機金属遷移金属化合物、及び少なくとも 1 種の共触媒を含む触媒組成物を提供するが、共触媒は、有機金属遷移金属化合物を、少なくとも 1 種のオレフィンに対して重合活性な種に転化可能なものである。

10

【 0 0 9 5 】

適切な共触媒又はカチオン形成化合物は、例えば、アルミノキサン、非荷電の強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又はブレンステッド酸をカチオンとして含むアニオン性化合物等の化合物である。共触媒としてアルミノキサンが好ましい。

【 0 0 9 6 】

有機金属遷移金属化合物としてメタロセン錯体の場合、共触媒は、しばしばメタロセニウムイオンを形成可能な化合物をも意味する。

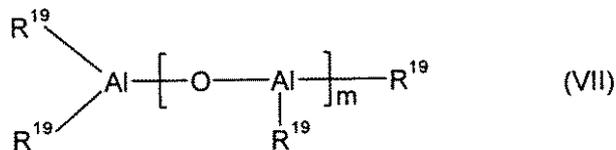
【 0 0 9 7 】

アルミノキサンとして、例えば、W O 0 0 / 3 1 0 9 0 に記載された化合物を使用することも可能である。式 (V I I) 又は (V I I I) の開鎖 (open-chain) 状又は環状アルミノキサン化合物、

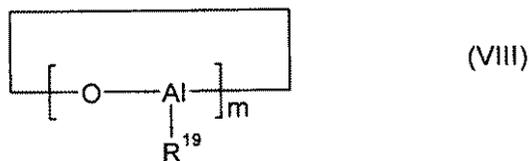
20

【 0 0 9 8 】

【 化 1 8 】



30



【 0 0 9 9 】

(但し、
 R^{19} が、 $C_1 - C_4$ - アルキル基、好ましくはメチル、又はエチル基、及び m が 5 ~ 30、好ましくは 10 ~ 25 の整数である。)
 が特に有用である。

40

【 0 1 0 0 】

これらオリゴマーのアルミノキサン化合物は、通常トリアルキルアルミニウムの溶液と水との反応によって製造される。通常、このようにして得られたオリゴマーのアルミノキサン化合物は、長さの異なる線状又は環状鎖の分子の両方の混合物の状態であり、このため、 m は平均値としてとらえられる。アルミノキサン化合物は、他の金属アルキル、好ましくはアルミニウムアルキルとの混合物中にも存在し得る。

【 0 1 0 1 】

50

更に、いくつかの炭化水素基又は水素原子が、アルコキシ、アリーロキシ、シルオキシ、又はアミド基によって置き換えられた改質されたアルミノキサンが、式(VII)、又は式(VIII)のアルミノキサン化合物の代わりに使用可能である。

【0102】

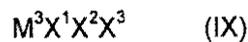
新規な式(I)の有機金属遷移金属、及びアルミノキサン化合物を以下の量で使用する
こと、すなわち、アルミノキサン化合物からのアルミニウムの、有機金属遷移金属化合物
からの遷移金属に対する原子割合が、10:1~1000:1の範囲、好ましくは20:
1~500:1の範囲、及び特に30:1~400:1の範囲の量で使用することが有利
であることがわかった。

【0103】

電荷を帯びていない、強ルイス酸として、式(IX)の化合物

【0104】

【化19】



【0105】

(但し、

M³が元素周期表の第13族の元素、特にB、Al、又はGa、好ましくはBであり、
X¹、X²、及びX³が、それぞれが互いに独立して、水素、C₁-C₁₀-アルキル、C₆-
C₁₅-アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル、又はハロアリー
ル(それぞれがアルキル基に1~10個の炭素原子、及びアリール基に6~20個の炭
素原子を有するものである)、又はフッ素、塩素、臭素、又はヨウ素、特にハロアリー
ル、好ましくはペンタフルオロフェニルである。) が好ましい。

【0106】

電荷を帯びていない強ルイス酸の別の例が、WO00/31090に記載されている。

【0107】

特に好ましい式(IX)の化合物は、X¹、X²、及びX³が同一であり、好ましくは、
トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

【0108】

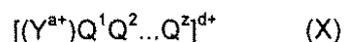
共触媒又はカチオン形成化合物として適当な、電荷を帯びていない強ルイス酸は、ボロ
ン酸(boronic acid)と二当量のトリアルキルアルミニウムとの反応による反応生成物をも
含み、又は、トリアルキルアルミニウムと、二当量の、ペンタフルオロフェノール又はピ
ス(ペンタフルオロフェニル)ボリン酸等の、酸性のフッ素化炭化水素、特に過フッ素化
炭化水素との反応による反応生成物も含む。

【0109】

ルイス酸カチオンを有する適当なイオン性化合物は、式(X)のカチオンの塩状化合物

【0110】

【化20】



【0111】

(但し、

Yが、元素周期表の第1~16族の元素であり、

Q₁~Q_zが、それぞれ、C₁-C₂₈-アルキル、C₆-C₁₅-アリール、アルキルアリー
ル、アリールアルキル、ハロアルキル、ハロアリール(それぞれが、アリール基に6~2
0個の炭素原子を有し、及びアルキル基に1~28個の炭素原子を有するものである)、

10

20

30

40

50

置換基として $C_1 - C_{10}$ - アルキル基を有していても良い $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、ハロゲン、 $C_1 - C_{28}$ - アルコキシ、 $C_6 - C_{15}$ - アリールオキシ、シリル、又はメルカプチル(mercaptyl)基等のマイナスイオンに荷電された基であり、

a が 1 ~ 6 の整数であり、

z が 0 ~ 5 の整数であり、

d が a - z の差に相当し、しかし、1 より大きいか、又は等しいものである。)を含む。

【0112】

特に有用なカチオンは、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、及びスルホニウムカチオン、及びカチオン性遷移金属錯体である。特に、トリフェニルメチルカチオン、シルバールカチオン、及び 1, 1' - ジメチルフェロセニルカチオンであって良い。これらは非配位 (noncoordinating) 対イオン、特に WO 9 1 / 0 9 8 8 2 に記載されたホウ素化合物、好ましくはテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートをも有していることが好ましい。

10

【0113】

非配位アニオンを有する塩は、ホウ素又はアルミニウム化合物、例えば、アルキルアルミニウムを、第 2 の化合物、及び第 3 の化合物と結合させることによっても製造でき、第 2 の化合物は、反応して、2 個以上のホウ素又はアルミニウム原子と結合(link)可能なもので、例えば、水であり、第 3 の化合物は、ホウ素又はアルミニウム化合物と、イオン化イオン性化合物(ionizing ionic compound)を形成するもので、例えば、トリフェニルクロロメタンである。これに加え、同様にホウ素又はアルミニウム化合物と反応する第 4 の化合物、例えば、ペンタフルオロフェノールを加えることも可能である。

20

【0114】

カチオンとしてブレンステッド酸を含むイオン性化合物は、同様に非配位対イオンを有していることが好ましい。ブレンステッド酸として、陽子が増えられたアミン、又はアニリン誘導体が特に好ましい。好ましいカチオンは、N, N - ジメチルアニリニウム、N, N - ジメチルシクロヘキシルアンモニウム、及び N, N - ジメチルベンジルアンモニウム、及び後者の 2 個の誘導体である。

【0115】

共触媒又はカチオン形成化合物として好ましいイオン性化合物は、特に、N, N - ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N - ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及び N, N - ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

30

【0116】

2 種以上のボレートアニオンを、ジアニオン $[(C_6F_5)_2B - C_6F_4 - B(C_6F_5)_2]^{2-}$ 中のものとして、互いに結合させることも可能であり、又担体粒子の表面上に、適当な官能基を有する架橋基を介してボレートアニオンを結合させることも可能である。

【0117】

更に適当な共触媒又はカチオン形成化合物が、WO 0 0 / 3 1 0 9 0 に記載されている。

40

【0118】

電荷を帯びていない、強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又はカチオンとしてブレンステッド酸を含むイオン性化合物の量は、新規な式(I)の有機遷移金属化合物に対して、通常 0.1 ~ 20 当量、好ましくは 1 ~ 10 当量である。

【0119】

更なる適当な共触媒又はカチオン形成化合物は、ジ[ビス(ペンタフルオロフェニルボロキシ)]メチルアラン等のホウ素 - アルミニウム化合物を含む。このようなホウ素 - アルミニウム化合物の例は WO 9 9 / 0 6 4 1 4 に開示されている。

【0120】

上述した共触媒又はカチオン形成化合物の全ての混合物を使用することも可能である。

50

好ましい混合物は、アルミノキサンを含み、特にメチルアルミノキサン、及びイオン性化合物であり、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン、及び/又は電荷を帯びていない強ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランを含むものである。

【0121】

式(I)の新規な有機金属遷移金属化合物、及び共触媒又はカチオン形成化合物は両方とも、溶媒、好ましくは6~20個の炭素原子を有する芳香族炭化水素、特にキシレン、及びトルエン中で使用することが好ましい。

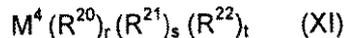
【0122】

触媒は、更に式(XI)

10

【0123】

【化21】



【0124】

(但し、

M^4 がアルカリ金属、アルカリ土類金属又は元素周期表の第13族の金属、すなわち、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムを表し、

20

R^{20} が、水素、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、 $C_6 - C_{15}$ -アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルであって、それぞれが、アルキル部位に1~10個の炭素原子を有し、アリール部位に6~20個の炭素原子を有するものを表し、

R^{21} 及び R^{22} が同一、又は異なるものであり、それぞれが、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、 $C_6 - C_{15}$ -アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、又はアルコキシであって、それぞれが、アルキル基に1~10個の炭素原子を有し、アリール基に6~20個の炭素原子を有するものを表し、

r が、1~3の整数であり、及び

s 及び t が、0~2の整数であり、 $r + s + t$ という合計が M^4 の原子価に相当し、

そして、式(XI)の金属化合物が通常、共触媒又はカチオン形成化合物と同一ではない。)の金属化合物を含む。式(XI)の種々の金属化合物の混合物を使用することも可能である。

30

【0125】

式(XI)の金属化合物の中で、

M^4 がリチウム、マグネシウム、又はアルミニウムであり、及び

R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ $C_1 - C_{10}$ -アルキルである金属化合物が好ましい。

特に好ましい式(XI)の金属化合物は、 n -ブチルリチウム、 n -ブチル- n -オクチルマグネシウム、 n -ブチル- n -ヘプチルマグネシウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリメチルアルミニウム、及びこれらの混合物である。

40

【0126】

式(XI)の金属化合物を使用する場合、式(XI)の金属化合物は、触媒中に存在することが好ましく、この存在する量は、好ましくは、式(XI)からの M^4 の、式(I)の新規な有機金属遷移金属化合物からの M^1 に対するモル比が、800:1~1:1、特に200:1~2:1である。

【0127】

式(I)の新規な有機金属遷移金属化合物、及び少なくとも1種の共触媒、及び付加的な担体をも含む触媒組成物が特に好ましい。

【0128】

このような担体触媒組成物を得るために、支持されていない触媒組成物を担体と反応さ

50

せることも可能である。担体、本発明に従う有機金属遷移金属化合物、及び共触媒が結合する順番は、原則として重要ではない。有機金属遷移金属化合物、及び共触媒は互いに独立して又は同時に固定することができる。個々の工程段階の後、固体物は、脂肪族又は芳香族炭化水素等の適当な不活性溶媒、例えば、脂肪族又は芳香族炭化水素で洗浄することができる。

【 0 1 2 9 】

担体として、いずれの有機又は無機不活性固体でもあり得る、微細に分配された担体を使用することが好ましい。特に、担体は、タルク、シート状珪酸塩、無機酸化物等の多孔性の固体物、又は微細に分配されたポリマー粉（例えばポリオレフィン）であり得る。

【 0 1 3 0 】

適当な、無機の酸化物は、元素周期表の第 2、3、4、5、13、14、15、及び 16 族の元素の酸化物の中から見出されるもので良い。担体として好ましい酸化物の例は、二酸化珪素、酸化アルミニウム、及びカルシウム、アルミニウム、シリコン、マグネシウム、又はチタニウムの原子の混合酸化物、及び対応する酸化物の混合物である。単独で使用可能であり、又は上述した好ましい酸化物担体と組み合わせて使用可能である他の無機酸化物は、例えば、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 である。好ましい混合酸化物の例は、か焼されたヒドロタルサイト(hydrotalcite)である。

【 0 1 3 1 】

使用される支持体材料は、比表面積が $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、細孔容積が $0.1 \sim 5 \text{ ml/g}$ の範囲、及び平均粒径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。比表面積が $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、細孔容積が $0.5 \sim 3.5 \text{ ml/g}$ の範囲、及び平均粒径が $5 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲である担体が好ましい。比表面積が $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、細孔容積が $0.8 \sim 3.0 \text{ ml/g}$ の範囲、及び平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である担体が特に好ましい。

【 0 1 3 2 】

無機の担体は、例えば、吸収した水を除去するために、熱処理に付すことが可能である。このような乾燥処理は、通常 $80 \sim 300$ 、好ましくは $100 \sim 200$ で行われ、減圧下において、及び/又は不活性気体（例えば、窒素）の雰囲気下において、 $100 \sim 200$ で乾燥することが好ましく、又、無機担体を、 $200 \sim 1000$ でか焼して、固体の所望の構造、及び/又は表面上での所望の OH 濃度を製造することができる。担体は、金属アルキル、好ましくは、アルミニウムアルキル、クロロシラン、又は $SiCl_4$ 又は他のメチルアルミノキサン等の通常の乾燥剤を使用して化学的に処理することができる。適当な処理方法は、例えば、WO 00 / 31090 に記載されている。無機の担体材料も、化学的に改質可能である。例えば、シリカゲルの $(NH_4)_2SiF_6$ での処理は、シリカゲル表面をフッ素化させ、又はシリカゲルの（窒素、フッ素又は硫黄を含む基を含む）シランでの処理は、対応する改質シリカゲル表面をもたらす。

【 0 1 3 3 】

微粉状のポリオレフィン粉末（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はポリスチレン）等の有機担体材料を使用することも可能であり、そして、有機担体材料は好ましくは同様に、使用の前に、付着した湿分、残留溶媒又は他の不純物が、適当な精錬及び乾燥処理によって使用の前に除去される。官能化(functionalized)したポリマー担体、例えば、ポリスチレンをベースにしたものを使用することが可能であり、ポリマー担体は、その官能基、例えばアンモニウム、又はヒドロキシ基を介して少なくとも 1 種の触媒組成物を固定可能である。

【 0 1 3 4 】

担持された触媒組成物を製造する好ましい方法では、少なくとも 1 種の式 (I) の新規な有機金属遷移金属化合物が少なくとも 1 種の、適当な溶媒における活性化化合物又はカチオン形成化合物としての共触媒と接触され、これにより、溶解性又は不溶性、好ましくは、溶解性反応生成物、付加生成物(adduct)又は混合物を与える。

【 0 1 3 5 】

このようにして得られた製造物は、脱水素化した、又は不導体化した担体材料と混合され、溶媒が除去され、そして結果物である担持された有機金属遷移金属触媒組成物が乾燥され、溶媒の全て又は大半が、担体材料の孔から確実に除去される。担持された触媒は易流動性粉末(free-flowing powder)として得られる。上述した方法の工業的手段は、W O 9 6 / 0 0 2 4 3、W O 9 8 / 4 0 4 1 9、又はW O 0 0 / 0 5 2 7 7に例示されている。

【 0 1 3 6 】

更なる好ましい実施の形態では、共触媒又はカチオン形成化合物は、最初に担体材料に固定され、そしてこの担持された共触媒又はこのカチオン形成化合物が、次に本発明の有機遷移金属化合物と接触される。

10

【 0 1 3 7 】

重要な共媒組成物は、従って以下の成分の組み合わせによって得られる化合物(combination)を含む。

【 0 1 3 8 】

第1の成分 : 少なくとも1種の微粒子状のホウ素又はアルミニウム化合物、

第2の成分 : 少なくとも1個の酸性の水素原子を有し、少なくとも1種の電荷を帯びていない化合物、

第3の成分 : 少なくとも1種の担体、好ましくは無機酸化物担体、及び任意に、第4の成分として、塩基、好ましくは有機窒素含有塩基、例えば、アミン、アニリン誘導体又は窒素ヘテロ環。

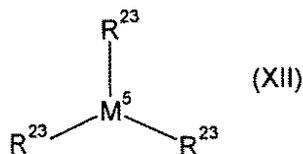
20

【 0 1 3 9 】

これら担持された共触媒の製造に使用されるホウ素又はアルミニウム化合物は式(XI)の化合物

【 0 1 4 0 】

【化22】



30

【 0 1 4 1 】

(但し、

R^{23} が同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -ハロアルキル、 $C_1 - C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ -アリアル、 $C_6 - C_{20}$ -ハロアリアル、 $C_6 - C_{20}$ -アリアルオキシ、 $C_7 - C_{40}$ -アリアルアルキル、 $C_7 - C_{40}$ -ハロアリアルアルキル、 $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリアル、 $C_7 - C_{40}$ -ハロアルキルアリアル、又はOSi R^{24} ₃基を表し、但し、

基 R^{24} が同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -ハロアルキル(ハロンアルキル)、 $C_1 - C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ -アリアル、 $C_6 - C_{20}$ -ハロアリアル、 $C_6 - C_{20}$ -アリアルオキシ、 $C_7 - C_{40}$ -アリアルアルキル、 $C_7 - C_{40}$ -ハロアリアルアルキル、 $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリアル、 $C_7 - C_{40}$ -ハロアルキルアリアル、好ましくは、水素、 $C_1 - C_8$ -アルキル、又は $C_7 - C_{20}$ -アリアルアルキルを表し、及び

40

M^5 が、ホウ素又はアルミニウム、好ましくはアルミニウムである。)であることが好ましい。

【 0 1 4 2 】

式(XII)の特に好ましい化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリイソブチルアルミニウムである。

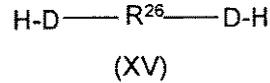
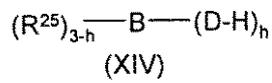
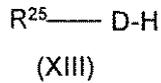
50

【 0 1 4 3 】

少なくとも1種の酸化物形成水素原子を有し、及び式(XII)の化合物と反応可能な電荷を帯びていない化合物は、好ましくは式(XIII)、(XIV)、又は(XV)の化合物

【 0 1 4 4 】

【 化 2 3 】



10

【 0 1 4 5 】

(但し、

基 R^{25} が同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素、ハロゲン、1~40個の炭素原子を有しホウ素を有していない有機基、例えば、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -ハロアルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -アルコキシ、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -アリール、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -ハロアリール、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -アリールオキシ、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -アリールアルキル、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -ハロアリールアルキル、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -アルキルアリール、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -ハロアルキルアリール、 $\text{Si}(\text{R}^{27})_3$ 基、又は $\text{CHSi}(\text{R}^{27})_2$ 基であり、但し、

R^{27} が1~40個の炭素原子を有し、ホウ素を有していない有機基、例えば、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -アルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -ハロアルキル、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -アルコキシ、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -アリール、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -ハロアリール、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -アリールオキシ、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -アリールアルキル、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -ハロアリールアルキル、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -アルキルアリール、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -ハロアルキルアリールを表し、及び

R^{26} が、1~40個の炭素原子を有している二価の有機基、例えば、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -アルキレン、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -ハロアルキレン、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -アリーレン、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -ハロアリーレン、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -アリールアルキレン、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -ハロアリールアルキレン、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -アルキルアリーレン、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -ハロアルキルアリーレンを表わし、

Dが、元素周期表の第16族の元素、又は NR^{28} 基(但し、 R^{28} が水素、又は $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -アルキル、又は $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -アリール等の $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -炭化水素基である)を表し、好ましくは酸素を表し及び、

hが1又は2を表す。)である。

【 0 1 4 6 】

式(XIII)の適当な化合物は、水、アルコール、フェノール誘導体、チオフェノール誘導体、又はアニリン誘導体を表し、特にハロゲン化された、及びとりわけ過フッ素化されたアルコール及びフェノールが重要である。特に有用な化合物の例は、ペンタフルオロフェノール、1,1-ビス(ペンタフルオロフェノール)メタノール、及び4-ヒドロキシ-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロピフェニルである。

【 0 1 4 7 】

式(XIV)の適当な化合物は、ボロン酸(boronic acid)、又はボリン酸(boronic acid)であり、特に過フッ素化されたアリール基を有するボリン酸、例えば、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B-OH}$ である。式(XV)の適当な化合物は、内部で二価の炭素含有基が、好ましくはハロゲン化されている、特に好ましくは過フッ素化されているジヒドロキシ化合物である。このような化合物の例は、4,4'-ジヒドロキシ-2,2,3,3,5,5,6,6-オクタフルオロピフェニルハイドレートである。

【 0 1 4 8 】

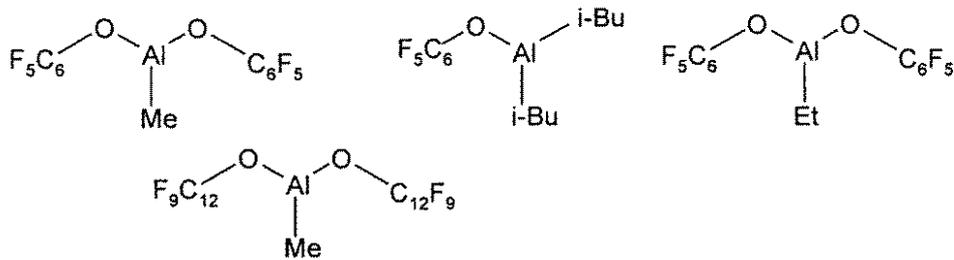
式(XII)の化合物と式(XIII)又は式(XV)の化合物の組み合わせの例は、トリメチルアルミニウム/ペンタフルオロフェノール、トリエチルアルミニウム/1-ビス(ペンタフルオロフェニル)メタノール、トリメチルアルミニウム/4-ヒドロキシ-2,2,3,3,4,5,5,6,6-ノナフルオロピフェニル、トリエチルアルミニ

50

ウム / ペンタフルオロフェノール、トリイソブチルアルミニウム / ペンタフルオロフェノール、及びトリエチルアルミニウム / 4,4 - ジヒドロキシ - 2,2,3,3,5,5,6,6 - オクタフルオロビフェニルハイドレートであり、例えば以下の形式の反応生成物が形成可能である。

【 0 1 4 9 】

【 化 2 4 】



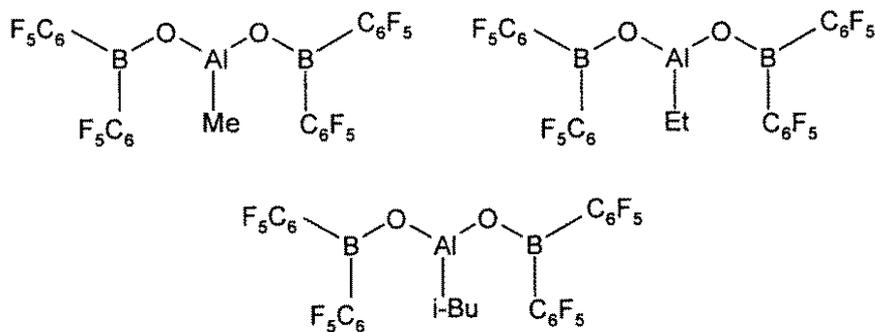
10

【 0 1 5 0 】

少なくとも1種の式 (X I I) の化合物と、少なくとも1種の式 (X I V) の化合物との反応生成物の例は、

【 0 1 5 1 】

【 化 2 5 】



20

30

である。

【 0 1 5 2 】

化合物は原則として、いずれの方法によっても結合可能である。

【 0 1 5 3 】

所望により、少なくとも1種の式 (X I I) の化合物と、少なくとも1種の式 (X I I I)、(X I V) 又は (X V) の化合物と、及び任意に有機窒素塩基との反応生成物を、式 (V I I)、(V I I I)、(I X)、及び / 又は (X I) の化合物と付加的に化合させ、そして担体と共に担持された共触媒組成物を形成する。

40

【 0 1 5 4 】

好ましい実施の形態 (変形例) では、第1の成分、例えば、式 (X I I) の化合物、及び第2の成分、例えば、式 (X I I I)、(X I V)、又は (X V) の化合物が混合され、及び第3の成分として担体、及び第4の成分として塩基が別に混合され、そしてその後、2個の混合物を、好ましくは、不活性の溶媒又は懸濁媒体において、互いに反応させる。担持された共触媒を、新規な式 (I) の有機金属遷移金属化合物、及び任意に式 (X I) の金属化合物と反応させて触媒組成物を形成する前に、形成された、担持された共触媒から不活性の溶媒又は懸濁媒体を除去することができる。

【 0 1 5 5 】

第1に、触媒固体を - オレフィン、好ましくは線状の C₂ - C₁₀ - 1 - アルケン、及

50

び特にエチレン、又はプロピレンと予備重合させ、そして次に、結果物である予備重合された触媒固体物を実際の重合に使用することも可能である。予備重合に使用された触媒固体の、触媒固体上に重合されたモノマー（単量体）に対する質量比は、1 : 0.1 ~ 1 : 200の範囲である。

【0156】

更に、少量のオレフィン、好ましくは - オレフィン、例えばビニルシクロヘキサン、スチレン、又はフェニルジメチルビニルシランを改質成分として、静電防止(antistatic)剤、又は蝋又は油等の適当な不活性化化合物を添加剤として、担持された触媒組成物の製造の間、又は後に加えることが可能である。添加剤の本発明に従う有機金属遷移金属化合物に対するモル比は、通常1 : 1000 ~ 1000 : 1、好ましくは1 : 5 ~ 20 : 1である。

10

【0157】

式(I)の新規な有機金属遷移金属化合物、又は有機金属遷移金属化合物が存在する触媒組成物は、オレフィンの重合又は共重合に相当である。

【0158】

本発明は、従って、少なくとも1種の式(I)の新規な有機金属遷移金属化合物を含む触媒組成物存在下における少なくとも1種のオレフィンの単独重合又は共重合によるポリオレフィンの製造方法をも提供する。

【0159】

通常、触媒組成物は、式(XI)の更なる金属化合物と共にオレフィンの重合又は共重合に使用され、この式(XI)の金属化合物は、触媒組成物の製造に使用された式(XI)の金属化合物(複数種類の場合を含む)とは異なり得るものである。通常、更なる金属化合物がモノマー又は懸濁媒体に加えられ、そして触媒活性に悪影響を与え得る物質のモノマーを取り除くように作用する。重合工程の間に、1種以上の別の共触媒又はカチオン形成化合物を触媒組成物に加えることも可能である。

20

【0160】

オレフィン、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミド誘導体等の、官能化したオレフィン性不飽和化合物、例えば、アクリレート、メタクリレート又はアクリロニトリルであるか、又はアリール置換の - オレフィンを含む無極性のオレフィン化合物であっても良い。

30

【0161】

式 $R^m - CH = CH - R^n$ の重合オレフィン(但し、 R^m 及び R^n は、同一又は異なるものであり、及びそれぞれが水素原子、又は有機基、特に、1 ~ 20個の炭素原子、特に1 ~ 10個の炭素原子を有する炭化水素基であり、又は、 R^m と R^n がこれらを結合させる原子と共に1個以上の環を形成可能なものである。)が好ましい。

【0162】

このようなオレフィンの例は、2 ~ 40個、好ましくは2 ~ 10個の炭素原子を有する1 - オレフィン、例えば、エテン、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、又は4 - メチル - 1 - ペンテン、又はスチレン及びスチレン誘導体等の不飽和又は飽和ビニル芳香族化合物、又は1,3 - ブタジエン、1,4 - ヘキサジエン、1,7 - オクタジエン、5 - エチルジエン - 2 - ノルボルネン(norbornene)、ノルボルナジエン(norbornadiene)、エチルノルボルナジエン等のジエン、又はノルボルネン(norbornene)、テトラシクロドデセン又はメチルノルボルネン等の環式オレフィンである。

40

【0163】

本発明の触媒組成物は、特に好ましくは、プロペン又はエテンの単独重合に使用され、又はエテンと、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、及び/又は1 - オクテン等の $C_3 - C_8$ - オレフィン、及び/又はノルボルネン等の環式オレフィン、及び/又は4 ~ 20個の炭素原子を有するジエン、例えば、1,4 - ヘキサジエン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、又はエチルノルボルナジエンとの共重合に使用さ

50

れ、又は最も好ましくは、プロペンとエテン、及びノ又は1-ブテンとの共重合に使用される。このような共重合体の例は、プロペン-エテン、プロペン-1-ブテン、エテン-1-ヘキセン、エテン-1-オクテン共重合体、及びエテン-プロペン-エチリデンノルボルネン又はエテン-プロペン-1,4-ヘキサジエンターポリマーである。

【0164】

重合は、バルク(bulk)中、懸濁中、気相中、又は超臨界的(supercritical)な媒体中で、オレフィンの重合のための通常の反応器において、公知の方法で行われる。この重合は、バッチ形式で、又は好ましくは連続的に、1以上の段階で行うことが可能である。溶解法、懸濁法、攪拌気体相法、又は気相流動床法の全てが可能である。溶媒又は懸濁媒体として、不活性化炭化水素、例えば、イソブタン又は他に、モノマー自身を使用することが可能である。

10

【0165】

重合は、-60~300、及び0.5~3000バールの範囲の圧力で行うことが可能である。温度範囲は、好ましくは、50~200の範囲、特に好ましくは60~100の範囲であり、圧力範囲は、好ましくは5~100バールの範囲、特に好ましくは15~70バールの範囲である。平均滞留時間は、通常、0.5~5時間、好ましくは0.5~3時間である。モル質量調整剤として、及びノ又は、活性を増加させるために、水素が重合に使用可能である。更に、静電気防止剤等の通常の添加剤も使用可能である。本発明の触媒組成物は、重合に直接的に使用可能であり、すなわち、本発明の触媒組成物は、純粋な状態で重合系(polymerization system)に導入され、又は本発明の触媒組成物は、計量性を改良するために、パラフィン、油、又は蠟等の不活性成分と混ぜられる。

20

【0166】

新規な式(I)の有機金属遷移金属化合物又は内部に式(I)の有機金属遷移金属化合物が存在する触媒組成物は、ポリプロピレン/プロペン-エテン共重合体混合物を製造するために、特に有用である。

【0167】

本発明は、従って、上述した触媒組成物の存在下に、ポリプロピレン/プロペン-エテン共重合体混合物を製造する方法をも提供する。

【0168】

本発明の触媒を使用して製造された重合体(以降、(共)重合体とする)は、均一な粒子形態(particle morphology)を示し、及び微粉(fines)を含まない。本発明の触媒組成物を使用しての重合中に、沈殿物又は塊は形成されない。

30

【0169】

本発明の触媒組成物を使用して得ることができる(共)重合体は、プロペンの単独重合体とランダム共重合体の両方を含む。これらのモル質量 M_w (ゲル浸透クロマトグラフィーを使用して測定される)は、100000~1000000g/molの範囲であり、そしてこれらの M_w/M_n (ゲル浸透クロマトグラフィーを使用して測定される)は、1.8~4.0の範囲、好ましくは1.8~3.5の範囲である。プロペンのランダム共重合体は、従属する量のモノマーを含み、このモノマーは、プロペン、例えばエテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、又は4-メチル-1-ペンテン等の C_2-C_8-1- アルケン(alk-1-ene)と共重合することが可能である。2種以上の異なる共重合体、(従って、例えば、ランダムターポリマーを与える共重合体)を使用することも可能である。

40

【0170】

本発明の触媒組成物は、プロペンの単独重合体の製造、又はプロペンと、50質量%以下の他の共重合可能な8個以下の炭素原子を有する共重合体化した1-アルケンとの共重合体の製造に特に有用である。プロペンの共重合体は、ランダム共重合体、又はブロック、又は耐衝撃性共重合体である。プロペンの共重合体がランダム構造を有している場合、それらは、通常、50質量%以下、好ましくは15質量%以下、特に好ましくは5質量%以下の、他の8個以下の炭素原子を有する1-アルケン、特にエテン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、又はエテンと1-ブテンの混合物、及びエテンと1-ヘキセンの

50

混合物、又はエテンと4-メチル-1-ペンテンの混合物を含む。

【0171】

本発明の触媒組成物を使用して製造可能である共重合体は、プロペンのブロック共重合体、又は耐衝撃性共重合体であり、この共重合体は、第1段階で、プロピレンの単独重合体、又は0.001~15質量%、好ましくは0.01~6質量%の、8個以下の炭素原子を有する他の1-アルケン(例えば、エテン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン)とプロピレンのランダム共重合体を製造し、そして次に第2段階で、エテン含有量が15~80質量%であり、更に所望により追加的なC₄-C₈-1-アルケン(alk-1-ene)(例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン)を第1段階で製造された重合体上に含んでも良いプロピレン-エテン共重合体を重合させることにより製造される。通常、重合したプロペン-エテン共重合体(プロペン-エテン共重合体は、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンを更なるモノマーとして更に含んでも良い)の量は、第2段階で製造された共重合体が、最終生成物の3~60質量%を形成する程度である。

10

【0172】

本発明の触媒組成物を使用して製造されたプロピレン単独重合体、及び共重合体は、メソ形に配置された2連子(diad)(¹³C-NMR分光器によって測定、実施例、参照)を少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%、及び特に好ましくは、少なくとも97%有する。

【0173】

シングルサイト触媒(例えば、メタロセン触媒)を使用して製造されたランダム共重合体は、例えばチーグラ-ナッタ触媒により製造された、コモノマーの含有量が同等である共重合体と比較して、いくつかの特性を有している。

20

【0174】

シングルサイト触媒により製造された共重合体は、それらのモル質量スペクトル全域にわたって、均一なコモノマー分布を有する。このような分布は、例えば、一对のGPC-IR測定によって測定可能である。

【0175】

シングルサイト触媒による共重合体において、共重合体は、ランダムに分配され、これに対し、チーグラ-ナッタ触媒により製造された共重合体の場合には、コモノマーの含有量が低い場合であっても、コモノマーは、ブロックで組み込まれる傾向がある。コモノマー含有量は、その画分(fraction)が、重合体合計に対して十分に大きな割合(少なくとも10%)を形成している場合においては、ほとんど変動しない。本発明の触媒組成物を使用して製造された共重合体の場合、コモノマー含有量は、共重合体の割合が十分に大きい画分の間で、最大で10%の変動を示し、好ましくは最大で5%の変動、特に好ましくは、最大で1.5%の変動を示す。

30

【0176】

シングルサイト触媒による共重合体は、反応器を出た後(ex reactor)のモル質量分布が狭い(通常、 $M_w/M_n \leq 3.0$ である。)。チーグラ-ナッタ触媒による共重合体は、反応器を出た後のモル質量分布がより広い。

40

【0177】

更に、シングルサイト触媒による共重合体は、溶解性材料の割合が低い。10モル%のエテンが組み込まれた場合、エーテル-溶解性材料の割合は、5質量%未満である。

【0178】

これに加え、上述した特長の組み合わせもまた、TREFにおける狭い温度範囲において溶出された、本発明の触媒組成物を使用して製造された重合体(単独重合体及び共重合体)をもたらす。本発明の触媒を使用して製造された単独重合体、及びランダム共重合体の場合、最大溶出が起こる温度(「ピーク温度」)より15 未満~最大溶出が起こる温度を15 超えるまでの温度範囲内で、80~100質量%が溶出(elute)される。この温度範囲は、ピーク温度より15 未満~ピーク温度を10 超えることが好ましく、ピ

50

ーク温度より10 未満～ピーク温度を10 超えることが特に好ましい。

【0179】

本発明の触媒組成物を使用して製造された重合体（単独重合体、及び共重合体）は、硬い(hard)、及び堅い(stiff)、成形物、ファイバー、フィラメント、射出成形部品、フィルム、板又は高い抗張力を有する大型空洞状物（例えば、パイプ）の製造に相当である。成形物は、20 以下の温度においてでも特に強い靱性(toughness)を有し、高度な堅さをも有している。

【0180】

本発明の触媒組成物を使用して製造されたブロック、又は耐衝撃性共重合体を含む成形物（例えば、射出成形物品）は、一般的には、当業者にとって公知である通常の射出成形法によって製造され、及び堅さ、靱性及び透明性と組み合わせられた新規な特徴を有し、及びストレスホワイトニング(stress whitening)をほとんど示さない。

10

【0181】

本発明の触媒組成物を使用して製造された共重合体の堅さの測定として、ISO 527 に従った引っ張り強さ試験(tensile test)において測定された弾性(elasticity)のモジュールは、通常、500～6000 MPaの範囲、好ましくは800～2000 MPaの範囲、非常に特に好ましくは900～1400 MPaの範囲である。

【0182】

本発明の触媒組成物を使用して製造された共重合体の靱性の測定として、ISO 179 - 2 / 1 e Uに従って測定されたシャルピー衝撃強さは、23 で、 $> 200 \text{ kJ/m}^2$ 、及び - 20 で、 $> 200 \text{ kJ/m}^2$ である。23 で記録された好ましい試験例では、割れはなかった。

20

【0183】

透明度の補完的な値（透明度% + 曇り% = 100%）として、ASTM D 1003に従って測定された、本発明の触媒組成物を使用して製造された共重合体の曇り(haze)は、好ましくは40%以下、特に好ましくは30%以下である。

【0184】

上述した重合体から製造された射出成形物品は、通常、当業者にとって公知である通常の添加剤を通常量で含み、この添加剤は、例えば、安定剤、潤滑剤、及び型解放剤、充填剤、核形成剤、静電気防止剤、可塑剤、染料、顔料、又は難燃性付与剤である。通常、添加剤は、重合において、粉末として形成された製造物を造粒(granulation)する間に組み込まれる。

30

【0185】

通常、安定剤は、立体障害フェノール(sterically hindered phenol)等の酸化防止剤、亜リン酸塩又はホスホナイト等の加工安定剤、カルシウムステアリン酸、又は亜鉛ステアリン酸等の、酸性の不純物除去剤、又はジヒドロタルサイト、立体障害アミン又はUV安定剤を含む。通常、本発明に従うプロピレン共重合体合成物（混合物）は、1種以上の安定剤を2質量%以下の量で含む。

【0186】

適当な潤滑剤及び型解放剤は、例えば、脂肪酸、脂肪酸のカルシウム又は亜鉛塩、脂肪酸アミド又は低分子量のポリオレフィンワックスで、これらは通常2質量%以下の濃度で使用される。

40

【0187】

可能な充填剤は、例えば、タルク、チョーク(chalk)、又はグラスファイバーであり、これらは、通常50質量%以下の範囲で使用される。

【0188】

適当な核形成剤は、例えば、タルク、シリカ、又はカオリン等の無機添加剤、モノカルボン酸又はポリカルボン酸の塩、例えば、安息香酸ナトリウム、又はアルミニウムtert-ブチル安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、又はそのC₁-C₈-アルキル-置換誘導体（メチル-、エチル-、又はジメチルジベンジリデンソルビトール等のもの）、又は燐

50

酸のジエステル塩、例えば、ナトリウム 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトである。プロピレンポリマー合成物の核形成剤の量は、通常 5 質量%以下である。

【0189】

このような添加剤は、通常、市販されており、及び例えば、Gachter/Muller、Plastics Additives Handbook、第4版、Hansa Publishers、Munich、1993に記載されている。

【0190】

以下に、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

10

【0191】

実施例

総括(General)

実験番号又は物質名称の最初に付された「c」という文字は、本発明によるものではなく、比較の目的で含まれた実施例又は物質であることを示している。

【0192】

触媒の製造

0.206 mmolのメタロセンジクロリドを、室温にて4.33 mmolのMAO(トルエン中、30質量%濃度(strength)、Albemarleより)に加えた。溶液を、室温で一晩保持し、そして、次に10.9 mlのトルエンで希釈した。希釈溶液を、10 gのシリカ(Sylopol 948、600 でか焼、Graceより)に慎重に加えた。着色溶液を担体材料に均一に分配するために、特に注意を払った。10分後、触媒懸濁液を含んだフラスコを真空ラインに結合し、そして揮発分が5質量%以下に低減するまで乾燥した。

20

【0193】

重合

3.5 kgの液体プロペンが入った10 l(リットル)の反応器において単独重合を行った。容器は充填(charge)の前に窒素で不活性にした。Exxsol(Witcoより)中の8 mlのトリエチルアルミニウム溶液(20質量%濃度)を反応器内に導入し、そして、混合物を30 で15分間攪拌した。水素を加える場合、その濃度は、液体プロピレン1リットル当たり、0.5標準リットルに設定した。20 mlのExxsolに各触媒が懸濁したものを反応器に導入した。反応器の温度を、65 にまで高くし、そしてこのレベルで60分間維持した。反応器から排出(vent)することにより重合を停止させた。分析を行う前に、重合体を減圧下で一晩乾燥した。

30

【0194】

3.5 kgの液体プロペンが入った10 lの反応器で共重合を行った。Exxsol(Witcoより)中のトリエチルアルミニウム溶液(20質量%濃度)を反応器内に導入し、そして、混合物を30 で15分間攪拌した。20 mlのExxsolに各触媒が懸濁したものを反応器に導入した。反応器にエチレンを導入した(合計160 g)。反応器の温度を、65 にまで高くし、そしてこのレベルで60分間維持した。エチレンを連続的に加えることにより、反応器内の圧力を3.2バールに維持した(47 gのエチレンを更に導入した)。反応器から排出することにより重合を停止させた。分析を行う前に、重合体を減圧下で一晩乾燥した。

40

【0195】

空気および湿分に敏感な物質の一般的な取り扱いと合成手順

有機金属化合物及び触媒の合成と取扱いは、アルゴン雰囲気(グローブボックス及びSchlenk技術)で空気と湿分を除外して行なわれた。使用した全ての溶媒がアルゴンでパージされ、そして使用の前に分子ふるいの上で乾燥させた。数時間還流させることにより、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、及びトルエンをナトリウム/ベンゾフェノンの上で乾燥させ、ペンタンをナトリウム/ベンゾフェノン/トリグリム

50

の上で乾燥させ、及び、ジクロロメタンを水素化カルシウムの上で乾燥させ、そして次に溶媒を蒸留し、そして、4 A分子ふるいの上で保管した。

【0196】

無水のアルミニウムトリクロリド、インダン（純度95%）及び2-プロモイソブチルプロマイド（純度98%）をAldrich Chemical Companyから入手した。

【0197】

series 5973質量分析器（E1、70eV）を備えたHewlett Packard series 6890装置を使用して、質量スペクトルを測定した。有機及び有機金属化合物のNMRスペクトルを、室温で、Varian Unity-300 NMRスペクトロメーターを使用して記録した。SiMe₄に対する化学変位(chemical shift)を使用した。

10

【0198】

融点の測定

1分につき20の加熱速度で200まで加熱する第1の加熱段階、1分につき20の冷却速度で25まで行うダイナミッククリスタリゼーション(dynamic crystallization)、1分につき20の加熱速度で200まで再加熱する第2の加熱段階において、ISOスタンダード3146に従うDSC測定により融点T_mを測定した。この融点とは、第2の加熱段階において、温度に対するエンタルピーの曲線が最高値を示す温度であった。

20

【0199】

ゲル浸透クロマトグラフィー

150CGPC装置（Watersより）を使用して、1,2,4-トリクロロベンゼン中で、145でゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を行った。HC-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheimからのsoftware Win-GPCを使用して、データを評価した。100~10⁷g/molのモル質量を有するポリプロピレンスタンダードを使用して、カラムの目盛定めを行った。重合体の質量平均モル質量（M_w）と数平均モル質量（M_n）を測定した。Q値は、質量平均モル質量（M_w）の数平均モル質量（M_n）に対する割合である。

30

【0200】

粘度数の測定（I.V.）

S5測定ヘッドを有するウッペローデ粘度計PVS1（両方ともLaudaより）で、デカリン中において135で粘度数を測定した。試料を製造するために、135で2時間にわたって、20mgの重合体を20mlのデカリン中に溶解した。15mlの溶液を粘度計に配置し、そして、一貫した結果が得られるまで、装置で、3回の最小のランニングアウト時間の計測を行った。I.V. = (t / t₀ - 1) * 1 / c（但し、t = 溶液の平均ランニングアウト時間、t₀ = 溶媒の平均ランニングアウト時間、c : 溶液の濃度、g/mlである。）の式に従い、ランニングアウト時間からI.V.を計算した。

【0201】

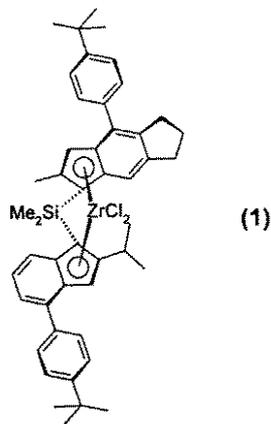
実施例

1. ジメチルシランジイル - (6-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル) - (2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル) - ジルコニウムジクロリド(1)

40

【0202】

【化 2 6】



10

【 0 2 0 3】

1 a 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (1 a) の製造

50.71 g (377 mmol) の無水アルミニウムトリクロリドを、500 ml のメチレンクロリド中の19.3 g (163 mmol) のインダンと38.3 g の2 - プロモイソブチルプロマイド混合物中に0 で、30分にわたり徐々に加えた。反応混合物はダークレッドになった。懸濁液を、室温で17時間攪拌し、そして次に200 g の氷の上に注いだ。相が分離された。有機相は、200 ml の1規定の塩酸で1回洗浄し、各200 ml の飽和ナトリウム炭酸水素塩で2回洗浄し、そして各200 ml の水で2回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして濾過した。減圧下で溶媒を除去し、30 g (収率99%) の化合物1 (a) を赤茶色ブラウンオイルとして得た。GC - MS に従い、1 (a) のオイル中含量は99%であった。

20

【 0 2 0 4】

1 b 4 - プロモ - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (1 b) の製造

31 g (162 mmol) の2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (1 a) を、200 ml のクロロホルム中の50 g (0.37 mol) の無水アルミニウムトリクロリドの懸濁液に、強く攪拌しながら0 で加えた。1時間の攪拌後、20 ml のクロロホルム中の8 ml (160 mmol) の臭素の溶液を混合物に0 で、滴下して加え、そして次に混合物を一晩攪拌した。反応混合物を500 g の氷 / 水混合物に注いだ。有機相を分離し、5%濃度のナトリウム炭酸水素塩と水で洗浄し、そして次に硫酸マグネシウムの上で乾燥させた。減圧下に濾過と溶媒の除去を行ない、51 g のレッドオイルを得た。GC - MS分析は、オイルが84%の所望の化合物(1 b)と14%のジプロマイド副生成物を含んでいることを示した。混合物は、溶離剤としてメチレンクロリドを使用したシリカゲルでのカラムクロマトグラフィーによって分離された。これにより、18.7 g (収率44%) の化合物(b) を得た。

30

40

$^1\text{H NMR}$ (d_1 - クロロホルム) : 7.48 (s, 1 H)、3.28 (dd, 1 H)、2.98 (m, 4 H)、2.74 (m, 1 H)、2.59 (dd, 1 H)、2.15 (t, 2 H)、1.32 (d, 3 H)

$^{13}\text{C NMR}$ (d_1 - クロロホルム) : 208.19、152.44、151.81、145.78、137.09、118.72、117.84、42.34、35.48、34.34、33.19、25.64、16.24

【 0 2 0 5】

1 c 4 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (1 c) の製造

50

0.3 gのパラジウムアセテート(3 mol%)及び0.7 gのトリフェニルホスフィン(6 mol%)を良く攪拌した混合物に加えたが、この混合物は、170 mlのジメトキシエタン(DME)/56 mlの水中の、12 g(0.045 mol)の4-ブromo-2-メチル-3,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン-1(2H)-one(1b)、11.2 g(0.063 mol)のtert-ブチルフェニルボロニック酸及び13.4 g(0.126 mol)の炭酸ナトリウムであった。反応混合物を6時間還流させ、水中に注ぎ、そしてメチレンクロリド(5×100 ml)で抽出した。化合した有機相を炭酸ナトリウム溶液と水で洗浄し、そして硫酸マグネシウムの上で乾燥した。溶媒の除去後、粗製の製造物をシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけた(4/1~1/1のヘキサン/クロロホルム)。これにより、10 g(収率70%)の化合物(1c)を粘性オイルとして得た。

10

¹H NMR (d₁-クロロホルム): 7.59 (s, 1H)、7.46 (d, 8.3 Hz, 2H)、7.40 (d, 8.2 Hz, 2H)、3.21 (m, 1H)、2.99 (dd, 2H)、2.84 (dd, 2H)、2.69 (m, 1H)、2.56 (m, 1H)、2.07 (m, 2H)、1.38 (s, 9H)、1.26 (d, 7.2 Hz, 3H)

【0206】

1d 4-(4-tert-ブチルフェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン(1d)の製造

10 g(0.031 mol)の4-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-3,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン-1(2H)-one(1c)を100 mlのジエチルエーテル中の0.6 g(0.016 mol)のリチウムアルミニウムヒドライドの溶液に、0 で滴下して加えた。得られた反応混合物を室温にまで暖め、そして更に1時間攪拌した。50 mlリットルの5%濃度の塩酸を加えた。有機相を分離し、水で2回洗浄し、そして硫酸マグネシウムの上で乾燥した。残留物を200 mlのベンゼン中に溶解させ、そして、0.5 gのp-トルエンスルホン酸を加えた後、15分還流させた。溶液を室温にまで冷却し、5%濃度のナトリウム炭酸水素塩で洗浄し、そして硫酸マグネシウムの上で乾燥した。溶媒を蒸発させ、4-(4-tert-ブチルフェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセンを量的な収率で得た。

20

¹H NMR (d₁-クロロホルム): 7.41 (d, 8.2 Hz, 2H)、7.30 (d, 8.2 Hz, 2H)、7.10 (s, 1H)、6.45-6.43 (m, 1H)、3.29、3.17 (s, 2H)、2.95 (dd, 2H)、2.78、2.84 (dd, 2H)、2.06 (s, 3H)、2.02 (m, 2H)、1.36 (s, 9H)

30

【0207】

1e ジメチルシランジイル-(4-(4'-tert-ブチルフェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデン)(1e)の製造

6.5 g(21.5 mmol)の4-(4'-tert-ブチルフェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン(1d)及び60 mgの銅(I)シアン化物を200 mlのジエチルエーテルと共に反応容器中に配置し、そして、ヘキサン(2.5 mol ar)中10 ml(25 mmol)のn-ブチルリチウム溶液を、-70 で加えた。次に反応混合物を室温にまで暖め、そして更に1時間攪拌した。反応混合物を再度-70 にまで冷却した。200 mlのジエチルエーテル中の、W001/48034、実施例5、58頁に記載された方法で製造された8.5 g(22 mmol)の2-イソプロピル-7-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニルジメチルクロロシランを1時間にわたって加えた。反応混合物を室温で一晩攪拌した。60 mlの水を加え、そして相を分離した。有機相を100 mlの水で洗浄した。化合した水性相を合計100 mlのジエチルエーテルで2回抽出した。化合した有機相を硫酸マグネシウムの上で乾燥した。溶媒の除去後、残留物をオイルポンプによる真空中で乾燥させ、そして14 gの粘性オイルを分離した。粗製の製造物をシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけた(ヘキサン/クロロホルム5/1)。これにより、9 g(収率64%)の配位子(配位子組成

40

50

物：ligand system) (1e) を二重結合異性体として粘性オイルの状態を得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.51 - 7.15 (m, 12 H)、6.85、6.83 (s, 1 H)、6.59、6.57 (s, 1 H)、4.01、3.89、3.68 (s, 2 H)、2.95 - 2.85 (m, 4 H)、2.75 - 2.63 (m, 1 H)、2.22、2.11 (s, 3 H)、2.06 - 2.00 (m, 2 H)、1.38、1.39、1.40 (s, 18 H)、1.28 - 1.26 (d, 3 H)、1.12 - 1.09 (d, 3 H)、-0.23、-0.22、-0.16 (s, 6 H)。

MS (direct): $M^+ = 648$ ($\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{Si}$)

【0208】

1 ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1,2,3,5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) ジクロリド (1) の製造

トルエン (2.5 molar) 中 3.8 ml (9.6 mmol) の *n*-ブチルリチウム溶液を 100 ml のジエチルエーテル中の 3.1 g (4.8 mmol) のジメチルシランジイル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 6 - メチル - 1,2,3,5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデン) (1e) 溶液に -70 で加えた。次に、反応混合物を室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を -70 に再度冷却した。50 ml 中の *n*-ペンタン中の 1.1 g (4.8 mmol) のジルコニウムテトラヒドリドを加え、そして反応混合物を室温にまで徐々に暖め、そして一晩攪拌した。G3 リバーシブルフリットを通した濾過により、オレンジ色の沈殿物が分離され、そして 10 ml のジエチルエーテルで洗浄した。リバーシブルフリット中のオレンジ残留物をオイルポンプによる真空中で乾燥させ、3.2 g の *pseudo-rac* / *pseudo-meso* 混合物の状態の錯体 (1) を得た。トルエンからの再結晶化により、540 mg (収率 14%) の *pseudo-rac* 化合物 (1) を得た。

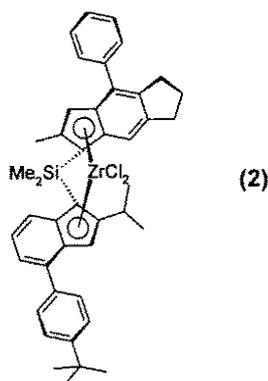
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 6.67 (d, 1 H)、6.62 - 7.60 (m, 2 H)、7.49 - 7.47 (m, 6 H)、7.41 (s, 1 H)、7.33 (d, 1 H)、6.07 (dd, 1 H)、6.98 (s, 1 H)、6.65 (s, 1 H)、3.36 (septet, 1 H)、3.00 - 2.95 (m, 3 H)、2.86 - 2.80 (m, 1 H)、2.91 (s, 3 H)、2.00 (m, 2 H)、1.354、1.347 (s, 18 H)、1.34 (s, 6 H)、1.11 (d, 3 H)、1.05 (d, 3 H)

【0209】

2 ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4 - フェニル - 1,2,3,5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (2)

【0210】

【化27】



【0211】

2 a 4 - フェニル - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (2 a) の製造

10 g (37.7 mmol) の 4 - ブロモ - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (1 b)、5.5 g (45.3 mmol) のフェニルボロニック酸、8.8 g (80 mmol) の炭酸ナトリウム、80 ml のエチレングリコール及び 12 ml の水をアルゴン保護雰囲気下に配置し、そして、80 に加熱した。強く攪拌しながら、4 ml の水中の 20 mg のパラジウム (I I) アセテート、260 mg の 3, 3', 3'' - ホスヒンイジネトリス (ベンゼンスルホン酸) トリナトリウム塩 (T P P T S) の新しく製造した触媒溶液を反応に加え、そして、反応混合物を 3 時間還流させた。室温にまで冷却後、40 ml の水を加え、そしてエチレングリコール相を合計で 240 ml のトルエンを使用して 3 回抽出した。化合した有機相を合計 250 ml の水性ナトリウムクロリドで 2 回洗浄し、そして 150 g の硫酸ナトリウムの上で乾燥した。溶媒を除去し、9.6 g のブラウンオイルを得たが、ブラウンオイルは徐々に結晶化した (97% GC - MS)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) : 1.26 (d、3 H)、2.08 (m、2 H)、2.52 (dd、1 H)、2.68 (m、1 H)、2.81 (m、2 H)、3.00 (t、2 H)、3.17 (dd、1 H)、7.31 (d、2 H)、7.39 (dd、1 H)、7.45 (d、2 H)、7.61 (s、1 H)

【 0 2 1 2 】

2 b 4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン (2 b) の製造

9.6 g (24.4 mmol) の 4 - フェニル - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - one (2 a) 及び 40 ml のトルエン中の 2.10 g (55 mmol) のナトリウムボロヒドリドを反応容器内に配置した。溶液を 50 にまで暖め、そして 7 ml のメタノールを徐々に加え、そして反応混合物を 50 で 3 時間攪拌した。室温にまで冷却後、12 ml の水及び 40 ml の 1 N 硫酸を加え、そして混合物を 30 分攪拌した。相分離後、水相をトルエンで抽出した。有機相を蒸発させ、そして、残留物を 100 ml のトルエンに取り、そして、100 mg の p - トルエン硫酸と混合した。反応が完了するまで、水分離器上で 2 時間還流させることにより、この反応混合物から水を蒸留させた。反応混合物を 100 ml の飽和ナトリウム炭酸水素塩溶液で洗浄し、そして硫酸マグネシウムの上で乾燥させた。溶媒の除去後、残留物をオイルポンプを使用使用した真空中で乾燥させた。これにより 11.5 g のブラウンオイルを得た。粗製の製造物を、カラムクロマトグラフィー (200 g のシリカゲル、1 l のヘプタン : ジエチルエーテル = 9 : 1) で精製した。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) : 2.04 (t、2 H)、2.08 (s、3 H)、2.77 (t、2 H)、2.97 (t、2 H)、3.15 (s、2 H)、6.47 (s、1 H)、7.13 (s、1 H)、7.35 - 7.48 (m、5 H)

【 0 2 1 3 】

2 c ジメチルシランジイル - (4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセニル) (2 - i - プロピル - 4 - t - プチルフェニル) - 1 - インデニル (2 c) の製造

400 ml のジエチルエーテル中の 10 g (40.6 mmol) の 4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン (2 b)、及び 135 mg (1.5 mmol) の銅シアン化物 (I) を、n - ヘキサン中の 18.7 ml (45 mmol) の 2.5 M の n - プチルリチウムに、-70 で滴下させて加えた。この溶液を徐々に室温にまで暖め、そして室温で 3 時間攪拌した。この溶液に、14 g (42.8 mmol) のクロロ - (2 - i - プロピル - 4 - (4 - t - プチルフェニル) - インデニル) - ジメチルシランを -70 で加え、そしてこの溶液を室温にまで暖め、そして 5 時間攪拌した。結果として得られたスラリー溶液を、水性アンモニウムクロリド溶液中に注ぎ、そして有機相をブラインで洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして、溶媒を蒸発させ、23.

10

20

30

40

50

6 g の粗製の製造物を得た。この製造物をカラムクロマトグラフィー (1200 g のシリカゲル、12 l のヘプタン： $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5 : 1$) で精製した。収率：17.8 g (74%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : -0.026, -0.157 (s, 6H), 1.10 (m, 3H), 1.25 (m, 3H), 1.393, 1.400 (s, 9H), 2.05 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.71 (septet, 1H), 2.86 - 2.96 (m, 4H), 3.65, 3.69, 3.90, 3.97 (s, 2H), 6.49, 6.53 (s, 1H), 6.81, 6.83 (s, 1H), 7.17 - 7.51 (m, 13H)

MS (direct) : $\text{M}^+ = 592$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Si}$)

【0214】

2 ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4 - フェニル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (2) の製造

150 ml のジエチルエーテル中の、10.4 g (17.5 mmol) のジメチルシランジイル - (4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセニル) (2 - i - プロピル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) (2c) をフラスコ中に配置し、そして、14 ml (35 mmol) の n - ブチルリチウム溶液 (n - ヘキサン中 2.5 M) を -70 で加えた。添加が完了した後、この混合物を室温で3時間攪拌した。反応混合物を -70 に冷却し、そして、100 ml の n - ペンタン中に懸濁した 4.1 g (17.5 mmol) のジルコニウムテトラクロリドを加えた。反応混合物を室温にまで徐々に暖め、そして室温で一晩攪拌した。オレンジ色の沈殿物を G3 フリット上で分離し、そして 50 ml の n - ペンタンで洗浄した。フリット上のオレンジの沈殿物を真空中で乾燥させ、5.5 g の粗製錯体 (プセウド - rac / プセウド - meso = 85% / 15%, 収率：40%) を得た。トルエンからの再結晶で、1.14 g のプセウド - rac - 化合物 (2) を得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : 1.07 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 1.32 (s, 6H), 1.37 (s, 9H), 2.00 (m, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.82, 2.96 (m, 4H), 3.35 (septet, 1H), 6.65 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.06 (dd, 1H), 7.31 (t, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.54 (broad, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.64 (d, 2H)

MS (direct) : $\text{M}^+ = 750$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{SiZr}$)

【0215】

3 . ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4 - フェニル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (3)

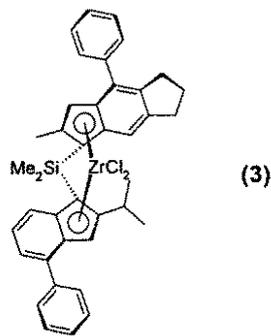
【0216】

10

20

30

【化 2 8】



10

【 0 2 1 7 】

3 a ジメチル - (4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセニル) (2 - i - プロピル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) - シラン (3 a)

450 ml のジエチルエーテル中の 12.3 g (50 mmol) の 4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン (2 b) 及び 150 mg (1.5 mmol) の銅シアン化物 (I) に、 n - ヘキサン中の 23 ml (57 mmol) の 2.5 M の n - ブチルリチウムを滴下して加えた。この溶液を室温にまで徐々に暖め、そして室温で 3 時間攪拌した。次に、この溶液に、 16.4 g (50 mmol) のクロロ - (2 - i - プロピル - 4 - フェニル - インデニル) - ジメチルシランを - 70 で加え、そしてこの溶液を室温にまで暖め、そして 5 時間攪拌した。結果として得られたスラリー溶液を水性アンモニウムクロリド溶液に注ぎ、そして有機相をブライン中で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして溶媒を蒸発させ、 28 g の粗製の製造物を得た。この製造物をカラムクロマトグラフィー (800 g のシリカゲル、 10 l ヘプタン : CH₂Cl₂ = 5 : 1) で精製した。収率 : 9.5 g (35%)

20

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : - 0.21, - 0.17, - 0.13 (s, 6 H), 1.10 (m, 3 H), 1.24 (m, 3 H), 2.05 (m, 2 H), 2.22 (s, 3 H), 2.71 (m, 1 H), 2.80 - 2.98 (m, 4 H), 3.67, 3.68, 3.90, 3.99 (s, 2 H), 6.49, 6.54 (s, 1 H), 6.78 (s, 1 H), 7.16 - 7.57 (m, 14 H)

30

MS (direct) : M⁺ = 536 (C₃₉H₄₀Si)

【 0 2 1 8 】

3 ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4 - フェニル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (3)

150 ml のジエチルエーテル中の 4.32 g (8.05 mmol) のジメチル - (4 - フェニル - 6 - メチル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセニル) (2 - i - プロピル - 4 - フェニル - 1 - インデニル) - シラン (3 a) をフラスコ内に配置し、そして、 6.4 ml (16.1 mmol) の n - ブチルリチウム溶液 (n - ヘキサン中 2.5 M) を - 70 で加えた。この添加が終了後、混合物を室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を - 70 に冷却し、そして 100 ml の n - ペンタンに懸濁した 1.9 g (8.05 mmol) のジルコニウムテトラヒドリドを加えた。反応混合物を室温にまで徐々に暖め、そして、室温で一晩攪拌した。オレンジ色の沈殿物を G3 フリットで分離し、そして、 50 ml の n - ペンタンで洗浄した。フリット上のオレンジの残留物を真空中で乾燥し、 2.5 g の固体粉末を得た (rac / meso = 89% / 11%、収率 : 42%)。製造物をトルエン中で再結晶化し、 pseudorac 化合物 (3) を得た。

40

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : 1.05 (d, 3 H), 1.11 (d, 3 H), 1.32 (s, 6 H), 1.99 (m, 2 H), 2.20 (s, 3 H), 2.82 (m, 1 H), 2.95 (m, 3 H), 3.34 (septet, 1 H), 6.65 (s, 50

1 H)、6.96 (s, 1 H)、7.07 (dd, 1 H)、7.31 (t, 1 H)、7.34 (t, 1 H)、7.35 (d, 1 H)、7.38 (s, 1 H)、7.42 (m, 4 H)、7.53 (broad, 2 H)、7.64 (d, 1 H)、7.67 (d, 2 H)
 MS (direct): $M^+ = 694$ ($C_{39}H_{38}Cl_2SiZr$)

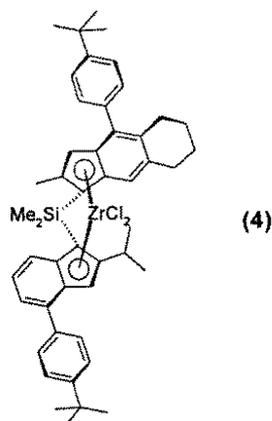
【0219】

4. ジメチルシランジイル - (2 - メチル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) - テトラヒドロシクロペンタ [b] ナフタレン) - (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (4)

【0220】

【化29】

10



20

【0221】

4a 2 - メチル - 2,3,5,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - one (4a) の製造

メタクリルクロリド (37.5 ml, 375 mmol) を良く攪拌した CH_2Cl_2 (600 ml) 中の $AlCl_3$ (100 g, 750 mmol) の懸濁液に、-70 で加えた。20分後、テトラヒドロナフタレン (49.5 g, 375 mmol) を加えた。反応混合物を室温にまで暖め、16 h 攪拌し、そして氷水 - HCl (1 l / 150 ml) に注いだ。有機相を分離し、水相を、 CH_2Cl_2 (2100 ml) で抽出した。化合した有機相を水、aq. $NaHCO_3$ で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥させ、そして蒸発させた。真空蒸留 (130 - 140 / 0.5 Torr) ケトンの混合物。5日間以内の保管の後、所望の異性体は液体のままであり、そしてデカンターションによって分離できた。収率は、30 g (40%) であった。

30

【0222】

4b 4 - ブロモ - 2 - メチル - 2,3,5,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - one (4b) の製造

CH_2Cl_2 (50 ml) 中の 2 - メチル - 2,3,5,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - one (3a, 30 g, 150 mmol) を、 CH_2Cl_2 (250 ml) 中の $AlCl_3$ (40 g, 300 mmol) の懸濁液に、-20 で加えた。20分の攪拌後、 Br_2 (7.7 ml, 150 mmol) を加えた。反応混合物を室温にまで暖め、16 h (時間) 攪拌し、氷水 - HCl (500 ml / 70 ml) に注いだ。有機相を分離し、水相を、 CH_2Cl_2 (2回50 ml) で抽出し、化合した有機部位を水、aq. $KHCO_3$ で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥させ、そして蒸発させた。残留物をガラス瓶 (vacuo) (175 - 180 / 0.5 Torr) で蒸留し、製造物は、31 g (74%) の収率であった。

40

【0223】

4c 4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 2,3,5,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1 H - シクロペンタ [b] ナフタレン - one (4c) の製造

50

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.74 g, 3 mmol %) 及び PPh_3 (1.73 g, 6 mmol %) を、 DME (380 ml) / H_2O (130 ml) 中、2-メチル-2,3,5,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-one (4b, 31 g, 110 mmol)、tert-ブチルフェニルボロニック酸 (26.7 g, 150 mmol)、及び Na_2CO_3 (31.8 g, 300 mmol) の良く攪拌した混合物に加えた。結果物である混合物を攪拌しながら6h還流させ、冷却し、水中(700 ml)に注ぎ、そしてベンゼン(100 mlで4回)で抽出した。結果物である溶液を濾過し、そして蒸発させた。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル60、ヘキサン/ CH_2Cl_2 = 1:1)により製造物が得られた。収率は、18.3 g (50%)であった。

【0224】

4d 9-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン(4d)の製造

LiAlH_4 (0.95 g, 25 mmol) を、 Et_2O (150 ml) 中の4-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-2,3,5,6,7,8-ヘキサヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-one (16.6 g, 50 mmol) に -20 で加えた。結果物である混合物を室温にまで暖め、そして付加的に1h攪拌した。次に、5%の HCl (100 ml) を加え、結果物である混合物を Et_2O (50 mlで3回)で抽出した。化合した有機相を水で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させ、そして蒸発させた。ベンゼン(300 ml)及びp-TSA (0.5 g) を加え、そして結果物である溶液をDean Stark head (TLCによる制御、ベンゼン/ EtOAc 4:1) 内で4h以内で還流させた。次に、結果物である溶液を水、aq. KHCO_3 、水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥させ、シリカゲルを通し、そして蒸発させ、12.8 g (81%)の製造物を得た。

【0225】

4e [4-(4-t-ブチルフェニル)-2-イソプロピル-1-H-インデン-1-イル][4-(4-t-ブチルフェニル)-2-メチル-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン-1-イル]ジメチルシラン(4e)の製造

Et_2O (50 ml) 中の9-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-5,6,7,8-テトラヒドロ-1H-シクロペンタ[b]ナフタレン(4d, 2.97 g, 9.38 mmol) 溶液を -60 に冷却し、そして、n-BuLi (ヘキサン中1.6 M、6.04 ml, 9.67 mmol) を加えた。結果物である混合物を、室温にまで暖め、3h攪拌し、-60 に冷却し、そして、 CuCN (50 mg, 0.55 mmol) を加えた。15分後、 Et_2O (24 ml) 中のクロロ-(4-(4-tert-ブチルフェニル)-2-イソプロピル-1H-インデン-1-イル)-ジメチルシラン(9.67 mmol) を加え、そして結果物である混合物を室温にまで暖め、そして16h攪拌した。水(5 ml) 及びヘキサン(200 ml) を加え、有機相を分離し、 MgSO_4 上で乾燥させ、シリカゲルを通し、そして蒸発させた。製造物をガラス瓶(vacuo)で乾燥させ、そして精製することなく使用した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 20) : 7.66 - 7.22 (mのグループ、12 H、CAr-H) ; 6.94 (bs) ; 6.92 (bs) ; 6.41 (bs) ; 6.39 (bs) { 2 H、-CH= } ; 4.13 (s) ; 4.09 (s) ; 4.02 (s) ; 3.95 (s) { 2 H、>CH-Si } ; 2.39 (s) ; 2.29 (s) { 3 H、>C-CH₃ } ; 3.00 - 2.66 (mのグループ) ; 1.95 - 1.75 (mのグループ) ; 1.36 - 1.14 (mのグループ) { 9 H、-CHMe₂及び-CH₂CH₂CH₂CH₂- } ; 1.52 - 1.35 (s及びdのグループ、24 H、-CH(CH₃)₂及び-C(CH₃)₃) ; 0.12 - 0.10 (sのグループ、6 H、Si-CH₃)。化合物は、アリール-ビニル異性体を含む。

【0226】

4 ジメチルシランジイル-(2-メチル-4-(4-t-ブチルフェニル)-テトラヒドロシクロペンタ[b]ナフタレン)-(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブ

10

20

30

40

50

チルフェニル) - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド (4)

得られた [4 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 2 - イソプロピル - 1 - H - インデン - 1 - イル][4 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 2 - メチル - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1H - シクロペンタ [b] ナフタレン - 1 - イル]ジメチルシラン (4e、5.82 g、8.78 mmol) を、Et₂O (60 ml) に溶解し、-40 °C に冷却し、そして n - BuLi (ヘキサン中 1.6 M、11.52 ml、18.44 mmol) を加えた。反応混合物を室温にまで暖め、3 h 攪拌し、そして蒸発させた。残留物をペンタン (100 ml) 中に懸濁させ、-60 °C にまで冷却させ、そして ZrCl₄ (2.15 g、9.22 mmol) を加えた。5 分後、Et₂O (1 ml) を加えた。結果物である混合物を室温にまで暖め、付加的に 16 h 攪拌し、そして濾過した。結果物であるオレンジ - イエロー 粉末を乾燥させ、DME (100 ml) 及び LiCl (0.3 g) を加え、そしてこの混合物を 6 h 攪拌させながら還流させた。次に、DME 及び CH₂Cl₂ / Et₂O から再結晶化させ、製造物を得た。rac - 状態の収率は、0.88 g (24.4%) であった。

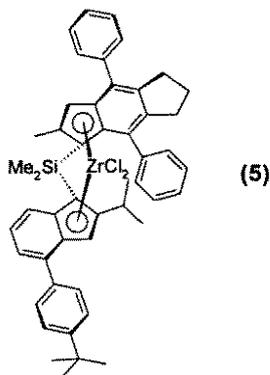
¹H NMR (CDCl₃, 20 °C): 7.67 - 7.04 (m のグループ、12 H、CAr - H); 7.03 (s, 1 H); 6.47 (s, 1 H) {C5 ring H}; 3.48 (m, 4 H); 1.12 (m; 4 H) {8 H、-CH₂CH₂CH₂CH₂-}; 2.77 (m, 1 H、-CHMe₂); 2.18 (s, 3 H、C-CH₃); 1.35 (bs 18 H、-C(CH₃)₃); 1.34 (s, 3 H); 1.33 (s, 3 H) {Si-CH₃}; 1.13 - 1.10 (dd, 6 H、-CH(CH₃)₂)

【0227】

5 ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4, 8 - ジフェニル - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (5)

【0228】

【化30】



【0229】

5a 4, 8 - ジブプロモ - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2H) - one (5a) の製造

290 ml のクロロホルム中の 73.2 g の AlCl₃ (0.542 mol) 懸濁液を 150 ml のクロロホルム中の 45 g (240 mmol) の 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2H) - one (1a) で、0 °C で強く攪拌させながら処理した。0 °C で 1 時間攪拌後、混合物を 50 ml のクロロホルム中の 24 ml (0.48 mol) の臭素で、0 °C の冷却槽で 10 分間滴下させて処理し、冷却槽を除去し、そして溶液を一晩攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、そしてメチレンクロリドで抽出した。有機相を分離し、aq. NaHCO₃ と水で洗浄し、そして MgSO₄ の上で乾燥した。真空下で蒸発させて乾燥し、93 g のダークオイルを得たが、ダークオイルは徐々に結晶化した。この粗製製造物を、100 ml の n - ヘプタン中に懸濁させ、そして、室温で 1

時間攪拌し、そして濾過した。52 gのブラウンオイルが得られ、そして、GC-MSで測定し、目的の化合物をほぼ100%含んでいた(収率:63%)。濾過物を濃縮し、そして、同様の手順を繰り返し、10 gの固体を得た(合計62 g、収率:75%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.31 (d, 3H)、2.16 (pent.、2H)、2.53 (dd, 1H)、2.75 (m, 1H)、3.07 (m, 4H)、3.22 (dd, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 16.47、23.31、34.73、34.92、35.77、43.34、115.51、118.08、133.90、147.09、152.70、154.64、205.54

【0230】

5b 2-メチル-4,8-フェニル-3,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン-1(2H)-one (5b)の製造

80 mlの水中の20 g (0.312 mol)のKOHに、400 mlのジメトキシエタン中の18.4 g (53 mmol)の4,8-ジブプロモ-2-メチル-3,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン-1(2H)-one (5a)、19.0 g (0.156 mol)のフェニルボロニック酸、及び2.3 g (9 mmol)のトリフェニルホスフィンを加え、機械的な攪拌器で攪拌した。反応混合物を真空状態とし、そしてアルゴンで満たし、そして0.6 g (2.67 mmol)のパラジウム(II)アセテートを加え、そして混合物をアルゴン雰囲気下に90で4時間攪拌した。次にこれを室温にまで冷却し、そして1Lの氷水に注ぎ、合計600 mlのメチレンクロリドで抽出し、そして有機相を水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そして、蒸発させ、22 gのダークオイルを得た。粗製精製物を、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、メチレンクロリド)で精製し、17.4 gのブラウン固体(収率:97%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.22 (d, 3H)、2.02 (pent.、2H)、2.53 (dd, 1H)、2.64 (m, 1H)、2.86 (m, 4H)、3.18 (dd, 1H)、7.34 - 7.50 (m, 10H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 16.35、25.80、31.98、33.10、33.75、43.07、127.33、127.47、127.63、127.78、127.93、128.37、128.57、128.87、128.98、129.08、131.99、135.46、135.97、137.34、138.25、143.83、150.15、151.61

【0231】

5c 6-メチル-4,8-ジフェニル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン(5c)の製造

100 mlのトルエン中の17.4 g (51 mmol)の2-メチル-4,8-ジフェニル-3,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン-1(2H)-one (4b)、及び3.8 g (100 mmol)のナトリウムボロヒドリドを反応容器に配置した。溶液を50にまで暖め、そして22 mlのメタノールを徐々に加え、そして反応混合物を50で3時間攪拌し、そして室温で一晩維持した。攪拌の間、固体が沈殿した。12 mlの水、及び80 mlの1N硫酸を加え、そして、混合物を35で30分間攪拌した。200 mlのメチレンクロリドを加え、そして有機相を分離し、そして蒸発させ、そして残留物(18.0 g)を200 mlのトルエンに取り、そして、100 mgのp-トルエンスルホン酸と混合した。水分離器上で1時間、反応が完了するまで還流させることにより、この反応混合物から水を蒸留した。反応混合物を100 mlの飽和ナトリウム炭酸水素塩溶液で1回洗浄し、そして、硫酸マグネシウムの上で乾燥させた。溶媒の除去後、残留物をオイルポンプによる真空中で乾燥させた。これにより、18 gのペールブラウン固体を得た。粗製の製造物をカラムクロマトグラフィーで精製した。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 2.00 (t, 2H)、2.04 (s, 3H)、2.84 (t, 2H)、2.90 (t, 2H)、3.24 (s, 2H)、6.44 (s, 1H)、7.35 (m, 2H)、2.44 (m, 8H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 145.67、143.03、141.06、140.58、140.30、139.92、138.54、133.45、129.67、129.54、128.86、128.24、128.06、126.83、126.61、126.27、42.49、32.75、32.50、31.89、31.45、26.14、16.77

【0232】

5d ジメチル - (6 - メチル - 4,8 - ジフェニル - 1,2,3,5 - テトラヒドロ - s - インダセニル) (2 - i - プロピル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) - シラン (5d) の製造

300 ml のジエチルエーテルに 20 ml の THF を加えたものの中の、11.4 g (35.3 mmol) の 6 - メチル - 4,8 - ジフェニル - 1,2,3,5 - テトラヒドロ - s - インダセン (5c) 及び 100 mg の銅シアン化物 (I) に、n - ヘキサン中 16 ml (40 mmol) の 2.5 M の n - ブチルリチウムを滴下して加えた。溶液を室温にまで徐々に暖め、そして室温で 3 時間攪拌した (イエローブラウン懸濁)。この懸濁液に、13.4 g (35 mmol) のクロロ - (2 - i - プロピル - 4 - (4 - t - ブチルフェニル) - インデニル) - ジメチルシランを -70 で加え、そしてこの溶液を室温にまで暖め、そして週末にわたり攪拌した。結果として得られたブラウンスラリー溶液を水性アンモニウムクロリド溶液に注ぎ、そして有機相をラインで洗浄し、硫酸ナトリウムの上で乾燥させ、そして、溶媒を蒸発させた。粗製製造物をカラムクロマトグラフィーで精製し、17.0 g のアモルファス固体を得た (収率: 64%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 異性体混合物、-0.69、-0.66、-0.64、-0.51 (それぞれ s、6 H)、0.99 (d、3 H)、1.10、1.21 (それぞれ d、3 H)、1.37、1.38 (それぞれ s、9 H)、1.94、2.09 (m、2 H)、2.06、2.13 (それぞれ s、3 H)、2.35、2.50、2.60 (それぞれ m、2 H)、2.92 (m、2 H)、2.96、3.05 (それぞれ s、1 H、アリール)、3.19 (m、1 H)、4.26、4.34 (それぞれ s、1 H、アリール)、6.50、6.61、6.64 (それぞれ s、2 H、ビニル)、7.12 - 7.62 (m、17 H)

MS (direct): $M^+ = 669$ ($\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{Si}$)

【0233】

5 ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4,8 - ジフェニル - 1,2,3,5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (5)

7.63 g (11.4 mmol) の (5d) を、100 ml のジエチルエーテルと共にフラスコ内に配置し、そして、9.1 ml (22.8 mmol) の n - ブチルリチウム溶液 (トルエン中 2.5 M) を -70 で加えた。添加が完了した後、この混合物を、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を -70 に冷却し、そして 60 ml の n - ペンタンに懸濁した 2.66 g (11.4 mmol) のジルコニウムテトラヒドリドを加えた。反応混合物を徐々に室温にまで暖め、そして室温で、週末にわたり攪拌した。オレンジ色の沈殿物を G3 フリット上で分離し、そして、10 ml の n - ペンタンで洗浄した。フリット上のオレンジ色の残留物を真空中で乾燥させ、6.7 g の粗製のメタロセン (5) (Pseudo - rac / Pseudo - meso = 61% / 39%、収率: 67%) を得た。トルエンから再結晶化させ、350 mg の Pseudo - rac 化合物 (5) を得た。

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): -0.115 (s、3 H)、0.87 (d、3 H)、1.16 (d、3 H)、1.18 (s、3 H)、1.35 (s、9 H)、1.75 (m、1 H)、2.01 (m、1 H)、2.28 (s、3 H)、2.49 (m、1 H)、2.89 (m、1 H)、3.02 (m、1 H)、3.09 (m、2 H)、6.79 (s、1 H)、7.04 (dd、1 H)、7.06 (s、1 H)、7.33 (m、2 H)、7.38 - 7.55 (m、12 H)、7.65 (m、2 H)

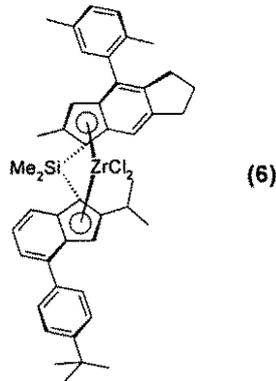
MS (direct): $M^+ = 826$ ($\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{SiZr}$)

【 0 2 3 4 】

6. ジメチルシランジイル - (6 - メチル - 4 - (2, 5 - ジメチルフェニル) - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン - 7 - イル) - (2 - イソプロピル - 4 - (4' - t e r t - プチルフェニル) - 1 - インデニル) - ジルコニウムジクロリド (6)

【 0 2 3 5 】

【 化 3 1 】



10

【 0 2 3 6 】

6 a 2 - ジメチル - 4 - (2, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - s - インダセン - 1 (2 H) - o n e (6 a) の製造

30.0 g (107.5 mmol) の 4 - ブロモ - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 2 H - s - インダセン - 1 - o n e、410 ml のジメトキシエタン、21.0 g (135.8 mmol) の 2, 5 - ジメチルフェニルボロニック酸、20.0 g (321 mmol) の水酸化カリウム及び72 ml の水を含む混合物を、脱ガスし、そして、フラスコの雰囲気を窒素に置き換えた。攪拌を開始し、そして、0.60 g (2.7 mmol) のパラジウムアセテート及び2.4 g (9.1 mmol) のトリフェニルホスフィンを加えた。反応混合物を78 °C で4 h 攪拌した。冷却後、この混合物を水に注ぎ、そして有機相を分離した。水相を、200 ml のジクロロメタンで2回抽出した。化合した有機部位 (fraction) を乾燥し、そして、ロト蒸発器 (rotoevaporator) 上で溶媒を除去し、45 g の粗製の製造物を得た。この粗製製造物をジクロロメタンに溶解し、そしてシリカゲルのプラグを通して濾過し、溶媒の蒸発後、24 g の目的の化合物をオイルとして得た (インダセン - 1 - o n e 出発材料に対し、収率77%)。

EIMS : m / z (%) 290 (M⁺, 100), 269 (92), 247 (43), 226 (31), 203 (22), 165 (8)

【 0 2 3 7 】

6 b 6 - メチル - 4 - (2, 5 - ジメチルフェニル) - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - インダセン (6 b) の製造

4 - (2, 5 - ジメチル - フェニル) - 2 - メチル - 3, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 2 H - s - インダセン - 1 - o n e (24.0 g, 0.0806 mol) を、300 ml のメチル - t e r t - プチルエーテルに溶解し、そして46 ml のLiAlH₄のエーテル溶液 (1 M, 0.046 mol) で、0 °C で処理した。室温で2時間処理した後、20 ml の2 M HCl 溶液を注意深く加えた。有機相を分離し、そして水相をメチル - t e r t - プチルエーテルで2回抽出した。化合した有機部分を乾燥 (MgSO₄) させ、そして蒸発させてオイルとした。このオイルをトルエン (200 ml) に溶解し、p - トルエンスルホン酸 (0.5 g) を加え、そして混合物を、還流において1 h 攪拌した。冷却後、反応混合物をNaHCO₃の飽和水性溶液、ブラインで洗浄し、そして乾燥 (MgSO₄) させた。溶媒を蒸発させ、20.4 g の製造物 (収率92%) を得た。

¹H NMR (CDCl₃) : 7.0 - 7.3 (m, 3 H), 6.9 (s, 1 H), 6.5 (

20

30

40

50

s、1H)、3.1-2.8(m、3H)、2.4-2.7(m、2H)、2.3(s、3H)、2.0-2.2(m、2H)、2.1(s、3H)、2.0(s、3H)

EIMS: m/z (%) 274 (M⁺, 100)、258 (43)、231 (29)、215 (25)、189 (8)、169 (9)、152 (8)

【0238】

6c ジメチル-(4-(2,5-ジメチルフェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセニル)(2-*i*-プロピル-4-(4-*t*-ブチルフェニル)-1-インデニル)-シラン(6c)の製造

4-(2,5-ジメチル-フェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン(3.3g、12.1mmol)を、50mlのエーテルに溶解し、そしてヘキサン中5.0mLのブチルリチウム(2.5M、12.5mmol)で、-78で処理した。室温で3h攪拌後、95マイクロリットルのN-メチル-イミダゾールを注射器(syringe)で加え、そして15分間攪拌した。THF(ca.30ml)を0で加え、後述するクロロシランを加える前に、澄んだ溶液を得た。4-(4-*tert*-ブチル-フェニル)-2-イソプロピル-1H-インデン(3.5g、12.1mmol)をエーテル(50ml)中に溶解し、そして、-40で、ヘキサン中5.2mlのブチルリチウム(2.5M、13.0mmol)で処理した。室温で3h攪拌後、-78で、15.6mmolのジクロロジメチルシランを注射器で加えた。混合物を室温で16h攪拌し、濾過し、ガラス瓶中で溶媒を除去し、濾過物からアモルファス固体製造物を残した。この製造物をTHFに溶解し、-78に冷却し、そして上述のように製造した4-(2,5-ジメチル-フェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセンのリシオ(lithio)塩のエーテル/THF溶液で処理した。この混合物を室温にまで暖め、そして10mlのNH₄Clの飽和水性溶液で反応を停止させる前に、一晚攪拌した。有機相を分離し、40mlのブライン溶液で洗浄し、乾燥(MgSO₄)させ、そして蒸発させてオイルとした。シリカ上のクロマトグラフィー(ヘプタン中、10%CH₂Cl₂)で、7.0gの製造物をホワイト固体として得た(収率84%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.1-8.0(m、13H)、6.5(s、1H)、4.0-4.4(m、2H)、2.8-3.4(m、6H)、2.7(s、3H)、1.8(s、9H)、1.5(m、3H)、1.2(m、3H)、0.0-0.4(m、6H)

EIMS: m/z (%) 620 (M⁺, 4)、331 (100)、291 (19)、271 (9)、243 (7)、215 (5)、191 (2)、165 (2)

【0239】

6 ジメチルシランジイル-(6-メチル-4-(2,5-ジメチルフェニル)-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセン-7-イル)-(2-イソプロピル-4-(4-*tert*-ブチルフェニル)-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリド(6)の製造

ジメチル-(4-(2,5-ジメチルフェニル)-6-メチル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセニル)(2-*i*-プロピル-4-(4-*t*-ブチルフェニル)-1-インデニル)-シラン(5.5g、8.9mmol)を50mlのエーテルに溶解し、-10に冷却し、そしてヘキサン中7.4mlのブチルリチウム(2.5M、18.2mmol)で処理した。室温で4h攪拌した後、溶媒を減圧下に除去し、そしてジルコニウム(IV)クロリド(2.07g、8.9mmol)を乾燥粉末として加えた。この混合物を40mlのペンタン中で10分間攪拌し、そして、0で、40mlのエーテルを加えた。フラスコと内容物を室温にまで暖め、そして反応混合物を一晚攪拌した。結果物であるイエロー-オレンジの沈殿物を、閉じたフリットの漏斗に集め、エーテル、ペンタンで洗浄し、そしてガラス瓶中で乾燥させた(4.05g)。この製造物をトルエン中で再結晶化させ、1.5gのメタロセンを得た(収率22%、>90%ラセミ化合物状態)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.5-7.7(m、2H)、7.4-7.5(m、2H)、7.3-7.4(m、2H)、7.0-7.2(m、3H)、6.35(s、1H)、3.3-3.5(m、1H)、2.8-3.0(m、3H)、2.4(m、1H)、2.3

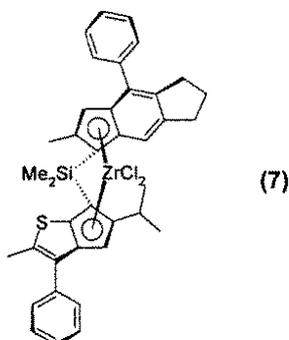
(s, 3H)、2.2 (s, 3H)、2.0 (m, 2H)、1.9 (s, 3H)、1.2 - 1.4 (s, 9H; s, 3H; s, 3H, d, 3H)、1.1 (d, 3H)

【0240】

7. ジメチルシランジイル-(2-Me-5-iPr-3-Ph-シクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)(6-Me-8-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセニル)-ジルコニウムジクロリド(7)

【0241】

【化32】



10

【0242】

7a (6-Me-8-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセニル)(2-Me-5-iPr-3-Ph-6-ヒドロシクロシクロペンタ[2,3-b]チオフェン-6-イル)SiMe₂(7a)の製造

2-Me-5-iPr-3-Ph-4-ヒドロシクロシクロペンタ[2,1-b]チオフェン(7.0g、0.0276mol、WO03/045964に記載された様に製造)を75mlのエーテルに溶解し、そしてヘキサン中11.6mlのブチルリチウム(2.5M、0.029mol)で、0℃で処理した。室温で4h攪拌した後、この混合物を-78℃に冷却し、そして、5.0ml(0.414mol)のジクロロジメチルシランをフラスコ内に注射した。反応混合物を室温にまで暖め、16h攪拌し、濾過し、そしてガラス瓶中で濾過物から揮発分を除去した。残留物を60mlのTHFに溶解し、-78℃にまで冷却し、後述するように製造した6-Me-8-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセンのリチウム塩(60ml、0.0295mol)のTHF/エーテル溶液で処理した。室温で18h攪拌した後、20mlのNH₄Clの飽和水溶液を加えた。有機部分を分離し、ブライン溶液で洗浄し、そして乾燥(MgSO₄)させた。ロト蒸発器上で溶媒を蒸発させた後、ダークブラウンオイル(15.7g)を回収した。粗製の製造物をシリカ上でカラムクロマトグラフィー(ヘキサン中、10%CH₂Cl₂)に付し、ホワイト固体(11g、71%)として製造物(7a)を得た。

¹H NMR (CDCl₃): 7.3-7.8 (m, 11H)、6.7-6.9 (m, 2H)、3.9-4.2 (4シグレット、2H合計)、2.9-3.3 (m, 4H)、2.7-2.8 (m, 3H)、2.2-2.5 (m, 4H)、1.2-1.6 (m, 8H)、0.0-0.5 (マルチプレット&3シグレット、6H合計)

【0243】

上記で使用する6-Me-8-Ph-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセニルリチウムの製造

7.1g(0.295mol)の6-メチル-8-フェニル-1,2,3,5-テトラヒドロ-s-インダセンを60mlのエーテルに溶解させ、そして、0℃で、ヘキサン中11.8mlのブチルリチウム(2.5M、0.295mol)で処理した。室温で4h攪拌した後、N-Me-イミダゾールの230μlを注射器によって加え、そして、15分間攪拌した。混合物を0℃に冷却し、そして、全固体が溶解するまでTHFを加えた(c.a.15ml)。この溶液を、上述した反応に直ちに使用した。

50

【0244】

7 ジメチルシランジイル - (2 - Me - 5 - iPr - 3 - Ph - シクロペント [2, 3 - b]チオフェン - 6 - イル) (6 - Me - 8 Ph - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - イングセニル) - ジルコニウムジクロリド (7) の製造

6.58 g (0.0118 mol) の (6 - Me - 8 Ph - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - イングセニル) (2 - Me - 5 - iPr - 3 - Ph - 6 - ヒドロシクロペント [2, 3 - b]チオフェン - 6 - イル) SiMe_2 を、60 ml のエーテルに溶解し、0 で、ヘキサン中 9.9 ml のブチルリチウム (2.5 M, 0.0248 mol) で処理し、そして、室温で 4 h 攪拌した。ガラス瓶内で、オレンジ色のスラリーから溶媒を除去し、 ZrCl_4 (2.7 g, 0.012 mol) を加え、そして混合物を 40 ml のペンタン 10
 中で 10 分間攪拌した。エーテル (40 ml) を加え、そして攪拌を 48 h 続けた。結果物であるイエロー固体を閉じたフリットの漏斗に集め、エーテルで洗浄し、そしてガラス瓶内で乾燥させた (3.3 g)。NMR 分析は、この部分が、主に *pseudo-racemic* 状態 20
 で含んでいることを示した。濾過物を蒸発させ、イエロー - オレンジ固体 (5.4 g) とした。NMR 分析は、この部分は、*pseudo-racemic & meso* 状態 (form) と不純物とを合わせた混合物であることを示した。イエロー不溶物を DME 内において、1.0 g の LiCl を用い、5 h (5 時間) 還流させた。冷却後、不溶物を閉じたフリットの漏斗に集め、ジクロロメタン (100 ml) で抽出した。抽出物の現場蒸発 (*in-situ evaporation*) により、0.5 g の *pseudo-racemic* { Me_2Si (2 - Me - 5 - iPr - 3 - Ph - シクロペント [2, 3 - b]チオフェン - 6 - イル) (6 - Me - 8 - Ph - 1, 2, 3, 5 - テトラヒドロ - s - イングセニル)} ZrCl_2 を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): (*pseudo-racemic* 状態) 7.2 - 7.6 (m, 1 H)、6.7 (s, 1 H)、6.5 (s, 1 H)、3.15 - 3.3 (m, 1 H)、2.9 - 3.05 (m, 3 H)、2.7 - 2.9 (m, 1 H)、2.55 (s, 3 H)、2.35 (s, 3 H)、2.0 (m, 2 H)、1.3 (s, 3 H)、1.1 (s, 3 H & d, 3 H)、0.95 (d, 3 H); (*pseudo-meso* 状態) 7.2 - 7.6 (m, 1 H)、6.6 (s, 1 H)、6.45 (s, 1 H)、2.9 - 3.1 (m, 4 H)、2.6 - 2.8 (m, 1 H)、2.4 (s, 3 H)、2.3 (s, 3 H)、1.8 - 2.2 (m, 2 H)、1.4 (d, 3 H)、1.35 (s, 3 H)、1.2 (s, 3 H & d, 3 H) 30

【0245】

以下のメタロセンを重合試験に使用した。

【0246】

【表1】

| メタロセン (MC) No. | 構造 | |
|----------------|---|----|
| 1 | Me ₂ Si(6-Me-4-(p ¹ Bu-Ph)-1,2,3,5-テトラヒド ^o ρ-s-インダ ^o セン-7-イル)(2 ¹ Pr-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)ZrCl ₂ (実施例1より) | |
| 2 | Me ₂ Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒド ^o ρ-s-インダ ^o セン-7-イル)(2 ¹ Pr-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)ZrCl ₂ (実施例2より) | |
| 3 | Me ₂ Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-テトラヒド ^o ρ-s-インダ ^o セン-7-イル)(2 ¹ Pr-4-Ph-1-イント ^o)ZrCl ₂ (実施例3より) | 10 |
| 4 | Me ₂ Si(2-Me-4-(p ¹ Bu-Ph)-テトラヒド ^o ロシロヘ ^o ンタ [b]ナフタレニル)(2 ¹ Pr-4-Ph-1-イント ^o)ZrCl ₂ (実施例4より) | |
| 5 | Me ₂ Si(6-Me-4,8-Ph ₂ -1,2,3,5-テトラヒド ^o ρ-s-インダ ^o セン-7-イル)(2 ¹ Pr-4-Ph-1-イント ^o)ZrCl ₂ (実施例5より) | |
| 6 | Me ₂ Si(6-Me-4-(2,5-Me ₂ Ph)-1,2,3,5-テトラヒド ^o ρ-s-インダ ^o セン-7-イル)(2 ¹ Pr-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)ZrCl ₂ (実施例6より) | |
| 7 | Me ₂ Si(2-Me-5-iPr-3-Ph-シクロヘ ^o ント [2,3-b]チオフェン-6-イル)(6-Me-8-Ph-1,2,3,5-テトラヒド ^o ρ-s-インダ ^o セニル)ZrCl ₂ (実施例7より) | |
| C1 | Me ₂ Si(2-Me-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)(2 ¹ Pr-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)ZrCl ₂ | 20 |
| C2 | Me ₂ Si(2,6-Me ₂ -4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)(2 ¹ Pr-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)ZrCl ₂ | |
| C3 | Me ₂ Si(2,7-Me ₂ -4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)(2 ¹ Pr-4-(p ¹ Bu-Ph)-1-イント ^o)ZrCl ₂ | |

【0247】

【表 2】

単独重合及びポリマー分析

| 実施例 | MC No. | 量 | プロピレン | H ₂ | 活性 | T _m | I.V. | M _w | Q |
|------|--------|--------|--------|----------------|-----|----------------|------|----------------|-----|
| P 1 | 1 | 603 mg | 3.5 kg | no | 1.0 | 159.0 | 3.72 | 548 | 2.7 |
| P 2 | 1 | 405 mg | 3.5 kg | yes | 3.9 | 157.6 | 1.86 | 251 | 2.7 |
| P 3 | 2 | 599 mg | 3.5 kg | no | 1.0 | 157.8 | 4.11 | 591 | 3.4 |
| P 4 | 2 | 397 mg | 3.5 kg | yes | 3.4 | 155.7 | 2.22 | 298 | 3.5 |
| P 5 | 3 | 50 mg | 3.5 kg | no | 1.5 | 155.0 | 3.6 | 559 | 2.4 |
| P 6 | 3 | 50 mg | 3.5 kg | yes | 2.4 | 155.7 | 1.9 | 229 | 1.9 |
| P 7 | 4 | 608 mg | 3.5 kg | No | 1.2 | 155.7 | 4.3 | 627 | 3.1 |
| P 8 | 4 | 243 mg | 3.5 kg | Yes | 5.8 | 156.5 | 2.2 | 271 | 3.4 |
| P 7 | 5 | 50 mg | 3.5 kg | no | 1.9 | 160.3 | 2.77 | 355 | 2.1 |
| P 8 | 5 | 50 mg | 3.5 kg | yes | 3.9 | 159.1 | 2.06 | 253 | 1.9 |
| P 9 | 6 | 50 mg | 3.5 kg | no | 2.0 | 157.4 | 4.57 | 795 | 2.8 |
| P 10 | 6 | 50 mg | 3.5 kg | yes | 3.9 | 159.3 | 1.74 | 219 | 2.2 |
| P11 | 7 | 598 mg | 3.5 kg | no | 1.3 | 154.0 | 3.49 | 474 | 3.0 |
| cP 1 | C1 | 570 mg | 3.5 kg | no | 0.6 | 152.5 | 2.53 | 356 | 2.3 |
| cP 2 | C1 | 650 mg | 3.5 kg | yes | 2.7 | 154.3 | 1.94 | 240 | 2.2 |
| cP 3 | C2 | 730 mg | 3.5 kg | no | 1.2 | 155.4 | 3.00 | 458 | 2.4 |
| cP 4 | C2 | 650 mg | 3.5 kg | yes | 2.9 | 153.3 | 1.87 | 235 | 2.5 |
| cP 5 | C3 | 590 mg | 3.5 kg | no | 1.4 | 155.7 | 2.67 | 401 | 2.5 |
| cP 6 | C3 | 286 mg | 3.5 kg | yes | 7.1 | 158.2 | 1.80 | 214 | 2.1 |

10

20

30

単位と略符：活性：kg/(g*h)；融点 (T_m): °C；粘度数 (I.V.): dl/g；

質量平均モル質量 (M_w): 10³ g/mol；多分散度：Q=M_w/M_n

【 0 2 4 8 】

【表 3】

共重合及びポリマー分析

| 実施例 | MC No. | 量 | 活性 | I.V. | M _w | Q | T _m | C2 含有量 |
|------|--------|--------|------|------|----------------|------|----------------|--------|
| P 12 | 1 | 199 mg | 7.4 | 4.80 | 909 | 3.1 | 123.3 | 3.8 |
| P 13 | 2 | 205 mg | 3.1 | 4.91 | 728 | 3.9 | 123.5 | 4.7 |
| P 14 | 3 | | | | | | | |
| P 15 | 4 | 210 mg | 3.5 | 5.82 | 883 | 3.3 | 128.3 | 4.0 |
| P 16 | 5 | 40 mg | 4.2 | 4.3 | 594 | 2.31 | 108.1 | 6.2 |
| P 17 | 6 | 40 mg | 4.2 | 4.95 | 994 | 3.7 | 119.7 | 4.7 |
| P 18 | 7 | 210 mg | 11.9 | 3.92 | 574 | 2.91 | 118.0 | 5.0 |
| cP 7 | C1 | 209 mg | 3.4 | 2.86 | 433 | 2.3 | 125.8 | 3.2 |
| cP 8 | C2 | 207 mg | 5.4 | 3.71 | 608 | 2.7 | 122.8 | 3.4 |
| cP 9 | C3 | 196 mg | 7.0 | 3.25 | 452 | 2.5 | 118.3 | 4.6 |

単位と略符：活性：kg/(g*h)；融点 (T_m): °C；粘度数 (I.V.): dl/g；

質量平均モル質量 (M_w): 10³ g/mol；多分散度：Q=M_w/M_n；C2 含有量：質量%

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ニファンテーエフ, イルヤ
ロシア、117526、モスクワ、12-3-60、バキンスキー、コミサロフ、ストリート、2
6
- (72)発明者 エルダー, ミハエル
ドイツ、60325、フランクフルト、アム、マイン、シューマンシュトラッセ、64
- (72)発明者 イフチェンコ, パヴェル
ロシア、119285、モスクワ、セカンド、モスフィルモスキー、パー、24、アパート、5
- (72)発明者 バグロフ, ヴラジミル
ロシア、119192、モルクワ、ストレットヴァ、ストリート、4、アパート、71

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特許第3181920(JP, B2)
特開平09-176222(JP, A)
国際公開第2003/045964(WO, A1)
特表2003-533550(JP, A)
特表2002-511503(JP, A)
特表2002-511499(JP, A)
特表2002-506074(JP, A)
特表2006-509059(JP, A)
特表2007-505947(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 7/00-19/00
CA/REGISTRY(STN)