

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4296006号
(P4296006)

(45) 発行日 平成21年7月15日(2009.7.15)

(24) 登録日 平成21年4月17日(2009.4.17)

(51) Int.Cl.		F I			
C O 7 F	7/08	(2006.01)	C O 7 F	7/08	C
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-51745 (P2003-51745)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成15年2月27日(2003.2.27)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(65) 公開番号	特開2004-256494 (P2004-256494A)	(72) 発明者	高橋 保 札幌市中央区南13条西21丁目1-3-404
(43) 公開日	平成16年9月16日(2004.9.16)	審査官	関 美祝
審査請求日	平成17年1月12日(2005.1.12)	(56) 参考文献	特開平01-287090 (JP, A) 特開平04-090855 (JP, A) 特開昭51-036425 (JP, A)

最終頁に続く

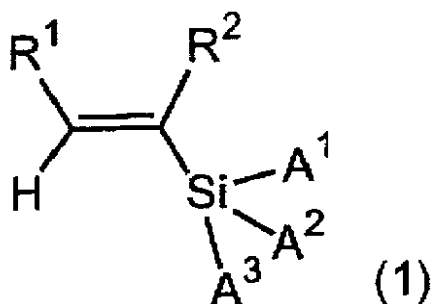
(54) 【発明の名称】 ビニルシランの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示されるビニルシランの製造方法であって、

【化1】

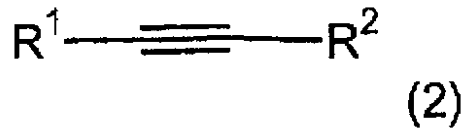


[式中、R¹及びR²は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆~C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基、又は水酸基であり、

A¹、A²及びA³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C₁~C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいピリジニル基；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、又は水酸基であり、但し、 A^1 、 A^2 及び A^3 のうち少なくとも一つは水素原子以外の基である。]

下記式(2)で示されるアセチレン化合物と、
【化2】

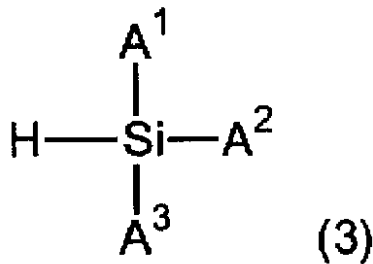


10

[式中、 R^1 及び R^2 は、上記の意味を有する。]

下記式(3)で示されるシラン化合物と

【化3】

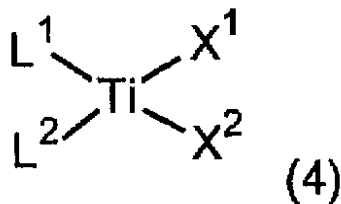


20

[式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、上記の意味を有する。]

を、下記式(4)で示されるチタン化合物存在下、反応させることを特徴とするビニルシランの製造方法。

【化4】



30

[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、非局在化環状⁵-配位系配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。

X^1 及び X^2 は、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。]

【請求項2】

40

前記チタン化合物を触媒量用いる、請求項1に記載のビニルシランの製造方法。

【請求項3】

前記非局在化環状⁵-配位系配位子が、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、置換されていてもよいインデニル基、置換されていてもよいフルオレニル基又は置換されていてもよいアズレニル基である、請求項1又は2に記載のビニルシランの製造方法。

【請求項4】

R^1 が置換基を有していてもよいシリル基であり、かつ、 R^2 が、水素原子又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基である、あるいは、 R^1 が置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、かつ、 R^2 が、水素原子である、請求項1～3のいずれかに記載のビニルシランの製造方法。

50

【請求項5】

A¹、A²及びA³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C₁～C₁₀炭化水素基；置換基を有していてもよいピリジニル基又は置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシ基である、請求項1～4のいずれかに記載のビニルシランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビニルシランの製造方法に関し、より詳しくは位置及び立体選択性を制御することができるビニルシランの製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ビニルシランは、有機合成の中間体あるいは高分子材料の前駆体として有用である。ビニルシランを合成する方法として、例えば、後周期遷移金属を含む触媒を用いたアルキン類のヒドロシリル化が知られていた。しかしながら、ほとんどの場合、異性体との混合物として得られるため、分離が難しく、利用価値が低いといった問題があった。

【0003】

従って、位置選択的に、また、立体選択的にビニルシランを提供する製造方法が望まれていた。

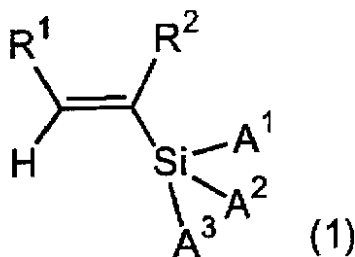
【0004】

20

【課題を解決するための手段】

本発明では、下記式(1)で示されるビニルシランの製造方法であって、

【化5】

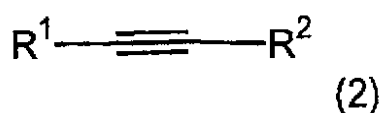


30

[式中、R¹及びR²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、又は水酸基であり、A¹、A²及びA³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C₁～C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいピリジニル基；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、又は水酸基である。]下記式(2)で示されるアセチレン化合物と、

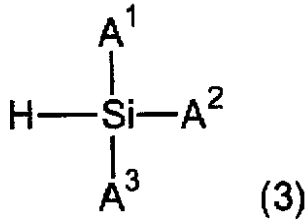
40

【化6】



[式中、R¹及びR²は、上記の意味を有する。]下記式(3)で示されるシラン化合物と

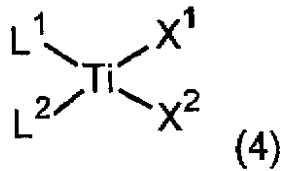
【化7】



[式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、上記の意味を有する。]を、下記式(4)で示されるチタン化合物存在下、反応させることを特徴とするビニルシランの製造方法が提供される。

10

【化8】



[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。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。 X^1 及び X^2 は、脱離基である。

20

]

【0005】

本発明において、前記チタン化合物を触媒量用いることが好ましい。

【0006】

また、本発明において、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。

【0007】

また、本発明において、 R^1 が置換基を有していてもよいシリル基であり、かつ、 R^2 が、水素原子又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基であってもよいし、あるいは、 R^1 が置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、かつ、 R^2 が、水素原子であってもよい。

30

【0008】

また、本発明において、 A^1 、 A^2 及び A^3 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 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいピリジニル基又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基であることが好ましい。

【0009】

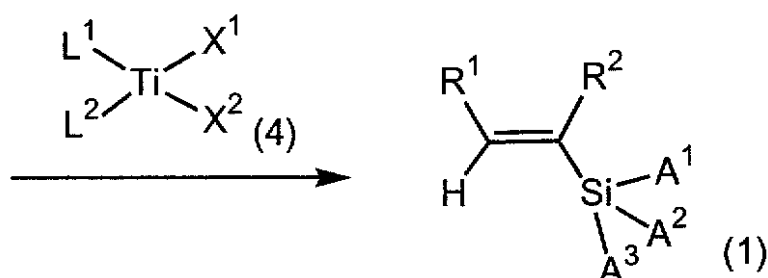
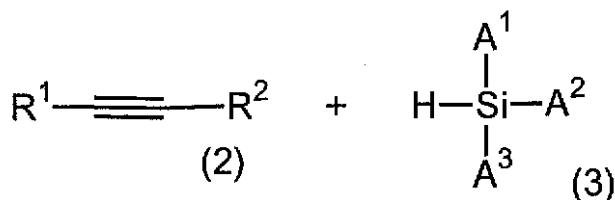
【発明の実施の形態】

本発明では、下記式(2)で示されるアセチレン化合物と、下記式(3)で示されるシラン化合物とを、下記式(4)で示されるチタン化合物存在下、反応させることを特徴とする下記式(1)で示されるビニルシランの製造方法が提供される。

40

【0010】

【化9】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 X^1 、 X^2 、 L^1 および L^2 は、上記の意味を有する。
]

【 0 0 1 1 】

上記式中、 R^1 及び R^2 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；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、又は水酸基である。

20

【 0 0 1 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、 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{20}$ 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。

30

【 0 0 1 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。

【 0 0 1 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。

40

【 0 0 1 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。

【 0 0 1 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 1 7 】

50

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ 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、ビフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0018】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ 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。

10

【0019】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ 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。

【0020】

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。

20

【0021】

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ことができる。

【0022】

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。

30

【0023】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ 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、ビフェニルオキシ等を挙げることができる。

【0024】

R^1 及び R^2 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」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）、 $C_6 \sim C_{10}$ 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、ビフェニルオキシ等）、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。

40

【0025】

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。

【0026】

50

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。

【0027】

本発明は、位置選択的に立体選択的に上記式(1)で示されるビニルシランを得る、一般性が高く、様々な置換基を、 R^1 、 R^2 として用いることができる。

たとえば、 R^1 が置換基を有していてもよいシリル基であり、かつ、 R^2 が、水素原子又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基であってもよく、この場合、 R^1 が、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル又はトリエチルシリルであり、かつ、 R^2 が、水素原子又はメチルであってもよい。

また、 R^1 が置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、かつ、 R^2 が、水素原子であってもよく、この場合、 R^1 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、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル又はフェニルであり、かつ、 R^2 が、水素原子であってもよい。このような場合でも選択的に反応は進行する。

【0028】

上記式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 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；置換基を有していてもよいピリジニル基；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、又は水酸基である。

【0029】

A^1 、 A^2 及び A^3 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「ピリジニル基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ 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」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）、 $C_6 \sim C_{10}$ 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。

【0030】

本発明において、 A^1 、 A^2 及び A^3 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 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいピリジニル基又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基であることが好ましく、メチル；エチル；プロピル；イソプロピル；*n*-、*sec*-又は*tert*-ブチル；フェニル；エチニル；1-又は2-プロピニル；1-、2-又は3-ブチニル；1-、2-、3-又は4-ペンチニル；1-、2-、3-、4-又は5-ヘキシニル；1-、2-、3-、4-、5-又は6-ヘプチニル；1-、2-、3-、4-、5-、6-又は7-オクチニル；1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-又は8-ノニイル；1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-又は9-デシニル；ピリジニル；メトキシ；エトキシ；プロポキシ；ブトキシ；ペンチルオキシ等であることがより好ましい。

【0031】

本発明において、上記式(1)で示されるビニルシランが、
1-(1-オクチニルフェニルシリル)-1-デセン、
4-フェニルシリル-4-オクテン、

10

20

30

40

50

1 - トリメチルシリル - 2 - フェニルシリル - 1 - プロペン、
 1 - (メチルフェニルシリル) - 1 - デセン、
 1 - (メチルフェニルシリル) - 1 - オクテン、
 4 - (メチルフェニルシリル) - 4 - オクテン、
 1 - トリメチルシリル - 2 - (メチルフェニルシリル) - 1 - プロペン、
 1 - ジフェニルシリル - 1 - ヘキセン、
 1 - ジフェニルシリル - 1 - ヘプテン、
 3 - ジフェニルシリル - 3 - ヘキセン、
 5 - ジフェニルシリル - 5 - デセン

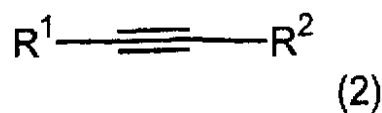
であることが好ましい。

10

【0032】

本発明のビニルシランの製造方法では、下記式(2)で示されるアセチレン化合物が用いられる。

【化10】



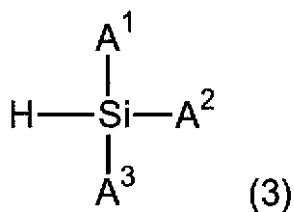
[式中、R¹及びR²は、上記の意味を有する。]

20

【0033】

また、本発明のビニルシランの製造方法では、下記式(3)で示されるシラン化合物が用いられる。

【化11】



30

[式中、A¹、A²及びA³は、上記の意味を有する。]

【0034】

上記式(3)で示されるシラン化合物の量は、アルキン(2)1モルに対し、0.1モル~100モルであり、好ましくは0.5モル~3モルであり、更に好ましくは0.8モル~2.0モルである。

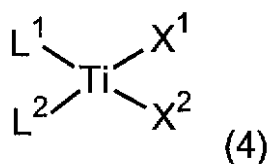
【0035】

また、本発明のビニルシランの製造方法では、下記式(4)で示されるチタン化合物が用いられる。

【0036】

40

【化12】



【0037】

L¹及びL²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、L¹及びL²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

50

状⁵-配位系配位子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーロ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。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)C(C_4H_9)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)Si$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Sn$ 、 $(CH_2)_4Si$ 、 $CH_2Si(CH_3)_2$ 、*o*- C_6H_4 又は2、2'- $(C_6H_4)_2$ が挙げられる。

【0041】

X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。脱離基としては、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_{10}$ アリル基、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基、 $C_4 \sim C_{10}$ ポリエニル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、又は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基が好ましい。脱離基としては、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましく、ブチル基であることが特に好ましい。

【0042】

上記式(4)で示されるチタン化合物は、二つ以上のメタロセン部分(moiety)を有する化合物も含む。このような化合物は多核メタロセンとして知られている。前記多核メタロセンは、いかなる置換様式及びいかなる架橋形態を有していてもよい。前記多核メタロセンの独立したメタロセン部分は、各々が同一種でも、異種でもよい。前記多核メタロセンの例は、例えばEP-A-632063、特開平4-80214号、特開平4-85310、EP-A-654476に記載されている。

【0043】

本発明のビニルシランの製造方法において、上記式(4)で示されるチタン化合物は、触媒として反応に関わる。

【0044】

本発明において、チタン化合物の量は、アルキン(2)1モルに対して、0.0001モル~0.5モルであることが好ましく、0.001モル~0.3モルであることが更に好ましく、0.01モル~0.2モルであることがより好ましい。

【0045】

本発明において、ビニルシランは、典型的には、チタン化合物(4)の溶液に、上記式(

10

20

30

40

50

2) で示されるアルキンとシラン化合物(3)を添加し、攪拌して製造する。チタン化合物(4)は単離されたものを用いる必要はなく、溶液中で調製されたチタン化合物をそのまま用いても良い。

【0046】

反応は、好ましくは -100 ~ 300 の温度範囲で行われ、特に好ましくは -80 ~ 200 の温度範囲、更に好ましくは -80 ~ 60 の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0.1バール~2500バールの範囲内で、好ましくは0.5バール~10バールの範囲内である。

【0047】

溶媒としては、上記式(4)で示されるチタン化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。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼンのような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。

【0048】

上記式(4)で示されるチタン化合物としては、例えば、下記のチタノセンを用いることができる。

【0049】

ビス(シクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン。

【0050】

なお、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタンなどのジクロロ体については、ナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属のような強塩基で還元するか、又は、ジアルキル体に変換する。

【0051】

【実施例】

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。

【0052】

すべての反応は、特に言及しない限り、乾燥した窒素雰囲気下のもとで行われた。溶媒と

10

20

30

40

50

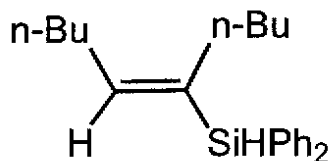
して用いたテトラヒドロフラン(THF)は窒素気流下、ナトリウム金属、ベンゾフェノンで蒸留して無水とした。試薬は市販品を購入し、そのまま用いた。

【 0 0 5 3 】

実施例 1

5 - ジフェニルシリル - 5 - デセン

【 化 1 3 】



10

【 0 0 5 4 】

Cp₂TiCl₂ (0.20 mmol, 50 mg) 及びTHF (5 ml)の溶液に、2当量のn-BuLi (1.60 mol/l, 0.25 ml, 0.4 mmol)を-78 °Cで加えた。溶液を1時間、-78 °Cにて攪拌し、ジフェニルシラン (1.1 mmol, 203 mg) 及び5-デセン(1.0 mmol)を加えた。反応混合物を室温まで昇温させ、1時間攪拌した。加水分解後の反応混合物のアリコットをGC分析した結果、表題化合物を74 %の収率で得た。

実施例 1において、他の位置異性体、立体異性体は全く生成しておらず、生成物は1種類のみであった。以下の実施例でも同様であった。

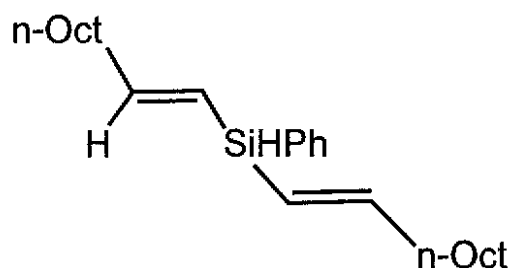
20

【 0 0 5 5 】

実施例 2

1 - (1 - デセニルフェニルシリル) - 1 - デセン

【 化 1 4 】



30

【 0 0 5 6 】

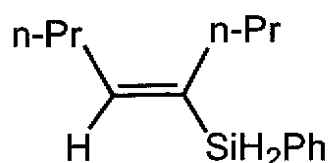
実施例 1と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、1-デセニルフェニルシランを、5-デセンの代わりに、1-デセンを用いた。また、反応混合物を室温まで昇温させ、1時間攪拌する代わりに、50 °Cまで昇温させ、1時間攪拌した。GC収率52%、単離収率31%。

【 0 0 5 7 】

実施例 3

4 - フェニルシリル - 4 - オクテン

【 化 1 5 】



40

【 0 0 5 8 】

実施例 1と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、フェニルシランを、5-デセンの代わりに、4-オクテンを用いた。GC収率95%、単離収率63%。

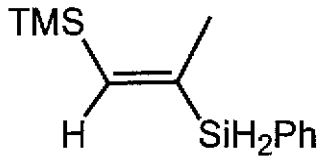
50

【 0 0 5 9 】

実施例 4

1 - トリメチルシリル - 2 - フェニルシリル - 1 - プロペン

【 化 1 6 】



10

【 0 0 6 0 】

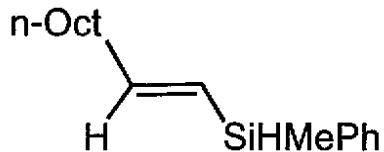
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、フェニルシランを、5 - デシンの代わりに、1 - トリメチルシリル - 1 - プロピンを用いた。G C 収率 6 8 %、単離収率 4 4 %。

【 0 0 6 1 】

実施例 5

1 - メチルフェニルシリル - 1 - デセン

【 化 1 7 】



20

【 0 0 6 2 】

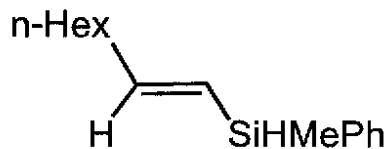
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、メチルフェニルシランを、5 - デシンの代わりに、1 - デセンを用いた。G C 収率 9 2 %、単離収率 6 7 %。

【 0 0 6 3 】

実施例 6

1 - (メチルフェニルシリル) - 1 - オクテン

【 化 1 8 】



30

【 0 0 6 4 】

実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、メチルフェニルシランを、5 - デシンの代わりに、1 - オクチンを用いた。G C 収率 8 2 %、単離収率 6 3 %。

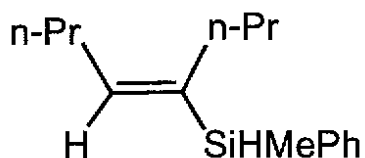
【 0 0 6 5 】

実施例 7

4 - メチルフェニルシリル - 4 - オクテン

【 化 1 9 】

40



【 0 0 6 6 】

実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、メチルフェニルシランを、5 - デシンの代わりに、4 - オクチンを用いた。G C 収率 9 7 %、単離収率 6 6 %。

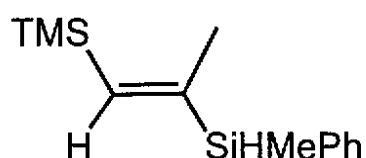
10

【 0 0 6 7 】

実施例 8

1 - トリメチルシリル - 2 - メチルフェニルシリル - 1 - プロペン

【 化 2 0 】



20

【 0 0 6 8 】

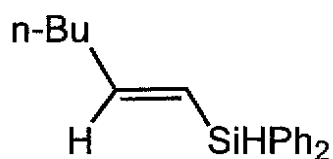
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、ジフェニルシランの代わりに、メチルフェニルシランを、5 - デシンの代わりに、1 - トリメチルシリル - 1 - プロピンを用いた。G C 収率 8 2 %、単離収率 5 4 %。

【 0 0 6 9 】

実施例 9

1 - ジフェニルシリル - 1 - ヘキセン

【 化 2 1 】



30

【 0 0 7 0 】

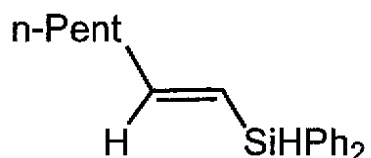
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、5 - デシンの代わりに、1 - ヘキシンを用いた。G C 収率 7 8 %、単離収率 5 9 %。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 0

1 - ジフェニルシリル - 1 - ヘプテン

【 化 2 2 】



40

【 0 0 7 2 】

実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、5 - デシンの代わりに、1 - ヘプチンを用いた。G C 収率 7 2 %、単離収率 5 8 %。

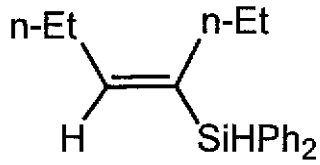
50

【 0 0 7 3 】

実施例 1 1

3 - ジフェニルシリル - 3 - ヘキセン

【 化 2 3 】



10

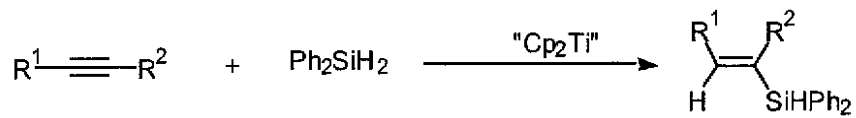
【 0 0 7 4 】

実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、5 - デシンの代わりに、3 - ヘキシンを用いた。G C 収率 9 6 %、単離収率 6 7 %。

【 0 0 7 5 】

実施例 1 ~ 1 1 の反応機構を下記に示す。

【 化 2 4 】



20

【 0 0 7 6 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の方法により、位置選択的に、また、立体選択的にビニルシランを提供することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07F 7/08

C07B 61/00

CASREACT(STN)