

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4448349号
(P4448349)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月29日(2010.1.29)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 F 19/00 (2006.01) C O 7 F 19/00
 C O 7 F 9/6568 (2006.01) C O 7 F 9/6568
 C O 7 F 17/02 (2006.01) C O 7 F 17/02

請求項の数 20 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2004-67008 (P2004-67008)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成16年3月10日 (2004. 3. 10)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2005-255576 (P2005-255576A)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(43) 公開日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成18年10月2日 (2006. 10. 2)		弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100112726
			弁理士 黒田 薫
		(72) 発明者	高橋 保
			北海道札幌市中央区南13条西21丁目1-3-404

最終頁に続く

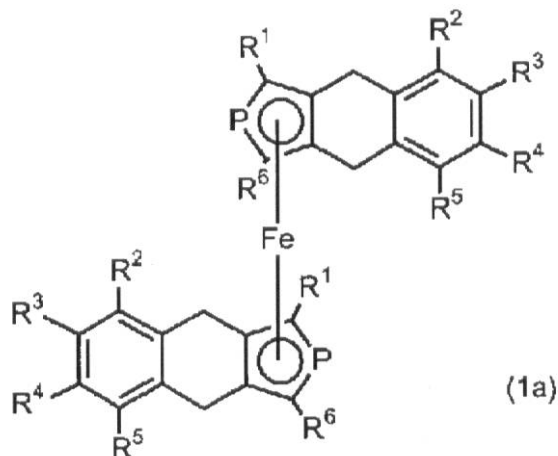
(54) 【発明の名称】 ホスファフェロセン誘導体及びその製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1a)で示されるホスファフェロセン誘導体。

【化1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である。]

20

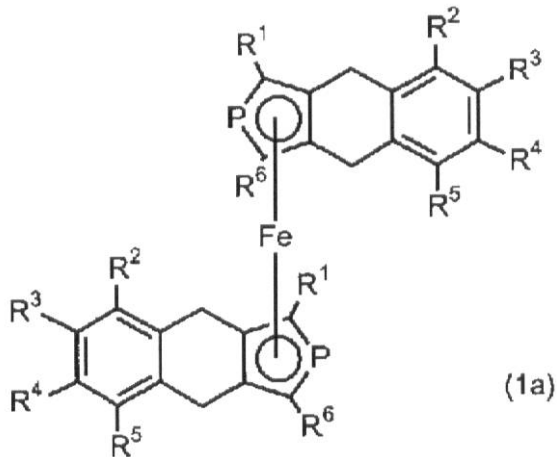
【請求項 2】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である、請求項 1 に記載のホスファフェロセン誘導体。

【請求項 3】

下記式 (1 a) で示されるホスファフェロセン誘導体の製造方法であって、

【化 2】



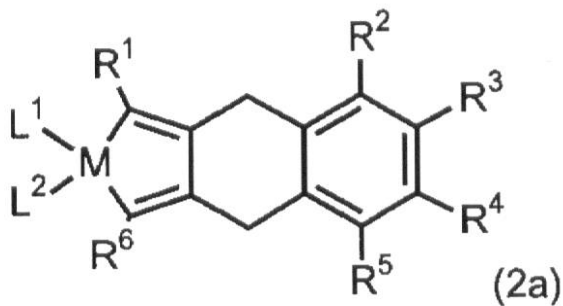
10

20

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である。]

下記式 (2 a) で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と、

【化 3】



30

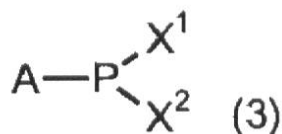
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記の意味を有する。

Mは、遷移金属を示し、

L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]

下記式 (3) で示されるホスフィンと

【化 4】

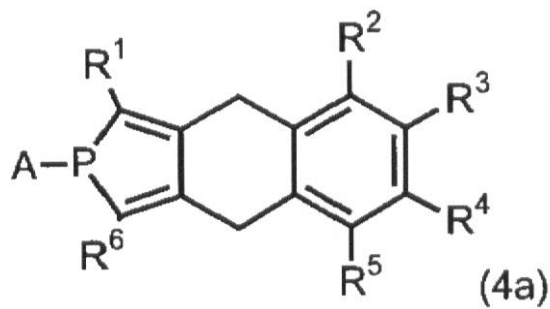


40

[式中、Aは、ハロゲン原子又は $C_6 \sim C_{12}$ アリール基であり、 X^1 及び X^2 は、脱離基を示す。]

を反応させ、下記式 (4 a) で示される中間体を得る工程と、

【化5】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及びAは、上記の意味を有する。]
前記式(4a)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る工程と、前記反応混合物と鉄塩を反応させる工程とを含むことを特徴とするホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項4】

前記鉄塩が、塩化鉄である、請求項4に記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項5】

Mが、周期表第4族から第6族の遷移金属である、請求項3又は4に記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

20

【請求項6】

Mが、ジルコニウムである、請求項3～5のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項7】

前記アニオン性配位子が、非局在化環状⁵-配位系配位子であって、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、t-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ジエチルシクロペンタジエニル基、ジイソプロピルシクロペンタジエニル基、ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、2-メチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基及びアズレニル基からなる群から選ばれるものである、請求項3～6のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

30

【請求項8】

X^1 及び X^2 が、ハロゲン原子である、請求項3～7のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項9】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である、請求項3～8のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

40

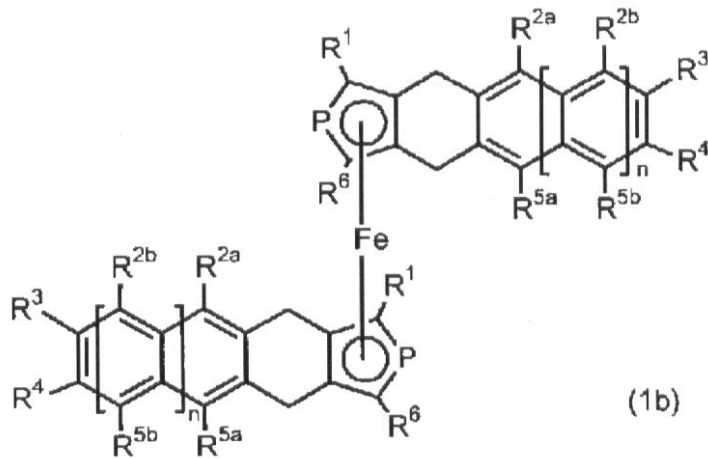
【請求項10】

前記還元剤が、リチウム、マグネシウム、カリウム又はナトリウムである、請求項3～9のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項11】

下記式(1b)で示されるホスファフェロセン誘導体。

【化6】



10

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、 n は1以上の整数である。]

【請求項12】

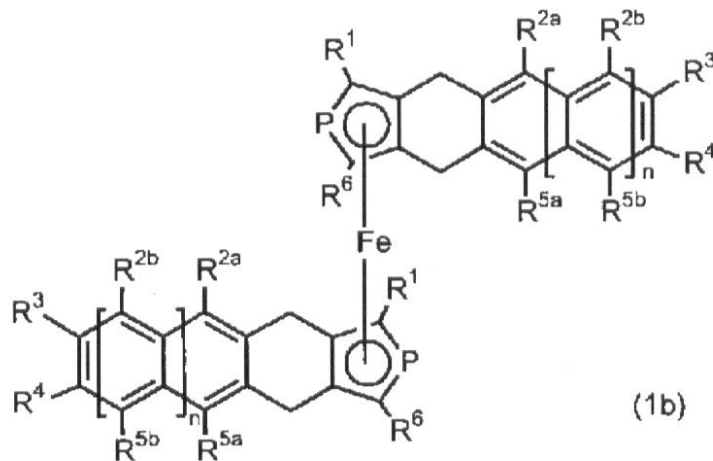
R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である、請求項11に記載のホスファフェロセン誘導体。

20

【請求項13】

下記式(1b)で示されるホスファフェロセン誘導体の製造方法であって、

【化7】



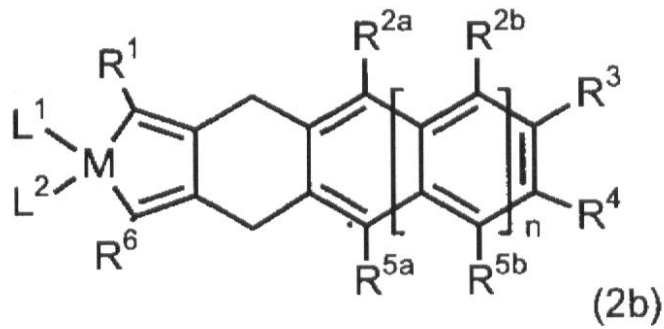
30

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であり、 n は1以上の整数を示す。]

40

下記式(2b)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と、

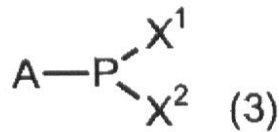
【化 8】



10

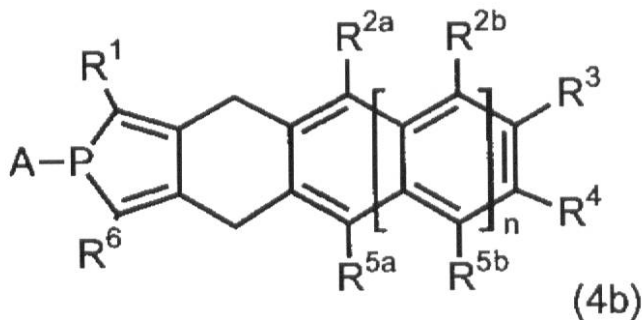
[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 及び n は、上記の意味を有する。
 M は、遷移金属を示し、
 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。
 但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]
 下記式(3)で示されるホスフィンと

【化 9】



20

[式中、 A は、ハロゲン原子又は $C_6 \sim C_{12}$ アリール基であり、
 X^1 及び X^2 は、脱離基を示す。]
 を反応させ、下記式(4b)で示される中間体を得る工程と、
 【化 10】



30

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 A 及び n は、上記の意味を有する。]

前記式(4b)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る工程と、前記反応混合物と鉄塩を反応させる工程とを含むことを特徴とするホスファフェロセン誘導体の製造方法。

40

【請求項 14】

前記鉄塩が、塩化鉄である、請求項 13 に記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項 15】

M が、周期表第 4 族から第 6 族の遷移金属である、請求項 13 又は 14 に記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項 16】

M が、ジルコニウムである、請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

50

【請求項 17】

前記アニオン性配位子が、非局在化環状⁵-配位系配位子であって、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル基、t-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、ジエチルシクロペンタジエニル基、ジイソプロピルシクロペンタジエニル基、ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、2-メチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基及びアズレニル基からなる群から選ばれるものである、請求項13~16のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

10

【請求項 18】

X¹及びX²が、ハロゲン原子である、請求項13~17のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項 19】

R¹、R^{2a}、R^{2b}、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}及びR⁶が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、C₁~C₁₀アルキル基である、請求項13~18のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

【請求項 20】

前記還元剤が、リチウム、マグネシウム、カリウム又はナトリウムである、請求項13~19のいずれかに記載のホスファフェロセン誘導体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホスファフェロセン誘導体及びその製造方法に関し、より詳しくはアセン部分を含むホスファフェロセン誘導体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フェロセン誘導体は有機機能性材料として有用であり、また、2つのアセンがコミュニケーションする新しい機能を持つ材料となる可能性が期待されている。一方、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン等のポリアセンも共役系高分子であるため、有機機能性材料として有用であることが知られている。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、これまでアセン類を持つフェロセン誘導体は知られていなかった。このような材料は、フェロセンとポリアセンの両方の特質を兼ね備えていることが期待され、その有用性は甚大である。しかも、所望の置換基を導入することができる手法があれば、その機能、物性を制御することが可能となるため、より望ましい。

40

【課題を解決するための手段】

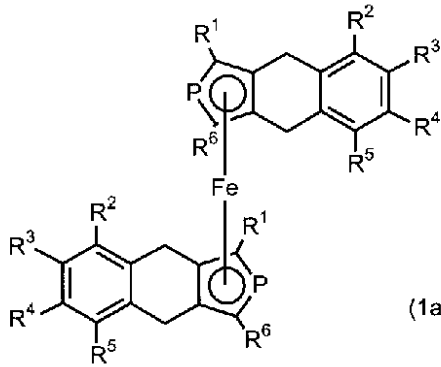
【0004】

本発明は、アセン類を持つフェロセン誘導体の提供、及び所望の置換基を導入することができる手法の提供を目的とする。

【0005】

本発明の第1態様では、下記式(1a)で示されるホスファフェロセン誘導体が提供される。

【化 1 1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、並びに、 R^4 及び R^5 は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 - N (B) - で示される基 (式中、B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]

20

【 0 0 0 6】

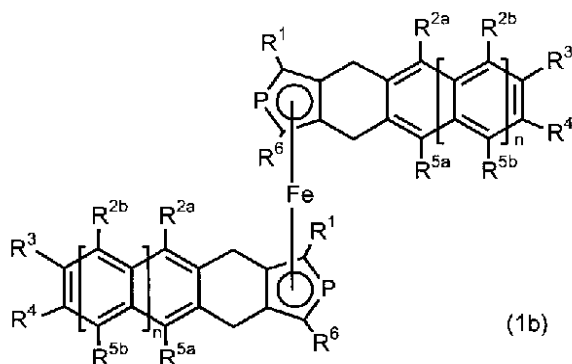
本発明の第 1 態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが更に好ましい。

【 0 0 0 7】

本発明の第 2 態様では、下記式 (1 b) で示されるホスファフェロセン誘導体が提供される。

30

【化 1 2】



40

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^3 及び R^4 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 - N (B)

50

- で示される基（式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。）で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、

nは1以上の整数である。]

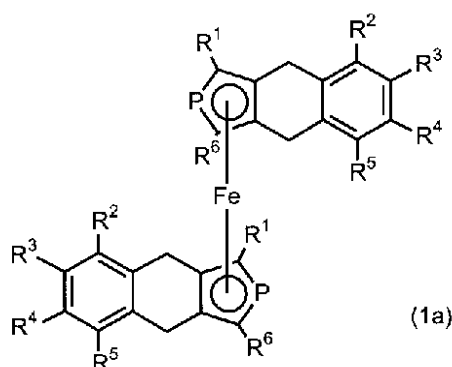
【0008】

本発明の第2態様において、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが更に好ましい。

【0009】

本発明の第3態様では、本発明の第1態様にかかるホスファフェロセン誘導体の製造方法の一態様が提供される。具体的には、本発明の第3態様では、下記式(1a)で示されるホスファフェロセン誘導体の製造方法であって、

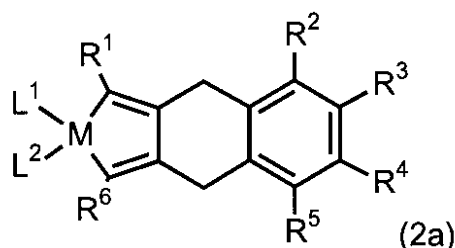
【化13】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、並びに、 R^4 及び R^5 は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式-N(B)-で示される基（式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。）で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]

下記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と、

【化14】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記の意味を有する。Mは、遷移金属を示し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]

下記式(3)で示されるホスフィンと

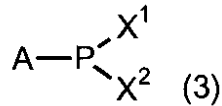
10

20

30

40

【化 15】

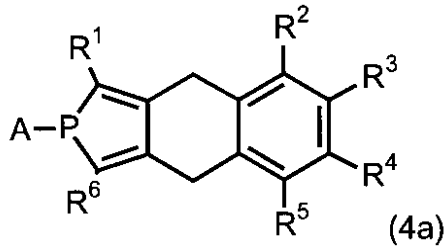


[式中、Aは、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシカルボニル基であり、X¹及びX²は、脱離基を示す。]

10

を反応させ、下記式(4a)で示される中間体を得る工程と、

【化 16】



20

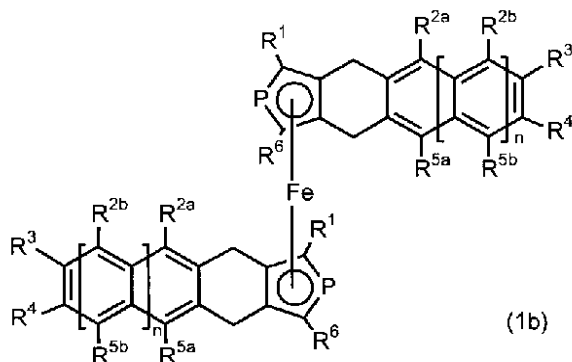
[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びAは、上記の意味を有する。]

前記式(4a)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る工程と、前記反応混合物と鉄塩を反応させる工程とを含むことを特徴とするホスファフェロセン誘導体の製造方法が提供される。

【0010】

本発明の第4態様では、本発明の第2態様にかかるホスファフェロセン誘導体の製造方法の一態様が提供される。具体的には、本発明の第4態様では、下記式(1b)で示されるホスファフェロセン誘導体の製造方法であって、

【化 17】



30

40

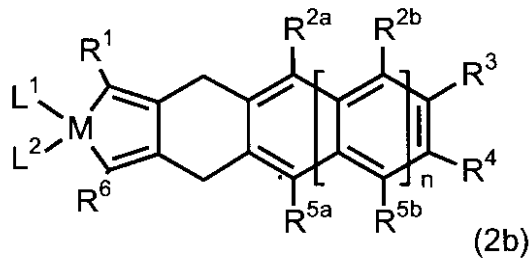
[式中、R¹、R^{2a}、R^{2b}、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}及びR⁶は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシカルボニル基であり、ただし、R³及びR⁴は、互いに架橋してC₄～C₂₀飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式-N(B)-で示される基(式中、Bは水素原子又はC₁～C₂₀炭化水素基である。)で中断されて

50

いてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、 n は1以上の整数を示す。]

下記式(2b)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と、

【化18】

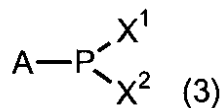


10

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 及び n は、上記の意味を有する。
Mは、遷移金属を示し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、
アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]

下記式(3)で示されるホスフィンと

【化19】

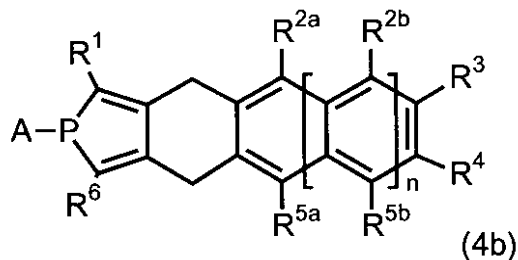


20

[式中、Aは、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、 X^1 及び X^2 は、脱離基を示す。]

を反応させ、下記式(4b)で示される中間体を得る工程と、

【化20】



30

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、A及び n は、上記の意味を有する。]

前記式(4b)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る工程と、前記反応混合物と鉄塩を反応させる工程とを含むことを特徴とするホスファフェロセン誘導体の製造方法が提供される。

40

【0011】

本発明の第3態様及び第4態様において、前記鉄塩が、塩化鉄であることが好ましい。

【0012】

本発明の第3態様及び第4態様において、Mが、周期表第4族から第6族の遷移金属であることが好ましく、Mが、ジルコニウムであることが特に好ましい。

【0013】

本発明の第3態様及び第4態様において、前記アニオン性配位子が、非局在化環状⁵配位系配位子であって、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基であることが好ましい。

50

【 0 0 1 4 】

本発明の第 3 態様及び第 4 態様において、 X^1 及び X^2 が、ハロゲン原子であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明の第 3 態様及び第 4 態様において、前記還元剤が、リチウム、マグネシウム、カリウム又はナトリウムであることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 3 態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが更に好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の第 4 態様において、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが更に好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、所望の置換基を有するアセン類を持つフェロセン誘導体が提供される。

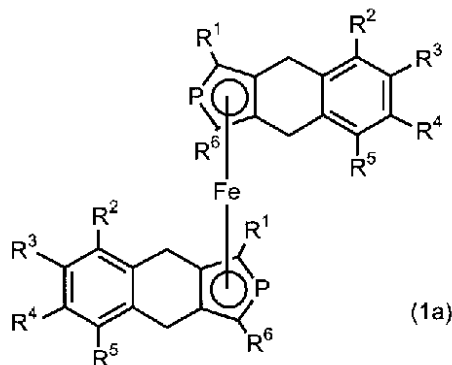
20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

本発明の第 1 態様では、下記式 (1 a) で示されるホスファフェロセン誘導体が提供される。

【 化 2 1 】



30

【 0 0 2 0 】

本発明の第 1 態様にかかる上記式 (1 a) で示されるホスファフェロセン誘導体は、共役系 5 員環のほかにベンゼン環を有しているため、2つのアセンが相互作用することが期待される。このため、例えば導電性材料や発光素子材料として特異的な性質を発現することが期待され、フェロセンとポリアセンの両方の特質を生かした新しい材料への利用が拓けると考えられる。

40

【 0 0 2 1 】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。

50

【 0 0 2 2 】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基、($C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

【 0 0 2 3 】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

10

【 0 0 2 4 】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

20

【 0 0 2 6 】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

30

【 0 0 2 8 】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、*o*-クメニル、*m*-クメニル、*p*-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

40

【 0 0 3 0 】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

50

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げるができる。

【0032】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

【0033】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基であることが好ましい。アリールオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等を挙げるができる。

【0034】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル等を挙げるができる。

【0035】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシカルボニル基であることが好ましい。アリールオキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル、フェニルフェノキシカルボニル等を挙げるができる。

【0036】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げるができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0037】

本明細書において、「置換基を有していてもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

【0038】

本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、制限するわけではないが、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

【0039】

本発明において、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、並びに、 R^4 及び R^5 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環～16員環であることが好ましく、4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環あってもよいし、脂肪族環あってもよい。また、これらの

10

20

30

40

50

置換基が形成する環に、更に単数又は複数の環が形成されていてもよい。

【0040】

前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子または式 $N(B)$ で示される基（式中、 B は水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。）で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環であってもよい。かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。

【0041】

B は、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子または $C_1 \sim C_7$ 炭化水素基であることが更に好ましく、 B は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、フェニル基またはベンジル基であることが更になお好ましい。

10

【0042】

この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

【0043】

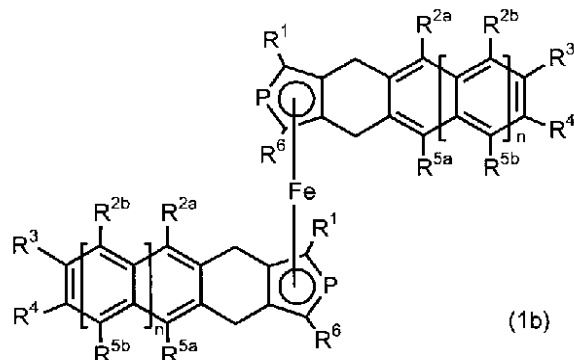
本発明の第1態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることがより好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、メチル基、エチル基又はプロピル基であることが更に好ましい。

20

【0044】

本発明の第2態様では、下記式(1b)で示されるホスファフェロセン誘導体が提供される。

【化22】



30

【0045】

本発明の第2態様にかかる上記式(1b)で示されるホスファフェロセン誘導体は、本発明の第1態様にかかる上記式(1a)で示されるホスファフェロセン誘導体に比べて縮合しているベンゼン環の数が多いため、特異的な性質を示すと考えられる。

【0046】

上記式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニ

40

50

ル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基である。

【0047】

R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、
「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基」、「アミノ基」、「シリ
ル基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボ
ニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭
化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニ
ル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エ
トキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{12}$ アリアルオキシ基（例えば、フェニルオ
キシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例え
ば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げることができる。この場合、
置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入
されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なっ
ていてもよい。

10

【0048】

本発明において、 R^3 及び R^4 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成
してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環～16員環であることが好ましく、
4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環あつて
もよいし、脂肪族環であってもよい。また、これらの置換基が形成する環に、更に単数又
は複数の環が形成されていてもよい。

20

【0049】

前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウ
ム原子または式 $N(B)$ で示される基（式中、 B は水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水
素基である。）で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環で
あつてもよい。かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環
であつてもよい。

【0050】

B は、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子または C_1
～ C_7 炭化水素基であることが更に好ましく、 B は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、フェ
ニル基またはベンジル基であることが更になお好ましい。

30

【0051】

この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素
基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば
、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{12}$ アリアルオキシ基（例え
ば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロ
ゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などの置換基が導入され
ていてもよい。

【0052】

本発明の第2態様において、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 が、それ
ぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $C_1 \sim$
 C_{20} 炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4
、 R^{5a} 、 R^{5b} 及び R^6 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ アル
キル基であることがより好ましく、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 が、そ
れぞれ、互いに独立し、同一または異なって、メチル基、エチル基、又はプロピル基であ
ることが更に好ましい。

40

【0053】

本発明の第2態様において、 n は1以上の整数であり、1～10であることが好ましく
、1～8であることがより好ましく、1～4であることが更に好ましい。

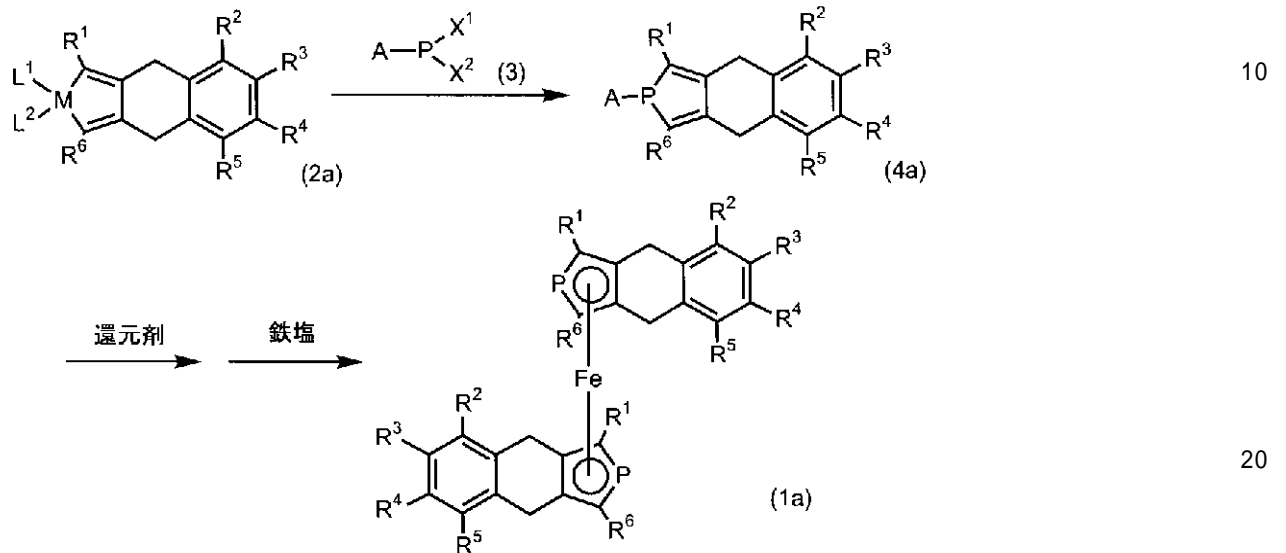
【0054】

本発明の第3態様では、本発明の第1態様にかかるホスファフェロセン誘導体の製造方

50

法の一態様が提供される。具体的には、本発明の第3態様では、下記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と、下記式(3)で示されるホスフィンとを反応させ、下記式(4a)で示される中間体を得る工程と、前記式(4a)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る工程と、前記反応混合物と鉄塩を反応させる工程とを含むことを特徴とする、下記式(1a)で示されるホスファフェロセン誘導体の製造方法が提供される。

【化23】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記の意味を有する。]

【0055】

本発明の第3態様において、下記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体が用いられる。

【化24】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記の意味を有する。]

【0056】

上記式中、Mは、遷移金属を示す。Mとしては、周期表第4族～第6族の遷移金属であることが好ましく、周期表第4族の金属、即ち、チタン、ジルコニウム及びハフニウムであることが更に好ましく、ジルコニウムであることが特に好ましい。

40

【0057】

また、上記式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。ただし、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。

前記アニオン性配位子は、非局在化環状⁵-配位系配位子、 C_1 ～ C_{20} アルコキシ基、 C_6 ～ C_{20} アリールオキシ基又はジアルキルアミド基であることが好ましく、非局在化環状⁵-配位系配位子であることが更に好ましい。非局在化環状⁵-配位系配位子としては、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基を挙げることができ、無置換のシクロペンタジエニル基、及び置換されたシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

50

【0058】

この置換シクロペンタジエニル基は、例えば、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*t*-ブチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、ジエチルシクロペンタジエニル、ジイソプロピルシクロペンタジエニル、ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、インデニル基、2-メチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基及びアズレニル基である。

【0059】

非局在化環状⁵-配位系配位子は、非局在化環状系の1個以上の原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。水素の他に、周期表第14族の元素及び/又は周期表第15、16及び17族の元素のような1個以上のヘテロ原子を含むことができる。

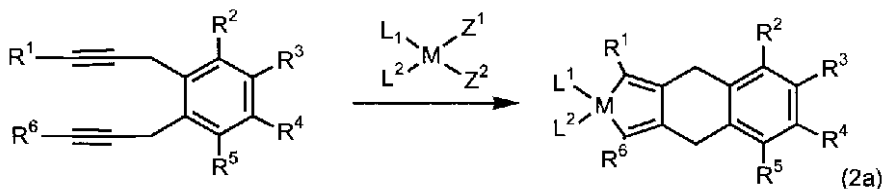
【0060】

非局在化環状⁵-配位系配位子、例えば、シクロペンタジエニル基は、中心金属と、環状であってもよい、一つの又は複数の架橋配位子により架橋されていてもよい。架橋配位子としては、例えば、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$ 、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、*o*- C_6H_4 又は2、2'- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ が挙げられる。

【0061】

上記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体は、例えば下記式で示されるスキームに従って、ビスシクロペンタジエニル金属ジハロゲンのようなメタロセン1モルに約1モルのジインを作用させることにより得ることができる。

【化25】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 M 、 L^1 及び L^2 は、上記の意味を有し、 Z^1 及び Z^2 は、C1等のハロゲン原子を示す。]

【0062】

例えば、上記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体としてジルコナシクロペンタジエン誘導体を用いる場合には、例えば、下記のビスシクロペンタジエニル金属ジハロゲンを用いて合成することができる。

ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム。

【0063】

また、本発明の第3態様において、上記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエ

10

20

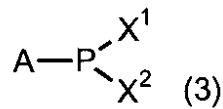
30

40

50

ン誘導体と下記式(3)で示されるホスフィンとを反応させ、中間体を得る(第1工程)。

【化26】



【0064】

上記式中、Aは、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシカルボニル基である。

10

【0065】

Aで示される「C₁～C₂₀炭化水素基」、「C₁～C₂₀アルコキシ基」、「C₆～C₂₀アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「C₁～C₂₀アルコキシカルボニル基」、「C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、C₁～C₁₀炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等)、C₁～C₁₀アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、C₆～C₁₂アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

20

【0066】

本発明の第3態様において、Aは、水素原子、置換基を有していてもよいC₁～C₂₀炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、C₆～C₁₂アリール基又はハロゲン原子であることがより好ましく、フェニル基又は塩素原子であることが更に好ましい。

【0067】

上記式中、X¹及びX²は、脱離基を示す。

本明細書において、脱離基としては、例えば、F、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子、トシラート基(O-S(=O)₂-C₆H₄-CH₃)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル(トリフラート)、C₁～C₂₀アルコキシ基(好ましくは、C₁～C₁₀アルコキシ基であり、更に好ましくは、C₁～C₆アルコキシ基)、C₆～C₂₀アリールオキシ基、トリ低級アルキルシリルオキシ基が挙げられる。

30

【0068】

本発明の第3態様において、X¹及びX²は、ハロゲン原子であることが好ましく、Clであることが特に好ましい。

【0069】

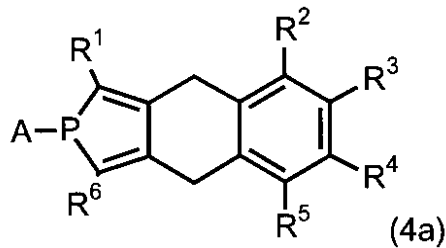
本発明の第3態様において、上記式(3)で示されるホスフィンの量は、上記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体1モルに対して、0.1モル～10モルであることが好ましく、0.5モル～5モルであることがより好ましく、1モル～2モルであることが更に好ましい。

40

【0070】

本発明の第3態様の第1工程において、典型的には、上記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体の溶液に、上記式(3)で示されるホスフィンを添加し、攪拌することにより、下記式(4a)で示される中間体を得る。

【化27】



[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びAは、上記の意味を有する。]

10

【0071】

本発明の第3態様の第1工程において、反応は、好ましくは-50 ~ 80 の温度範囲で行われ、より好ましくは-10 ~ 40 の温度範囲、更に好ましくは0 ~ 30 の温度範囲で行われる。

本発明の第3態様の第1工程において、圧力は、常圧であることが好ましい。

【0072】

本発明の第3態様の第1工程において、溶媒としては、上記式(2a)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

20

【0073】

本発明の第3態様において、第1工程で得られた上記式(4a)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る(第2工程)。

本発明の第3態様において、還元剤としては、リチウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム等を好ましく挙げることができ、リチウムを用いることが特に好ましい。

【0074】

本発明の第3態様において、還元剤の量は、上記式(4a)で示される中間体のアニオンを生成させるため、上記式(4a)で示される中間体に対して過剰量用いることが好ましい。例えば、上記式(4a)で示される中間体1モルに対して1モル以上用いることが好ましく、2モル~20モル用いることが更に好ましい。

30

【0075】

本発明の第3態様の第2工程において、典型的には、第1工程で得られた上記式(4a)で示される中間体から溶媒を除去し、これを新たな溶媒に溶解させ、この溶液に還元剤を添加して攪拌する。

【0076】

本発明の第3態様の第2工程において、反応は、好ましくは-50 ~ 80 の温度範囲で行われ、より好ましくは-0 ~ 40 の温度範囲、更に好ましくは10 ~ 30 の温度範囲で行われる。

40

本発明の第3態様の第2工程において、圧力は、常圧であることが好ましい。

【0077】

本発明の第3態様の第2工程において、溶媒としては、第1工程で得られた上記式(4a)で示される中間体を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0078】

本発明の第3態様において、第2工程で得られた反応混合物と鉄塩とを反応させる(第

50

3工程)。

【0079】

本発明の第3態様において、鉄塩としては、鉄についての塩酸、硫酸等の無機酸の塩を用いることができる。たとえば、ハロゲン化鉄(II)が好ましく、特に、 FeCl_2 が好ましく用いられる。

【0080】

本発明の第3態様において、鉄塩の量は、上記式(4a)で示される中間体のアニオン1モルに対して、0.01モル~10モルであることが好ましく、0.1モル~3モルであることがより好ましく、0.3モル~0.8モルであることが更に好ましい。

【0081】

本発明の第3態様の第3工程において、典型的には、第2工程で得られた反応混合物の溶液に、鉄塩を添加して攪拌する。

【0082】

本発明の第3態様の第3工程において、反応は、好ましくは $-50 \sim 80$ の温度範囲で行われ、より好ましくは $-0 \sim 40$ の温度範囲、更に好ましくは $10 \sim 30$ の温度範囲で行われる。

本発明の第3態様の第3工程において、圧力は、常圧であることが好ましい。

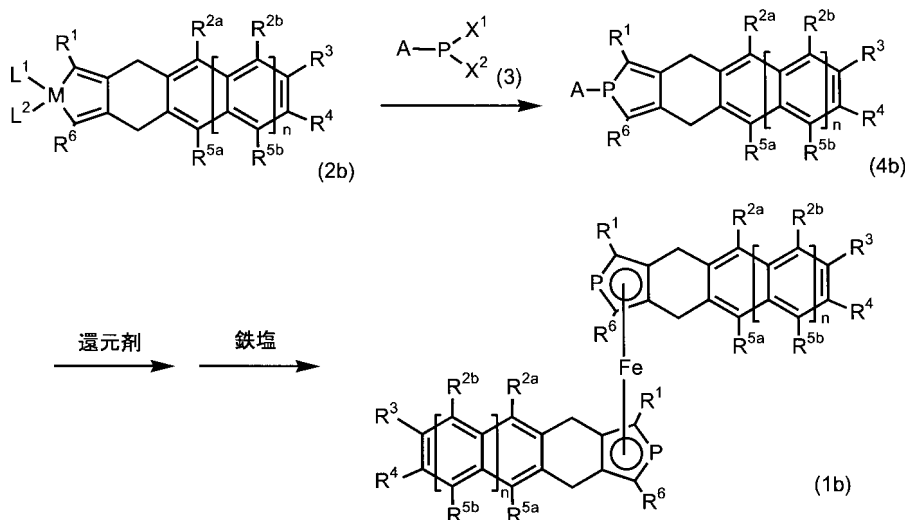
【0083】

本発明の第3態様の第3工程において、溶媒としては、第2工程で得られた反応混合物を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0084】

本発明の第4態様では、本発明の第2態様にかかるホスファフェロセン誘導体の製造方法の一態様が提供される。具体的には、本発明の第4態様では、下記式(2b)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と、下記式(3)で示されるホスフィンとを反応させ、下記式(4b)で示される中間体を得る工程と、前記式(4b)で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る工程と、前記反応混合物と鉄塩を反応させる工程とを含むことを特徴とする、下記式(1b)で示されるホスファフェロセン誘導体の製造方法が提供される。

【化28】



[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 M 、 L^1 、 L^2 及び n は、上記の意味を有する。]

10

20

30

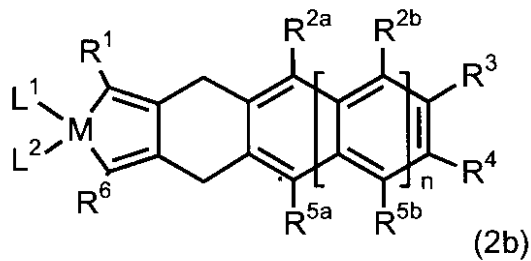
40

50

【 0 0 8 5 】

本発明の第 4 態様において、下記式 (2 b) で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体が用いられる。

【 化 2 9 】



10

[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 M 、 L^1 及び L^2 は、上記の意味を有する。]

【 0 0 8 6 】

本発明の第 4 態様において、 M は、周期表第 4 族～第 6 族の遷移金属であることが好ましく、周期表第 4 族の金属、即ち、チタン、ジルコニウム及びハフニウムであることが更に好ましく、ジルコニウムであることが特に好ましい。

【 0 0 8 7 】

本発明の第 4 態様において、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、非局在化環状⁵-配位系配位子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基又はジアルキルアミド基であることが好ましく、非局在化環状⁵-配位系配位子であることが更に好ましい。非局在化環状⁵-配位系配位子としては、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基を挙げることができ、無置換のシクロペンタジエニル基、及び置換されたシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

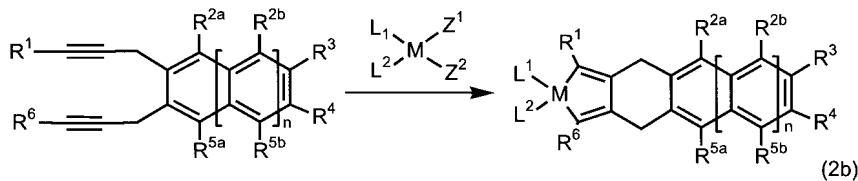
20

【 0 0 8 8 】

本発明の第 4 態様において、上記式 (2 b) で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体は、例えば下記式で示されるスキームに従って、ビスシクロペンタジエニル金属ジハロゲンのようなメタロセン 1 モルに約 1 モルのジインを作用させることにより得ることができる。

30

【 化 3 0 】



[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 n 、 M 、 L^1 及び L^2 は、上記の意味を有し、 Z^1 及び Z^2 は、 Cl 等のハロゲン原子を示す。]

40

【 0 0 8 9 】

例えば、上記式 (2 b) で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体としてジルコナシクロペンタジエン誘導体を用いる場合には、例えば、下記のビスシクロペンタジエニル金属ジハロゲンを用いて合成することができる。

- ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
- ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
- ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
- ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
- ビス(n -ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
- ビス(t -ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；

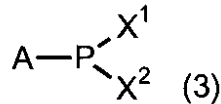
50

ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム。

【0090】

また、本発明の第4態様において、上記式(2b)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体と下記式(3)で示されるホスフィンとを反応させ、中間体を得る(第1工程)。

【化31】



【0091】

上記式中、Aは、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆~C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよいC₆~C₂₀アリールオキシカルボニル基である。

【0092】

Aで示される「C₁~C₂₀炭化水素基」、「C₁~C₂₀アルコキシ基」、「C₆~C₂₀アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「C₁~C₂₀アルコキシカルボニル基」、「C₆~C₂₀アリールオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、C₁~C₁₀炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等)、C₁~C₁₀アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、C₆~C₁₂アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個~4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0093】

本発明の第4態様において、Aは、水素原子、置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基、又はハロゲン原子であることが好ましく、C₆~C₁₂アリール基又はハロゲン原子であることがより好ましく、フェニル基又は塩素原子であることが更に好ましい。

【0094】

上記式中、X¹及びX²は、脱離基を示す。

本発明の第4態様において、X¹及びX²は、ハロゲン原子であることが好ましく、Clであることが特に好ましい。

【0095】

本発明の第4態様において、上記式(3)で示されるホスフィンの量は、上記式(2b)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体1モルに対して、0.1モル~10モルであることが好ましく、0.5モル~5モルであることがより好ましく、0.7モル~2モルであることが更に好ましい。

【0096】

本発明の第4態様の第1工程において、典型的には、上記式(2b)で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体の溶液に、上記式(3)で示されるホスフィンを添加し、攪拌することにより、下記式(4b)で示される中間体を得る。

10

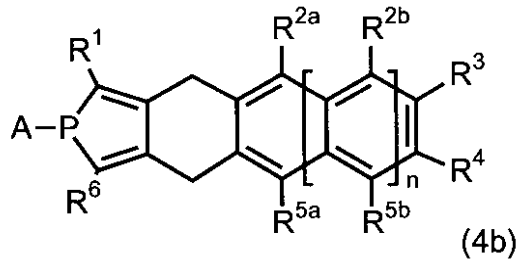
20

30

40

50

【化 3 2】



[式中、 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 A 及び n は、上記の意味を有する。] 10

【 0 0 9 7 】

本発明の第 4 態様の第 1 工程において、反応は、好ましくは $-50 \sim 80$ の温度範囲で行われ、より好ましくは $-10 \sim 40$ の温度範囲、更に好ましくは $0 \sim 30$ の温度範囲で行われる。

本発明の第 4 態様の第 1 工程において、圧力は、常圧であることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

本発明の第 4 態様の第 1 工程において、溶媒としては、上記式 (2b) で示されるメタラシクロペンタジエン誘導体を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。 20

【 0 0 9 9 】

本発明の第 4 態様において、第 1 工程で得られた上記式 (4b) で示される中間体と還元剤とを反応させ、反応混合物を得る (第 2 工程)。

本発明の第 4 態様において、還元剤としては、リチウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム等を好ましく挙げることができ、リチウムを用いることが特に好ましい。

【 0 1 0 0 】

本発明の第 4 態様において、還元剤の量は、上記式 (4b) で示される中間体のアニオンを生成させるため、上記式 (4b) で示される中間体に対して過剰量用いることが好ましい。例えば、上記式 (4b) で示される中間体 1 モルに対して 1 モル以上用いることが好ましく、2 モル \sim 20 モル用いることが更に好ましい。 30

【 0 1 0 1 】

本発明の第 4 態様の第 2 工程において、典型的には、第 1 工程で得られた上記式 (4b) で示される中間体から溶媒を除去し、これを新たな溶媒に溶解させ、この溶液に還元剤を添加して攪拌する。

【 0 1 0 2 】

本発明の第 4 態様の第 2 工程において、反応は、好ましくは $-50 \sim 80$ の温度範囲で行われ、より好ましくは $-0 \sim 40$ の温度範囲、更に好ましくは $10 \sim 30$ の温度範囲で行われる。 40

本発明の第 4 態様の第 2 工程において、圧力は、常圧であることが好ましい。

【 0 1 0 3 】

本発明の第 4 態様の第 2 工程において、溶媒としては、第 1 工程で得られた上記式 (4b) で示される中間体を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【 0 1 0 4 】

本発明の第4態様において、第2工程で得られた反応混合物と鉄塩とを反応させる(第3工程)。

【0105】

本発明の第4態様において、鉄塩としては、鉄についての塩酸、硫酸等の無機酸の塩を用いることができる。たとえば、ハロゲン化鉄(II)が好ましく、特に、 FeCl_2 が好ましく用いられる。

【0106】

本発明の第4態様において、鉄塩の量は、上記式(4b)で示される中間体のアニオン1モルに対して、0.01モル~10モルであることが好ましく、0.1モル~3モルであることがより好ましく、0.3モル~0.8モルであることが更に好ましい。

10

【0107】

本発明の第4態様の第3工程において、典型的には、第2工程で得られた反応混合物の溶液に、鉄塩を添加して攪拌する。

【0108】

本発明の第4態様の第3工程において、反応は、好ましくは-50 ~ 80 の温度範囲で行われ、より好ましくは-0 ~ 40 の温度範囲、更に好ましくは10 ~ 30 の温度範囲で行われる。

本発明の第4態様の第3工程において、圧力は、常圧であることが好ましい。

【0109】

本発明の第4態様の第3工程において、溶媒としては、第2工程で得られた反応混合物を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

20

【0110】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

【0111】

溶媒として用いたテトラヒドロフラン(THF)は、ベンゾフェノン/ナトリウム金属で蒸留して無水とし、他の試薬は、市販のものを更なる精製をすることなく用いた。

30

【実施例】

【0112】

窒素雰囲気下で、マグネシウム(217 mg, 8.93 mmol)にTHF (5 mL)を加え、1,2-ジブromoエタン(360 mg, 1.92 mmol)で活性化する。エチレンの発生が止まった後、 Cp_2ZrCl_2 (2.00 g, 6.84 mmol)および1,2,3,4-テトラプロピル-5,6-ジ(2-ヘキシニル)ベンゼン(2.77 g, 6.81 mmol)のTHF(20 mL)溶液をニードルを用いて加える。この混合物を室温で終夜攪拌すると濃赤色の溶液が得られる。減圧下で溶媒を留去した後、残渣をジクロロメタン(20 mL)に溶解し、0 に冷却する。この溶液に三塩化リン(1.00 g, 7.28 mmol)を加え、室温で2時間攪拌する。減圧下で溶媒を留去し、残渣をヘキサンで抽出する。ヘキサン溶液をセライトを用いて濾過した後、ヘキサンを留去し、残渣をTHF (15 mL)に溶解し、それに過剰量の金属リチウム(240 mg, 34.6 mmol)を加える。混合物を室温で1時間攪拌した後、赤色溶液に無水塩化鉄(II) (420 mg, 3.31 mmol)を加え、室温で終夜攪拌する。溶媒を減圧下で留去した後、残渣をヘキサンで抽出し、溶媒を留去する。ここで得られた残渣を、窒素雰囲気下でシリカゲル・カラムクロマトグラフィ(溶媒、ヘキサン：ベンゼン = 4 : 1)で精製すると、ジホスファフェロセンが1.33g(43%)得られる。熱ヘキサンから再結晶することにより良好な結晶が得られる。

40

【0113】

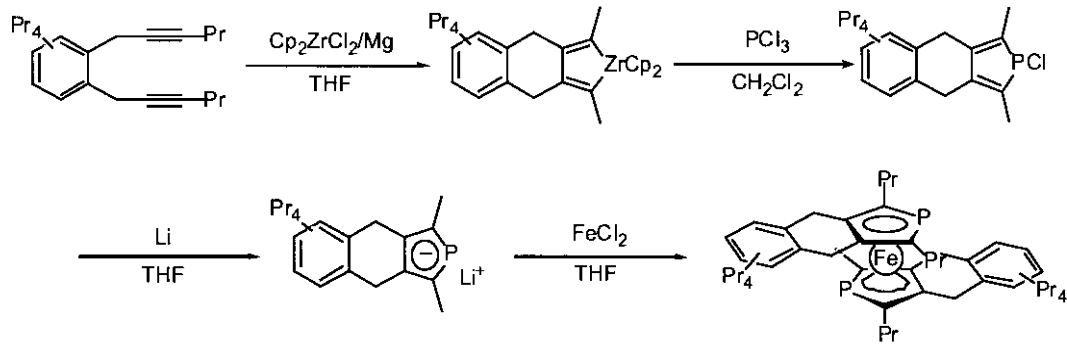
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0.79 (t, J = 7.3 Hz, 12H), 1.07 (t, J = 7.3 Hz, 24H), 1.15-1.38 (m, 8H), 1.46-1.74 (m, 20H), 1.93-2.08 (m, 4H), 2.05-2.60 (m, 16H), 3.47 (d,

50

$J = 18.2 \text{ Hz}$, 4H), 3.81 (d, $J = 18.2 \text{ Hz}$, 4H). $^{31}\text{P}[^1\text{H}] \text{ NMR (CDCl}_3\text{)}$: -55.3 (s).
 【 0 1 1 4 】

上記実施例の反応スキームを下記に示す。

【 化 3 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 小笠原 正道

北海道札幌市北区北27条西11丁目4-8 ルミエールN27.203号室

審査官 小川 由美

(56)参考文献 特開昭57-122094(JP,A)

特開2003-026780(JP,A)

特表2004-528291(JP,A)

特表2002-527444(JP,A)

第84会日本化学会講演予稿集, 2004年, p.220, 演題番号1B7-53

Organometallics, 2003年, 22(6), 1174-1176

FAGAN P J, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1994年 3月 9日, V116 N5,

P1880-1889

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 19/00

C07F 9/6568

C07F 17/02

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)