

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7627660号
(P7627660)

(45)発行日 令和7年2月6日(2025.2.6)

(24)登録日 令和7年1月29日(2025.1.29)

(51)国際特許分類

C 0 8 F 4/64 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

F I

C 0 8 F 4/64

C 0 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 17 (全145頁)

(21)出願番号 特願2021-552836(P2021-552836)

(86)(22)出願日 令和2年3月5日(2020.3.5)

(65)公表番号 特表2022-524504(P2022-524504
A)

(43)公表日 令和4年5月6日(2022.5.6)

(86)国際出願番号 PCT/US2020/021121

(87)国際公開番号 WO2020/185494

(87)国際公開日 令和2年9月17日(2020.9.17)

審査請求日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(31)優先権主張番号 62/815,567

(32)優先日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

前置審査

(73)特許権者 502141050

ダウ グローバル テクノロジーズ エル
エルシーアメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
，ミッドランド，エイチ エイチ ダウ
ウェイ 2 2 1 1

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100128484

弁理士 井口 司

(72)発明者 カメリオ、アンドリュウ エム.

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 連鎖移動能を有するビアリアルヒドロキシチオフエンI V族遷移金属重合

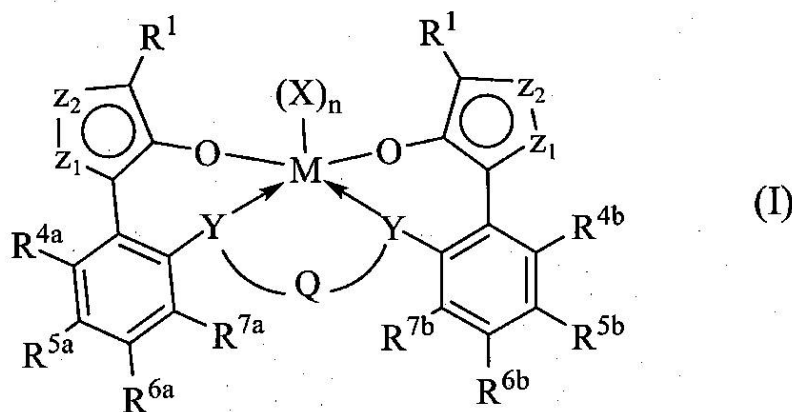
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合プロセスであって、

触媒系を含む反応器において、プロピレンおよび任意の1つ以上の(C₄–C₁₂)α-オレフィンを接触させることを含み、前記触媒系が、連鎖移動剤または連鎖シャトル剤と、下記式(I)による金属-配位子錯体と、1つ以上の助触媒とを含み、

【化1】



10

20

式中、

Mが、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムから選択される金属であり、前記金属が、+2、+3、または+4の形式酸化状態を有し、

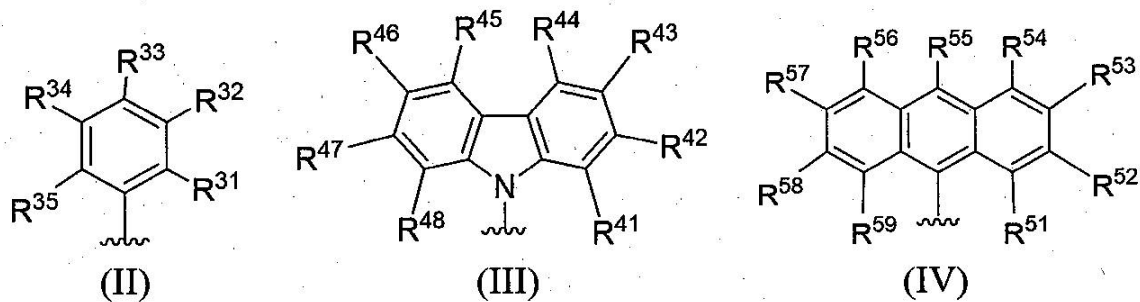
各Xが独立して、不飽和(C₂-C₂₀)炭化水素、不飽和(C₂-C₅₀)ヘテロ炭化水素、(C₁-C₅₀)ヒドロカルビル、(C₆-C₅₀)アリール、(C₆-C₅₀)ヘテロアリール、シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、(C₄-C₁₂)ジエン、ハロゲン、-OR^C、-N(R^N)₂および-NCOR^Cから選択される単座または二座の配位子であり、

nが、1または2であり、

各Yが、-O-、または-S-であり、

各R¹が独立して、式(II)を有するラジカル、式(III)を有するラジカル、および式(IV)を有するラジカルからなる群から選択され、

【化2】



式中、R³¹~R³⁵、R⁴¹~R⁴⁸、およびR⁵¹~R⁵⁹の各々が独立して、(C₁-C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁-C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-N=CHR^C、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^C)₂NC(O)-、ハロゲンまたは-Hから選択され、

Qが、(C₁-C₁₂)アルキレン、(C₁-C₁₂)ヘテロアルキレン、(-CH₂Si(R_Q)₂CH₂-)、(-CH₂CH₂Si(R_Q)₂CH₂CH₂-)、(-CH₂Ge(R_Q)₂CH₂-)、または(-CH₂CH₂Ge(R_Q)₂CH₂CH₂-)であり、式中、R_Qが、(C₁-C₂₀)ヒドロカルビルであり、

各Z₁およびZ₂が独立して、硫黄、酸素、-N(R^Z)-および-C(R^Z)-からなる群から選択され、ただし、基Z₁およびZ₂を含む各個々の環において、Z₁およびZ₂のうちの少なくとも1つが硫黄であることを条件とし、

R^{4a}、R^{5a}、R^{6a}、R^{7a}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、およびR^{7b}が独立して、(C₁-C₅₀)ヒドロカルビル、(C₁-C₅₀)ヘテロヒドロカルビル、(C₆-C₅₀)アリール、(C₄-C₅₀)ヘテロアリール、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、-P(O)(R^P)₂、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^C)₂NC(O)-、ハロゲンおよび-Hから選択され、任意にR^{4a}とR^{5a}、またはR^{5a}とR^{6a}、またはR^{6a}とR^{7a}、またはR^{4b}とR^{5b}、またはR^{5b}とR^{6b}、またはR^{6b}とR^{7b}が、共有結合して、芳香環または非芳香環を形成し得、

式(I)における各R^C、R^N、R^ZおよびR^Pが独立して、(C₁-C₂₀)ヒドロカルビル、(C₁-C₂₀)ヘテロヒドロカルビルおよび-Hからなる群から選択され、

前記連鎖移動剤または連鎖シャトル剤が、Al、BもしくはGaである第1の金属を含み、該第1の金属が+3の形式酸化状態にあるか、または、ZnもしくはMgである第2の金属を含み、該第2の金属が+2の形式酸化状態にある、重合プロセス。

【請求項2】

各 Z_1 が硫黄であり、各 Z_2 が $-C(R^Z)-$ であり、 R^Z が (C_1-C_8) アルキルまたは $-H$ である、請求項 1 に記載の重合プロセス。

【請求項 3】

各 Z_2 が硫黄であり、各 Z_1 が $-C(R^Z)-$ であり、 R^Z が (C_1-C_8) アルキルまたは $-H$ である、請求項 1 に記載の重合プロセス。

【請求項 4】

各 Y が酸素である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 5】

各 R^1 が、式 (I I I) を有するラジカルであり、式中、 $R^{41} \sim R^{48}$ のうちの少なくとも 1 つが、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 6】

各 R^1 が、式 (I I I) を有するラジカルであり、式中、

(1) R^{42} および R^{47} が独立して、 (C_1-C_{20}) アルキル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択され、 R^{43} および R^{46} が $-H$ であるか、または

(2) R^{43} および R^{46} が独立して、 (C_1-C_{20}) アルキル、 (C_6-C_{40}) アリール、 (C_5-C_{40}) ヘテロアリール、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択され、 R^{42} および R^{47} が $-H$ である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 7】

各 R^1 が、式 (I V) を有するラジカルであり、式中、 $R^{51} \sim R^{59}$ のうちの少なくとも 1 つが、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 8】

各 R^1 が、式 (I V) を有するラジカルであり、式中、 R^{53} 、 R^{55} および R^{57} のうちの少なくとも 1 つが、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、またはハロゲンである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 9】

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 10】

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルであり、式中、 R^{32} および R^{34} が独立して、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 11】

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルであり、式中、 R^{32} および R^{34} が独立して、 (C_1-C_{20}) アルキル、置換 (C_6-C_{20}) アリールまたは非置換 (C_6-C_{20}) アリールである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 12】

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルであり、式中、 R^{32} および R^{34} が独立して、*tert*-ブチル、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または 2, 4, 6-トリ(イソプロピル)フェニルである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項 13】

Q が (C_3-C_4) アルキレンであるとき、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} のうちの少なくとも 2 つが、 (C_6-C_{50}) アリール、 $(C_4$

10

20

30

40

50

—C₅₀) ヘテロアリール、—Si(R^C)₃、—Ge(R^C)₃、—P(R^P)₂、—N(R^N)₂、—OR^C、—SR^C、—NO₂、—CN、—CF₃、R^CS(O)—、—P(O)(R^P)₂、R^CS(O)₂—、(R^C)₂C=N—、R^CC(O)O—、R^COC(O)—、R^CC(O)N(R^N)—、(R^C)₂NC(O)—およびハロゲンからなる群から選択される、請求項1～12のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項14】

Qが、(—CH₂Si(R_Q)₂CH₂—)、(—CH₂CH₂Si(R_Q)₂CH₂CH₂—)、(—CH₂Ge(R_Q)₂CH₂—)または(—CH₂CH₂Ge(R_Q)₂CH₂CH₂—)であり、式中、R_Qが(C₁—C₅)アルキルである、請求項1～13のいずれか一項に記載の重合プロセス。

10

【請求項15】

前記反応器が140℃以上の反応器温度を有する、請求項1～14のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項16】

前記重合プロセスが溶液重合をさらに含み、前記溶液重合が10psi～2000psiの圧力で行われる、請求項1～15のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【請求項17】

前記連鎖移動剤または連鎖シャトル剤がジエチル亜鉛である、請求項1～16のいずれか一項に記載の重合プロセス。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2019年3月8日に出願された米国仮特許出願第62／815,567号に対する優先権を主張し、その開示全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示の実施形態は、一般に、プロピレン重合触媒系およびプロセスに関し、より具体的には、プロピレン重合のためのピアリールフェノキシIV族遷移金属触媒の合成、およびその触媒系を組み込んでいるオレフィン重合プロセスに関する。

【背景技術】

30

【0003】

ポリプロピレンおよびプロピレン系ポリマーなどのオレフィン系ポリマーは、様々な触媒系により生成される。オレフィン系ポリマーの重合プロセスに使用されるそのような触媒系の選択は、そのようなオレフィン系ポリマーの特徴および特性に寄与する重要な要因である。エチレンベースのポリマーを効率的に製造する多くの触媒は、ポリプロピレンの製造においては実質的に効率が低い。

【0004】

ポリプロピレン系ポリマーは多種多様な製品のために製造される。ポリプロピレン重合プロセスのパラメータを変化させることにより、ポリプロピレン樹脂は、所望の用途における樹脂の使用に適合する物理的特性を有するように調整することができる。重合反応器では、プロピレンモノマーおよび任意の1つ以上のモノマーが、希釈液または溶媒中に存在する。希釈剤または溶媒の例としては、アルカンまたはイソブタンなどのイソアルカンが挙げられる。水素も反応器に添加することができる。プロピレン系ポリマーを製造するための典型的な触媒系は、クロムベースの触媒系、チーグラール・ナッタ触媒系、および／またはメタロセンもしくは非メタロセン分子遷移金属触媒系を含み得る。希釈剤中の反応物および触媒系が、反応器において高い重合温度で循環し、それによりプロピレン系ホモポリマーまたはコポリマーが生成される。定期的または連続的に、希釈剤中に溶解したポリプロピレン生成物を含む反応混合物の一部を、未反応ポリプロピレンおよび1つ以上の任意のモノマーと一緒に、反応器から除去する。反応器から除去されたときに反応混合物が希釈剤および未反応反応物からポリプロピレン生成物を除去するために処理され

40

50

てもよく、希釈剤および未反応反応物は典型的には反応器中に再循環される。代替的に、反応混合物を、第1の反応器に直列に接続された第2の反応器に送ってもよく、ここで第2のポリプロピレン画分が生成され得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

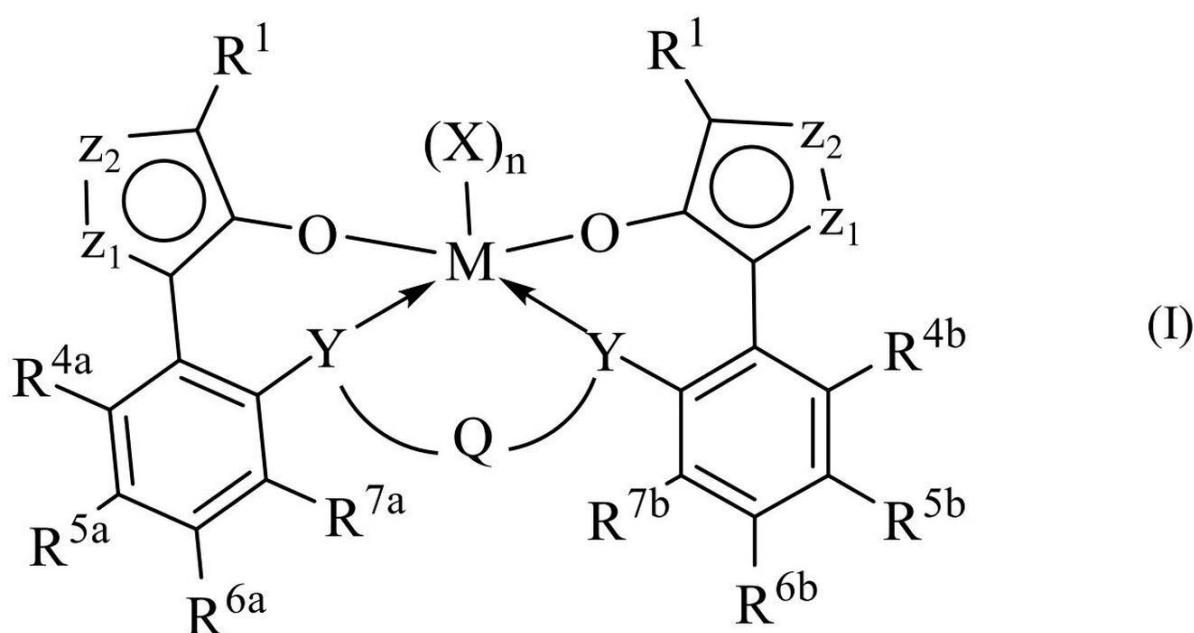
【0005】

現在、均質溶液中でのオレフィン重合触媒系が利用可能であるにもかかわらず、連鎖移動剤および連鎖シャトル剤(CSA)を使用してプロピレンを重合し、さまざまな立体規則性および分子量を有するポリプロピレン、ならびにポリプロピレン単位を含有するオレフィンブロックコポリマー(OBC)を製造できる触媒に対するニーズが存在する。

【0006】

本開示の実施形態は、重合プロセスを含む。該重合プロセスは、触媒系の存在下で反応器内でプロピレンおよび任意の1つ以上の(C₄–C₁₂) α-オレフィンを接触させることを含む。該触媒系は、式(I)による金属-配位子錯体を含む。

【化1】



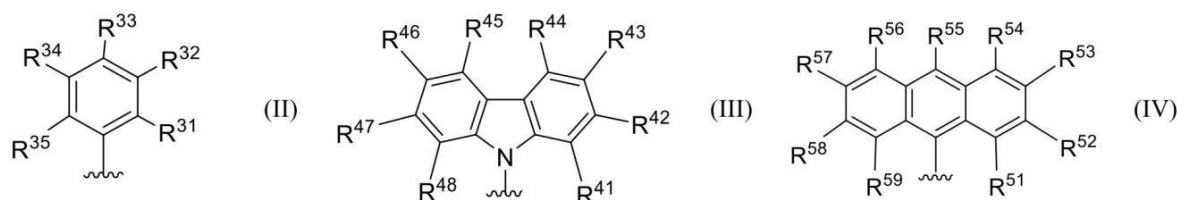
【0007】

式(I)において、Mは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムから選択される金属であり、金属は、+2、+3、または+4の形式酸化状態を有する。各Xが、独立して、不飽和(C₂–C₂₀)炭化水素、不飽和(C₂–C₅₀)ヘテロ炭化水素、(C₁–C₅₀)ヒドロカルビル、(C₆–C₅₀)アリール、(C₆–C₅₀)ヘテロアリール、シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、(C₄–C₁₂)ジエン、ハロゲン、–OR^C、–N(R^N)₂、および–NCOR^Cから選択される単座または二座の配位子であり、(X)_nの下付き文字nは、1または2である。各Yは、–O–、–S–、または–N(R^N)–である。

【0008】

式(I)において、各R¹は独立して、–H、(C₁–C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁–C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、–Si(R^C)₃、–Ge(R^C)₃、–P(R^P)₂、–N(R^N)₂、–OR^C、–SR^C、–NO₂、–CN、–CF₃、R^CS(O)–、R^CS(O)₂–、(R^C)₂C=N–、R^CC(O)O–、R^COC(O)–、R^CC(O)N(R)–、(R^C)₂NC(O)–、ハロゲン、式(II)を有するラジカル、式(III)を有するラジカル、および式(IV)を有するラジカルからなる群から選択される。

【化 2】



【0009】

式 (I I) 、 (I I I) および (I V) 中、 $R^{31} \sim R^{35}$ 、 $R^{41} \sim R^{48}$ 、および $R^{51} \sim R^{59}$ の各々は独立して、 $(C_1 - C_{40})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 - C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-N=CHR^C$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R^N)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ 、ハロゲンまたは $-H$ から選択され、ただし、式 (I) における少なくとも 1 つの R^1 は、式 (I I) を有するラジカル、式 (I I I) を有するラジカル、または式 (I V) を有するラジカルである。

10

【0010】

式 (I) 中、 Q は $(C_1 - C_{12})$ アルキレン、 $(C_1 - C_{12})$ ヘテロアルキレン、 $(-CH_2Si(R^Q)_2CH_2-)$ 、 $(-CH_2CH_2Si(R^Q)_2CH_2CH_2-)$ 、 $(-CH_2Ge(R^Q)_2CH_2-)$ または $(-CH_2CH_2Ge(R^Q)_2CH_2CH_2-)$ であり、式中、 R^Q は $(C_1 - C_{20})$ ヒドロカルビルである。各 z_1 および z_2 は独立して、硫黄、酸素、 $-N(R^Z)-$ 、および $-C(R^Z)-$ からなる群から選択され、ただし、基 z_1 および z_2 を含有する各個々の環において、 z_1 および z_2 のうちの少なくとも 1 つは硫黄である。

20

【0011】

式 (I) において、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} 、および R^{7b} は独立して、 $(C_1 - C_{50})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 - C_{50})$ ヘテロヒドロカルビル、 $(C_6 - C_{50})$ アリール、 $(C_4 - C_{50})$ ヘテロアリール、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $-P(O)(R^P)_2$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ 、ハロゲン、および $-H$ から選択される。任意に R^{4a} と R^{5a} 、または R^{5a} と R^{6a} 、または R^{6a} と R^{7a} 、または R^{4b} と R^{5b} 、または R^{5b} と R^{6b} 、または R^{6b} と R^{7b} は、共有結合して、芳香環または非芳香環を形成し得る。

30

【0012】

式 (I) における各 R^C 、 R^N 、 R^Z および R^P は独立して、 $(C_1 - C_{20})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 - C_{20})$ ヘテロヒドロカルビルおよび $-H$ からなる群から選択される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】図 1 は、配位子 1 ～ 配位子 10 を示す。

【図 2】図 2 は、配位子 11 ～ 配位子 19 を示す。

【図 3】図 3 は、配位子 20 ～ 配位子 25 を示す。

【図 4】図 4 は、配位子の前駆体を合成するための 3 ステップの合成スキームを示す。

【図 5】図 5 は、配位子の前駆体を合成するための 3 ステップの合成スキームを示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、触媒系の具体的な実施形態を説明する。本開示の触媒系は、異なる形態で実施されてもよく、本開示に記載される特定の実施形態に限定されると解釈されるべきではないことを理解されたい。

50

【0015】

一般的な略語を、以下に列記する。

【0016】

R、Z、M、Xおよびn：上記で定義されるとおり、Me：メチル、Et：エチル、Ph：フェニル、Bn：ベンジル、i-Pr：イソプロピル、t-Bu：tert-ブチル、t-Oct：tert-オクチル（2，4，4-トリメチルペンタン-2-イル）、Tf：トリフルオロメタンスルホネート、CV：カラム容量（カラムクロマトグラフィーで使用）、EtOAc：酢酸エチル、TEA：トリエチルアルミニウム、MAO：メチルアルミノキサン、MMAO：修飾メチルアルミノキサン、LiCH₂TMS：（トリメチルシリル）メチルリチウム、TMS：トリメチルシリル、Pd（AmPhos）Cl₂：ビス（ジ-tert-ブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン）ジクロロパラジウム（II）、Pd（AmPhos）：クロロ（クロチル）（ジ-tert-ブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン）パラジウム（II）、Pd（dppf）Cl₂：[1，1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）ジクロリド、ScCl₃：塩化スカンジウム（III）、PhMe：トルエン、THF：テトラヒドロフラン、CH₂Cl₂：ジクロロメタン、DMF：N，N-ジメチルホルムアミド、EtOAc：酢酸エチル、Et₂O：ジエチルエーテル、MeOH：メタノール、NH₄Cl：塩化アンモニウム、MgSO₄：硫酸マグネシウム、Na₂SO₄：硫酸ナトリウム、NaOH：水酸化ナトリウム、ブライン：飽和塩化ナトリウム水溶液、SiO₂：シリカ、CDCl₃：クロロホルム-D、GC：ガスクロマトグラフィー、LC：液体クロマトグラフィー、NMR：核磁気共鳴、MS：質量分析、mmol：ミリモル、mL：ミリリットル、M：モル、minまたはmins：分、hまたはhrs：時間、d：日数、TLC：薄層クロマトグラフィー、rpm：毎分回転数、rt：室温。

【0017】

「独立して選択される」という用語は、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵などのR基が、同一であっても異なってもよいこと（例えば、R¹、R²、R³、R⁴、およびR⁵はすべて、置換アルキルであってもよく、またはR¹およびR²は、置換アルキルであってもよく、R³は、アリールであってもよい、など）を示すために本明細書で使用される。R基に関連付けられた化学名は、化学名の化学構造に対応するものとして当技術分野で認識されている化学構造を伝えることを意図している。したがって、化学名は、当業者に既知の構造的定義を補足および例示することを意図しており、排除することを意図していない。

【0018】

ある特定の炭素原子含有化学基を記載するために使用される場合、「(C_x-C_y)」の形態を有する括弧付きの表現は、化学基の非置換形態がxおよびyを含めてx個の炭素原子からy個の炭素原子までを有することを意味する。例えば、(C₁-C₅₀)アルキルは、その非置換形態では1～50個の炭素原子を有するアルキル基である。いくつかの実施形態および一般構造において、ある特定の化学基は、R^Sなどの1つ以上の置換基によって置換されてもよい。括弧付きの「(C_x-C_y)」を使用して定義されるR^S置換化学基は、任意の基R^Sの同一性に従ってy個を超える炭素原子を含有することができる。例えば、「R^Sがフェニル（-C₆H₅）である正確に1つの基R^Sによって置換された（C₁-C₅₀)アルキル」は、7～56個の炭素原子を含有し得る。したがって、一般に、括弧付きの「(C_x-C_y)」を使用して定義される化学基が1つ以上の炭素原子含有置換基R^Sによって置換されるとき、化学基の炭素原子の最小および最大合計数は、xとyとの両方に、すべての炭素原子含有置換基R^S由来の炭素原子の合計数を加えることによって、決定される。

【0019】

「置換」という用語は、対応する非置換化合物または官能基の炭素原子またはヘテロ原子に結合した少なくとも1個の水素原子（-H）が置換基（例えばR^S）によって置き換えられることを意味する。「過置換」という用語は、対応する非置換化合物または官能

10

20

30

40

50

基の炭素原子またはヘテロ原子に結合したすべての水素原子 (H) が置換基 (例えば R^S) によって置き換えられることを意味する。「多置換」という用語は、対応する非置換化合物または官能基の炭素原子またはヘテロ原子に結合した、少なくとも2個の、ただし、すべてよりは少ない水素原子が置換基によって置き換えられることを意味する。「 $-H$ 」という用語は、別の原子に共有結合している水素または水素ラジカルを意味する。「水素」および「 $-H$ 」は、交換可能であり、明記されていない限りは、同一の意味を有する。

【0020】

「 (C_1-C_{50}) ヒドロカルビル」という用語は、1~50個の炭素原子を有する炭化水素ラジカルを意味し、「 (C_1-C_{50}) ヒドロカルビレン」という用語は、1~50個の炭素原子を有する炭化水素ジラジカルを意味し、そこで、各炭化水素ラジカルおよび各炭化水素ジラジカルは、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式 (3個以上の炭素を有し、単環式および多環式、縮合および非縮合の多環式、ならびに二環式を含む) または非環式であり、1つ以上の R^S によって置換されているか、または置換されていない。

【0021】

本開示において、 (C_1-C_{50}) ヒドロカルビルは、非置換または置換 (C_1-C_{50}) アルキル、 (C_3-C_{50}) シクロアルキル、 (C_3-C_{20}) シクロアルキル- (C_1-C_{20}) アルキレン、 (C_6-C_{40}) アリール、または (C_6-C_{20}) アリール- (C_1-C_{20}) アルキレン (ベンジル ($-CH_2-C_6H_5$) など) であり得る。

【0022】

「 (C_1-C_{50}) アルキル」および「 (C_1-C_{18}) アルキル」という用語は、非置換または1つ以上の R^S によって置換されている、それぞれ、1~50個の炭素原子を有する飽和直鎖または分岐炭化水素ラジカルおよび1~18個の炭素原子を有する飽和直鎖または分岐炭化水素ラジカルを意味する。非置換 (C_1-C_{50}) アルキルの例は、非置換 (C_1-C_{20}) アルキル、非置換 (C_1-C_{10}) アルキル、非置換 (C_1-C_5) アルキル、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、1-ペンチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、1-ノニル、および1-デシルである。置換 (C_1-C_{40}) アルキルの例は、置換 (C_1-C_{20}) アルキル、置換 (C_1-C_{10}) アルキル、トリフルオロメチル、および $[C_{45}]$ アルキルである。「 $[C_{45}]$ アルキル」という用語は、置換基を含むラジカル中に最大45個の炭素原子が存在することを意味し、例えば、それぞれ、 (C_1-C_5) アルキルである1つの R^S によって置換されている $(C_{27}-C_{40})$ アルキルである。各 (C_1-C_5) アルキルは、メチル、トリフルオロメチル、エチル、1-プロピル、1-メチルエチル、または1, 1-ジメチルエチルであり得る。

【0023】

「 (C_6-C_{50}) アリール」という用語は、6~40個の炭素原子を有する非置換または (1つ以上の R^S によって) 置換された単環式、二環式、または三環式芳香族炭化水素ラジカルを意味し、炭素原子のうちの少なくとも6~14個は芳香環炭素原子である。単環式芳香族炭化水素ラジカルは、1つの芳香環を含み、二環式芳香族炭化水素ラジカルは2つの環を有し、三環式芳香族炭化水素ラジカルは3つの環を有する。二環式または三環式芳香族炭化水素ラジカルが存在するとき、そのラジカルの中の少なくとも1つは芳香族である。芳香族ラジカル以外の1つまたは複数の環は独立して、縮合または非縮合の芳香族または非芳香族であり得る。非置換 (C_6-C_{50}) アリールの例としては、非置換 (C_6-C_{20}) アリール、非置換 (C_6-C_{18}) アリール、2- (C_1-C_5) アルキル-フェニル、フェニル、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、インダセニル、ヘキサヒドロインダセニル、インデニル、ジヒドロインデニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、およびフェナントレンが挙げられる。置換 (C_6-C_{40}) アリールの例としては、置換 (C_1-C_{20}) アリール、置換 (C_6-C_{18}) アリール、2, 4-ビス ($[C_{20}]$ アルキル) -フェニル、ポリフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、およびフルオレン-9-オン-1-イルが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0024】

「(C₃–C₅₀) シクロアルキル」という用語は、非置換であるかまたは1つ以上のR^Sによって置換されている、3～50個の炭素原子を有する飽和環式炭化水素ラジカルを意味する。他のシクロアルキル基（例えば(C_x–C_y) シクロアルキル）は、x～y個の炭素原子を有し、非置換であるか、または1つ以上のR^Sによって置換されているかのいずれかであるものと同様な様式で定義される。非置換(C₃–C₄₀) シクロアルキルの例は、非置換(C₃–C₂₀) シクロアルキル、非置換(C₃–C₁₀) シクロアルキル、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、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、およびシクロデシルである。置換(C₃–C₄₀) シクロアルキルの例は、置換(C₃–C₂₀) シクロアルキル、置換(C₃–C₁₀) シクロアルキル、シクロペンタノン–2–イル、および1–フルオロシクロヘキシルである。

10

【0025】

(C₁–C₅₀) ヒドロカルビレンの例としては、非置換または置換(C₆–C₅₀) アリーレン、(C₃–C₅₀) シクロアルキレン、および(C₁–C₅₀) アルキレン（例えば、(C₁–C₂₀) アルキレン）が挙げられる。ジラジカルは、同じ炭素原子上（例えば–CH₂–）もしくは隣接する炭素原子（すなわち1, 2–ジラジカル）上にあってもよく、または1個、2個、もしくは3個以上の介在炭素原子によって離間されている（例えば1, 3–ジラジカル、1, 4–ジラジカルなど）。いくつかのジラジカルとしては、1, 2–、1, 3–、1, 4–、またはα, ω–ジラジカルが挙げられ、他のものとしては1, 2–ジラジカルが挙げられる。α, ω–ジラジカルは、ラジカル炭素間に最大の炭素骨格間隔を有するジラジカルである。(C₂–C₂₀) アルキレンα, ω–ジラジカルのいくつかの例としては、エタン–1, 2–ジイル（すなわち–CH₂CH₂–）、プロパン–1, 3–ジイル（すなわち–CH₂CH₂CH₂–）、2–メチルプロパン–1, 3–ジイル（すなわち–CH₂CH(CH₃)CH₂–）が挙げられる。(C₆–C₅₀) アリーレンα, ω–ジラジカルのいくつかの例としては、フェニル–1, 4–ジイル、ナフタレン–2, 6–ジイル、またはナフタレン–3, 7–ジイルが挙げられる。

20

【0026】

「(C₁–C₅₀) アルキレン」という用語は、非置換または1つ以上のR^Sによって置換されている1～50個の炭素原子を有する飽和直鎖または分岐鎖ジラジカル（すなわち、ラジカルが環原子上にない）を意味する。非置換(C₁–C₅₀) アルキレンの例は、非置換(C₁–C₂₀) アルキレンであり、非置換–CH₂CH₂–、–(CH₂)₃–、–(CH₂)₄–、–(CH₂)₅–、–(CH₂)₆–、–(CH₂)₇–、–(CH₂)₈–、–CH₂C*HCH₃、および–(CH₂)₄C*(H)(CH₃)を含み、式中、「C*」は、水素原子が除去されて、二級もしくは三級アルキルラジカルを形成する炭素原子を表す。置換(C₁–C₅₀) アルキレンの例は、置換(C₁–C₂₀) アルキレン、–CF₂–、–C(O)–、および–(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅–（すなわち、6, 6–ジメチル置換ノルマル–1, 20–エイコシレン）である。前述のように、2つのR^Sは一緒になって、(C₁–C₁₈) アルキレンを形成することができるので、置換(C₁–C₅₀) アルキレンの例としては、1, 2–ビス(メチレン)シクロペンタン、1, 2–ビス(メチレン)シクロヘキサン、2, 3–ビス(メチレン)–7, 7–ジメチル–ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、および2, 3–ビス(メチレン)ビスシクロ[2.2.2]オクタンも挙げられる。

30

40

【0027】

「(C₃–C₅₀) シクロアルキレン」という用語は、非置換または1つ以上のR^Sによって置換されている3～50個の炭素原子を有する環状ジラジカル（すなわち、ラジカルが環原子上にある）を意味する。

【0028】

「ヘテロ原子」という用語は、水素または炭素以外の原子を指す。1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含有する基の例としては、O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、P(R^P)、N(R^N)、–N=C(R^C)₂、–Ge(R^C)₂–、–Si(R^C)

50

一、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In) が挙げられ、各 R^C および各 R^P は、非置換 (C_1-C_{18}) ヒドロカルビルまたは $-H$ であり、各 R^N は非置換 (C_1-C_{18}) ヒドロカルビルである。「ヘテロ炭化水素」という用語は、炭化水素の 1 個以上の炭素原子がヘテロ原子で置き換えられている分子または分子骨格を指す。「(C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビル」という用語は、1~50 個の炭素原子を有するヘテロ炭化水素ラジカルを意味し、「(C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビレン」という用語は、1~50 個の炭素原子を有するヘテロ炭化水素ジラジカルを意味する。

(C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビルまたは (C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビレンのヘテロ炭化水素は、1 個以上のヘテロ原子を有する。ヘテロヒドロカルビルのラジカルは、炭素原子上またはヘテロ原子上に存在することができる。ヘテロヒドロカルビレンの 2 つのラジカルは、単一の炭素原子上または単一のヘテロ原子上に存在することができる。さらに、ジラジカルの 2 つのラジカルのうちの一方は炭素原子上に存在することができ、他方のラジカルは異なる炭素原子上に存在することができる。2 つのラジカルのうちの一方は炭素原子上に存在することができ、他方はヘテロ原子上に存在することができる。または、2 つのラジカルのうちの一方はヘテロ原子上に存在することができ、他方のラジカルは異なるヘテロ原子上に存在することができる。各 (C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビルおよび (C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビレンは、非置換または (1 つ以上の R^S によって) 置換、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式 (単環式および多環式、縮合多環式および非縮合多環式を含む) または非環式であってもよい。

[0029]

(C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビルは、非置換または置換されてもよい。(C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビルの非限定的な例としては、(C_1-C_{50}) ヘテロアルキル、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $O-$ 、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $S-$ 、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $S(O)-$ 、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $S(O)_2-$ 、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $Si(R^C)_2-$ 、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $N(R^N)-$ 、(C_1-C_{50}) ヒドロカルビル- $P(R^P)-$ 、(C_2-C_{50}) ヘテロシクロアルキル、(C_2-C_{19}) ヘテロシクロアルキル- (C_1-C_{20}) アルキレン、(C_3-C_{20}) シクロアルキル- (C_1-C_{19}) ヘテロアルキレン、(C_2-C_{19}) ヘテロシクロアルキル- (C_1-C_{20}) ヘテロアルキレン、(C_1-C_{50}) ヘテロアリール、(C_1-C_{19}) ヘテロアリール- (C_1-C_{20}) アルキレン、(C_6-C_{20}) アリール- (C_1-C_{19}) ヘテロアルキレン、または (C_1-C_{19}) ヘテロアリール- (C_1-C_{20}) ヘテロアルキレンが挙げられる。

[0030]

「(C_1-C_{50}) ヘテロアリール」という用語は、合計 1~50 個の炭素原子および 1~10 個のヘテロ原子を有する、非置換または (1 つ以上の R^S によって) 置換されている単環式、二環式、または三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルを意味する。単環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、1 つのヘテロ芳香環を含み、二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、2 つの環を有し、三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、3 つの環を有する。二環式または三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルが存在する場合、ラジカルにおける環のうちの少なくとも 1 つは、ヘテロ芳香族である。ヘテロ芳香族ラジカルの他の 1 つまたは複数の環は独立して、縮合または非縮合および芳香族または非芳香族であることができる。他のヘテロアリール基 (例えば、(C_x-C_y) ヘテロアリール、概して (C_1-C_{12}) ヘテロアリール) は、 $x \sim y$ 個の炭素原子 (1~12 個の炭素原子など) を有し、非置換であるか、または 1 つもしくは 2 つ以上の R^S によって置換されているものと類似した様式で定義される。単環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、5 員環または 6 員環である。5 員環単環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、5 マイナス h 個の炭素原子を有し、 h は、ヘテロ原子の数であり、1、2、3、または 4 つであり得、各ヘテロ原子は、O、S、N、または P であり得る。5 員環ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、ピロール-1-イル、ピロール-2-イル、フラン-3-イル、チオフェン-2-イル、ピラゾール-1-イル、イソキサゾール-2-イル、イソチアゾール-5-イル、イミ

ダゾール-2-イル、オキサゾール-4-イル、チアゾール-2-イル、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、テトラゾール-1-イル、テトラゾール-2-イル、およびテトラゾール-5-イルが挙げられる。6員環単環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、6マイナスh個の炭素原子を有し、hは、ヘテロ原子の数であり、1または2個であり得、ヘテロ原子は、NまたはPであり得る。6員環ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、ピリジン-2-イル、ピリミジン-2-イル、およびピラジン-2-イルが挙げられる。二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは、縮合5, 6-または6, 6-環系であり得る。縮合5, 6-環系二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、インドール-1-イル、およびベンズイミダゾール-1-イルが挙げられる。縮合6, 6-環系二環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルの例としては、キノリン-2-イル、およびイソキノリン-1-イルが挙げられる。三環式ヘテロ芳香族炭化水素ラジカルは縮合5, 6, 5-, 5, 6, 6-, 6, 5, 6-, または6, 6, 6-環系であり得る。縮合5, 6, 5-環系の例としては、1, 7-ジヒドロピロロ[3, 2-f]インドール-1-イルが挙げられる。縮合5, 6, 6-環系の例としては、1H-ベンゾ[f]インドール-1-イルが挙げられる。縮合6, 5, 6-環系の例は、9H-カルバゾール-9-イルである。縮合6, 5, 6-環系の例は、9H-カルバゾール-9-イルである。縮合6, 6, 6-環系の例は、アクリジン-9-イルである。

【0031】

「(C₁-C₅₀)ヘテロアルキル」という用語は、1~50個の炭素原子および1個以上のヘテロ原子を含有する飽和直鎖または分岐鎖ラジカルを意味する。「(C₁-C₅₀)ヘテロアルキレン」という用語は、1~50個の炭素原子および1個または2個以上のヘテロ原子を含有する飽和直鎖または分岐鎖ジラジカルを意味する。ヘテロアルキルまたはヘテロアルキレンのヘテロ原子としては、Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)₂、P(R^P)、N(R^N)₂、N(R^N)、N、O、OR^C、S、SR^C、S(O)、およびS(O)₂が挙げられ得、ヘテロアルキルおよびヘテロアルキレン基の各々は、非置換または1つ以上のR^Sによって置換されている。

【0032】

非置換(C₂-C₄₀)ヘテロシクロアルキルの例としては、非置換(C₂-C₂₀)ヘテロシクロアルキル、非置換(C₂-C₁₀)ヘテロシクロアルキル、アジリジン-1-イル、オキセタン-2-イル、テトラヒドロフラン-3-イル、ピロリジン-1-イル、テトラヒドロチオフェン-S, S-ジオキシド-2-イル、モルホリン-4-イル、1, 4-ジオキサ-2-イル、ヘキサヒドロアゼピン-4-イル、3-オキサシクロオクチル、5-チオシクロノニル、および2-アザシクロデシルが挙げられる。

【0033】

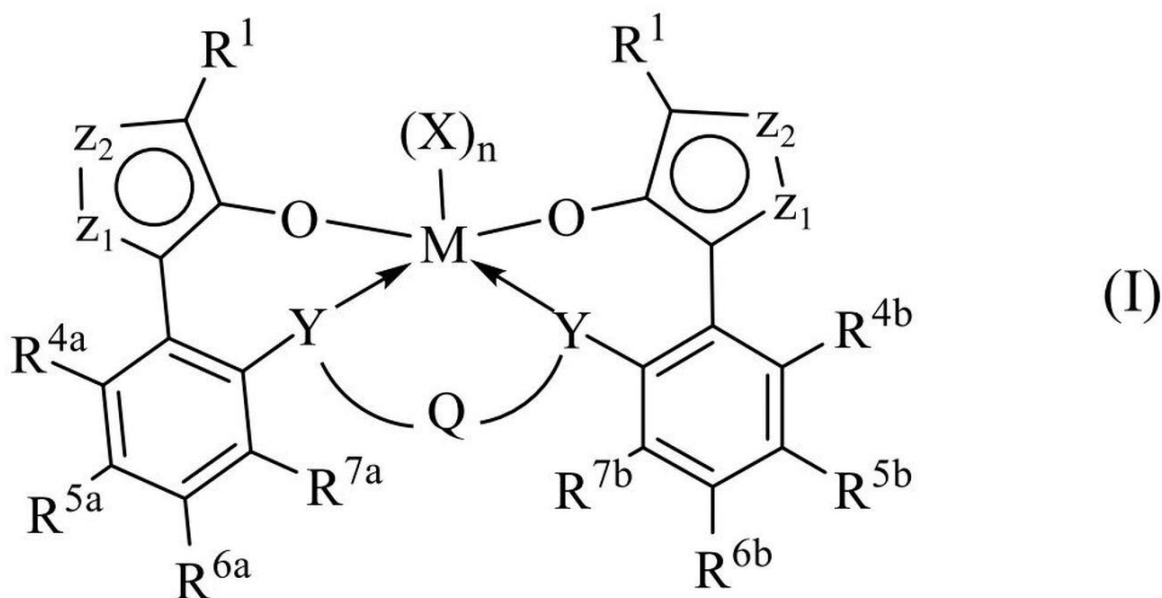
「ハロゲン原子」または「ハロゲン」という用語は、フッ素原子(F)、塩素原子(Cl)、臭素原子(Br)、またはヨウ素原子(I)のラジカルを意味する。「ハロゲン化物」という用語は、フッ化物(F⁻)、塩化物(Cl⁻)、臭化物(Br⁻)、またはヨウ化物(I⁻)のハロゲン原子のアニオン形態を意味する。

【0034】

「飽和」という用語は、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合、ならびに(ヘテロ原子含有基において)炭素-窒素、炭素-リン、および炭素-ケイ素二重結合を欠くことを意味する。飽和化学基が1つ以上の置換基R^Sによって置換されている場合、1つ以上の二重結合および/または三重結合は、任意に、置換基R^S中に存在していてもよい。「不飽和」という用語は、1つ以上の炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合、または(ヘテロ原子含有基において)1つ以上の炭素-窒素二重結合、炭素-リン二重結合、または炭素-ケイ素二重結合を含有し、置換基R^S(存在する場合)、または芳香環もしくはヘテロ芳香環(存在する場合)中に存在し得る二重結合を含まないことを意味する。

【0035】

本開示の幾つかの実施形態は、重合プロセスを含む。重合プロセスは、触媒系および移動剤の存在下で、反応器内でプロピレンおよび任意の1つ以上の(C₄–C₁₂) α-オレフィンを接触させることを含む。該触媒系は、式(I)による金属-配位子錯体を含む。
【化3】



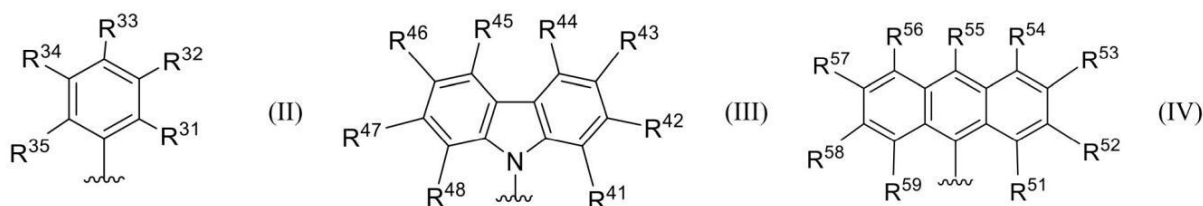
【0036】

式(I)において、Mは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムから選択される金属であり、金属は、+2、+3、または+4の形式酸化状態を有する。各Xが、独立して、不飽和(C₂–C₂₀)炭化水素、不飽和(C₂–C₅₀)ヘテロ炭化水素、(C₁–C₅₀)ヒドロカルビル、(C₆–C₅₀)アリール、(C₆–C₅₀)ヘテロアリール、シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、(C₄–C₁₂)ジエン、ハロゲン、–OR^C、–N(R^N)₂、および–NCOR^Cから選択される単座または二座の配位子であり、(X)_nの下付き文字nは、1または2である。

【0037】

式(I)において、各R¹は独立して、–H、(C₁–C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁–C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、–Si(R^C)₃、–Ge(R^C)₃、–P(R^P)₂、–N(R^N)₂、–OR^C、–SR^C、–NO₂、–CN、–CF₃、R^CS(O)–、R^CS(O)₂–、(R^C)₂C=N–、R^CC(O)O–、R^COC(O)–、R^CC(O)N(R)–、(R^C)₂NC(O)–、ハロゲン、式(II)を有するラジカル、式(III)を有するラジカル、および式(IV)を有するラジカルからなる群から選択される。

【化4】



【0038】

式(II)、(III)および(IV)中、各R³¹~³⁵、R⁴¹~⁴⁸、およびR⁵¹~⁵⁹は独立して、(C₁–C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁–C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、–Si(R^C)₃、–Ge(R^C)₃、–P(R^P)₂、–N(R^N)₂、–N=

CHR^{C} 、 $-\text{OR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{SR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{\text{N}})-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{NC}(\text{O})-$ 、ハロゲンまたは $-\text{H}$ から選択され、ただし、式(I)における少なくとも1つの R^1 は、式(II)を有するラジカル、式(III)を有するラジカル、または式(IV)を有するラジカルである。

【0039】

式(I)中、 Q は $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキレン、 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ ヘテロアルキレン、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ アリーレン、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ ヘテロアリーレン、 $(-\text{CH}_2\text{Si}(\text{R}_\text{Q})_2\text{CH}_2-)$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{R}_\text{Q})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ 、 $(-\text{CH}_2\text{Ge}(\text{R}_\text{Q})_2\text{CH}_2-)$ または $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ge}(\text{R}_\text{Q})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ であり、式中、 R_Q は $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ ヒドロカルビルである。各 z_1 および z_2 は独立して、硫黄、酸素、 $-\text{N}(\text{R}^Z)-$ 、および $-\text{C}(\text{R}^Z)-$ からなる群から選択され、ただし、基 z_1 および z_2 を含有する各個々の環において、 z_1 および z_2 のうちの少なくとも1つは硫黄である。

10

【0040】

式(I)において、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} は独立して、 $(\text{C}_1-\text{C}_{50})$ ヒドロカルビル、 $(\text{C}_1-\text{C}_{50})$ ヘテロヒドロカルビル、 $(\text{C}_6-\text{C}_{50})$ アリール、 $(\text{C}_4-\text{C}_{50})$ ヘテロアリール、 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$ 、 $-\text{OR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{SR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{\text{P}})_2$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ 、 $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{NC}(\text{O})-$ 、ハロゲン、および $-\text{H}$ から選択される。任意に R^{4a} と R^{5a} 、または R^{5a} と R^{6a} 、または R^{6a} と R^{7a} 、または R^{4b} と R^{5b} 、または R^{5b} と R^{6b} 、または R^{6b} と R^{7b} は、共有結合して、芳香環または非芳香環を形成し得る。

20

【0041】

式(I)における各 R^{C} 、 R^{N} 、 R^Z および R^{P} は独立して、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ ヒドロカルビル、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ ヘテロヒドロカルビルおよび $-\text{H}$ からなる群から選択される。

【0042】

いくつかの実施形態において、各 z_1 は硫黄であり、 z_2 は $-\text{C}(\text{R}^Z)-$ であり、式中、 R^Z は (C_1-C_8) アルキルまたは $-\text{H}$ である。他の実施形態において、各 z_2 は硫黄であり、 z_1 は $-\text{C}(\text{R}^Z)-$ であり、式中、 R^Z は (C_1-C_8) アルキルまたは $-\text{H}$ である。

30

【0043】

式(I)の金属-配位子錯体の1つ以上の実施形態において、各 R^1 は、式(III)を有するラジカルであり、式中、 $\text{R}^{41\sim 48}$ のうちの少なくとも1つは、 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ ヒドロカルビル、 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{OR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{SR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ またはハロゲンから選択される。式(I)の金属-配位子錯体の様々な実施形態において、各 R^1 は、式(III)を有するラジカルであり、式中、 R^{42} および R^{47} は、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ アルキル、 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{CF}_3$ またはハロゲンであり、 R^{43} および R^{46} は $-\text{H}$ である。他の実施形態において、 R^{43} および R^{46} は独立して、 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ アルキル、 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{CF}_3$ またはハロゲンから選択され、 R^{42} および R^{47} は $-\text{H}$ である。

40

【0044】

式(I)の金属-配位子錯体の様々な実施形態において、各 R^1 は、式(IV)を有するラジカルであり、式中、 $\text{R}^{51\sim 59}$ のうちの少なくとも1つは、 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ ヒドロカルビル、 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{OR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{SR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ またはハロゲンから選択される。

【0045】

式(I)の金属-配位子錯体の1つ以上の実施形態において、各 R^1 は式(II)を有するラジカルであり、 R^{32} および R^{34} は独立して $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ ヒドロカルビル、 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{OR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{SR}^{\text{C}}$ 、 $-\text{NO}_2$

50

、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンである。いくつかの実施形態において、各 R^1 は、式(I I)を有するラジカルであり、 R^{32} および R^{34} は、独立して(C_1-C_{20})アルキル、置換(C_6-C_{20})アリールまたは非置換(C_6-C_{20})アリールである。様々な実施形態において、各 R^1 は、式(I I)を有するラジカルであり、 R^{32} および R^{34} は、独立して、tert-ブチル、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または2,4,6-トリ(イソプロピル)フェニルである。

【0046】

式(I)の金属-配位子錯体のいくつかの実施形態において、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} のうちの少なくとも1つはハロゲンであり、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} のうちの少なくとも1つはハロゲンである。様々な実施形態において、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} のうちの少なくとも2つはハロゲンであり、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} のうちの少なくとも2つはハロゲンである。いくつかの実施形態において、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} のうちの少なくとも3つはハロゲンであり、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} のうちの少なくとも3つはハロゲンである。

【0047】

式(I)の金属-配位子錯体の1つ以上の実施形態において、Qは($-CH_2Si(R_Q)_2CH_2-$)、($-CH_2CH_2Si(R_Q)_2CH_2CH_2-$)、($-CH_2Ge(R_Q)_2CH_2-$)または($-CH_2CH_2Ge(R_Q)_2CH_2CH_2-$)であり、式中、 R_Q は(C_1-C_5)アルキルである。他の実施形態において、Qは、ベンゼン-1,2-ジイルまたはシクロヘキサン-1,2-ジイルである。いくつかの実施形態において、Qは($-CH_2Si(R_Q)_2CH_2-$)または($-CH_2Si(R_Q)_2CH_2-$)であり、式中、 R_Q はエチルまたは2-プロピルである。1つ以上の実施形態において、Qはベンゼン-1,2-ジイルジメチルである。

【0048】

式(I)の金属-配位子錯体の1つ以上の実施形態において、Qが(C_3-C_4)アルキレンであるとき、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} のうちの少なくとも2つは、(C_6-C_{50})アリール、(C_4-C_{50})ヘテロアリール、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $-P(O)(R^P)_2$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R^N)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ およびハロゲンからなる群から選択される。

【0049】

式(I)の金属-配位子錯体の1つ以上の実施形態において、各Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R^N)-$ である。いくつかの実施形態では、Yは酸素である。

【0050】

1つ以上の実施形態において、本開示の重合プロセスは、触媒系および連鎖移動剤または連鎖シャトル剤の存在下で、反応器内でプロピレンおよび/または1つ以上の(C_4-C_{12}) α -オレフィンと接触させることを含む。重合プロセスは、以下の混合物または反応生成物、すなわち(A)式(I)の構造を有する金属-配位子錯体を含むプロ触媒および助触媒、(B)(A)のプロ触媒とは異なるモノマー選択性を有することを特徴とするオレフィン重合触媒、および(C)連鎖移動剤または連鎖シャトル剤、を含む。

【0051】

本明細書で使用される場合、「連鎖移動剤」という用語は、単一の重合反応器内の2つの別個の触媒間でポリマー鎖を移動させることができる分子を指す。反応器内の各触媒は、異なるモノマー選択性を有し得る。「連鎖移動剤」という用語は「連鎖シャトル剤」という用語に類似しているが、当業者であれば、連鎖移動剤が反応器および触媒系の種類に応じて連鎖シャトル剤として使用され得ることを認識するであろう。たとえば、連鎖シャトルは、二重の触媒系を有する連続反応器で起こる。このシナリオでは、連鎖シャトル剤は重合反応の触媒系に添加される。対照的に、連鎖移動は単一の触媒系を有するバッチ

反応器で起こるため、連鎖移動剤が触媒系に添加される。しかしながら、同じ分子を連鎖移動剤または連鎖シャトル剤として使用し得る。

【0052】

典型的には、連鎖移動剤は、Al、BもしくはGaである第1の金属を含み、該第1の金属が+3の形式酸化状態にあるか、または、ZnもしくはMgである第2の金属を含み、該第2の金属が+2の形式酸化状態にある。連鎖移動剤は、米国特許出願公開第2007/0167315号明細書に記載されており、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0053】

重合プロセスの1つ以上の実施形態において、鎖移動剤は、存在する場合、ジエチル亜鉛、ジ（イソブチル）亜鉛、ジ（n-ヘキシル）亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリエチルガリウム、イソブチルアルミニウムビス（ジメチル（t-ブチル）シロキサン）、イソブチルアルミニウムビス（ジ（トリメチルシリル）アミド）、n-オクチルアルミニウムジ（ピリジン-2-メトキシ）、ビス（n-オクタデシル）イソブチルアルミニウム、イソブチルアルミニウムビス（ジ（n-ペンチル）アミド）、n-オクチルアルミニウムビス（2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド、n-オクチルアルミニウムジ（エチル（l-ナフチル）アミド）、エチルアルミニウムビス（t-ブチルジメチルシロキシド）、エチルアルミニウムジ（ビス（トリメチルシリル）アミド）、エチルアルミニウムビス（2,3,6,7-ジベンゾ-l-アザシクロヘプタンアミド）、n-オクチルアルミニウムビス（2,3,6,7-ジベンゾ-l-アザシクロヘプタンアミド）、n-オクチルアルミニウムビス（ジメチル（ジメチル）t-ブチル）シロキシド、エチル亜鉛（2,6-ジフェニルフェノキシド）、エチル亜鉛（t-ブトキシド）、ジメチルマグネシウム、ジブチルマグネシウムおよびn-ブチル-s e c -ブチルマグネシウムから選択され得る。

【0054】

例示的は実施形態において、触媒系は、プロ触媒1~28の構造のいずれかを有する式(I)による金属-配位子錯体を含み得る。

10

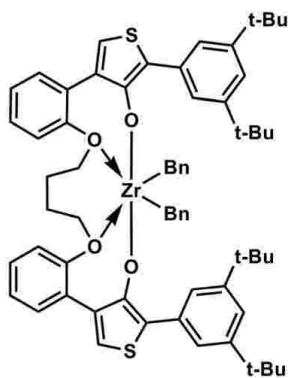
20

30

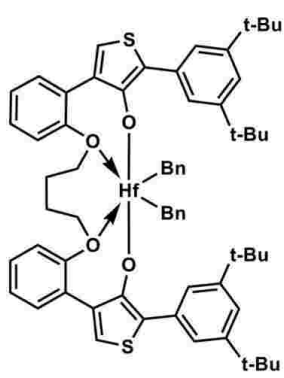
40

50

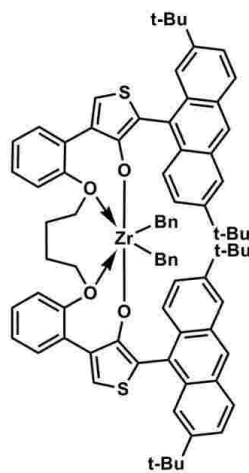
【化 5 - 1】



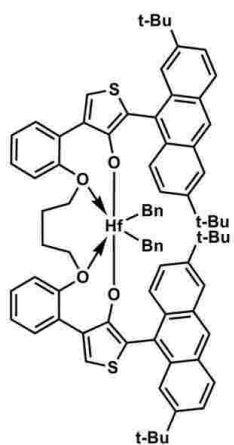
プロ触媒 1



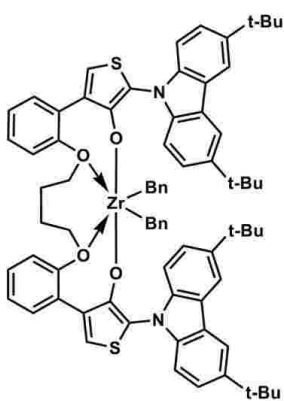
プロ触媒 2



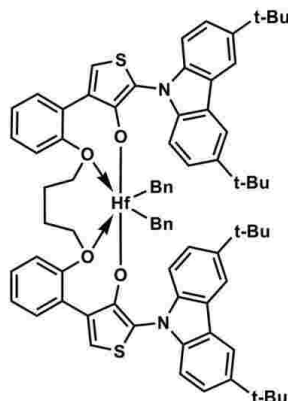
プロ触媒 3



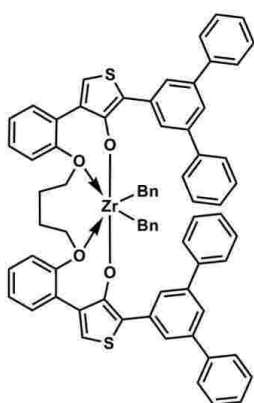
プロ触媒 4



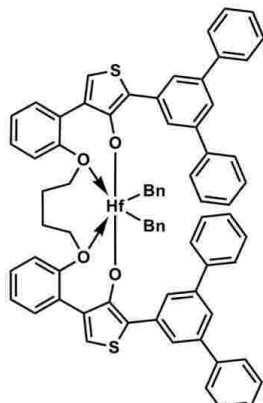
プロ触媒 5



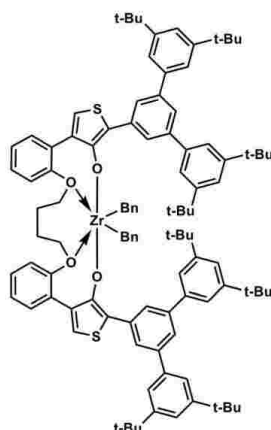
プロ触媒 6



プロ触媒 7



プロ触媒 8



プロ触媒 9

10

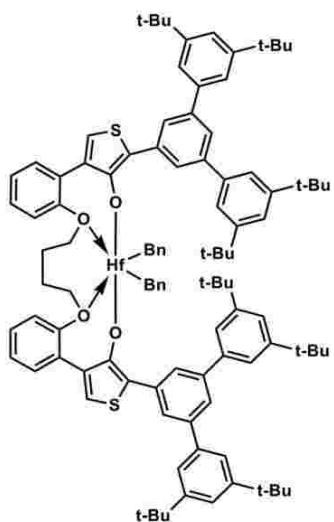
20

30

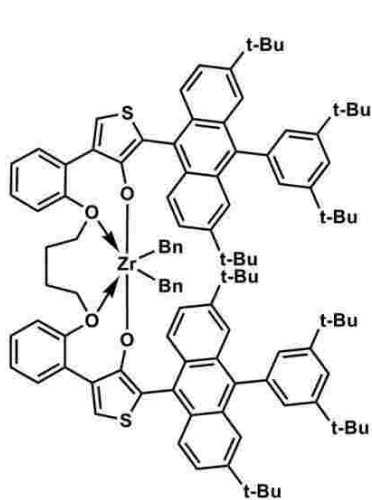
40

50

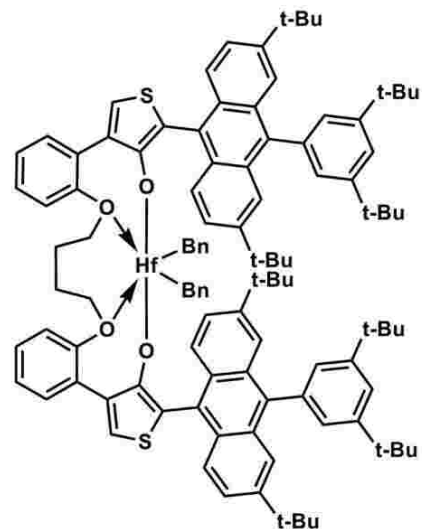
【化 5 - 2】



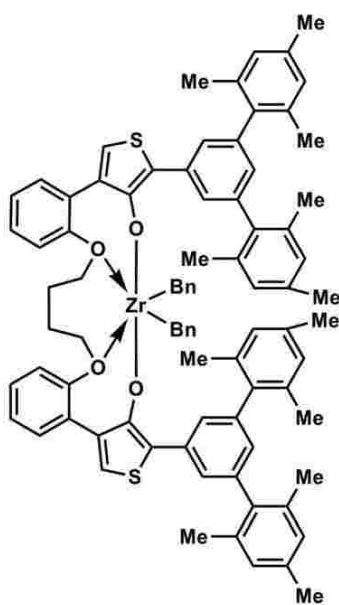
プロ触媒 10



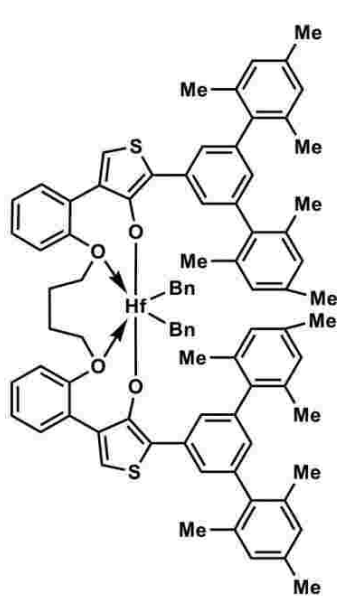
プロ触媒 11



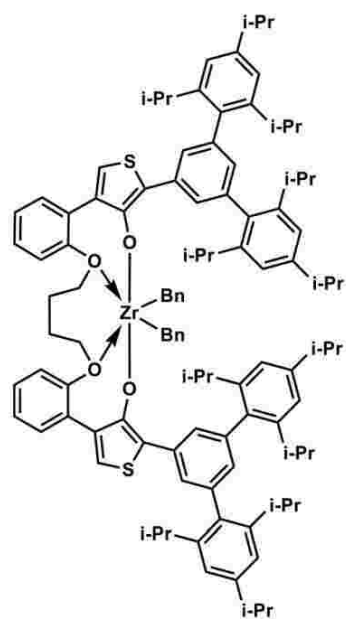
プロ触媒 12



プロ触媒 13



プロ触媒 14



プロ触媒 15

10

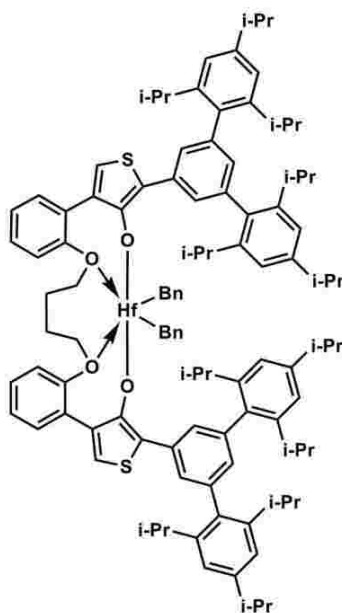
20

30

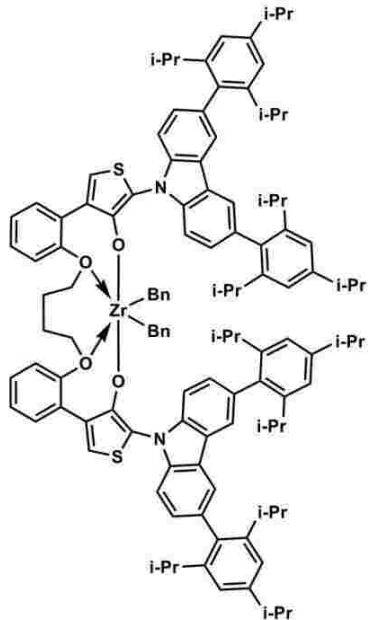
40

50

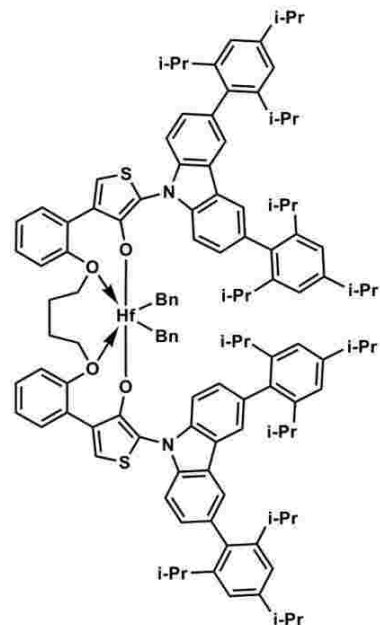
【化 5 - 3】



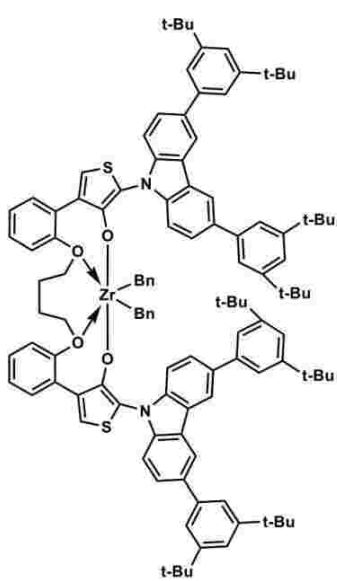
プロ触媒 16



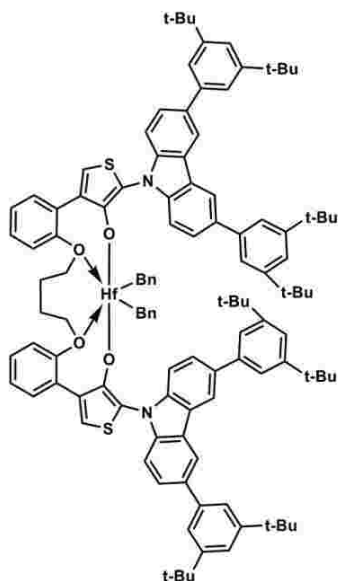
プロ触媒 17



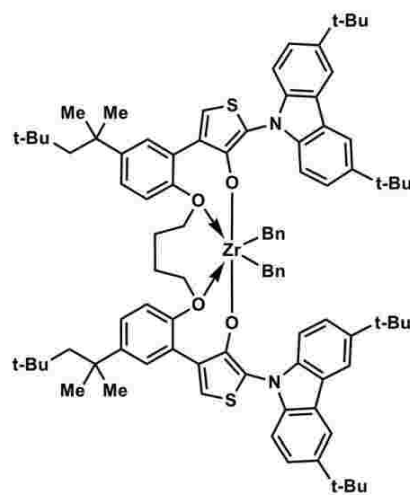
プロ触媒 18



プロ触媒 19



プロ触媒 20



プロ触媒 21

10

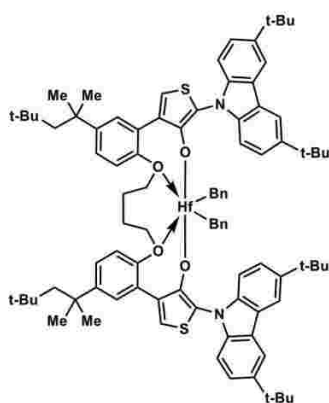
20

30

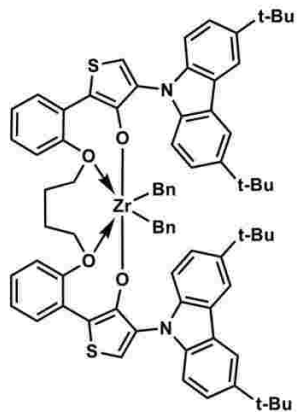
40

50

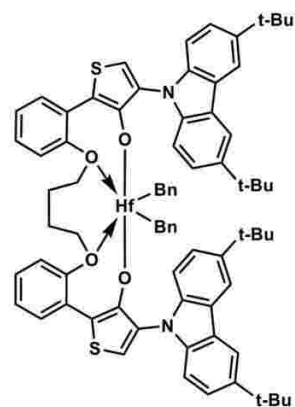
【化 5 - 4】



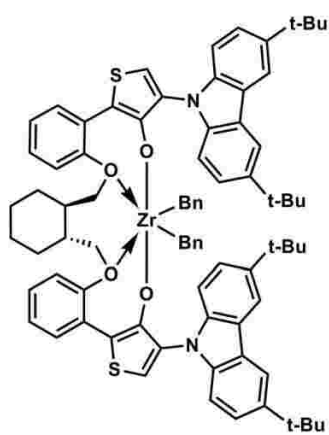
プロ触媒 22



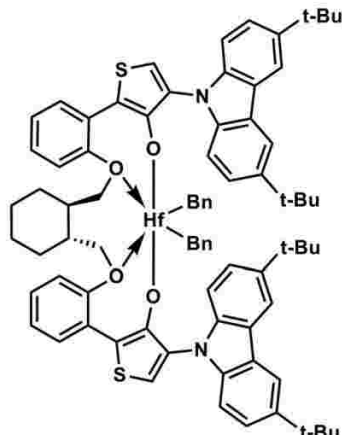
プロ触媒 23



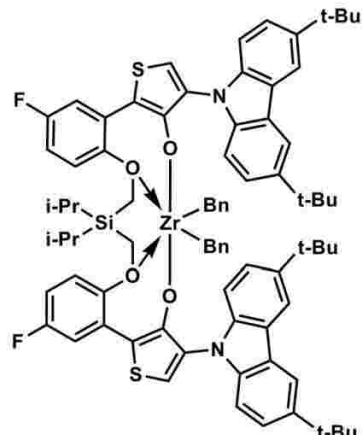
プロ触媒 24



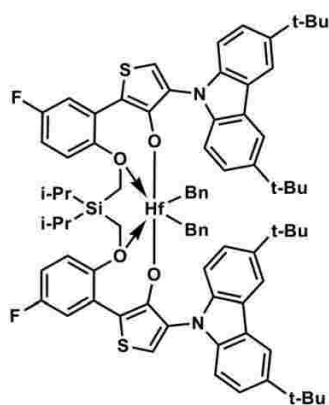
プロ触媒 25



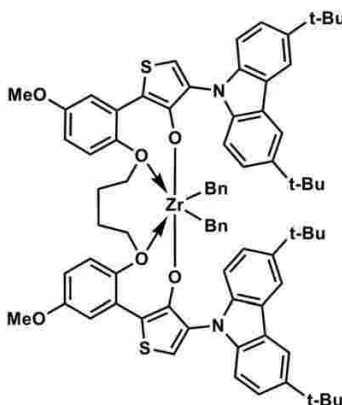
プロ触媒 26



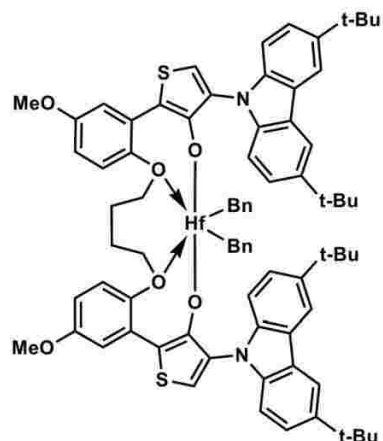
プロ触媒 27



プロ触媒 28



プロ触媒 29



プロ触媒 30

10

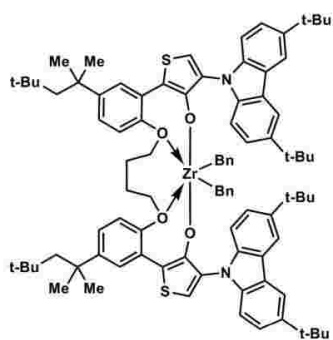
20

30

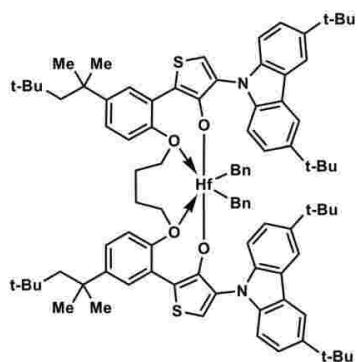
40

50

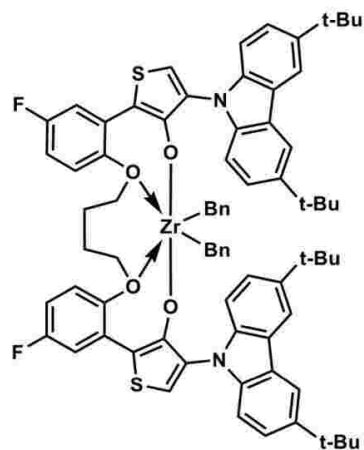
【化 5 - 5】



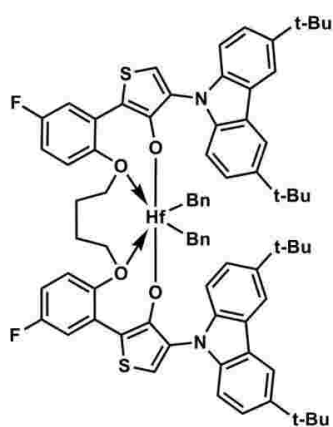
プロ触媒 31



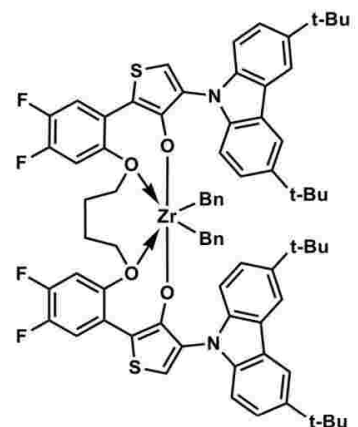
プロ触媒 32



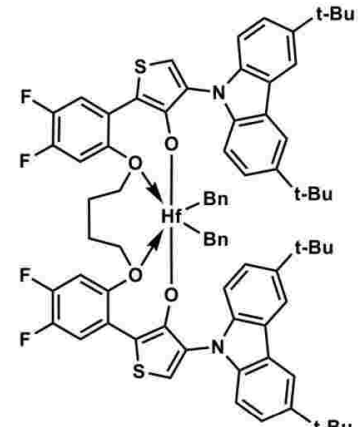
プロ触媒 33



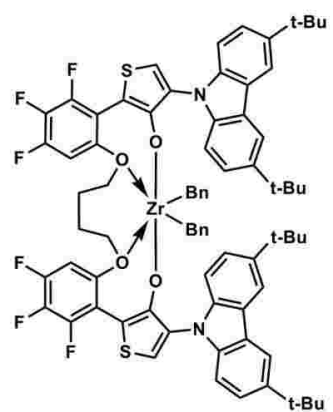
プロ触媒 34



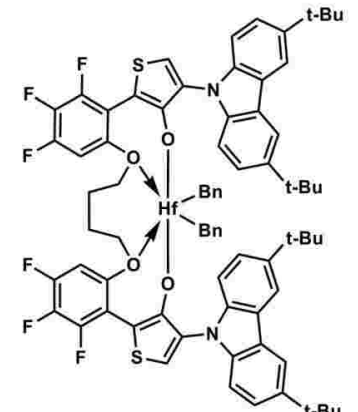
プロ触媒 35



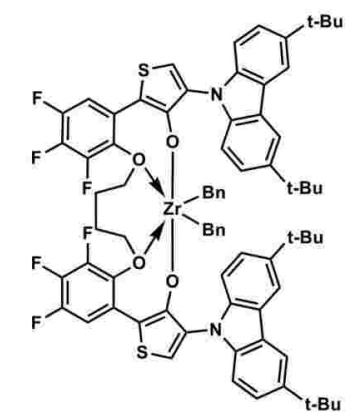
プロ触媒 36



プロ触媒 37



プロ触媒 38



プロ触媒 39

10

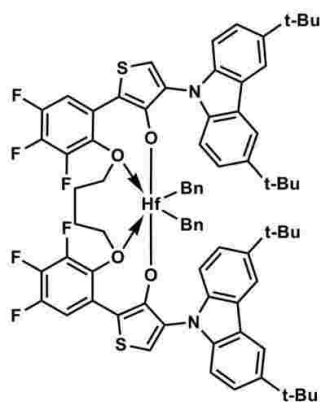
20

30

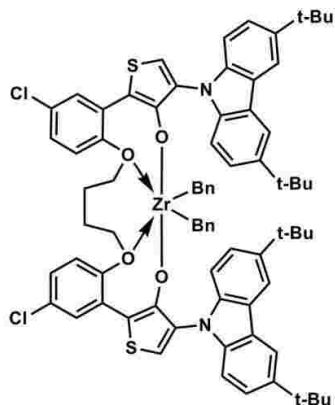
40

50

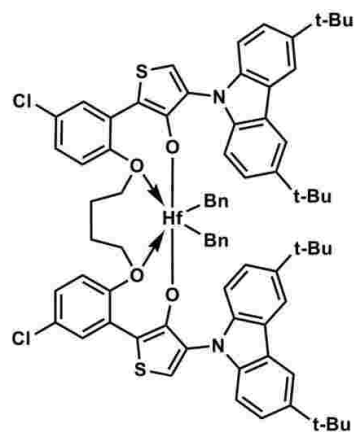
【化 5 - 6】



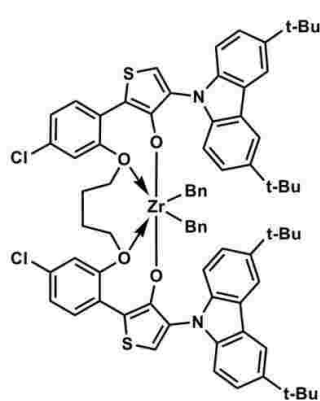
プロ触媒 40



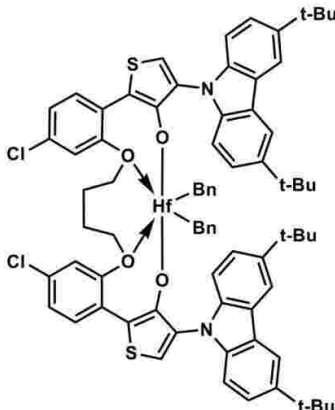
プロ触媒 41



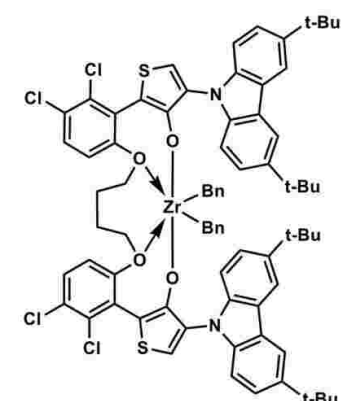
プロ触媒 42



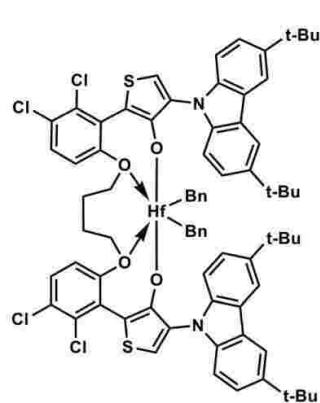
プロ触媒 43



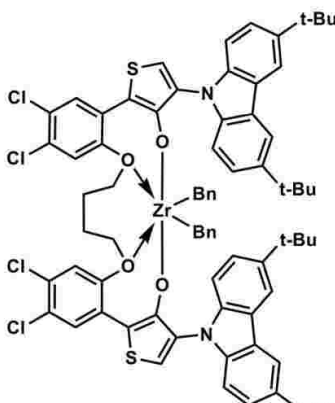
プロ触媒 44



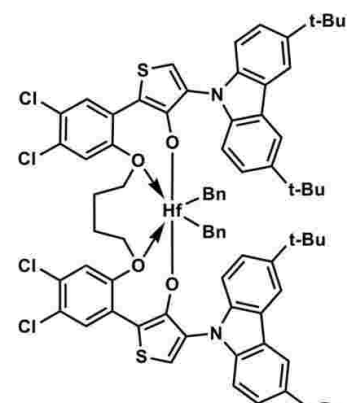
プロ触媒 45



プロ触媒 46



プロ触媒 47



プロ触媒 48

10

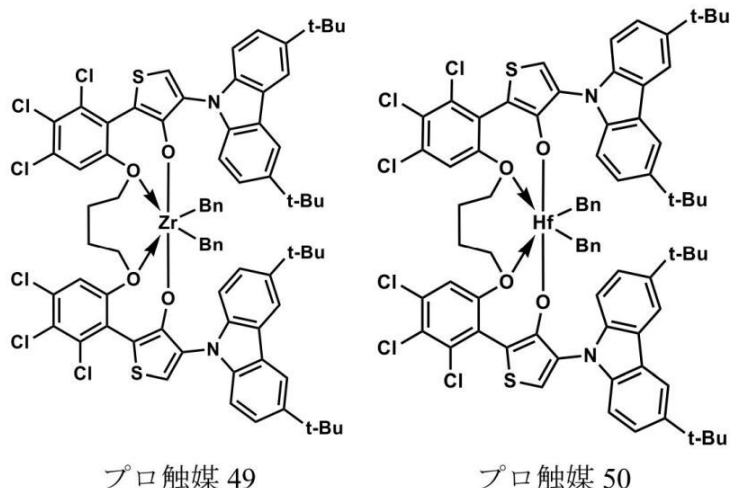
20

30

40

50

【化 5 - 7】



【 0 0 5 5】

助触媒成分

式 (I) の金属-配位子錯体を含む触媒系は、オレフィン重合反応の金属系触媒を活性化するための当該技術分野で既知の任意の技術によって触媒的に活性にされ得る。例えば、式 (I) の金属-配位子錯体によるプロ触媒は、錯体を活性化助触媒と接触させるか、または錯体を活性化助触媒と組み合わせることによって、触媒的に活性にされ得る。さらに、式 (I) による金属-配位子錯体は、中性であるプロ触媒形態、およびベンジル、メチルまたはフェニルなどのモノアニオン配位子の損失により正に帯電され得る触媒形態の両方を含む。本明細書に使用するのに好適な活性化助触媒としては、アルキルアルミニウム、ポリマーまたはオリゴマーアルモキサン（アルミノキサンとしても知られる）、中性ルイス酸、および非ポリマー、非配位、イオン形成化合物（酸化条件下でのそのような化合物の使用を含む）が挙げられる。好適な活性化技術は、バルク電気分解である。前述の活性化助触媒および技法のうちの 1 つ以上の組み合わせもまた企図される。「アルキルアルミニウム」という用語は、モノアルキルアルミニウムジヒドリドもしくはモノアルキルアルミニウムジハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリドもしくはジアルキルアルミニウムハライド、またはトリアルキルアルミニウムを意味する。ポリマーまたはオリゴマーアルモキサンの例としては、メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム修飾メチルアルモキサン、およびイソブチルアルモキサンが挙げられる。

【 0 0 5 6】

ルイス酸活性化助触媒は、本明細書に記載の (C_1-C_{20}) ヒドロカルビル置換基を含有する 13 族金属化合物を含む。いくつかの実施形態では、13 族金属化合物は、トリ ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) -置換アルミニウムまたはトリ ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) -ホウ素化合物である。他の実施形態では、13 族金属化合物は、トリ ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) -置換アルミニウム、トリ ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) -ホウ素化合物、トリ ((C_1-C_{10}) アルキル) アルミニウム、トリ ((C_6-C_{18}) アリール) ホウ素化合物、およびそれらのハロゲン化（過ハロゲン化を含む）誘導体である。さらなる実施形態では、13 族金属化合物は、トリス (フルオロ置換フェニル) ボラン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。いくつかの実施形態では、活性化助触媒は、トリス ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビルボレート (例えば、トリチルテトラフルオロボレート) またはトリ ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) アンモニウムテトラ ((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) ボラン (例えば、ビス (オクタデシル) メチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラン) である。本明細書で使用时、「アンモニウム」という用語は、((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) $_4N^+$ 、((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) $_3N(H)^+$ 、((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) $_2N(H)_2^+$ 、((C_1-C_{20}) ヒドロカルビル) $N(H)_3^+$ 、または $N(H)_4^+$ である窒素カチオン

を意味し、各 ($C_1 - C_{20}$) ヒドロカルビルは、2つ以上存在するときは、同じでも異なっているもよい。

【0057】

中性ルイス酸活性化助触媒の組み合わせとしては、トリ ($(C_1 - C_4)$ アルキル) アルミニウムとハロゲン化トリ ($(C_6 - C_{18})$ アリール) ホウ素化合物、特にトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランとの組み合わせを含む混合物が挙げられる。他の実施形態は、そのような中性ルイス酸混合物とポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせ、および単一の中性ルイス酸、特にトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランとポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせである。(金属-配位子錯体) : (トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン) : (アルモキサン) [例えば (4 族金属-配位子錯体) : (トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン) : (アルモキサン)] のモルの数の比は、1 : 1 : 1 ~ 1 : 10 : 30 であり、他の実施形態では 1 : 1 : 1.5 ~ 1 : 5 : 10 である。

【0058】

式 (I) の金属-配位子錯体を含む触媒系を活性化して、1つ以上の助触媒、例えば、カチオン形成助触媒、強ルイス酸、またはそれらの組み合わせと組み合わせることによって、活性触媒組成物を形成することができる。好適な活性化助触媒としては、ポリマーまたはオリゴマーアルミノキサン、特にメチルアルミノキサン、ならびに不活性、相溶性、非配位性、イオン形成性化合物が挙げられる。例示的な好適な助触媒としては、修飾メチルアルミノキサン (MMAO)、ビス (水素化タローアルキル) メチル、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (1-) アミン、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

【0059】

いくつかの実施形態では、2つ以上の前述の活性化助触媒を互いに組み合わせて使用することができる。助触媒の組み合わせの特定の例は、トリ ($(C_1 - C_4)$ ヒドロカルビル) アルミニウム、トリ ($(C_1 - C_4)$ ヒドロカルビル) ボラン、またはアンモニウムボレートとオリゴマーもしくはポリマーアルモキサン化合物との混合物である。式 (I) の1つ以上の金属-配位子錯体の総モル数と1つ以上の活性化助触媒の総モル数との比は、1 : 10, 000 ~ 100 : 1 である。いくつかの実施形態では、この比は、少なくとも 1 : 5000 であり、他のいくつかの実施形態では少なくとも 1 : 1000、および 10 : 1 以下であり、さらにいくつかの他の実施形態では、1 : 1 以下である。アルモキサンを単独で活性化助触媒として使用する場合、用いられるアルモキサンのモル数は、式 (I) の金属-配位子錯体のモル数のうちの少なくとも 100 倍であることが好ましい。トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを単独で活性化助触媒として使用する時、いくつかの他の実施形態において、式 (I) の1つ以上の金属-配位子錯体の総モル数に対するトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランの反応中のモル数は、0.5 : 1 ~ 10 : 1、1 : 1 ~ 6 : 1、または 1 : 1 ~ 5 : 1 である。残りの活性化助触媒は一般に、式 (I) の1つ以上の金属-配位子錯体の総モル量におおよそ等しいモル量で用いられる。

【0060】

ポリオレフィン

前述の触媒系は、オレフィン、主にプロピレンの重合に利用される。いくつかの実施形態において、重合プロセス中に単一種類のオレフィンまたは α -オレフィンのみが存在し、ホモポリマーを生成する。しかしながら、追加の α -オレフィンを重合プロセスに組み込んでもよい。追加の α -オレフィンモノマーは、典型的には、20 個以下の炭素原子を有する。例えば、 α -オレフィンモノマーは、3 ~ 10 個の炭素原子、または 3 ~ 8 個の炭素原子を有し得る。例示的な α -オレフィンモノマーとしては、プロピレン、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-ノネン、1-デセン、および 4-メチル-1-ペンテンが挙げられるが、これらに限定されない。例えば、1つ以上の α -オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、および 1-オクテンからなる群から、または代替的に 1-ヘキセンおよび 1-オクテ

ンからなる群から選択することができる。

【0061】

プロピレン系ポリマー、例えば、プロピレンによるホモポリマー、ならびに／または、プロピレンおよび任意の1つ以上の α -オレフィンなどのモノマーによるインターポリマー（コポリマーを含む）は、プロピレン由来のモノマー単位を少なくとも50重量パーセント含み得る。「少なくとも50重量パーセントから」により包含される個々の値および部分範囲はすべて、別個の実施形態として本明細書に開示され、例えば、プロピレン系ポリマー、ホモポリマーならびに／またはプロピレンおよび α -オレフィンなどの任意の1つ以上のモノマーによるインターポリマー（コポリマーを含む）は、プロピレン由来のモノマー単位を少なくとも60重量パーセント、プロピレン由来のモノマー単位を少なくとも70重量パーセント、プロピレン由来のモノマー単位を少なくとも80重量パーセント、プロピレン由来のモノマー単位を50～100重量パーセント、またはプロピレン由来のモノマー単位を80～100重量パーセント含み得る。

10

【0062】

いくつかの実施形態において、プロピレン系ポリマーは、プロピレン由来の単位を少なくとも90モルパーセント含み得る。少なくとも90モルパーセントからのすべての個々の値および部分範囲は本明細書に含まれ、別個の実施形態として本明細書に開示される。例えば、プロピレン系ポリマーは、プロピレン由来の単位を少なくとも93モルパーセント、単位を少なくとも96モルパーセント、プロピレン由来の単位を少なくとも97モルパーセント、または代替的に、プロピレン由来の単位を90～100モルパーセント、プロピレン由来の単位を90～99.5モルパーセント、もしくはプロピレン由来の単位を97～99.5モルパーセント含み得る。

20

【0063】

本開示の重合プロセスにより生成されるプロピレン系ポリマーのいくつかの実施形態において、更なる α -オレフィンの量は50mol%未満であり、他の実施形態は、少なくとも0.5mol%～25mol%を含み、さらなる実施形態において、更なる α -オレフィンの量は、少なくとも5mol%～10mol%を含む。いくつかの実施形態では、追加の α -オレフィンは1-オクテンである。

【0064】

実施形態による重合プロセスは、プロピレン系ポリマーを製造するための従来の重合プロセスにおける成分、状態または装置を含み得るが、ただし、本開示の式(I)による金属-配位子錯体を含む触媒系を従来のプロセスがさらに含む。かかる従来の重合プロセスとしては、限定されないが、1つ以上の従来の反応器の並列または直列の組み合わせを使用した、溶液重合プロセス、気相重合プロセス、スラリー相重合プロセスおよびそれらの任意の組み合わせが挙げられる。かかる従来の反応器としては、例えば、ループ反応器、等温反応器、流動床気相反応器、攪拌槽型反応器、バッチ反応器またはそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

30

【0065】

一実施形態において、プロピレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば、二重ループ反応器系において、溶液重合により生成され得、ここで、プロピレン、および任意に1つ以上の α -オレフィンは、本明細書に記載の触媒系および任意に1つ以上の助触媒の存在下で重合される。別の実施形態において、プロピレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば二重ループ反応器系において、溶液重合により生成することができ、ここで、プロピレン、および任意に1つ以上の α -オレフィンは、本開示および本明細書に記載の触媒系および任意に1つ以上の他の触媒の存在下で重合される。本明細書に記載の触媒系は、任意に1つ以上の他の触媒と組み合わせて、第1の反応器または第2の反応器において使用することができる。一実施形態において、プロピレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば二重ループ反応器系において、溶液重合により生成することができ、ここで、プロピレン、および任意に1つ以上の α -オレフィンは、本明細書に記載の触媒系の存在下で両方の反応器において重合される。

40

50

【0066】

別の実施形態において、プロピレン系ポリマーは、単一反応器系、例えば単一ループ反応器系において、溶液重合により生成することができ、ここで、プロピレン、および任意に1つ以上の α -オレフィン、本開示内に記載の触媒系および任意に1つ以上の助触媒の存在下で、前の段落に記載のように重合される。

【0067】

プロピレン系ポリマーは、重合プロセス中の適切な段階で反応器に導入される1つ以上の添加剤をさらに含み得る。かかる添加剤としては、帯電防止剤、色増強剤、染料、潤滑剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、加工助剤、紫外線安定剤、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。プロピレン系ポリマーは、任意の量の添加剤を含有し得る。プロピレン系ポリマーは、プロピレン系ポリマーおよび1つ以上の添加剤の重量を基準として、かかる添加剤の合計重量を約0～約10パーセントで調整し得る。プロピレン系ポリマーは、充填剤をさらに含み得、それとしては、限定されないが、有機または無機充填剤が挙げられる。プロピレン系ポリマーは、プロピレン系ポリマーとすべての添加剤または充填剤の合計重量に基づいて、例えば炭酸カルシウム、タルク、または $Mg(OH)_2$ などの約0～約20重量パーセントの充填剤を含有し得る。プロピレン系ポリマーは、1つ以上のポリマーとさらに混合されてブレンドを形成し得る。

【0068】

いくつかの実施形態において、プロピレン系ポリマーを生成するための重合プロセスは、触媒系の存在下でプロピレンと少なくとも1つの追加の α -オレフィンを重合することを含むことができ、該触媒系は、式(I)のうちの少なくとも1つの金属-配位子錯体を組み込む。式(I)の金属-配位子錯体を組み込むそのような触媒系から得られたポリマーは、ASTM D792（その全体が参照によって本明細書に組み込まれる）に従って、例えば、 $0.850\text{ g/cm}^3 \sim 0.950\text{ g/cm}^3$ 、 $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.920\text{ g/cm}^3$ 、 $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.910\text{ g/cm}^3$ 、または $0.880\text{ g/cm}^3 \sim 0.900\text{ g/cm}^3$ の密度を有し得る。

【0069】

別の実施形態では、式(I)の金属-配位子錯体を含む触媒系から結果として得られるポリマーは、10～135のメルトフロー比(I_{10}/I_2)を有し、ここで、メルトインデックス I_2 は、ASTM D1238（参照によりその全体が本明細書に組み込まれる）に従って、230℃および2.16kgの積載で測定され、メルトインデックス I_{10} は、ASTM D1238に従って、230℃および10kgの積載で測定される。他の実施形態では、メルトフロー比(I_{10}/I_2)は10～100であり、他では、メルトフロー比は10～80である。

【0070】

いくつかの実施形態では、式(I)の金属-配位子錯体を含む触媒系から得られたポリマーは、2.0～20の分子量分布(MWD)を有し、MWDは、 M_w/M_n として定義され、 M_w は、重量平均分子量であり、 M_n は、数平均分子量である。「2.0～20」によって包含されるすべての個々の値および部分範囲は、別個の実施形態として本明細書に開示されており、例えば、触媒系から得られたポリマーは、2.0～6のMWDを有する。別の実施形態は2.05～4のMWDを含み、他の実施形態は2～3のMWDを含む。

【0071】

本開示に記載される触媒系の実施形態は、形成されたポリマーの高分子量およびポリマーに組み込まれたモノマーの量の結果として、固有のポリマー特性をもたらす。

【0072】

実験手順

すべての溶媒および試薬を、商業的供給源から入手し、別段の記載がない限り、受け取ったまま使用した。無水トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、およびジエチルエーテルを、活性アルミナ、および場合によってはQ-5反応物質を通過させることによ

10

20

30

40

50

て精製する。窒素充填グローブボックス中で行われた実験に使用された溶媒は、活性化4 Åモレキュラーシーブ上での貯蔵によってさらに乾燥させる。感湿反应用ガラス器具を、使用前に一晩オープン内で乾燥させる。NMRスペクトルを、Varian 400-MRおよびVNMR S-500分光計で記録する。LC-MS分析は、Waters 2424 ELS検出器、Waters 2998 PDA検出器、およびWaters 3100 ESI質量検出器と組み合わせたWaters e2695分離モジュールを使用して行う。LC-MS分離は、XBridge C18 3.5 μm 2.1×50 mmカラムで、5:95~100:0のアセトニトリルおよび水の勾配（イオン化剤として0.1%のギ酸を含む）を使用して行う。HRMS分析は、エレクトロスプレーイオン化を備えたAgilent 6230 TOF質量分析計と組み合わせたZorbax Eclipse Plus C18 1.8 μm 2.1×50 mmカラムを備えたAgilent 1290 Infinity LCを使用して行う。¹H NMRデータは、次のように報告する：化学シフト（多重度（br=幅広線、s=1重線、d=2重線、t=3重線、q=4重線、p=5重線、sex=6重線、sept=7重線、およびm=多重線）、積分値、および帰属）。基準物質として重水素化溶媒中の残留プロトンを使用して、¹H NMRデータの化学シフトをテトラメチルシラン内部からの低磁場のppm（TMS、δスケール）で報告する。¹³C NMRデータは、¹Hデカップリングを用いて決定し、化学シフトは、基準として重水素化溶媒中の残留炭素を使用して、テトラメチルシラン（TMS、δスケール）からの低磁場（ppm）として報告する。

【0073】

並列圧力反応器スクリーニング実験の一般的手順

ポリオレフィン触媒スクリーニングは、ハイスループット並列圧力反応器（PPR）システムで行う。PPRシステムは、不活性雰囲気グローブボックス内の48個の単一セル（6×8マトリックス）反応器のアレイで構成されている。各セルは、約5 mLの内部作動液体積を有するガラスインサートを備える。各セルは独立した圧力制御を有し、セル内の液体を800 rpmで連続的に攪拌する。触媒溶液は、別段の記載がない限り、適切な量のプロ触媒をトルエン中に溶解することによって調製する。すべての液体（例えば、溶媒実験に適切な連鎖シャトル剤溶液、および触媒溶液）を、ロボットシリンジを介して単一セル反応器に添加する。ガス状試薬（すなわち、プロピレン、H₂）を、ガス注入ポートを介して単一セル反応器に添加する。各実施前に、反応器を80℃に加熱し、プロピレンでパージし、通気する。

【0074】

Isopar-Eの一部を反応器に添加する。反応器を実施温度まで加熱し、プロピレンで適切なpsigまで加圧する。試薬のトルエン溶液を、（1）500 nmolのスカベンジャーMMAO-3A、（2）活性化剤（助触媒-1、助触媒-2などプレ触媒に対して1.50当量）および（3）触媒、の順序で添加する。

【0075】

各液体の添加後に少量のIsopar-Eを加え、最終的な添加後に全反応体積が5 mLになるようにする。触媒を添加すると、PPRソフトウェアは各セルの圧力の監視を開始する。設定値マイナス1 psiでバルブを開き、圧力が2 psiより高くなったときにバルブを閉じることによるプロピレンガスの追加的な添加により、圧力（およそ2~6 psig以内）を維持する。すべての圧力低下を、実施期間、または取り込みもしくは変換要求値に達するまでのいずれか早く起こる期間にわたって、プロピレンの「取り込み」または「変換」として累積的に記録する。各反応を、反応器圧力よりも40~50 psi高い圧力で4分間、アルゴン中の10%一酸化炭素の添加によってクエンチする。「クエンチ時間」が短いほど、触媒がより活性であることを意味する。任意の所与のセルにおける過剰なポリマー形成を防止するため、所定の取り込みレベル（110℃の実施で70 psig）に達した時点で反応をクエンチする。すべての反応をクエンチした後、反応器を70℃まで冷却する。反応器を通気させ、窒素で5分間パージして、一酸化炭素を除去し、管を取り外す。ポリマー試料を遠心蒸発器内で70℃で12時間乾燥させ、重さを量つ

て、ポリマー収率を決定し、IR（1-オクテンの組み込み）およびGPC（分子量）分析に供した。

【0076】

HT-GPC分析

分子量データは、ハイブリッドのSymyx/Dow構築ロボット支援希釈高温ゲル浸透クロマトグラフィー装置（Sym-RAD-GPC）における分析によって決定する。300百万分率（ppm）のブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）によって安定化した10mg/mLの濃度で1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB）中に160℃で120分間加熱することによって、ポリマー試料を溶かす。250μLアリコートの試料を注入する直前に、各試料を1mg/mLに希釈した。160℃で2.0mL/分の流速で2つのPolymer Labs PLgelの10μmの混合-Bカラム（300×10mm）をGPCに備える。試料検出を、濃度モードでPolyChar IR4検出器を使用して行う。TCB中、この温度で、PSおよびPPについての既知のMark-Houwink係数を使用して、狭いポリスチレン（PS）標準の従来の較正値を換算して、ホモポリプロピレン（PP）の見かけの単位として応用する。

10

【0077】

DSC分析

示差走査熱量測定（DSC）を使用して、各ポリプロピレン試料の融解転移温度（ T_M ）を測定した。TAインスツルメント社のディスカバリーDSCをDSC測定に使用した。「Jump To」機能を使用して、試料を最初に室温から175℃に加熱した。この温度で3分間維持した後、試料を30℃/分で0℃に冷却し、次いで10℃/分で175℃に再度加熱した。 T_M 値は、この2番目の加熱ステップから測定した。

20

【実施例】

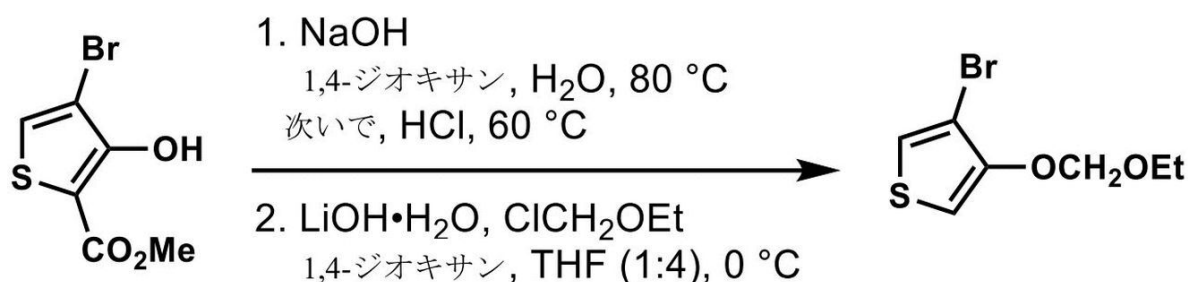
【0078】

実施例1～113は、配位子の中間体、配位子および単離されたプロ触媒の合成手順である。プロ触媒1～50を、図1～3に示される配位子1～25から合成した。配位子1～25を、図4および5に示される合成スキームにより合成した。

【0079】

実施例1：ヒドロキシチオフェン中間体の合成

【化6】



30

窒素下の1, 4-ジオキサン（100mL）および H_2O （450mL）中のヒドロキシチオペン（10.020グラム、42.267mmol、1.00当量）の懸濁液に、NaOH（50.000g、1.250mol、29.6当量）をすべて一度に添加した。この時点で淡黄色の混合物に還流冷却器を取り付け、80℃に加熱したマントルに入れた。2.5時間攪拌（500rpm）した後、この時点で鮮黄色の溶液のTLCは、出発チオフェンのより低い R_f スポットへの完全な変換を示した。混合物をマントルから取り出し、23℃まで徐々に冷却し、氷水浴に60分間入れ、濃HCl（125mL、37%）を10分間かけて添加した。この時点で白色の不均一な混合物を氷水浴から取り出し、60℃に加熱したマントルに入れ、5時間激しく攪拌（1000rpm）し、この時点で淡鮮黄色の溶液をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、 Et_2O （100mL）で希釈し、2分間激しく攪拌し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をHCl水溶液

40

50

(2×100 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を Et₂O (2×50 mL) を使用して水層から抽出し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、Et₂O を回転蒸発により除去して、1,4-ジオキサン (100 mL) 溶液として粗ブromo-ヒドロキシチオフェンを得た。アリコートを取り出し、減圧下で完全に濃縮し、NMR は互変異性体の混合物として存在する純粋な生成物を示した。この物質を、濃縮や精製を行わずに次の実験で使用する。

【0080】

1,4-ジオキサン中のヒドロキシチオフェンの透明な淡黄色溶液 (100 mL、上記による) を、非無水、非脱酸素化 THF (400 mL) で希釈し、H₂O (6 mL) を添加し、溶液を氷水浴に入れ、窒素で1時間スパージし、窒素の正の流れの下に置き、その後、固体の水酸化リチウム一水和物 (3.544 g、84.453 mmol、2.00 当量) を添加した。暗赤褐色の溶液に変化した混合物を1時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、その後、未希釈のクロロメチルエチルエーテル (11.8 mL、126.80 mmol、3.00 当量) をシリンジで迅速に滴下方式で添加した。0℃で2時間攪拌した後、暗褐色の溶液を NaOH 水溶液 (200 mL、1 N) で希釈し、2分間攪拌し、THF を減圧下で除去し、二相混合物を CH₂Cl₂ (100 mL) で希釈し、セライトパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4×50 mL) ですすぎ、暗褐色の濾液混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を NaOH 水溶液 (2×100 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂ (2×50 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、注意深く濃縮して、琥珀色の油を得、これを CH₂Cl₂ (25 mL) で希釈し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4×50 mL) ですすぎ、濾液を濃縮して、鮮黄色の油としてチオフェン-エーテル (9.534 g、40.209 mmol、95% 2ステップ) を得た。NMR は生成物を示した。

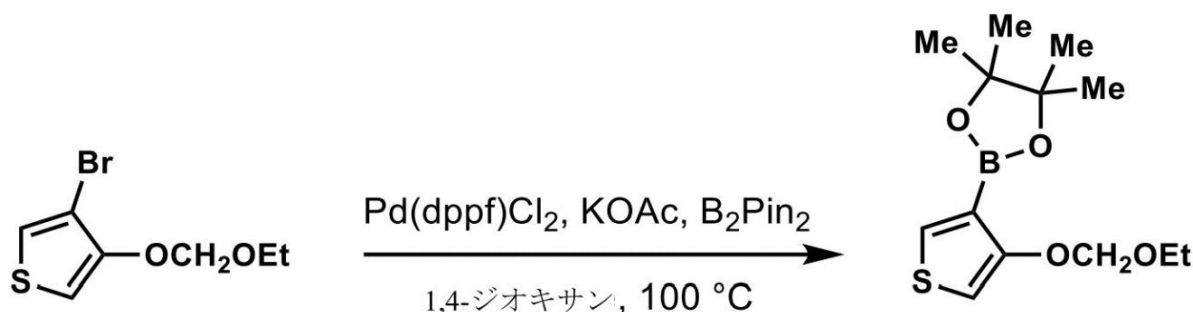
【0081】

¹H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ (8.34 (s、1H) *)、7.12 (d、J=3.7 Hz、1H)、6.43 (d、J=3.7 Hz、1H)、5.49 (s、1H)、(3.72 (s、2H) *)。 ¹³C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ (210.23 *)、195.46、160.19、(149.69 *)、121.43、(111.65 *)、(103.07 *)、100.24、(37.05 *)。

【0082】

実施例 2：ボロピナコラート中間体の合成

【化7】



使用前に、ブromoチオフェンを、トルエン (4×10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素充填グローブボックス内で、攪拌棒を備えたフラスコに、ブromoチオフェン (7.411 g、31.255 mmol、1.00 当量)、KOAc (9.203 g、93.766 mmol、3.00 当量)、Pd(dppf)Cl₂ (1.276 g、1.563 mmol、0.05 当量)、および B₂Pin₂ (8.731 g、34.381 mmol、1.10 当量) を入れ、次いで、固体混合物を脱酸素化無水 1,4-ジオキサン (250 mL) 中に懸濁させた。次いで、フラスコを 100℃ に加熱したマントルに入れた。3

6時間攪拌（1000rpm）した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20mL）で洗浄し、透明な暗灰色／黒色の濾液を濃縮し、残留1，4-ジオキサンをトルエン（3×10mL）を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物をヘキサン（50mL）に懸濁させ、20分間激しく攪拌（1000rpm）し、セライト上で吸引濾過し、ヘキサン（4×20mL）ですすぎ、得られた淡赤橙色の濾液溶液を濃縮し、CH₂Cl₂（10mL）で希釈し、シリカゲル上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20mL）で洗浄し、濃縮して、赤橙色の非晶質油としてボロピナコラートチオフェン（8.303g、20.745mmol、66%、NMRによる純度71%）を得た。NMRは、残留B₂Pi₂およびプロト脱臭素化（protodebrominated）副生成物を含む生成物を示した。

10

【0083】

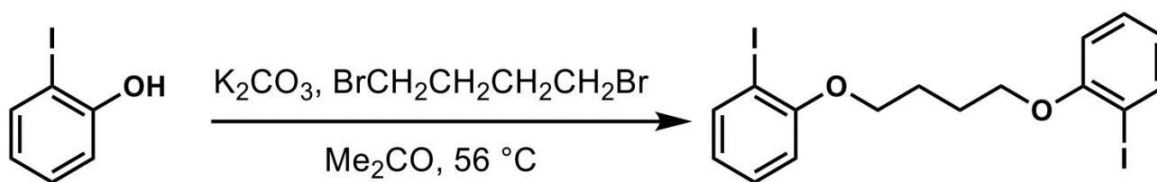
¹H NMR（400MHz、クロロホルム-d） δ 7.71（d、J=3.2Hz、1H）、6.55（d、J=3.2Hz、1H）、5.17（s、2H）、3.74（q、J=7.1Hz、3H）、1.30（s、12H）、1.21（t、J=7.1Hz、3H）。¹³C NMR（126MHz、クロロホルム-d） δ 159.17、135.96、102.29、94.95、83.34、64.16、24.77、15.14。

【0084】

実施例3：連結ヨードフェニルエーテル中間体の合成

【化8】

20



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン（25mL）中の2-ヨードフェノール（2.000g、9.091mmol、2.00当量）、K₂CO₃（2.513g、18.180mmol、4.00当量）、および1，4-ジブロモブタン（0.54mL、4.545mmol、1.00当量）の白色の不均一な混合物を60℃に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌（500rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃に冷却し、CH₂Cl₂（50mL）で希釈し、2分間攪拌し、セライトパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20mL）ですすぎ、得られた淡黄色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%CH₂Cl₂により、白色の固体としてヨードフェニルエーテル（2.024g、4.096mmol、90%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

30

【0085】

¹H NMR（500MHz、クロロホルム-d） δ 7.77（dd、J=7.8、1.8Hz、2H）、7.34-7.22（m、2H）、6.83（d、J=8.2Hz、2H）、6.70（t、J=7.6Hz、2H）、4.14（d、J=5.3Hz、4H）、2.17-2.06（m、4H）。¹³C NMR（126MHz、クロロホルム-d） δ 157.42、139.39、129.44、129.43、122.42、112.11、112.09、86.68、68.61、26.04。

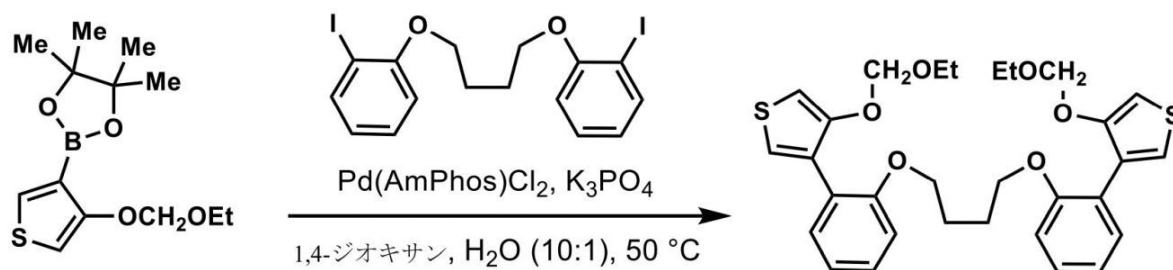
40

【0086】

実施例4：配位子1～10の前駆体の合成

50

【化 9】



チオフエン（1.512 g、5.321 mmol、3.00 当量）、 K_3PO_4 （3.389 g、15.966 mmol、9.00 当量）、 Pd(AmPhos)Cl_2 （0.251 g、0.3548 mmol、0.20 当量）、およびビスフェニルヨード（0.876 g、1.774 mmol、1.00 当量）の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1,4-ジオキサン（18.0 mL）および脱酸素化水（1.8 mL）をシリンジで順次添加した。この混合物を窒素のパージ流下でPTFEキャップで密封し、50 °Cに加熱したマントルに入れた。36時間攪拌（1000 rpm）した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23 °Cまで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （4 x 20 mL）で洗浄し、透明な暗灰／黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%～75% CH_2Cl_2 により、鮮黄色の発泡体としてビスチオフエン（0.712 g、1.284 mmol、72%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

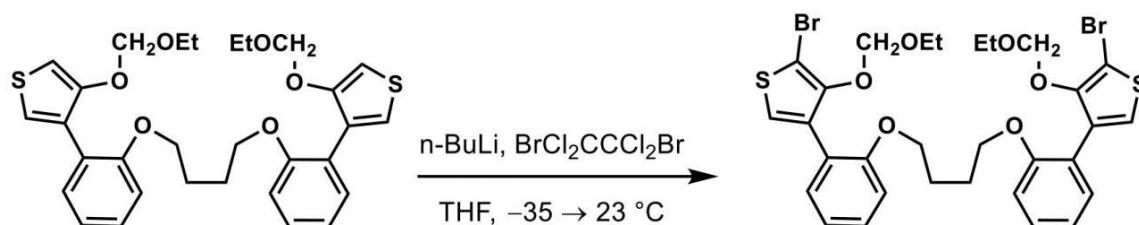
【0087】

$^1\text{H NMR}$ （500 MHz、クロロホルム- d ） δ 7.42（dd、 $J=7.5, 1.8$ Hz、2H）、7.27–7.25（m、4H）、6.98（td、 $J=7.5, 1.1$ Hz、2H）、6.90（dd、 $J=8.3, 1.1$ Hz、2H）、6.66（d、 $J=3.5$ Hz、2H）、5.11（s、4H）、3.96–3.91（m、4H）、3.67（q、 $J=7.1$ Hz、4H）、1.82–1.77（m、4H）、1.20（t、 $J=7.1$ Hz、6H）。 $^{13}\text{C NMR}$ （126 MHz、クロロホルム- d ） δ 156.34、153.36、131.07、129.85、128.54、123.97、123.12、120.29、112.42、100.80、94.89、68.02、64.11、26.01、15.10。

【0088】

実施例5：配位子1～10の前駆体の合成

【化 10】



ビスチオフエンを、使用前にPhMe（4 x 10 mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素充填グローブボックス内の脱酸素化無水THF（15 mL）中のチオフエン（475.0 mg、0.8563 mmol、1.00 当量）の透明無色の溶液を、-35 °Cに冷却した冷凍庫に12時間入れ、その後、 $n\text{-BuLi}$ （1.00 mL、2.569 mmol、3.00 当量、ヘキサン中の滴定2.50 M）の予冷溶液をシリンジで滴下方式で添加した。この時点で鮮黄橙色の混合物を、冷凍庫に4時間放置し、その後に取り出し、攪拌

(500 rpm) しながら、固体の1, 2-ジブロモテトラクロロエタン (837.0 mg、2.569 mmol、3.00 当量) を迅速に滴下方式で添加した。23℃で2時間攪拌した後、現時点で淡黄色の不均一な混合物をグローブボックスから取り出し、リン酸緩衝水溶液 (50 mL、pH=8、0.05 M) で中和し、CH₂Cl₂ (30 mL) およびブライン (20 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をリン酸緩衝液 (pH=8、0.05 M) およびブライン (2×40 mL、1:1) の飽和水性混合物で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂ (2×20 mL) を使用して水層を混合し、固体Na₂SO₄で乾燥し、デカントし、セライトに濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~75%のCH₂Cl₂により、ジブロモチオフェンを淡鮮黄色の非晶質油 (544.0 mg、0.7635 mmol、89%) として得た。NMRは純粋な生成物を示した。

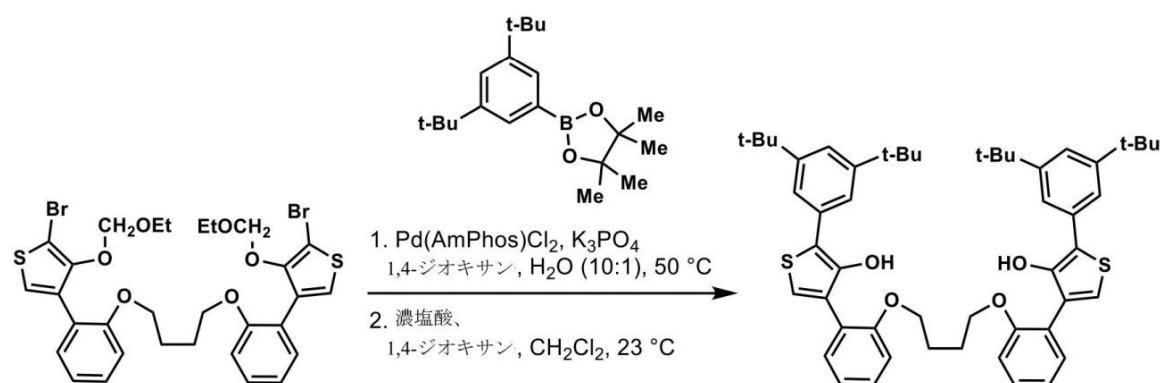
【0089】

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.37 (dd、J=7.5、1.7 Hz、2H)、7.28 (ddd、J=8.3、7.4、1.8 Hz、2H)、7.22 (s、2H)、6.97 (td、J=7.5、1.1 Hz、2H)、6.90 (dd、J=8.3、1.1 Hz、2H)、4.82 (s、4H)、3.97-3.93 (m、4H)、3.48 (q、J=7.1 Hz、4H)、1.84-1.80 (m、4H)、1.00 (t、J=7.1 Hz、6H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.31、151.30、132.47、130.83、129.15、123.67、122.86、120.45、112.30、98.73、97.05、67.98、65.09、25.84、14.81。

【0090】

実施例6：配位子1の合成

【化11】



攪拌棒を備えたバイアルに、二臭化物 (0.200 g、0.2807 mmol、1.00 当量)、K₃PO₄ (0.715 g、3.369 mmol、12.0 当量)、Pd (AmPhos) Cl₂ (40.0 mg、0.0561 mmol、0.20 当量)、および 3, 5-ジ-tert-ブチルフェニルボロピナコラート (0.355 g、1.123 mmol、4.00 当量) を添加した。混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで脱酸素化1, 4-ジオキサン (6.0 mL) および水 (0.6 mL) をシリンジで順次添加した。バイアルを窒素のパージ流下でPTFEキャップで密封し、次いで50℃に加熱したマントルに入れた。36時間攪拌 (1000 rpm) した後、紫黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4×20 mL) で洗浄し、透明な紫色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~100% CH₂Cl₂により、白色の発泡体としてビス保護されたカップリングした3, 5-ジ-tert-ブチルフェニルチオフェン (0.223 g、0.2394 mmol、85%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0091】

CH₂Cl₂ (5 mL) および 1, 4-ジオキサン (5 mL) 中の保護されたビスチオフェンの溶液に、濃 HCl (5 mL) を添加した。暗琥珀色の溶液を窒素下で 24 時間 23°C で激しく攪拌 (1000 rpm) し、次いで、HCl 水溶液 (25 mL、1 N) および CH₂Cl₂ 水溶液 (20 mL) で希釈し、二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 (2 x 20 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂ (2 x 10 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 25% ~ 100% CH₂Cl₂ により、白色の非晶質発泡体としてビスヒドロキシチオフェン配位子 (98.5 mg、0.1208 mmol、51%、43% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

10

【0092】

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.68 (d、J=1.7 Hz、4H)、7.43 (dd、J=7.6、1.7 Hz、2H)、7.34 (t、J=1.8 Hz、2H)、7.28 (ddd、J=8.2、7.4、1.7 Hz、2H)、7.10-7.06 (m、2H)、7.06 (s、2H)、6.96 (s、2H)、6.89 (dd、J=8.3、1.2 Hz、2H)、4.07-4.03 (m、4H)、1.93-1.87 (m、4H)、1.37 (s、36H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 154.10、150.76、147.57、132.94、132.75、131.67、129.30、125.03、122.75、121.50、120.75、120.66、119.41、114.00、69.64、34.92、31.48、25.75。

20

【0093】

保護された配位子 1 の特性評価：

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.61 (d、J=1.8 Hz、4H)、7.53 (dd、J=7.5、1.8 Hz、2H)、7.38 (t、J=1.8 Hz、2H)、7.30-7.24 (m、2H)、7.22 (s、2H)、7.01 (td、J=7.4、1.1 Hz、2H)、6.94 (dd、J=8.3、1.1 Hz、2H)、4.66 (s、4H)、4.05 (d、J=5.2 Hz、4H)、3.16 (q、J=7.0 Hz、4H)、1.99 (q、J=2.9 Hz、4H)、1.39 (s、36H)、0.72 (t、J=7.1 Hz、6H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.47、150.82、148.54、133.49、132.53、131.07、128.90、128.73、124.67、122.47、121.15、120.86、120.46、112.51、109.65、97.06、67.90、64.69、34.93、31.50、25.88、14.55。

30

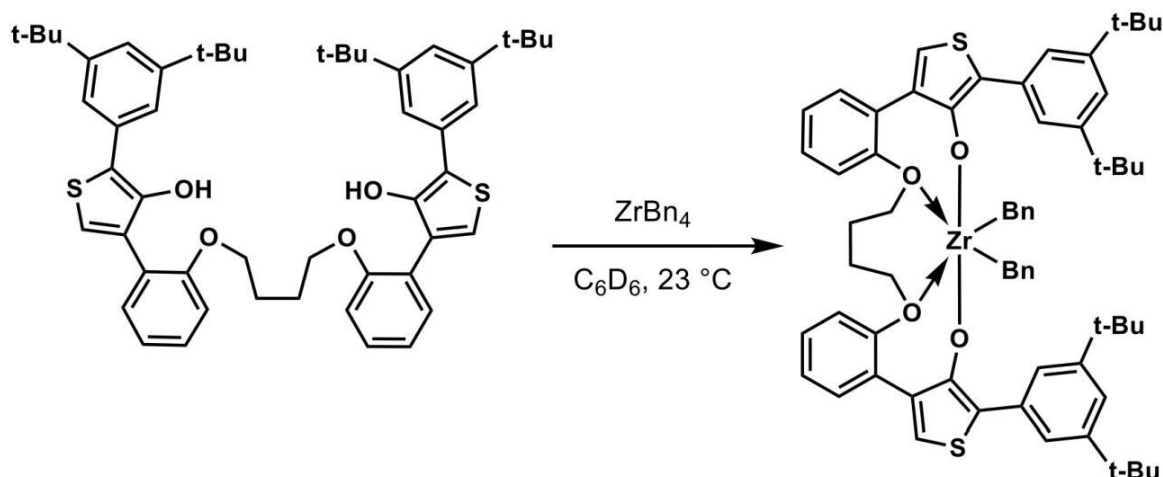
【0094】

実施例 7：プロ触媒 1 の合成

40

50

【化 12】



配位子 1 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.28 mL) 中のチオフエン (5.8 mg、0.00711 mmol、1.00 当量) の溶液に、C₆D₆ (0.14 mL) 中の ZrBn₄ (3.3 mg、0.00711 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。45 分間攪拌 (500 rpm) した後、鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液を調製することができる。

【0095】

¹H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 7.78 (d、J=1.8 Hz、4 H)、7.56 (t、J=1.8 Hz、2 H)、7.20–7.17 (m、2 H)、7.12–7.11 (m、2 H)、6.99–6.95 (m、2 H)、6.90–6.82 (m、4 H)、6.76 (tt、J=7.4、1.2 Hz、2 H)、6.69 (s、2 H)、6.63–6.58 (m、4 H)、5.92–5.87 (m、2 H)、4.17 (dd、J=11.9、10.1 Hz、2 H)、3.51 (dd、J=11.8、4.8 Hz、2 H)、1.33 (s、36 H)、1.32 (s、4 H)、0.77 (t、J=9.4 Hz、2 H)、0.46 (d、J=12.1 Hz、2 H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.93、153.46、151.24、147.65、134.39、133.79、131.53、130.07、128.15、126.24、123.51、123.41、121.75、121.03、120.83、119.16、80.99、76.61、34.72、31.31、26.86。

【0096】

実施例 8：プロ触媒 2 の合成

10

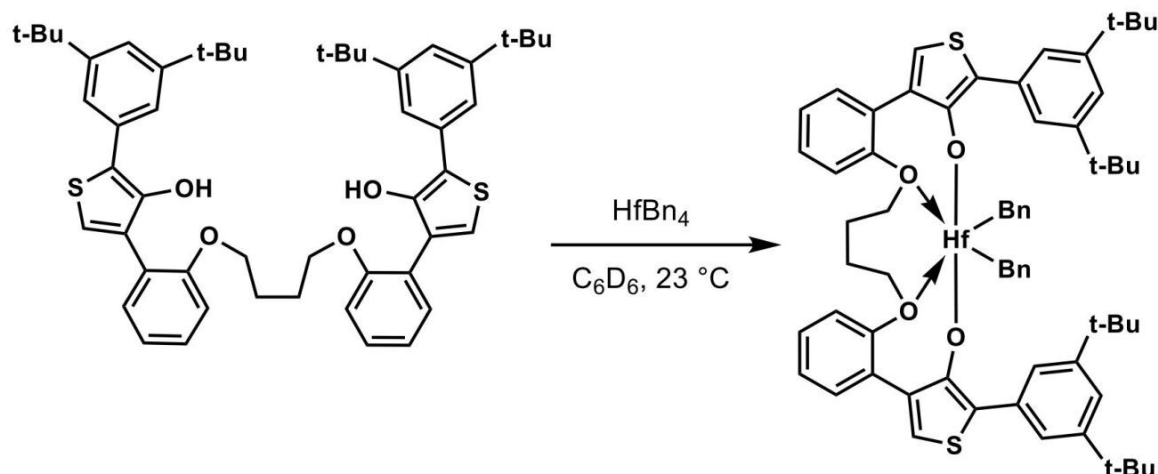
20

30

40

50

【化 13】



配位子 1 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.48 mL) 中のチオフェン (6.7 mg、0.00822 mmol、1.00 当量) の溶液に、C₆D₆ (0.18 mL) 中の HfBn₄ (4.5 mg、0.00822 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。45 分間攪拌 (500 rpm) した後、鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液としてハフニウム錯体を得た。PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液を調製することができる。

【0097】

¹H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 7.75 (d、J=1.9 Hz、4 H)、7.56 (t、J=1.8 Hz、2 H)、7.20–7.15 (m、2 H)、7.12 (td、J=1.7、1.3、0.7 Hz、4 H)、6.92–6.83 (m、4 H)、6.74 (tt、J=7.3、1.3 Hz、2 H)、6.69 (s、2 H)、6.62–6.57 (m、4 H)、5.92 (dd、J=8.0、1.4 Hz、2 H)、4.30–4.23 (m、2 H)、3.58 (dd、J=12.5、4.9 Hz、2 H)、2.42 (d、J=12.7 Hz、2 H)、1.45 (d、J=12.8 Hz、3 H)、1.33 (s、40 H)、0.78 (t、J=9.6 Hz、2 H)、0.41 (d、J=11.4 Hz、2 H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.90、153.51、151.23、147.91、134.12、133.72、131.54、130.05、128.91、126.83、126.35、123.60、123.55、121.72、121.25、121.21、119.10、81.77、80.32、34.71、31.32、27.04。

【0098】

実施例 9：配位子 2 の合成

10

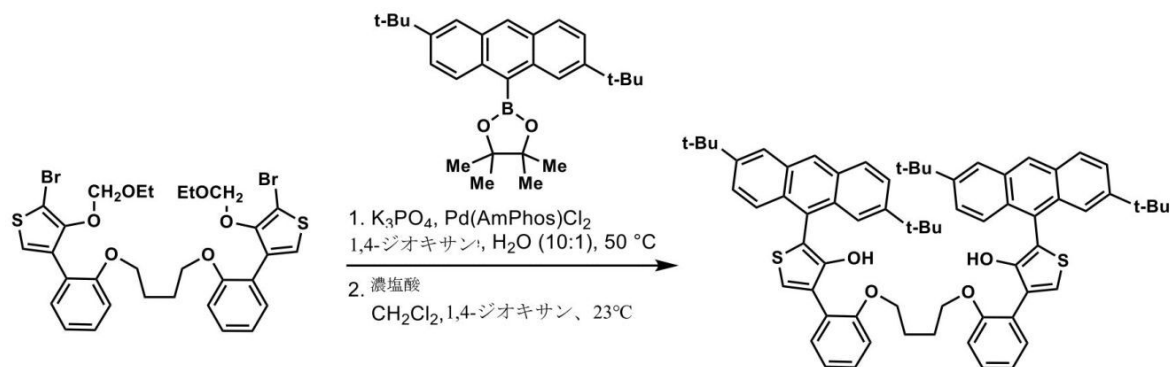
20

30

40

50

【化 14】



10

二臭化物 (200.0 mg、0.2807 mmol、1.00 当量)、 $Pd(AmPhos)Cl_2$ (40.0 mg、0.0564 mmol、0.20 当量)、 K_3PO_4 (536.0 mg、2.526 mmol、9.00 当量)、およびボロピナコラートエステル (351.0 mg、0.8421 mmol、3.00 当量) の混合物を排気し、窒素で再充填し、このプロセスをさらに 4 回繰り返す。次いで、新たにスパージした脱酸素化 1,4-ジオキサン (3.0 mL) および H_2O (0.3 mL) を順次添加した。次いで、金糸雀色の混合物を $50\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したマントルに入れ、24 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、暗灰色の混合物をマントルから取り出し、周囲温度に冷却し、 CH_2Cl_2 (20 mL) で希釈し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) ですすぎ、得られた濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% CH_2Cl_2 ~ 50% CH_2Cl_2 、次いでシリカゲルクロマトグラフィーで再度精製し、ヘキサン中の 35% CH_2Cl_2 により、オフホワイトの発泡体として保護された結合生成物 (101.0 mg、0.0893 mmol、32%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

20

【0099】

窒素下の CH_2Cl_2 (5 mL) および 1,4-ジオキサン (5 mL) 中の保護された結合ビスチオフェン (101.0 mg、0.0893 mmol、1.00 当量) の溶液に、濃 HCl (3 mL、37% 水溶液) をシリンジで添加した。鮮黄色の溶液を 16 時間攪拌 (500 rpm) し、 HCl 水溶液 (10 mL、1 N) および CH_2Cl_2 水溶液 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 (1 x 10 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 35% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてビス-ヒドロキシチオフェン (90.4 mg、0.0890 mmol、99%、32% 2 ステップで) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

30

【0100】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.45 (s、2 H)、7.98 (d、 $J=8.9$ Hz、2 H)、7.95–7.90 (m、4 H)、7.90–7.87 (m、2 H)、7.65–7.53 (m、4 H)、7.49 (ddd、 $J=9.2$ 、7.1、2.0 Hz、2 H)、7.44 (d、 $J=3.6$ Hz、2 H)、7.30–7.23 (m、2 H)、7.12 (t、 $J=7.5$ Hz、2 H)、6.76 (d、 $J=8.2$ Hz、2 H)、6.47 (d、 $J=6.4$ Hz、2 H)、3.97–3.86 (m、4 H)、1.90–1.80 (m、4 H)、1.42 (s、9 H)、1.41 (s、9 H)、1.33 (s、18 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 154.35、149.39、147.73、147.04、131.88、131.50、131.35、130.92、130.67、130.33、129.08、128.05、127.32、126.21、125.47、125.29、124.90、124.56、122.81、122.42、122.41、122.39、120.76、114

40

50

. 67、114.65、113.57、113.53、69.12、69.08、35.06、30.97、30.95、30.91、25.87、25.83。

【0101】

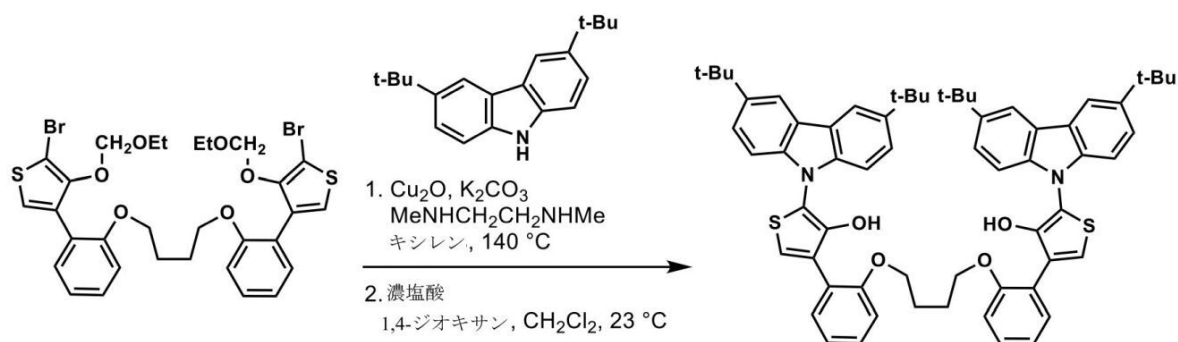
保護された配位子の特性評価：

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.44 (s、2H)、8.04–7.96 (m、4H)、7.97–7.88 (m、4H)、7.64 (dd、 $J=7.6$ 、1.8 Hz、2H)、7.59 (s、2H)、7.57 (ddd、 $J=8.9$ 、6.4、2.1 Hz、4H)、7.30 (td、 $J=7.8$ 、1.8 Hz、2H)、7.04 (td、 $J=7.4$ 、1.0 Hz、2H)、7.01 (d、 $J=8.3$ Hz、2H)、4.42 (q、 $J=5.9$ Hz、4H)、4.14 (d、 $J=5.1$ Hz、4H)、2.64 (q、 $J=7.1$ Hz、4H)、2.13–2.05 (m、4H)、1.44 (s、18H)、1.39 (s、18H)、0.42 (t、 $J=7.0$ Hz、6H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.55、151.02、147.67、147.12、132.01、132.00、131.66、131.28、131.17、130.66、130.09、128.68、127.83、127.19、126.45、125.91、125.48、124.74、124.74、124.55、123.58、122.52、121.78、121.21、120.49、112.51、96.57、68.04、64.08、35.10、34.81、30.97、30.93、29.72、26.18、14.17。

【0102】

実施例 10：配位子 3 の合成

【化 15】



二臭化物を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。撹拌棒および還流冷却器を備えたオープン乾燥フラスコ中の二臭化物 (0.850 g、1.193 mmol、1.00 当量)、カルバゾール (1.667 g、5.965 mmol、5.00 当量)、 Cu_2O (0.854 g、5.965 mmol、5.00 当量)、および K_2CO_3 (3.300 g、23.860 mmol、20.0 当量) の固体混合物を排気し、次いで窒素を再充填し、このプロセスをさらに 4 回繰り返す。その後、脱酸素化無水キシレン (20.0 mL) を添加し、続いて未希釈の N,N'-ジメチルエチレンジアミン (1.30 mL、11.930 mmol、10.00 当量) をシリンジで添加した。72 時間激しく撹拌 (1000 rpm) した後、暗赤色の不均一な混合物をマントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、 CH_2Cl_2 (30 mL) で希釈し、2 分間激しく撹拌 (1000 rpm) し、溶離液として CH_2Cl_2 を使用してシリカゲル上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 25 mL) ですすぎ、鮮橙色の濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 45% CH_2Cl_2 により、鮮黄色の発泡体としてビスカルバゾイル-チオフェン (0.317 g、0.2857 mmol、24%) を得た。NMR は微量の不純物を含む生成物を示した。この生成物を、さらに精製することなく続く反応に使用した。

【0103】

CH_2Cl_2 (5 mL) および 1,4-ジオキサン (5 mL) 中の保護されたヒドロ

キシチオフエン (0.317 g、0.2857 mmol、1.00 当量) の溶液に、窒素下、23℃で濃HCl (5 mL) を添加した。16時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、淡琥珀色の溶液をHCl水溶液 (20 mL、1 N) およびCH₂Cl₂水溶液 (20 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をHCl水溶液 (2 x 20 mL) で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂ (2 x 20 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~30% CH₂Cl₂により、鮮黄色の発泡体としてヒドロキシチオフエン (0.252 g、0.2537 mmol、89%、21% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0104】

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.10 (d、J=1.8 Hz、4 H)、7.53 (dd、J=7.6、1.7 Hz、2 H)、7.39 (dd、J=8.6、1.9 Hz、4 H)、7.32 (td、J=7.8、1.7 Hz、2 H)、7.23 (d、J=8.5 Hz、4 H)、7.18 (s、2 H)、7.12 (td、J=7.5、1.1 Hz、2 H)、6.91 (dd、J=8.3、1.1 Hz、2 H)、6.66 (s、2 H)、4.07-4.03 (m、4 H)、1.91-1.87 (m、4 H)、1.43 (s、36 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 154.34、147.72、143.16、140.41、131.33、130.56、129.51、124.52、123.60、123.51、122.66、119.31、116.25、115.50、113.48、109.66、69.47、34.70、32.01、26.03。

【0105】

保護された配位子3の特性評価：

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.10 (d、J=2.0 Hz、4 H)、7.55 (dd、J=7.5、1.8 Hz、2 H)、7.45 (dd、J=8.6、1.9 Hz、4 H)、7.36 (d、J=8.6 Hz、4 H)、7.34-7.30 (m、2 H)、7.29 (s、2 H)、7.07-6.98 (m、4 H)、4.50 (s、4 H)、4.18-4.11 (m、4 H)、2.83 (q、J=7.0 Hz、4 H)、2.13-2.03 (m、4 H)、1.45 (s、36 H)、0.55 (t、J=7.0 Hz、6 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.62、148.96、143.32、140.40、132.13、131.05、129.11、124.38、123.83、123.44、122.05、120.51、120.38、116.06、112.16、110.00、96.74、68.17、64.44、34.73、32.01、26.37、14.19。

【0106】

実施例11：プロ触媒5の合成

10

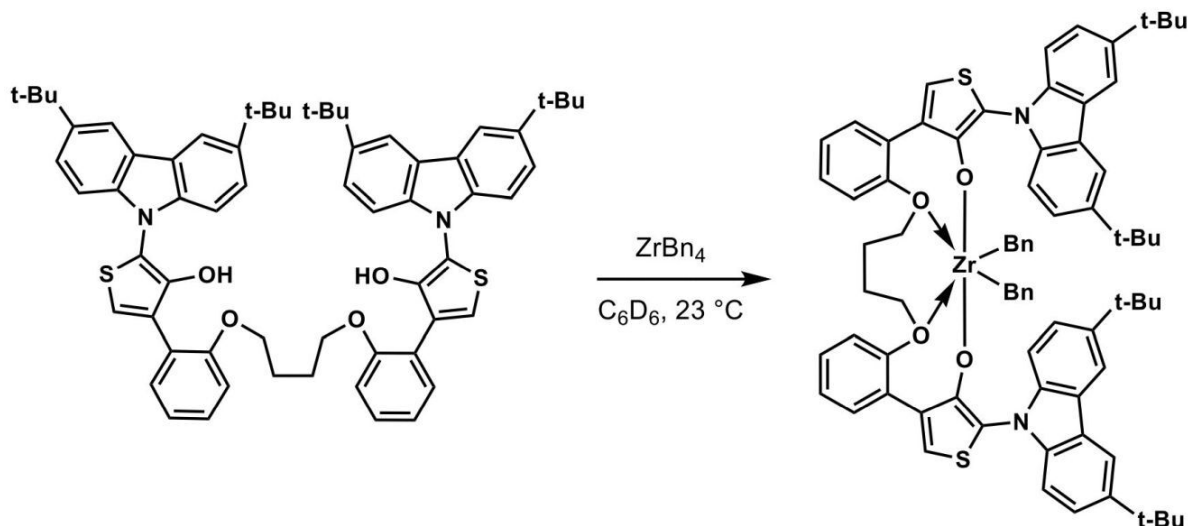
20

30

40

50

【化 16】



配位子 3 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.25 mL) 中のチオフェン (15.6 mg、0.0157 mmol、1.00 当量) の無色透明の溶液に、C₆D₆ (0.30 mL) 中の ZrBn₄ (7.2 mg、0.0157 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.01 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0107】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.42 (d、J=1.8 Hz、2H)、8.19 (d、J=1.9 Hz、2H)、7.64 (d、J=8.5 Hz、2H)、7.46 (ddd、J=8.7、5.8、1.9 Hz、4H)、7.28 (d、J=8.7 Hz、2H)、7.10–7.00 (m、2H)、6.97–6.93 (m、2H)、6.80–6.67 (m、6H)、6.62 (s、2H)、6.35–6.29 (m、2H)、6.14–6.06 (m、4H)、5.18 (dd、J=7.9、1.4 Hz、2H)、4.04 (t、J=10.5 Hz、2H)、3.35 (dd、J=11.8、4.5 Hz、2H)、1.45 (s、18H)、1.26 (s、18H)、0.99 (d、J=12.1 Hz、2H)、0.76 (t、J=9.1 Hz、2H)、0.61 (t、J=12.8 Hz、2H)、0.46 (d、J=12.2 Hz、2H)。¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.80、151.78、146.61、143.34、143.08、139.98、139.59、133.04、131.33、130.53、130.21、128.88、128.30、126.71、125.79、125.26、124.87、123.21、122.80、122.74、120.78、116.56、116.38、115.83、115.71、112.39、109.35、80.63、74.21、34.55、34.39、31.94、31.68、25.88。

【0108】

実施例 12：プロ触媒 6 の合成

10

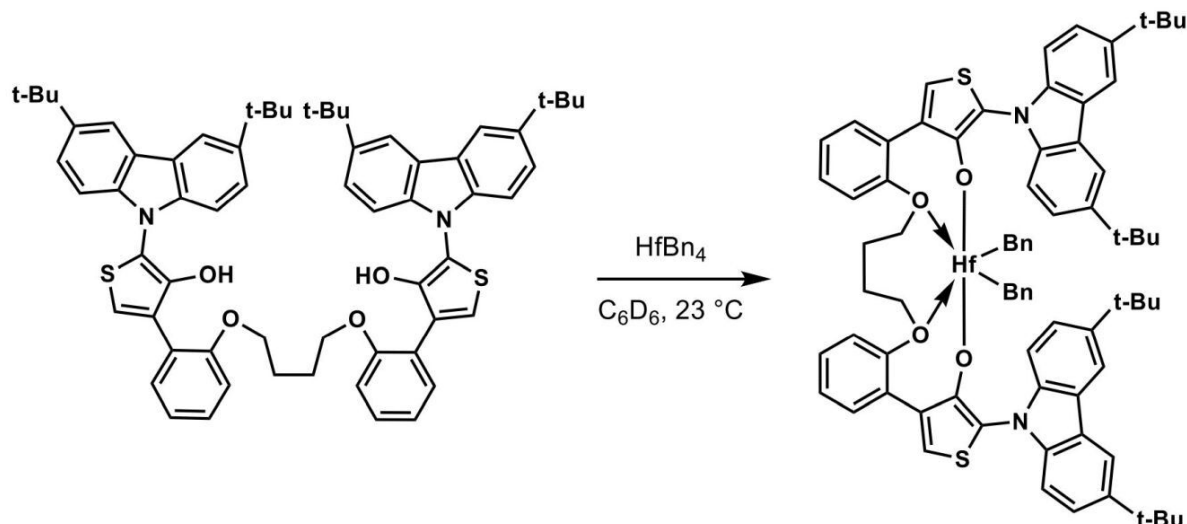
20

30

40

50

【化 17】



配位子 3 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.00 mL) 中のチオフェン (13.3 mg、0.01339 mmol、1.00 当量) の溶液に、C₆D₆ (0.31 mL) 中の HfBn₄ (7.3 mg、0.01339 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.01 M 溶液として hafnium 錯体を得た。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0109】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.44 (d、J=1.8 Hz、2 H)、8.19 (d、J=1.8 Hz、2 H)、7.65–7.60 (m、2 H)、7.45 (ddd、J=10.7、8.6、1.9 Hz、4 H)、7.19 (dd、J=8.6、0.6 Hz、2 H)、7.10–7.03 (m、2 H)、6.95 (ddq、J=7.3、1.4、0.7 Hz、2 H)、6.78–6.73 (m、4 H)、6.74–6.68 (m、4 H)、6.61 (s、2 H)、6.16–6.10 (m、4 H)、5.18 (dd、J=8.1、1.3 Hz、2 H)、4.07 (t、J=10.8 Hz、2 H)、3.43–3.34 (m、2 H)、1.46 (s、18 H)、1.26 (s、18 H)、0.87 (d、J=13.2 Hz、2 H)、0.79–0.68 (m、2 H)、0.57–0.47 (m、2 H)、0.19 (d、J=13.2 Hz、2 H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.63、151.81、147.60、143.41、143.11、139.92、139.58、132.72、131.40、130.30、128.96、128.15、127.99、127.28、126.99、126.91、126.04、125.29、124.96、123.58、122.73、122.67、120.76、116.45、116.38、116.29、115.64、112.53、109.37、81.66、78.32、34.57、34.41、31.97、31.70、26.09。

【0110】

実施例 13：配位子 4 の合成

10

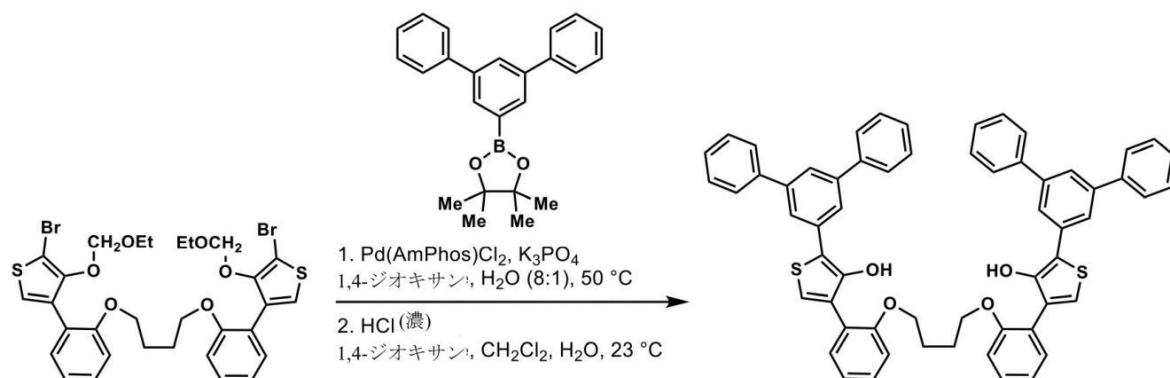
20

30

40

50

【化18】



二臭化物 (361.5 mg、0.5074 mmol、1.00 当量)、Pd (AmPhos) Cl₂ (72.0 mg、0.1015 mmol、0.20 当量)、K₃PO₄ (969.0 mg、4.566 mmol、9.00 当量)、および *m*-テルフェニルボロピナコラートエステル (542.0 mg、1.522 mmol、3.00 当量) の混合物を排気し、窒素で再充填し、このプロセスをさらに 4 回繰り返し、次いで、新たにスパージした脱酸素化 1,4-ジオキサン (6.0 mL) および H₂O (0.8 mL) を順次添加した。次いで、金糸雀色の混合物を 50 °C に加熱したマントルに入れ、48 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、暗灰色の混合物をマントルから取り出し、周囲温度に冷却し、CH₂Cl₂ (20 mL) で希釈し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 x 20 mL) ですすぎ、得られた濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% CH₂Cl₂ ~ 65% CH₂Cl₂ により、白色の発泡体として保護されたカップリング生成物 (393.0 mg、0.3886 mmol、77%) を得た。NMR は微量の不純物を含む生成物を示した。

【0111】

窒素下の CH₂Cl₂ (5 mL) および 1,4-ジオキサン (5 mL) 中の保護された結合ビスチオフェン (393.0 mg、0.3886 mmol、1.00 当量) の溶液に、濃 HCl (5 mL、37% 水溶液) をシリンジで添加した。鮮黄色の溶液を 20 時間攪拌 (500 rpm) し、HCl 水溶液 (10 mL、1 N) および CH₂Cl₂ 水溶液 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 (1 x 10 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂ (2 x 20 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 25% ~ 55% CH₂Cl₂ により、白色の発泡体としてビス-ヒドロキシチオフェン (213.0 mg、0.2380 mmol、61%、47% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0112】

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-*d*) δ 8.15 (d、J = 1.7 Hz、4 H)、7.79 (d、J = 1.4 Hz、4 H)、7.77 (q、J = 1.3 Hz、6 H)、7.57–7.50 (m、8 H)、7.47–7.42 (m、6 H)、7.31–7.25 (m、2 H)、7.12 (s、2 H)、7.10 (td、J = 7.5、1.1 Hz、2 H)、6.88 (dd、J = 8.3、1.0 Hz、2 H)、4.11–3.99 (m、4 H)、1.98–1.88 (m、4 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-*d*) δ 154.04、148.57、142.10、141.35、135.00、133.04、131.71、129.55、128.90、127.55、127.42、124.75、124.74、124.24、122.93、120.27、119.49、114.03、69.85、25.93。

【0113】

保護された配位子 4 の特性評価：

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-*d*) δ 7.98 (d、J = 1.6 Hz、

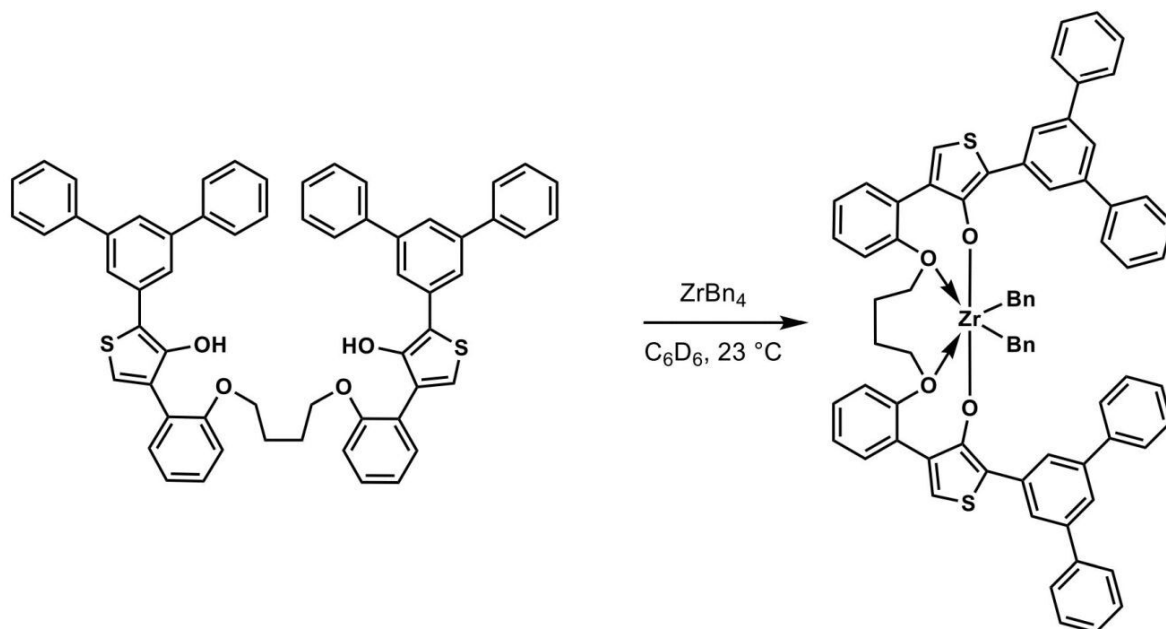
4 H)、7.74 (d、J=1.9 Hz、2 H)、7.70 (d、J=7.4 Hz、8 H)、7.54–7.43 (m、10 H)、7.43–7.35 (m、4 H)、7.29–7.21 (m、4 H)、6.99 (t、J=7.4 Hz、2 H)、6.87 (d、J=8.2 Hz、2 H)、4.71 (s、4 H)、4.00 (d、J=5.3 Hz、4 H)、3.19 (q、J=7.0 Hz、4 H)、2.04–1.89 (m、4 H)、0.73 (t、J=7.0 Hz、6 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.42、149.33、142.07、140.99、134.37、133.67、130.96、128.89、128.83、127.54、127.52、127.26、125.64、124.80、124.42、121.59、120.50、112.52、97.35、68.03、64.97、26.05、14.57。

10

【0114】

実施例 14：プロ触媒 7 の合成

【化 19】



20

30

配位子 4 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.05 mL) 中のチオフェン (9.3 mg、0.0104 mmol、1.00 当量) の無色透明の溶液に、C₆D₆ (0.19 mL) 中の ZrBn₄ (4.7 mg、0.0104 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.01 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

40

【0115】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.38 (d、J=1.7 Hz、4 H)、7.73 (t、J=1.7 Hz、2 H)、7.61–7.55 (m、8 H)、7.17–7.12 (m、8 H)、7.11–6.92 (m、12 H)、6.77 (td、J=7.4、1.3 Hz、2 H)、6.71 (ddt、J=9.2、7.5、1.6 Hz、4 H)、6.67 (s、2 H)、6.35–6.30 (m、4 H)、6.19 (dd、J=8.1、1.3 Hz、2 H)、4.14 (dd、J=11.9、9.9 Hz、2 H)、3.47 (dd、J=12.0、4.6 Hz、2 H)、2.28 (d、J=12.1 Hz、2 H)、1.53 (d、J=12.0 Hz、2 H)、0.84–0.73 (m、2 H)、0.47 (d、J=12.0 Hz、2 H)。¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-

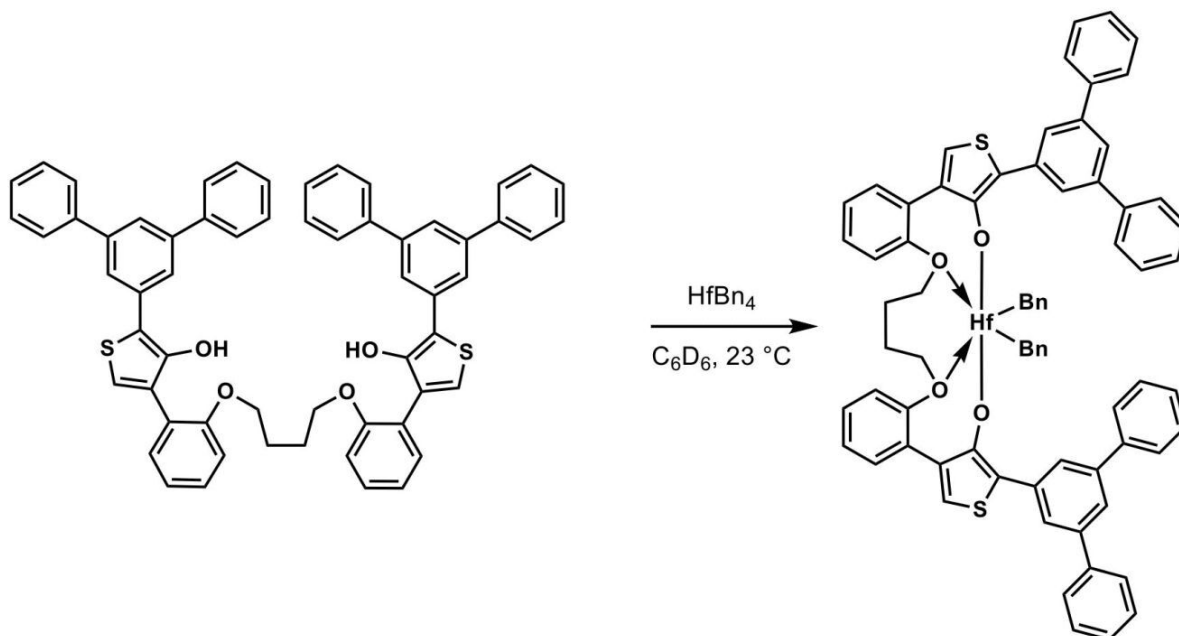
50

δ 155.21、154.56、147.21、142.96、141.03、135.65、135.24、131.66、130.03、129.45、128.73、128.15、126.62、126.12、125.38、124.70、123.11、121.04、119.70、119.02、80.45、76.42、26.58。

【0116】

実施例15：プロ触媒8の合成

【化20】



配位子4を、使用前にPhMe（4 x 10 mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆（1.00 mL）中のチオフエン（10.3 mg、0.0115 mmol、1.00 当量）の溶液に、C₆D₆（0.27 mL）中のHfBn₄（6.3 mg、0.0115 mmol、1.00 当量）の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌（500 rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.01 M溶液としてハフニウム錯体を得た。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.005 M）を調製することができる。

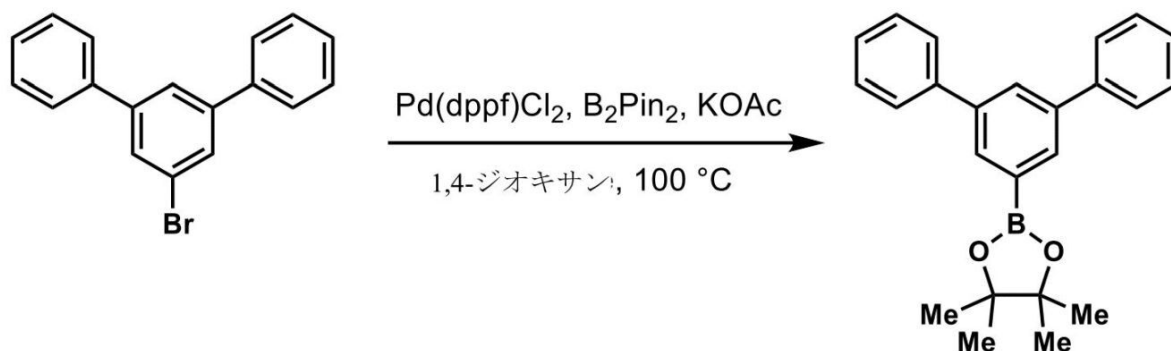
【0117】

¹H NMR（400 MHz、ベンゼン-d₆） δ 8.36（d、J=1.7 Hz、4 H）、7.74（t、J=1.7 Hz、2 H）、7.62–7.56（m、8 H）、7.19–7.12（m、8 H）、7.12–6.93（m、10 H）、6.81–6.67（m、6 H）、6.66（s、2 H）、6.37–6.32（m、4 H）、6.21（dd、J=8.0、1.4 Hz、2 H）、4.28–4.17（m、2 H）、3.52（dd、J=12.2、4.7 Hz、2 H）、2.11（d、J=13.0 Hz、2 H）、1.33（d、J=13.0 Hz、2 H）、0.80（dd、J=14.1、6.2 Hz、2 H）、0.47–0.35（m、2 H）。¹³C NMR（101 MHz、ベンゼン-d₆） δ 155.13、154.62、147.58、142.94、141.03、137.46、135.60、134.98、131.65、130.05、129.42、128.73、128.15、127.19、127.17、126.28、125.28、124.65、123.28、121.18、119.65、119.48、81.28、80.66、26.74。

【0118】

実施例16：配位子4のためのボロピナコラート中間体の合成

【化 2 1】



10

窒素充填グローブボックス内の無水脱酸素化 1,4-ジオキサン (100 mL) 中のブromo-m-テルフェニル (3.350 g、10.834 mmol、1.00 当量)、Pd(dppf)Cl₂ (0.442 g、0.5417 mmol、0.05 当量)、B₂Pin₂ (4.127 g、16.251 mmol、1.50 当量)、および KOAc (3.190 g、32.502 mmol、3.00 当量) の混合物を、100 °C に加熱したマントルに入れ、24 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、加熱マントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、シリカゲルパッドを通して吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 × 25 mL) ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% CH₂Cl₂ ~ 100% CH₂Cl₂ により、白色の固体としてボロピナコラートエステル (3.446 g、9.672 mmol、89%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

20

【0119】

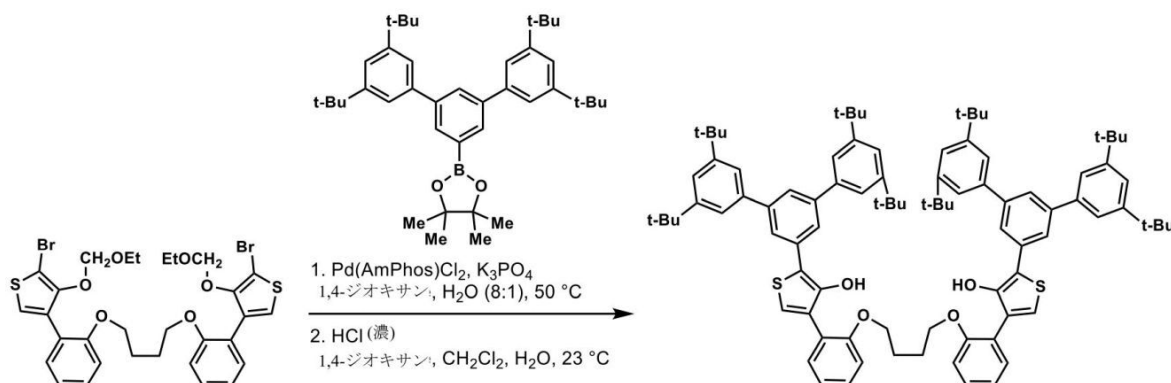
¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.08 (dt、J = 2.7、1.7 Hz、2H)、7.95 (p、J = 2.0 Hz、1H)、7.73 (dq、J = 7.9、1.5 Hz、4H)、7.48 (tt、J = 8.0、1.5 Hz、4H)、7.39 (ddt、J = 8.3、6.9、1.3 Hz、2H)、1.42 (s、6H)、1.41 (s、6H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 141.15、141.09、132.49、128.91、128.68、127.36、127.31、83.95、24.90。

30

【0120】

実施例 17：配位子 5 の合成

【化 2 2】



40

二臭化物 (268.7 mg、0.3771 mmol、1.00 当量)、Pd(AmPhos)Cl₂ (53.0 mg、0.0754 mmol、0.20 当量)、K₃PO₄ (720.0 mg、3.394 mmol、9.00 当量)、および m-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)テルフェニルボロピナコラートエステル (689.0 mg、1.186 mmol、3.15 当量) の混合物を排気し、窒素で再充填し、このプロセスをさらに

50

4 回繰り返し、次いで、新たにスパージした脱酸素化 1, 4-ジオキサン (7.5 mL) および H_2O (1.0 mL) を順次添加した。次いで、金糸雀色の混合物を 50 °C に加熱したマントルに入れ、48 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、暗灰色の混合物をマントルから取り出し、周囲温度に冷却し、 CH_2Cl_2 (20 mL) で希釈し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) ですすぎ、得られた濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% CH_2Cl_2 ~ 50% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体として保護された結合生成物 (476.0 mg、0.3260 mmol、86%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0121】

窒素下の CH_2Cl_2 (5 mL) および 1, 4-ジオキサン (5 mL) 中の保護された結合ビスチオフェン (476.0 mg、0.3260 mmol、1.00 当量) の溶液に、濃 HCl (5 mL、37% 水溶液) をシリンジで添加した。鮮黄色の溶液を 24 時間攪拌 (500 rpm) し、 HCl 水溶液 (10 mL、1 N) および CH_2Cl_2 水溶液 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 (1 x 10 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 25% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてビス-ヒドロキシチオフェン (251.0 mg、0.1868 mmol、57%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0122】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 8.02 (d、 $J=1.6$ Hz、4 H)、7.65 (t、 $J=1.7$ Hz、2 H)、7.52 (s、4 H)、7.51 (s、4 H)、7.48 (t、 $J=1.8$ Hz、4 H)、7.41 (dd、 $J=7.6$ 、1.7 Hz、2 H)、7.24 (td、 $J=7.7$ 、1.7 Hz、2 H)、7.08 (d、 $J=4.9$ Hz、4 H)、7.05 (td、 $J=7.5$ 、1.0 Hz、2 H)、6.85 (dd、 $J=8.3$ 、1.1 Hz、2 H)、4.10-4.01 (m、4 H)、1.95-1.85 (m、4 H)、1.39 (s、72 H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 153.95、151.14、148.35、143.27、141.04、134.49、132.94、131.67、129.45、125.13、124.87、124.72、122.79、122.01、121.52、120.04、119.60、113.86、69.68、35.01、31.55、25.79。

【0123】

保護された配位子 5 の特性評価：

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.94 (d、 $J=1.6$ Hz、4 H)、7.70 (d、 $J=1.8$ Hz、2 H)、7.52-7.49 (m、14 H)、7.28-7.18 (m、4 H)、6.97 (t、 $J=7.4$ Hz、2 H)、6.85 (d、 $J=8.3$ Hz、2 H)、4.71 (s、4 H)、3.99 (d、 $J=5.4$ Hz、4 H)、3.19 (q、 $J=7.0$ Hz、4 H)、1.96 (q、 $J=3.4$ 、2.9 Hz、4 H)、1.41 (s、72 H)、0.72 (t、 $J=7.0$ Hz、6 H)。

【0124】

^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 156.35、151.21、149.18、143.32、140.80、133.99、133.52、130.97、128.81、127.74、125.82、125.79、124.30、121.92、121.64、121.53、120.39、112.33、97.24、67.89、64.98、35.02、31.56、25.99、14.57。

【0125】

実施例 18：プロ触媒 9 の合成

10

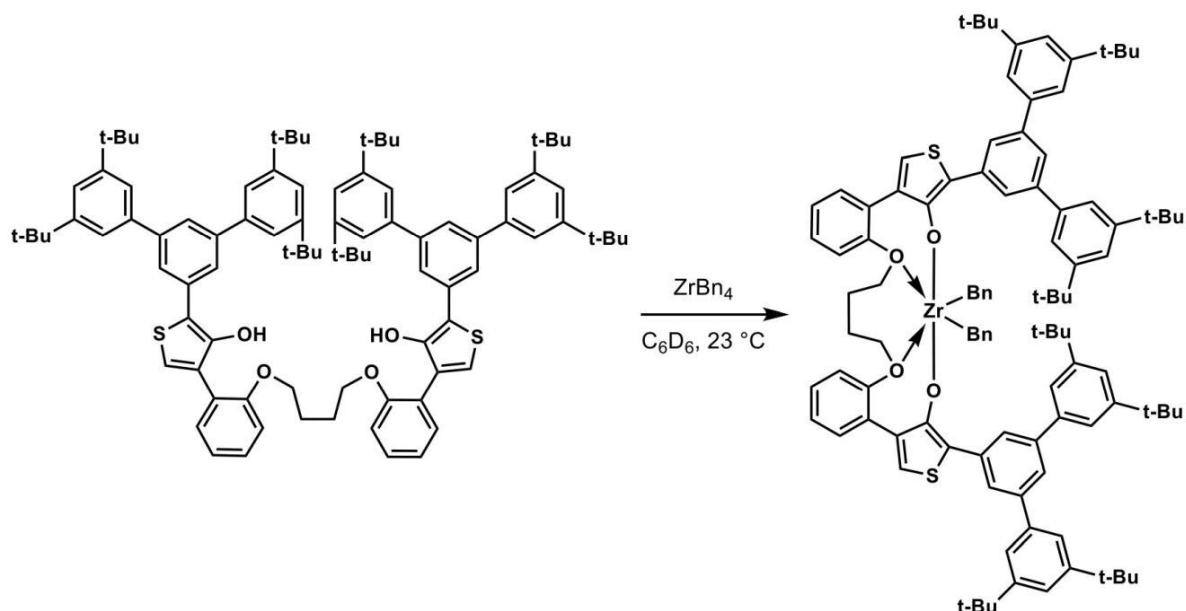
20

30

40

50

【化 2 3】



10

配位子 5 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.00 mL) 中のチオフェン (17.5 mg、0.01302 mmol、1.00 当量) の無色透明の溶液に、C₆D₆ (0.24 mL) 中の ZrBn₄ (5.9 mg、0.01302 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.01 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

20

【0126】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.44 (d、J=1.6 Hz、4 H)、8.04 (t、J=1.7 Hz、2 H)、7.68 (d、J=1.8 Hz、8 H)、7.45 (t、J=1.8 Hz、4 H)、7.12–7.00 (m、2 H)、6.99–6.93 (m、2 H)、6.91–6.83 (m、6 H)、6.70–6.64 (m、2 H)、6.61 (s、2 H)、6.21 (dd、J=8.3、1.1 Hz、2 H)、6.15–6.10 (m、4 H)、4.15 (t、J=10.7 Hz、2 H)、3.50 (dd、J=12.0、3.5 Hz、2 H)、2.15 (d、J=12.3 Hz、2 H)、1.55 (d、J=12.3 Hz、2 H)、1.23 (s、72 H)、0.75–0.65 (t、J=9.3 Hz、2 H)、0.43–0.30 (m、2 H)。¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.73、154.60、151.09、147.57、144.73、141.38、135.46、134.94、131.48、130.10、129.57、128.15、127.17、126.18、126.02、125.88、125.55、123.19、122.10、121.60、120.67、119.56、119.22、80.64、77.44、34.62、31.24、26.57。

30

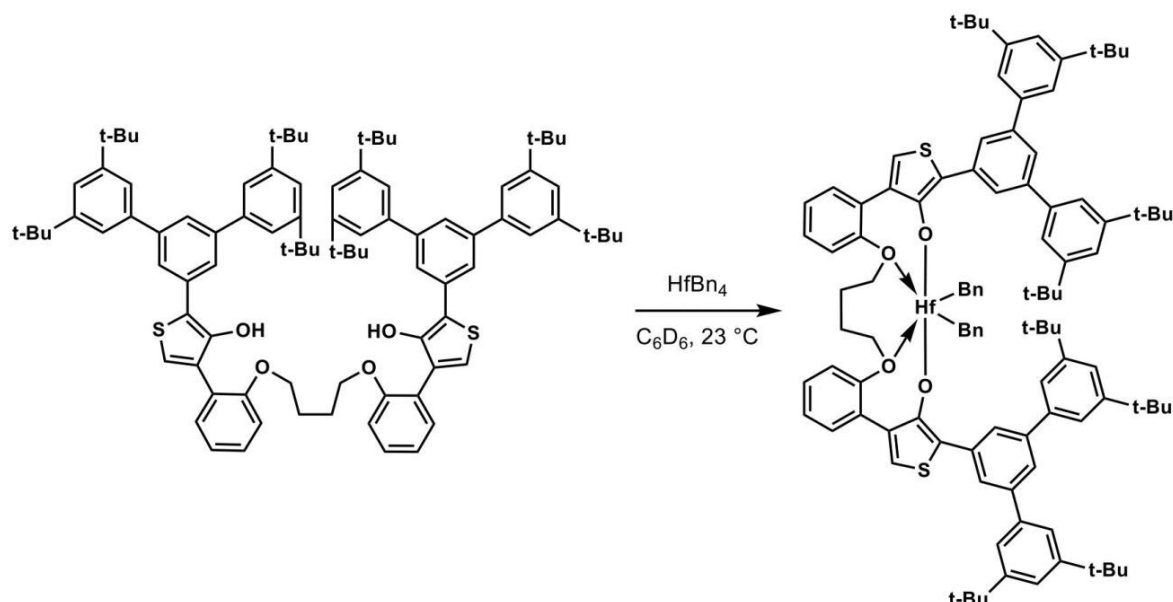
40

【0127】

実施例 19：プロ触媒 10 の合成

50

【化 2 4】



10

配位子 5 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.05 mL) 中のチオフェン (18.2 mg、0.01354 mmol、1.00 当量) の溶液に、C₆D₆ (0.30 mL) 中の HfBn₄ (7.4 mg、0.01354 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.01 M 溶液として hafnium 錯体を得た。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

20

【0128】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.42 (d、J=1.6 Hz、4 H)、8.05 (t、J=1.7 Hz、2 H)、7.70 (d、J=1.8 Hz、8 H)、7.45 (t、J=1.8 Hz、4 H)、7.12–7.05 (m、4 H)、7.01–6.83 (m、6 H)、6.69–6.63 (m、2 H)、6.60 (s、2 H)、6.25 (dd、J=8.7、1.1 Hz、2 H)、6.17–6.11 (m、4 H)、4.24 (t、J=10.9 Hz、2 H)、3.56 (d、J=11.9 Hz、2 H)、1.97 (d、J=13.2 Hz、2 H)、1.33 (d、J=13.3 Hz、2 H)、1.24 (s、72 H)、0.69 (t、J=9.7 Hz、2 H)、0.34–0.24 (m、2 H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.67、154.67、151.12、147.89、144.71、141.38、135.43、134.72、131.49、130.16、129.55、128.17、128.13、127.99、127.29、126.94、126.86、126.03、125.92、125.49、123.40、122.11、121.64、120.88、119.67、119.53、81.49、81.31、34.65、31.26、26.78。

30

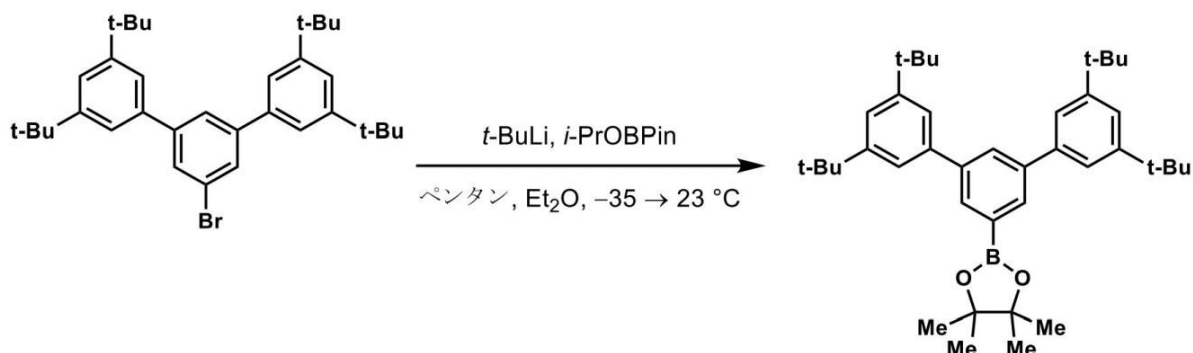
40

【0129】

実施例 20：配位子 5 のためのボロピナコラートエステル中間体の合成

50

【化 2 5】



10

窒素を充填した -35°C （16時間予冷）のグローブボックス内で、無水脱酸素化ペンタン（20 mL）中の $t\text{-BuLi}$ （3.6 mL、6.122 mmol、3.30当量、ペンタン中1.7 M）の予冷溶液に、ペンタン/ Et_2O （20 mL、1:1）中の3,5-ビス-（3,5-ジ- t -ブフェニル）- m -テルフェニルブロミド（0.990 g、1.855 mmol、1.00当量）の予冷溶液を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の混合物を冷凍庫（ -35°C ）に4時間放置し、その後、未希釈の $i\text{-PrOBPin}$ （1.25 mL、6.122 mmol、3.30当量）をシリンジで添加した。この時点で淡黄色の不均一な混合物を 23°C で3時間攪拌し、 $i\text{-PrOH}$ （3 mL）を添加し、混合物をグローブボックスから取り出し、水（20 mL）および Et_2O （30 mL）を添加し、二相混合物を2分間攪拌し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を水（ $2 \times 25\text{ mL}$ ）で洗浄し、残留有機物を Et_2O （ $2 \times 25\text{ mL}$ ）で抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOでのシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてメシチル- m -テルフェニルボロピナコラートエステル（0.689 g、1.187 mmol、64%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

20

【0130】

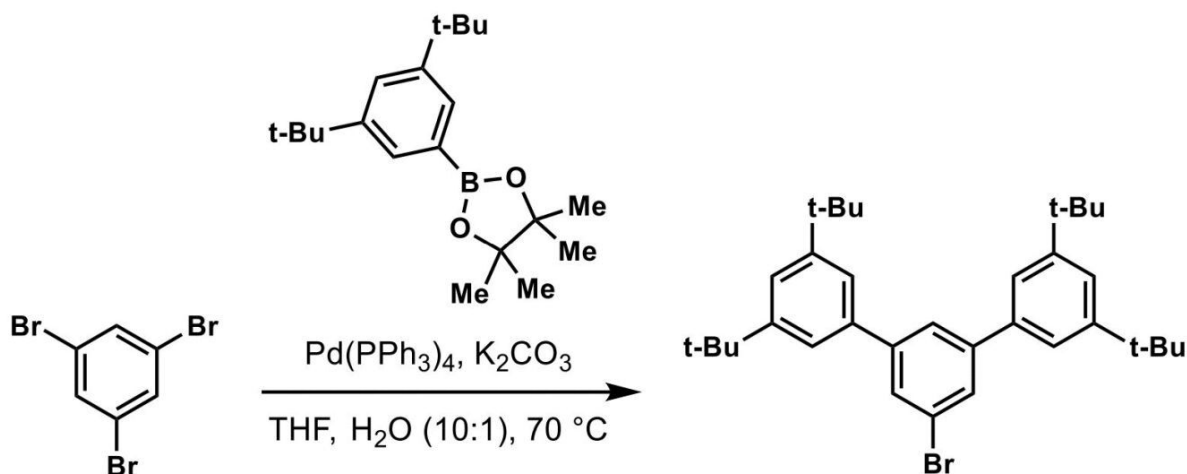
^1H NMR（400 MHz、クロロホルム- d ） δ 8.07（s、2H）、7.95（s、1H）、7.60–7.50（m、6H）、1.48（s、36H）、1.46（s、12H）。 ^{13}C NMR（101 MHz、クロロホルム- d ） δ 151.11、142.63、141.07、132.62、130.23、122.12、121.46、83.93、35.08、31.67、24.95。

30

【0131】

実施例 21：配位子 5 に媒介される臭化物中間体の合成

【化 2 6】



40

還流冷却器を備えたトリブロモベンゼン（2.299 g、7.303 mmol、1.

50

0.0当量)、3,5-ジ-tert-ブチルフェニルボロピナコラートエステル(6.237 g、19.719 mmol、2.70当量)、Pd(PPh₃)₄(0.844 g、0.7303 mmol、0.10当量)、およびK₂CO₃(8.176 g、59.154 mmol、8.10当量)の混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、この排気/再充填プロセスをさらに3回繰り返し、新たに脱酸素化THF(50 mL)およびH₂O(5.0 mL)をシリンジで同時に添加し、鮮黄色の混合物を70℃に加熱したマントルに入れ、24時間激しく攪拌(1000 rpm)し、マントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、鮮黄色の懸濁液をシリカゲルに通して吸引濾過し、CH₂Cl₂(4 x 20 mL)ですすぎ、黄色の濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサンにより、白色の固体として3,5-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)フェニルブロミド(0.990 g、1.855 mmol、25%)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

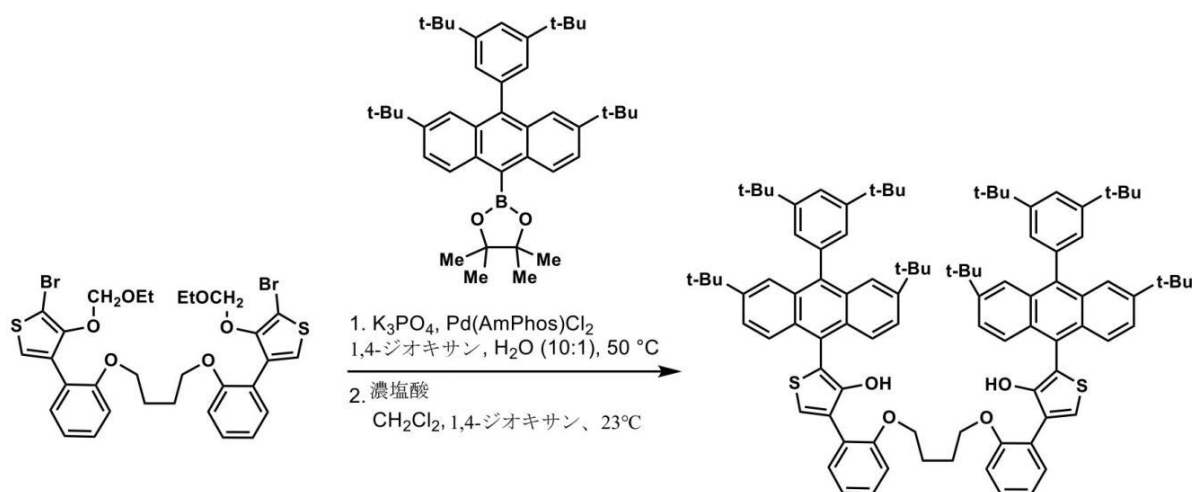
【0132】

¹H NMR(500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.72-7.69(m, 3H)、7.52(t, J=1.8 Hz、2H)、7.44(d, J=1.8 Hz、4H)、1.42(s, 38H)。¹³C NMR(126 MHz、クロロホルム-d) δ 151.45、144.95、139.54、128.98、125.69、122.87、122.12、121.81、35.05、31.54。

【0133】

実施例22：配位子6の合成

【化27】



攪拌棒を備えたバイアルに、二臭化物(0.407 g、0.5712 mmol、1.00当量)、K₃PO₄(1.091 g、5.141 mmol、9.0当量)、Pd(AmPhos)Cl₂(81.0 mg、0.1142 mmol、0.20当量)、およびアントラセニルボロピナコロールエステル(0.960 g、1.588 mmol、2.78当量)を添加した。混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで脱酸素化1,4-ジオキサン(6.0 mL)および水(0.6 mL)をシリンジで順次添加した。バイアルを窒素のパージ流下でPTFEキャップで密封し、次いで50℃に加熱したマントルに入れた。36時間攪拌(1000 rpm)した後、紫黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂(4 x 20 mL)で洗浄し、透明な紫色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンをトルエン(3 x 10 mL)を用いてロータリーエバポレーターで共沸的に除去し、得られた黒色の混合物をCH₂Cl₂(10 mL)に懸濁させ、シリカゲルに通して吸引濾過して残留不溶性不純物を除去し、CH₂Cl₂(4 x 20 mL)で洗浄し、紫色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~65%CH₂Cl₂に

より、鮮黄色の発泡体としてビス保護された結合チオフェン（0.588 g、0.389 mmol、68%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0134】

CH₂Cl₂（5 mL）および1,4-ジオキサン（5 mL）中の保護されたビスチオフェンの溶液に、濃HCl（5 mL）を添加した。暗琥珀色の溶液を窒素下で24時間23℃で激しく攪拌（1000 rpm）し、次いで、HCl水溶液（25 mL、1 N）およびCH₂Cl₂水溶液（20 mL）で希釈し、二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をHCl水溶液（2 x 20 mL、1 N）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2 x 10 mL）を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~80%CH₂Cl₂により、鮮黄色の非晶質発泡体としてビスヒドロキシチオフェン配位子（0.373 g、0.2680 mmol、69%、47% 2ステップ）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0135】

¹H NMR（500 MHz、クロロホルム-d） δ 8.02（d、J=9.2 Hz、4 H）、7.78（d、J=2.0 Hz、4 H）、7.65（dd、J=7.6、1.7 Hz、2 H）、7.60（t、J=1.9 Hz、2 H）、7.52（dd、J=9.2、2.0 Hz、4 H）、7.48（s、2 H）、7.40（dt、J=8.1、1.7 Hz、4 H）、7.29（td、J=7.8、1.8 Hz、2 H）、7.15（td、J=7.5、1.1 Hz、2 H）、6.85-6.78（m、2 H）、6.64（s、2 H）、4.01（d、J=4.7 Hz、4 H）、1.95（q、J=2.9、2.2 Hz、4 H）、1.47（s、18 H）、1.46（s、18 H）、1.29（s、36 H）。¹³C NMR（126 MHz、クロロホルム-d） δ 154.37、150.32、150.29、149.60、146.76、139.56、137.84、131.58、131.22、130.21、129.20、126.28、125.97、124.96、124.93、124.61、122.54、122.23、121.97、120.49、115.31、113.56、69.40、35.07、34.92、31.71、31.69、30.92、26.06。

【0136】

保護された配位子の特性評価：

¹H NMR（400 MHz、クロロホルム-d） δ 8.02（d、J=9.3 Hz、4 H）、7.67（d、J=1.9 Hz、4 H）、7.60（dd、J=7.5、1.8 Hz、2 H）、7.52（t、J=1.8 Hz、2 H）、7.51（d、J=0.9 Hz、3 H）、7.48（d、J=2.0 Hz、2 H）、7.29（dt、J=11.3、1.6 Hz、4 H）、7.26-7.23（m、2 H）、7.00（td、J=7.5、1.0 Hz、2 H）、6.97（dd、J=8.3、1.0 Hz、2 H）、4.45（s、4 H）、4.14（m、4 H）、2.68（q、J=7.0 Hz、4 H）、2.10（m、4 H）、1.39（s、18 H）、1.38（s、18 H）、1.24（s、36 H）、0.44（t、J=7.0 Hz、6 H）。¹³C NMR（101 MHz、クロロホルム-d） δ 156.67、151.30、150.27、150.18、146.73、139.47、137.70、132.60、131.26、130.00、129.93、128.73、126.44、125.94、125.78、125.16、124.84、124.71、123.17、122.24、121.62、120.48、120.37、112.28、96.86、68.12、64.20、34.98、34.96、34.87、31.61、31.59、30.83、26.25、14.17。

【0137】

実施例23：プロ触媒11の合成

10

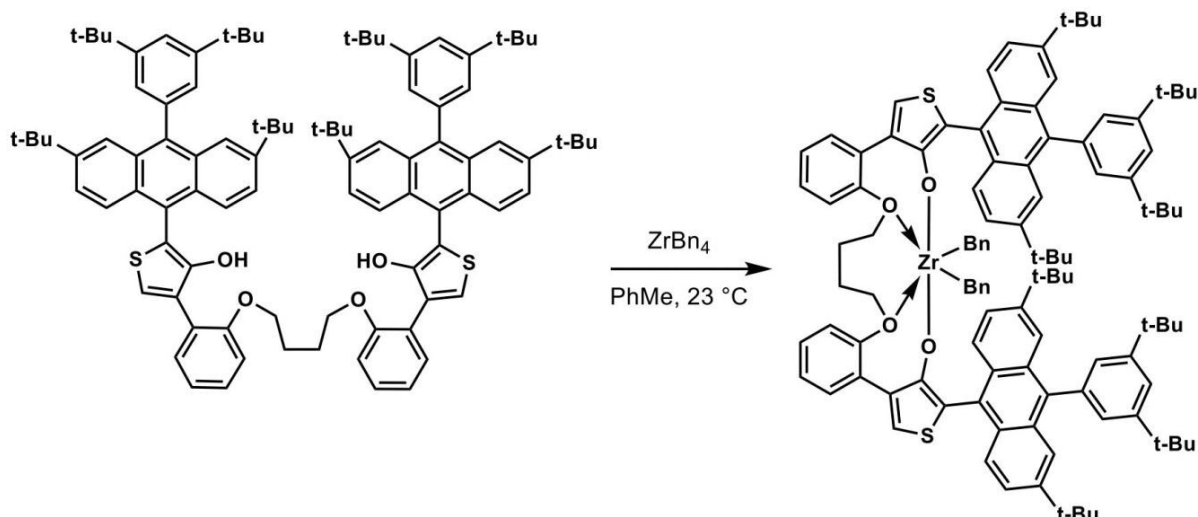
20

30

40

50

【化 28】



配位子 6 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水トルエン (2.80 mL) 中のチオフェン (21.8 mg、0.0157 mmol、1.00 当量) の透明な鮮黄色の溶液に、トルエン (0.29 mL) 中の $ZrBn_4$ (7.1 mg、0.0157 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を濃縮し、得られた鮮黄色の固体をヘキサン (3 mL) に懸濁させ、濃縮し、この懸濁／濃縮プロセスをさらに 2 回繰り返す、得られた錯体をヘキサン (3 mL) に懸濁させ、2 分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、0.20 μ m の PTFE フィルターに通して濾過し、ヘキサン (3 x 3 mL) ですすぎ、ヘキサン濾液を濃縮して、鮮黄色の固体としてジルコニウム錯体 (25.7 mg、0.0154 mmol、98%) を得た。NMR は生成物を示した。2.2 : 1 の回転異性体混合物。

【0138】

^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.72–8.67 (m、2H)、8.24 (dt、 $J=2.4$ 、1.2 Hz、2H)、8.11–8.04 (m、2H)、7.81 (dd、 $J=2.0$ 、0.6 Hz、2H)、7.66 (t、 $J=1.9$ Hz、2H)、7.60 (t、 $J=1.6$ Hz、2H)、7.45–7.24 (m、8H)、7.05 (s、2H)、7.04–6.79 (m、10H)、6.74 (td、 $J=7.2$ 、1.3 Hz、2H)、5.85–5.81 (m、4H)、5.00 (dd、 $J=8.0$ 、1.4 Hz、2H)、4.19–4.10 (m、2H)、3.34 (d、 $J=11.8$ Hz、2H)、1.36 (s、18H)、1.25 (s、18H)、1.24 (s、18H)、1.24–1.15 (m、2H)、1.10 (s、18H)、0.95–0.91 (m、2H)、0.61 (d、 $J=11.9$ Hz、2H)、0.20 (d、 $J=11.9$ Hz、2H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 156.02、155.85、150.85、150.68、150.40、147.60、146.78、146.28、139.19、138.76、133.45、131.64、131.30、130.64、130.55、130.20、129.62、129.31、128.17、126.10、125.82、125.41、123.61、123.17、121.99、121.58、120.34、120.29、114.84、109.99、72.76、72.01、34.81、34.74、34.67、34.63、31.42、31.29、30.75、30.60、25.72。

【0139】

実施例 24：プロ触媒 12 の合成

10

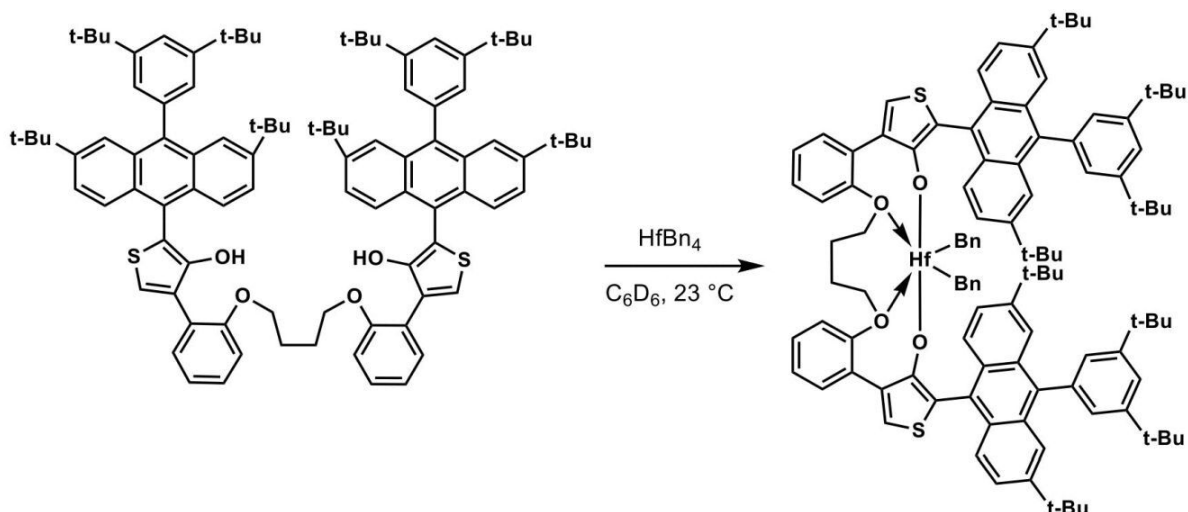
20

30

40

50

【化 29】



配位子 6 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.00 mL) 中のチオフェン (15.6 mg、0.0112 mmol、1.00 当量) の透明な鮮黄色の溶液に、C₆D₆ (0.25 mL) 中の HfBn₄ (6.1 mg、0.0112 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。20 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.009 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示した。PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0140】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.68 (d、J=9.2 Hz、2H)、8.25 (d、J=2.0 Hz、2H)、8.01 (d、J=9.4 Hz、2H)、7.81 (d、J=1.9 Hz、2H)、7.67 (t、J=1.8 Hz、2H)、7.61 (t、J=1.6 Hz、2H)、7.39–7.35 (m、4H)、7.31–7.26 (m、4H)、7.05 (s、2H)、7.09–6.85 (m、10H)、6.76–6.70 (m、2H)、5.93–5.86 (m、4H)、4.95 (dd、J=7.9、1.5 Hz、2H)、4.14 (d、J=11.5 Hz、2H)、3.33 (d、J=11.7 Hz、2H)、1.36 (s、18H)、1.34–1.31 (m、2H)、1.25 (s、18H)、1.24 (s、18H)、1.11 (s、18H)、0.91–0.84 (m、2H)、0.50 (d、J=13.1 Hz、2H)、–0.09 (d、J=13.1 Hz、2H)。 ¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-d₆) δ 156.08、155.66、150.85、150.41、147.82、147.64、146.26、139.12、138.79、133.13、131.61、131.32、130.62、130.13、129.42、129.39、128.89、128.13、127.97、127.03、127.00、126.91、126.79、126.31、126.25、125.81、125.66、125.59、125.26、115.09、80.70、77.66、34.79、34.73、34.64、34.62、31.40、31.29、30.73、30.59、25.84。

【0141】

実施例 25：配位子 6 へのボロピナコラートエステル中間体の合成

10

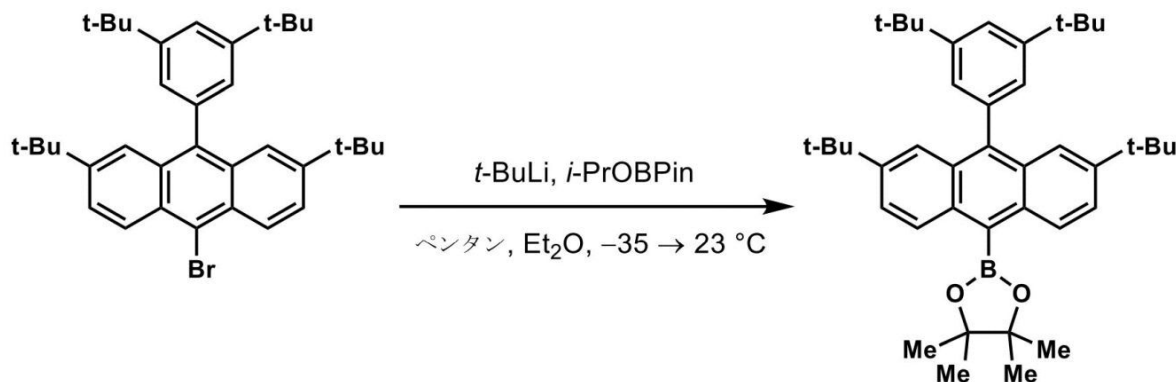
20

30

40

50

【化 3 0】



窒素を充填した $-35\text{ }^\circ\text{C}$ （16時間予冷）のグローブボックス内で、無水脱酸素化ペンタン（25mL）中の $t\text{-BuLi}$ （3.2mL、5.397mmol、3.30当量、ペンタン中1.7M）の予冷溶液に、固体のアントラセニルブロミド（0.912g、1.635mmol、1.00当量）を添加した。次いで、ペンタン/ Et_2O （30mL、1:1）の予冷溶液を、激しく攪拌（1000rpm）しながら、迅速に滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の混合物を冷凍庫（ $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ）に4時間放置し、その後、未希釈の $i\text{-PrOBPin}$ （1.25mL、6.122mmol、3.30当量）を、この時点で赤褐色の混合物にシリンジで添加した。この時点で淡黄色の不均一な混合物を $23\text{ }^\circ\text{C}$ で3時間攪拌し、 $i\text{-PrOH}$ （3mL）を添加し、混合物をグローブボックスから取り出し、水（20mL）および Et_2O （30mL）を添加し、二相混合物を2分間攪拌し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を水（ $2 \times 25\text{ mL}$ ）で洗浄し、残留有機物を Et_2O （ $2 \times 25\text{ mL}$ ）で抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、濃縮し、得られた淡黄色の混合物を CH_2Cl_2 （20mL）に懸濁させ、シリカゲルを通して吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ $4 \times 25\text{ mL}$ ）ですすぎ、得られた濾液溶液を濃縮して、淡黄色の発泡体としてアントラセニルボロピナコラートエステル（0.960g、1.588mmol、97%）を得た。NMRは生成物を示した。

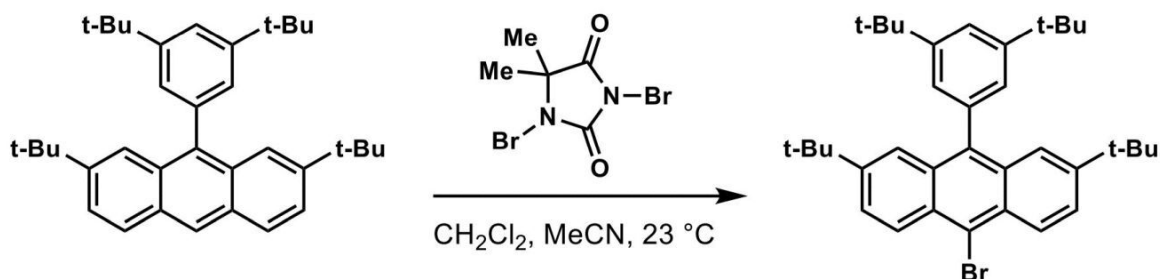
【0142】

$^1\text{H NMR}$ （500MHz、クロロホルム- d ） δ 8.49（dd、 $J=9.1, 0.6\text{ Hz}$ 、2H）、7.70（dd、 $J=2.1, 0.7\text{ Hz}$ 、2H）、7.61（dd、 $J=9.2, 2.1\text{ Hz}$ 、2H）、7.56（t、 $J=1.9\text{ Hz}$ 、1H）、7.31（d、 $J=1.8\text{ Hz}$ 、2H）、1.62（s、12H）、1.43（s、18H）、1.32（s、18H）。 $^{13}\text{C NMR}$ （126MHz、クロロホルム- d ） δ 150.88、150.20、146.33、140.60、138.05、134.05、129.79、128.08、125.82、124.53、122.14、121.98、121.11、120.40、84.15、35.00、34.89、31.66、30.89、25.22。

【0143】

実施例 26：配位子 6 のための臭化物中間体の合成

【化 3 1】



$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (40 mL、1:1) 中のジ-*t*-ブチルアントラセン (0.791 g、1.653 mmol、1.00 当量) の淡黄色の溶液に、23℃で、固体のジブromo-ジメチルヒダントイン (0.250 g、0.8761 mmol、0.53 当量) をすべて一度に添加した。鮮黄色の懸濁液を4時間攪拌 (500 rpm) し、その後、TLCは出発アントラセンの完全な転化を示した。溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサンにより、白色の発泡体としてブromoアントラセン (0.912 g、1.635 mmol、99%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

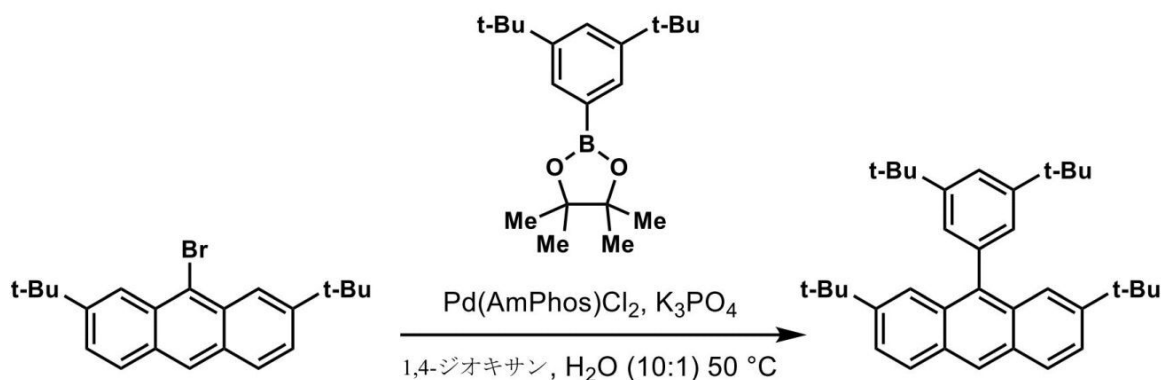
【0144】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-*d*) δ 8.58 (d、 $J=9.3$ Hz、2H)、7.75 (d、 $J=1.8$ Hz、2H)、7.72 (dd、 $J=9.2$ 、2.0 Hz、2H)、7.62 (t、 $J=1.8$ Hz、1H)、7.36 (d、 $J=1.8$ Hz、2H)、1.47 (s、18H)、1.36 (s、18H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-*d*) δ 150.47、147.34、138.56、137.38、131.17、128.66、127.50、125.96、125.88、122.17、122.02、120.74、35.06、34.95、31.68、30.88。

【0145】

実施例 27：配位子 6 のためのアントラセニル中間体の合成

【化 32】



ブromoアントラセン (0.623 g、1.687 mmol、1.00 当量)、 Pd(AmPhos)Cl_2 (0.119 g、0.1687 mmol、0.10 当量)、 K_3PO_4 (1.611 g、7.590 mmol、4.50 当量)、およびボロピナコラートエステル (0.800 g、2.530 mmol、1.50 当量) の混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、これをさらに4回繰り返す。次いで、新たにスパージした脱酸素化1,4-ジオキサン (15 mL) および水 (1.5 mL) を添加し、金糸雀色の混合物を50℃に加熱したマントルに入れ、6時間攪拌した後、TLCは出発ブromoアントラセンの完全な消費を示し、この時点で紫黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) で希釈し、シリカゲルパッドに通して吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) ですすぎ、濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサンにより、白色の発泡体として3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル-ビス-*t*-ブチルアントラセン (0.791 g、1.653 mmol、98%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0146】

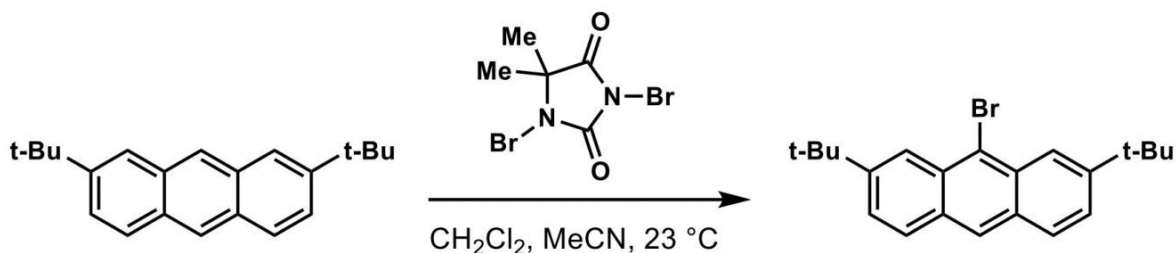
^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-*d*) δ 8.40 (s、1H)、8.00 (dd、 $J=8.9$ 、0.6 Hz、2H)、7.77 (dt、 $J=1.8$ 、0.8 Hz、2H)、7.60–7.56 (m、3H)、7.38 (d、 $J=1.8$ Hz、2H)、1.46 (s、18H)、1.36 (s、18H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-*d*) δ 150.24、147.03、137.89、137.64、130.23、129.88、128.00、126.02、125.01、124.13、12

2. 16、121. 44、120. 43、35. 09、35. 04、31. 69、30. 98。

【0147】

実施例28：配位子6のためのブロモアントラセン中間体の合成

【化33】



10

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (50 mL、1:1) 中のジ-*t*-ブチルアントラセン (1.035 g、3.563 mmol、1.00 当量) の淡黄色のわずかな懸濁液に、23 °C で、固体のジブロモ-ジメチルヒダントイン (0.510 g、1.782 mmol、0.50 当量) をすべて一度に添加した。この時点で暗鮮黄色の懸濁液を90分間攪拌 (500 rpm) し、その後、混合物を濃縮し、 MeOH (30 mL) に懸濁させ、70 °C に加熱したマントルに入れ、30分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、次いで鮮黄色の混合物を23 °C までゆっくり、徐々に冷却し、吸引濾過し、得られた固体を MeOH (4 x 10 mL) で洗浄し、減圧下で乾燥させて、オフホワイトの粉末としてブロモ-ジ-*t*-ブチルアントラセン (0.623 g、1.687 mmol、47%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

20

【0148】

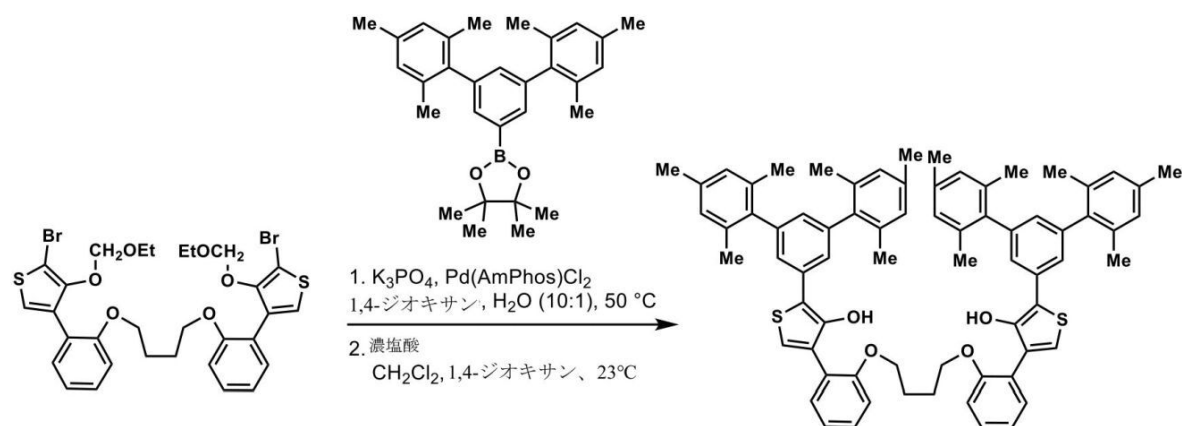
^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-*d*) δ 8.40 (dt、 $J=1.6, 0.7$ Hz、2H)、8.31 (s、1H)、7.90 (dt、 $J=8.9, 0.6$ Hz、2H)、7.56 (dd、 $J=8.8, 1.8$ Hz、2H)、1.47 (s、18H)。
 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-*d*) δ 149.61、130.53、130.51、128.26、125.81、124.83、122.25、121.90、35.41、30.93。

30

【0149】

実施例29：配位子7の合成

【化34】



40

攪拌棒を備えたバイアルに、二臭化物 (0.386 g、0.5418 mmol、1.00 当量)、 K_3PO_4 (1.035 g、4.876 mmol、9.0 当量)、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ (78.0 mg、0.1084 mmol、0.20 当量)、およびメシチルテルフェニルボロピナコールエステル (0.716 g、1.625 mmol、3.

50

00当量)を添加した。混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで脱酸素化1,4-ジオキサン(6.0mL)および水(0.6mL)をシリンジで順次添加した。バイアルを窒素のパージ流下でPTFEキャップで密封し、次いで50℃に加熱したマントルに入れた。36時間攪拌(1000rpm)した後、紫黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂(4x20mL)で洗浄し、透明な紫色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンをトルエン(3x10mL)を用いてロータリーエバポレーターで共沸的に除去し、得られた黒色の混合物をCH₂Cl₂(10mL)に懸濁させ、シリカゲルに通して吸引濾過して残留不溶性不純物を除去し、CH₂Cl₂(4x20mL)で洗浄し、紫色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~65%CH₂Cl₂により、白色の発泡体としてビス保護された結合チオフエン(0.519g、0.4400mmol、81%)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0150】

CH₂Cl₂(5mL)および1,4-ジオキサン(5mL)中の保護されたビスチオフエンの溶液に、濃HCl(5mL)を添加した。暗琥珀色の溶液を窒素下で24時間23℃で激しく攪拌(1000rpm)し、次いで、HCl水溶液(25mL、1N)およびCH₂Cl₂水溶液(20mL)で希釈し、二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をHCl水溶液(2x20mL、1N)で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂(2x10mL)を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~80%CH₂Cl₂により、白色の発泡体としてビスヒドロキシチオフエン配位子(0.324g、0.3047mmol、69%、56% 2ステップ)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0151】

¹H NMR(500MHz、クロロホルム-d) δ 7.65(d、J=1.5Hz、4H)、7.38(dd、J=7.6、1.7Hz、2H)、7.29(ddd、J=8.2、7.4、1.7Hz、2H)、7.07(td、J=7.5、1.1Hz、2H)、7.03(s、4H)、6.97-6.93(m、8H)、6.87(dd、J=8.4、1.1Hz、2H)、6.79(t、J=1.5Hz、2H)、4.05-3.97(m、4H)、2.33(s、12H)、2.10(s、24H)、1.92-1.84(m、4H)。¹³C NMR(126MHz、クロロホルム-d) δ 153.96、148.35、141.20、139.03、136.44、135.95、134.06、133.00、131.64、129.39、128.20、128.05、125.48、124.72、122.78、119.86、119.56、113.87、69.54、25.82、21.04、20.85。

【0152】

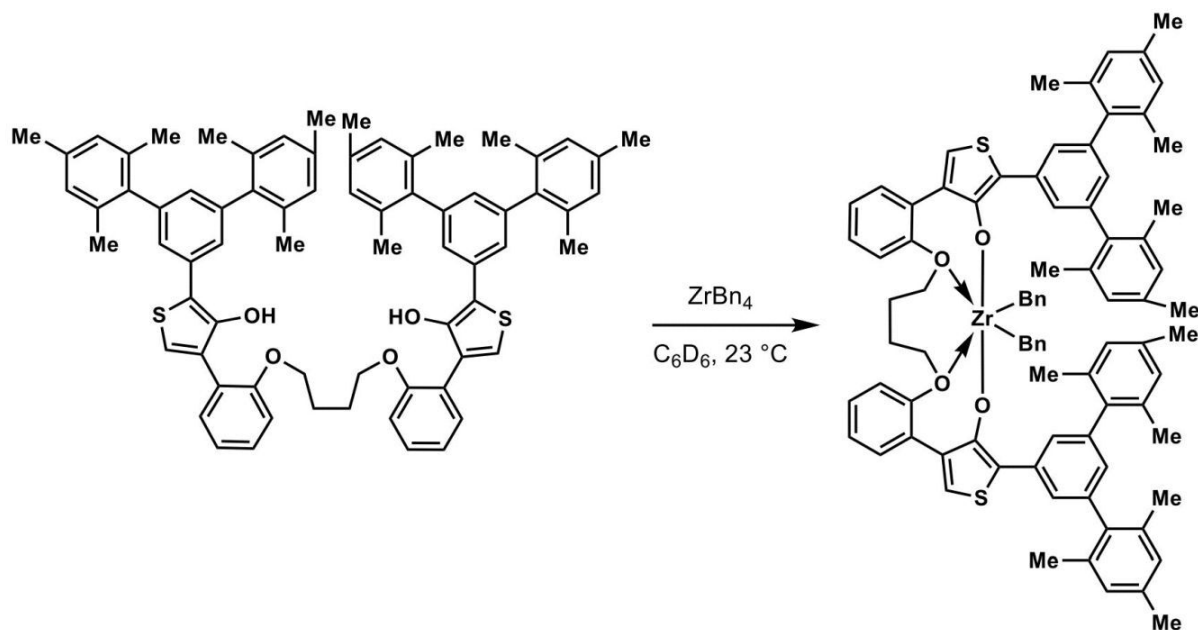
保護された配位子の特性評価：

¹H NMR(400MHz、クロロホルム-d) δ 7.51(d、J=1.6Hz、4H)、7.41(dd、J=7.6、1.8Hz、2H)、7.24-7.18(m、2H)、7.16(s、2H)、6.97-6.90(m、10H)、6.84(t、J=1.6Hz、2H)、6.79(dd、J=8.3、1.1Hz、2H)、4.65(s、4H)、3.87(m、4H)、3.11(q、J=7.0Hz、4H)、2.31(s、12H)、2.08(s、24H)、1.86(q、J=3.2、2.7Hz、4H)、0.76(t、J=7.0Hz、6H)。¹³C NMR(101MHz、クロロホルム-d) δ 156.30、148.94、141.53、138.68、136.52、135.74、133.80、133.60、130.90、129.03、128.76、128.06、127.40、126.74、124.47、121.26、120.38、112.31、96.92、67.82、64.79、25.95、21.02、20.78、14.63。

【0153】

実施例30：プロ触媒13の合成

【化35】



配位子7を、使用前にPhMe（4 x 10 mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆（1.48 mL）中のチオフエン（18.2 mg、0.0171 mmol、1.00当量）の白色の懸濁液に、C₆D₆（0.32 mL）中のZrBn₄（7.8 mg、0.0171 mmol、1.00当量）の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌（500 rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.01 M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示し、PhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用される0.005 Mのプロ触媒溶液を調製することができる。

【0154】

¹H NMR（400 MHz、ベンゼン-d₆） δ 8.17（d、J=1.5 Hz、4 H）、7.01–6.93（m、2 H）、6.90（td、J=7.4、7.0、1.1 Hz、2 H）、6.87–6.80（m、6 H）、6.79–6.75（m、8 H）、6.74（t、J=1.5 Hz、2 H）、6.70–6.64（m、4 H）、6.60（s、2 H）、6.18–6.12（m、4 H）、4.38–4.26（m、2 H）、3.68（d、J=11.5 Hz、2 H）、2.20（s、12 H）、2.14（s、12 H）、2.12（s、12 H）、1.99（d、J=12.0 Hz、2 H）、1.41（d、J=12.0 Hz、2 H）、0.94–0.81（m、2 H）、0.47–0.32（m、2 H）。¹³C NMR（101 MHz、ベンゼン-d₆） δ 155.62、154.42、147.07、142.28、138.70、136.20、135.63、135.47、135.17、134.89、132.27、130.01、129.73、128.89、128.32、128.29、128.13、127.24、126.61、125.44、125.25、123.16、120.79、119.58、119.05、81.18、74.98、26.65、20.98、20.84、20.70。

【0155】

実施例31：プロ触媒14の合成

10

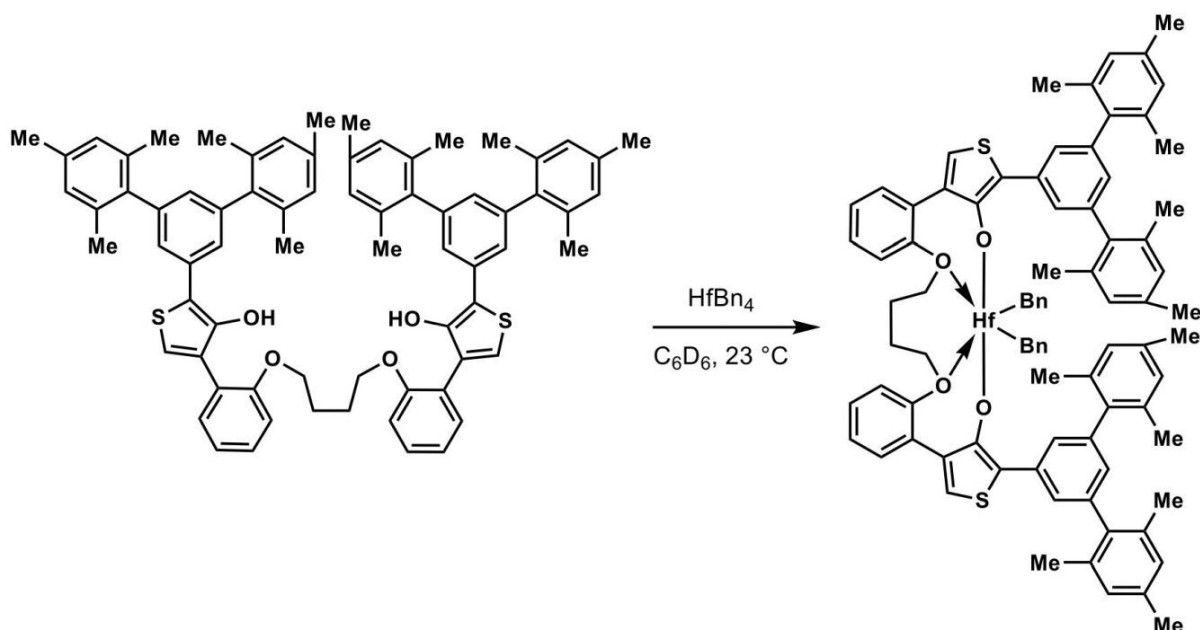
20

30

40

50

【化 3 6】



配位子 7 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.31 mL) 中のチオフェン (18.5 mg、0.0174 mmol、1.00 当量) の白色の懸濁液に、C₆D₆ (0.39 mL) 中の HfBn₄ (9.5 mg、0.0174 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.01 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示し、PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用される 0.005 M のプロ触媒溶液を調製することができる。

【0156】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.14 (d、J=1.5 Hz、4 H)、7.12–7.03 (m、2 H)、6.97–6.93 (m、2 H)、6.93–6.83 (m、6 H)、6.77 (dd、J=8.6、1.6 Hz、8 H)、6.74 (t、J=1.5 Hz、2 H)、6.72–6.68 (m、2 H)、6.67–6.62 (m、2 H)、6.60 (s、2 H)、6.19–6.13 (m、4 H)、4.43–4.33 (m、2 H)、3.73 (dd、J=12.7、4.5 Hz、2 H)、2.19 (s、12 H)、2.14 (s、13 H)、2.12 (s、14 H)、1.82 (d、J=12.9 Hz、2 H)、1.19 (d、J=12.9 Hz、2 H)、0.89 (t、J=10.2 Hz、2 H)、0.36 (d、J=11.3 Hz、2 H)。¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.44、154.44、147.58、142.26、138.70、136.20、135.48、135.31、135.15、134.78、132.30、130.04、129.75、128.80、128.34、128.28、128.15、127.05、126.95、126.15、125.39、123.35、120.84、119.52、119.50、81.95、79.19、26.70、20.98、20.86、20.70。

【0157】

実施例 32：配位子 7 のためのメシチル m-テルフェニルプロミド中間体の合成

10

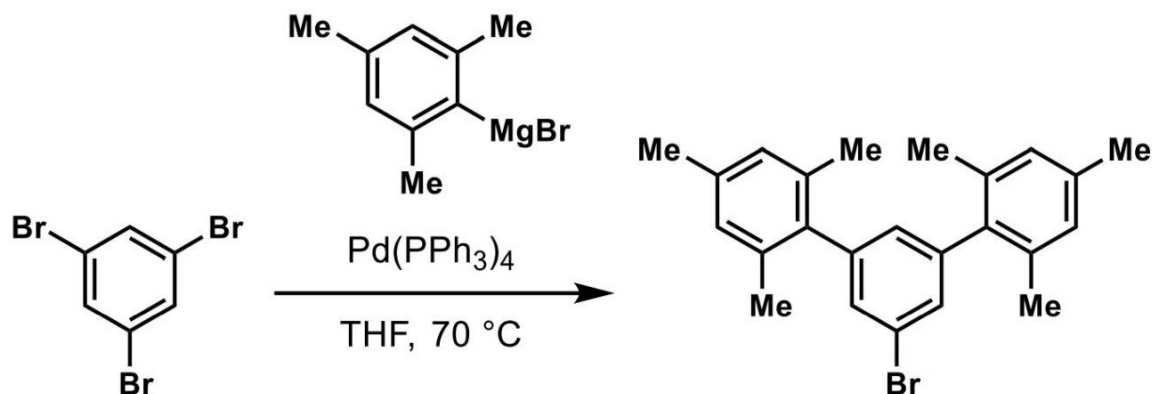
20

30

40

50

【化 3 7】



10

窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水脱酸素化 THF (30 mL) 中のトリブロモベンゼン (1.000 g、3.177 mmol、1.00 当量) および Pd(PPh₃)₄ (0.367 g、0.3177 mmol、0.10 当量) の溶液に、2, 4, 6-トリメチルフェニルマグネシウムブロミド (8.0 mL、7.943 mmol、2.50 当量、THF 中 1.0 M) の溶液を迅速に滴下方式で添加した。得られた赤黒色の溶液を 70 °C に加熱したマントルに入れ、18 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、マントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、i-PrOH (5 mL) で中和し、グローブボックスから取り出し、濃縮し、得られた暗赤黒色の混合物を CH₂Cl₂ (25 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 x 25 mL) ですすぎ、得られた琥珀色の溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサンにより、白色の固体として 3, 5-ビス-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-フェニルブロミド (0.428 g、1.088 mmol、34%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

20

【0158】

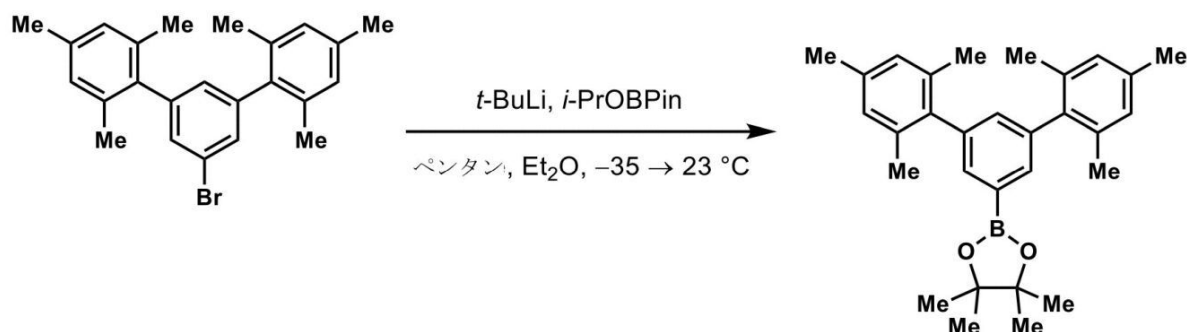
¹H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.28 (d、J = 1.5 Hz、2H)、6.93 (s、4H)、6.87 (d、J = 1.6 Hz、1H)、2.32 (s、6H)、2.05 (s、12H)。¹³C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 143.21、137.47、136.96、135.63、130.43、129.27、128.13、122.41、21.01、20.71。

30

【0159】

実施例 33：配位子 7 のためのボロピナコラート中間体の合成

【化 3 8】



40

窒素を充填した -35 °C (16 時間予冷) のグローブボックス内で、無水脱酸素化ペンタン (45 mL) 中の t-BuLi (10.0 mL、16.938 mmol、3.30 当量、ペンタン中 1.7 M) の予冷溶液に、ペンタン/Et₂O (30 mL、1:1) 中のメシチル-m-テルフェニルブロミド (2.019 g、5.133 mmol、1.00 当量) の予冷懸濁液を 10 分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の混合

50

物を冷凍庫（ -35°C ）に4時間放置し、その後、未希釈の *i*-PrOBPin（3.50 mL、16.938 mmol、3.30 当量）をシリンジで添加した。この時点で淡黄色の不均一な混合物を 23°C で3時間攪拌し、*i*-PrOH（3 mL）を添加し、混合物をグローブボックスから取り出し、水（20 mL）および Et_2O （30 mL）を添加し、二相混合物を2分間攪拌し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を水（ $2 \times 25\text{ mL}$ ）で洗浄し、残留有機物を Et_2O （ $2 \times 25\text{ mL}$ ）で抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOでのシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてメシチル-*m*-テルフェニルボロピナコラートエステル（2.095 g、4.757 mmol、93%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

10

【0160】

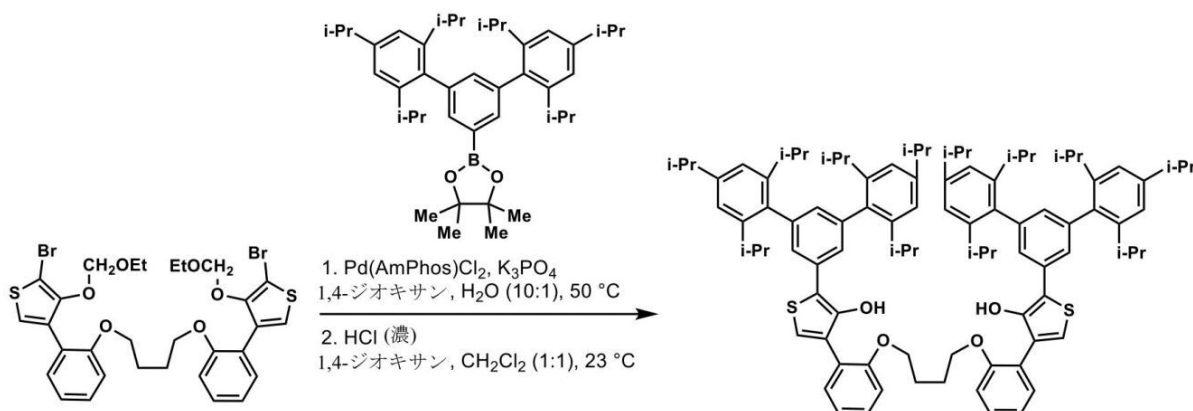
^1H NMR（500 MHz、クロロホルム-*d*） δ 7.58（dt、 $J=2.9, 1.7\text{ Hz}$ 、2H）、7.07（p、 $J=1.8\text{ Hz}$ 、1H）、6.94（d、 $J=2.0\text{ Hz}$ 、4H）、2.34（s、6H）、2.07（s、12H）、1.37（s、12H）。 ^{13}C NMR（126 MHz、クロロホルム-*d*） δ 140.52、138.93、136.27、135.80、133.84、133.10、127.95、83.70、24.98、21.04、20.90。

【0161】

実施例34：配位子8の合成

【化39】

20



30

攪拌棒を備えたバイアルに、二臭化物（0.390 g、0.5476 mmol、1.00 当量）、 K_3PO_4 （1.046 g、4.928 mmol、9.0 当量）、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ （78.0 mg、0.1095 mmol、0.20 当量）、および *TRIP*-*m*-テルフェニルボロピナコールエステル（1.000 g、1.643 mmol、3.00 当量）を添加した。混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで脱酸素化1,4-ジオキサン（10.0 mL）および水（1.0 mL）をシリンジで順次添加した。混合物を窒素のパーズ流下に置き、次いで 50°C に加熱したマントルに入れた。48時間攪拌（1000 rpm）した後、紫黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23°C まで冷却し、 CH_2Cl_2 （20 mL）で希釈し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ $4 \times 20\text{ mL}$ ）で洗浄し、透明な紫色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンをトルエン（ $3 \times 10\text{ mL}$ ）を用いてロータリーエバポレーターで共沸的に除去し、得られた黒色の混合物を CH_2Cl_2 （10 mL）に懸濁させ、シリカゲルに通して吸引濾過して残留不溶性不純物を除去し、 CH_2Cl_2 （ $4 \times 20\text{ mL}$ ）で洗浄し、紫色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~60% CH_2Cl_2 により、鮮黄色の発泡体としてビス保護された結合チオフエン（0.748 g、0.4928 mmol、90%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

40

【0162】

50

CH₂Cl₂ (10 mL) および 1, 4-ジオキサン (10 mL) 中の保護されたビスチオフェンの溶液に、濃 HCl (10 mL) を添加した。暗琥珀色の溶液を窒素下で 24 時間 23°C で激しく攪拌 (1000 rpm) し、次いで、HCl 水溶液 (25 mL、1 N) および CH₂Cl₂ 水溶液 (20 mL) で希釈し、二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 (1 x 20 mL、1 N) で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂ (2 x 10 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10%~60% CH₂Cl₂ により、鮮黄色の非晶質発泡体としてビスヒドロキシチオフェン配位子 (0.610 g、0.4357 mmol、88%、80% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0163】

¹H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.76 (t、J=1.5 Hz、4H)、7.37 (dt、J=7.6、1.5 Hz、2H)、7.28-7.22 (m、2H)、7.08-7.01 (m、14H)、6.86 (dd、J=4.9、3.3 Hz、4H)、4.00 (d、J=5.8 Hz、4H)、2.94 (hept、J=6.9 Hz、4H)、2.88-2.76 (m、8H)、1.88 (d、J=5.3 Hz、4H)、1.31 (d、J=6.9 Hz、24H)、1.15 (d、J=6.9 Hz、24H)、1.06 (d、J=6.9 Hz、24H)。¹³C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 153.91、148.57、147.69、146.53、140.55、137.04、133.17、133.14、131.69、129.42、129.30、125.49、124.52、122.69、120.44、119.85、119.57、113.59、69.39、34.25、30.41、25.73、24.26、24.24、24.08。

【0164】

保護された配位子の特性評価：

¹H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.61 (d、J=1.5 Hz、4H)、7.42 (dd、J=7.6、1.8 Hz、2H)、7.22-7.17 (m、2H)、7.18 (s、2H)、7.06 (s、8H)、6.93 (dd、J=15.0、1.0 Hz、2H)、6.93 (d、J=1.3 Hz、2H)、6.81 (dd、J=8.3、1.0 Hz、2H)、4.68 (s、4H)、3.91 (d、J=5.4 Hz、4H)、3.12 (q、J=7.0 Hz、4H)、2.94 (p、J=6.9 Hz、5H)、2.81 (p、J=6.8 Hz、9H)、1.85 (q、J=3.1 Hz、4H)、1.30 (d、J=7.0 Hz、28H)、1.16 (d、J=6.8 Hz、25H)、1.07 (d、J=6.8 Hz、27H)、0.75 (t、J=7.0 Hz、6H)。¹³C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 156.28、148.90、147.86、146.43、140.87、136.63、133.81、132.81、130.94、130.18、128.72、127.69、126.85、124.42、121.39、120.46、120.36、112.34、96.83、67.85、64.73、34.27、30.41、25.84、24.42、24.11、24.07、14.55。

【0165】

実施例 35：プロ触媒 15 の合成

10

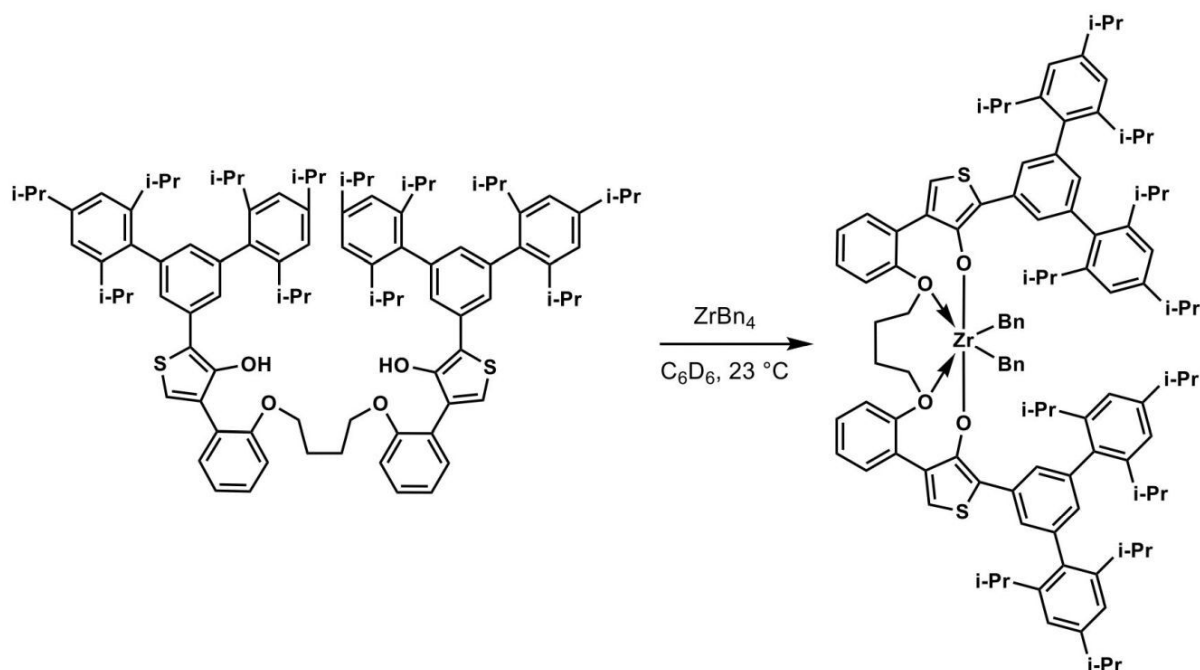
20

30

40

50

【化 40】



配位子 8 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.10 mL) 中のチオフェン (9.4 mg、0.00671 mmol、1.00 当量) の白色の懸濁液に、C₆D₆ (0.13 mL) 中の ZrBn₄ (3.1 mg、0.00671 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0166】

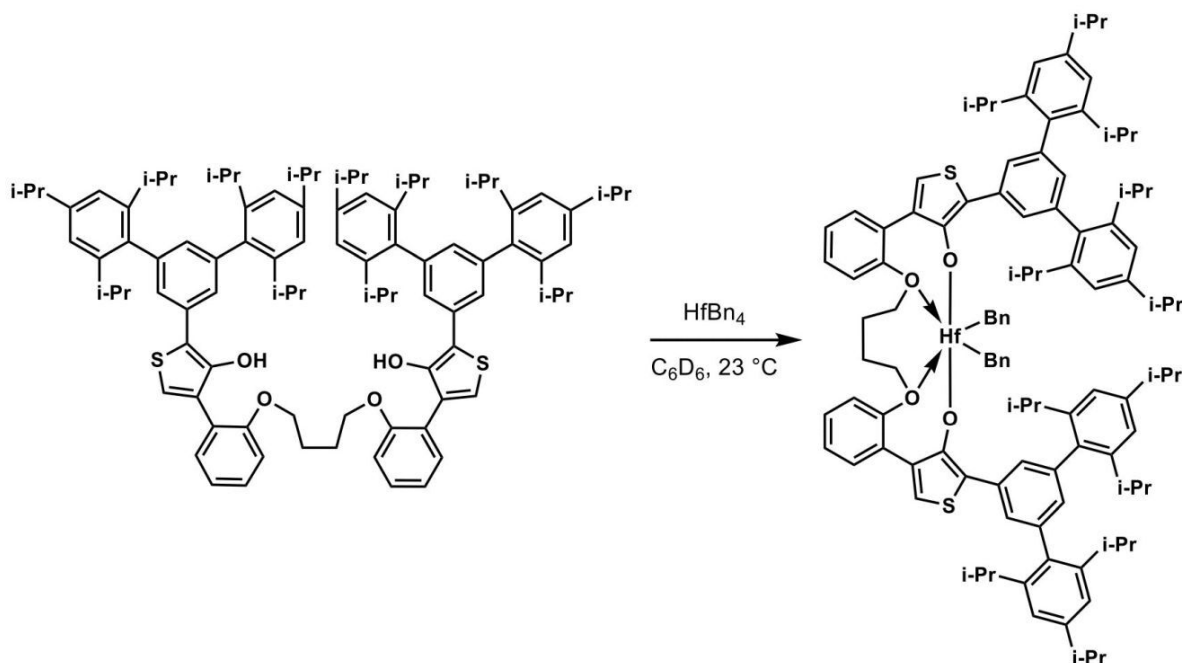
¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.28 (d、J=1.5 Hz、4 H)、7.91 (d、J=1.5 Hz、2 H)、7.21–7.11 (m、6 H)、6.99–6.93 (m、4 H)、6.90 (td、J=7.5、1.2 Hz、2 H)、6.81–6.67 (m、6 H)、6.63–6.57 (m、2 H)、6.60 (s、2 H)、6.53 (t、J=7.0 Hz、2 H)、6.08–6.02 (m、4 H)、4.34 (t、J=10.9 Hz、2 H)、3.80–3.71 (m、2 H)、3.21 (p、J=6.8 Hz、4 H)、3.10 (hept、J=6.9 Hz、4 H)、2.98 (p、J=6.8 Hz、2 H)、2.92–2.76 (m、6 H)、1.96 (d、J=11.7 Hz、2 H)、1.61 (d、J=11.8 Hz、2 H)、1.28 (d、J=6.9 Hz、6 H)、1.24 (dd、J=6.9、1.7 Hz、24 H)、1.19 (ddd、J=9.6、6.7、3.5 Hz、24 H)、1.15 (d、J=7.1 Hz、12 H)、1.09 (d、J=6.8 Hz、6 H)、0.79 (t、J=10.1 Hz、2 H)、0.30–0.22 (m、2 H)。¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.34、154.46、148.27、148.07、146.75、146.59、146.30、141.51、141.39、137.09、136.96、135.89、134.42、132.14、130.57、130.10、129.77、129.25、128.82、128.15、126.78、126.01、125.95、123.22、122.88、120.81、120.69、120.63、120.60、120.33、119.32、81.43、74.81、34.54、34.46、34.43、30.65、30.60、30.51、26.80、25.47、2

4. 37、24. 16、24. 11、24. 02、23. 97、23. 81。

【0167】

実施例36：プロ触媒16の合成

【化41】



配位子8を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.0 mL) 中のチオフェン (18.0 mg、0.0129 mmol、1.00 当量) の白色の懸濁液に、 C_6D_6 (0.28 mL) 中の HfBn_4 (7.0 mg、0.0129 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μm のPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の0.01 M 溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは、異性体と回転異性体との混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0168】

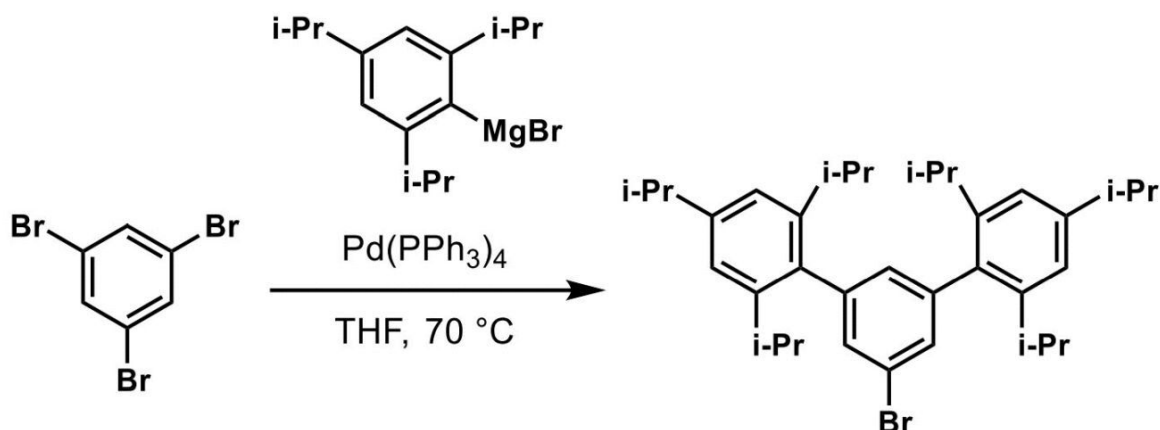
^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.25 (d、 $J=1.5$ Hz、4 H)、8.08 (d、 $J=1.5$ Hz、2 H)、7.23–7.11 (m、6 H)、7.08–7.04 (m、2 H)、7.04–6.70 (m、10 H)、6.60 (s、2 H)、6.60–6.52 (m、2 H)、6.51–6.41 (m、2 H)、6.11–6.05 (m、2 H)、5.89 (d、 $J=7.6$ Hz、2 H)、4.47–4.34 (m、2 H)、3.80 (d、 $J=12.7$ Hz、2 H)、3.20 (p、 $J=6.9$ Hz、2 H)、3.16–2.92 (m、6 H)、2.82 (dtt、 $J=13.7$ 、10.0、6.9 Hz、4 H)、1.78 (t、 $J=12.2$ Hz、2 H)、1.35 (d、 $J=12.7$ Hz、2 H)、1.32–1.12 (m、54 H)、1.10 (d、 $J=6.8$ Hz、6 H)、0.99 (d、 $J=6.8$ Hz、6 H)、0.89 (d、 $J=6.8$ Hz、6 H)、0.78 (t、 $J=10.2$ Hz、2 H)、0.22 (q、 $J=11.7$ Hz、2 H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、ベンゼン- d_6) δ 155.12、154.44、153.79、152.36、148.13、148.06、146.87、146.71、146.60、146.38、146.28、146.07、145.10、141.51、136.97、136.57、135.56、134.62、134.32、133.63、132.16、130.18、129.79、128.93、128.59、128.15、126.98、126.41、126.20、125.91、123.40、120.92、120.83、120.69、120.64、120.2

5、120.12、119.82、82.23、79.41、34.47、34.43、30.82、30.66、30.60、30.54、25.70、25.47、24.54、24.36、24.15、24.03、23.97、23.95、23.83、23.64。

【0169】

実施例37：配位子8のための臭化物中間体の合成

【化42】



窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水脱酸素化THF（10mL）中のトリブロモベンゼン（0.500g、1.588mmol、1.00当量）およびPd（PPh₃）₄（0.184g、0.1588mmol、0.10当量）の溶液に、2，4，6-トリメチルフェニルマグネシウムブロミド（8.0mL、3.970mmol、2.50当量、THF中0.5M）の溶液を迅速に滴下方式で添加した。得られた赤黒色の溶液を70℃に加熱したマントルに入れ、24時間激しく攪拌（1000rpm）し、マントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、i-PrOH（5mL）で中和し、グローブボックスから取り出し、濃縮し、得られた暗赤黒色の混合物をCH₂Cl₂（25mL）に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4x25mL）ですすぎ、得られた琥珀色の溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサンにより、白色の固体として3，5-ビス-（2，4，6-イソプロピルフェニル）-フェニルブロミド（0.368g、0.6543mmol、41%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0170】

¹H NMR（500MHz、クロロホルム-d） δ 7.33（d、J=1.4Hz、2H）、7.03（s、4H）、6.95（t、J=1.5Hz、1H）、2.92（hept、J=6.9Hz、2H）、2.68（hept、J=6.9Hz、4H）、1.28（d、J=6.9Hz、12H）、1.15（d、J=6.8Hz、12H）、1.04（d、J=6.9Hz、12H）。¹³C NMR（126MHz、クロロホルム-d） δ 148.32、146.33、142.58、135.39、130.66、130.34、121.88、120.55、34.30、30.44、24.34、24.06。

【0171】

実施例38：配位子8のためのボロピナコラートエステル中間体の合成

10

20

30

40

50

【化 4 3】



窒素を充填した -35°C （16時間予冷）のグローブボックス内で、無水脱酸素化ペンタン（40mL）中の $t\text{-BuLi}$ （10.0mL、16.500mmol、3.50当量、ペンタン中1.7M）の予冷溶液に、ペンタン/ Et_2O （30mL、1:1）中のTRIP-*m*-テルフェニルブロミド（2.648g、4.714mmol、1.00当量）の予冷懸濁液を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の混合物を冷凍庫（ -35°C ）に4時間放置し、その後、未希釈の $i\text{-PrOBPin}$ （3.40mL、16.500mmol、3.50当量）をシリンジで添加した。この時点で淡黄色の不均一な混合物を 23°C で3時間攪拌し、 $i\text{-PrOH}$ （3mL）を添加していずれの残留 $t\text{-BuLi}$ も中和し、混合物をグローブボックスから取り出し、水（20mL）および Et_2O （30mL）を添加し、二相混合物を2分間攪拌し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を水（ $2 \times 25\text{mL}$ ）で洗浄し、残留有機物を Et_2O （ $2 \times 25\text{mL}$ ）で抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOでのシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてTRIP-*m*-テルフェニルボロピナコラートエステル（1.165g、1.914mmol、41%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

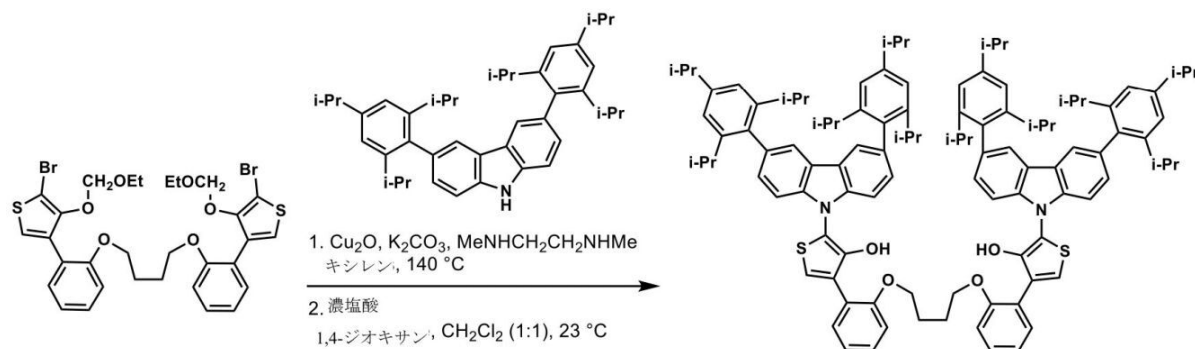
【0172】

^1H NMR（500MHz、クロロホルム- d ） δ 7.61（d、 $J=1.7\text{Hz}$ 、2H）、7.15（t、 $J=1.8\text{Hz}$ 、1H）、7.04（s、4H）、2.94（p、 $J=6.9\text{Hz}$ 、2H）、2.73（p、 $J=6.8\text{Hz}$ 、4H）、1.34（s、12H）、1.31（d、 $J=6.9\text{Hz}$ 、12H）、1.16（d、 $J=6.9\text{Hz}$ 、12H）、1.05（d、 $J=6.9\text{Hz}$ 、12H）。 ^{13}C NMR（126MHz、クロロホルム- d ） δ 147.64、146.47、139.69、136.95、134.16、133.95、120.31、83.60、34.30、30.33、28.85、25.01、24.82、24.48、24.12、24.03。

【0173】

実施例39：配位子9の合成

【化 4 4】



二臭化物を、使用前にPhMe（ $4 \times 10\text{mL}$ ）を使用して共沸乾燥させた。窒素充填グローブボックス内で、攪拌棒および還流冷却器を備えたオープン乾燥フラスコ中の二臭化物（0.864g、1.213mmol、1.00当量）、カルバゾール（2.04

3 g、3.572 mmol、2.95 当量)、 Cu_2O (0.868 g、6.063 mmol、5.00 当量)、および K_2CO_3 (3.353 g、24.260 mmol、20.0 当量)の固体混合物を、無水脱酸素化キシレン (25.0 mL) に懸濁させ、未希釈のN,N'-ジメチルエチレンジアミン (1.30 mL、11.930 mmol、10.0 当量) をシリンジで添加し、次いで、混合物を窒素下で密封し、グローブボックスから取り出し、窒素下に置き、140℃に加熱したマントルに入れ、72時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、暗赤色の不均一な混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、 CH_2Cl_2 (30 mL) で希釈し、2分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、溶離液として CH_2Cl_2 を使用してシリカゲル上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 25 mL) ですすぎ、鮮橙色の濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~45% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてビスカルバゾイル-チオフェン (0.384 g、0.2269 mmol、19%) を得た。NMRは微量の不純物を含有する生成物を示した。この生成物を、さらに精製することなく続く反応に使用した。

【0174】

CH_2Cl_2 (5 mL) および1,4-ジオキサン (5 mL) 中の保護されたヒドロキシチオフェン (0.384 g、0.2269 mmol、1.00 当量) の溶液に、窒素下、23℃で濃HCl (5 mL) を添加した。16時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、淡琥珀色の溶液をHCl水溶液 (20 mL、1 N) および CH_2Cl_2 水溶液 (20 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をHCl水溶液 (1 x 20 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~50% CH_2Cl_2 により、淡黄色の発泡体としてヒドロキシチオフェン (0.306 g、0.1941 mmol、86%、16% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0175】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.91 (d、J=1.5 Hz、4H)、7.55 (dd、J=7.6、1.8 Hz、2H)、7.46 (d、J=8.3 Hz、4H)、7.28-7.21 (m、8H)、7.16-7.09 (m、10H)、7.00 (s、2H)、6.95 (dd、J=8.3、1.1 Hz、2H)、4.15 (d、J=5.1 Hz、4H)、3.01 (hept、J=6.9 Hz、4H)、2.79 (hept、J=7.0 Hz、8H)、2.03 (h、J=2.7 Hz、4H)、1.38 (d、J=6.9 Hz、24H)、1.13 (d、J=5.9 Hz、36H)、1.06 (d、J=6.8 Hz、12H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 154.20、148.01、147.75、147.15、141.02、137.48、132.93、131.44、130.77、129.69、128.24、124.53、123.29、122.98、121.15、120.56、119.59、115.23、113.97、109.84、69.79、34.35、30.27、26.03、24.36、24.18。

【0176】

保護された配位子9の特性評価:

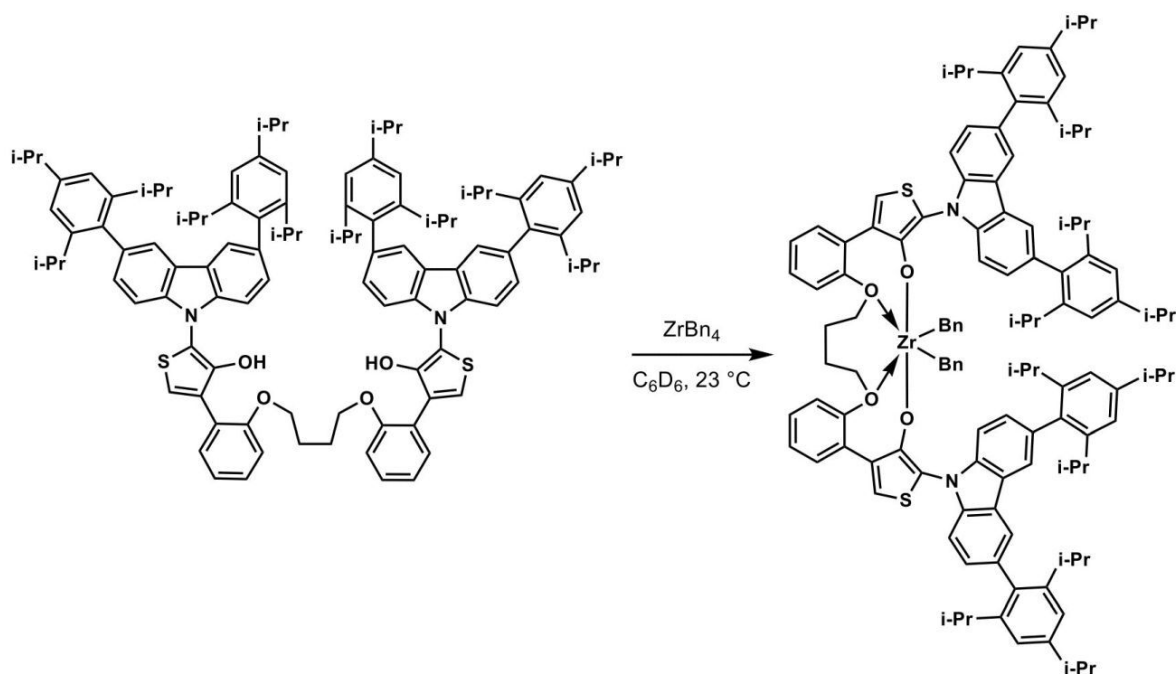
^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.84 (s、4H)、7.55 (t、J=6.8 Hz、6H)、7.37 (s、2H)、7.28 (dd、J=8.3、1.5 Hz、4H)、7.26-7.20 (m、2H)、7.10 (d、J=3.3 Hz、8H)、7.00 (t、J=7.5 Hz、2H)、6.95 (d、J=8.3 Hz、2H)、4.62 (s、4H)、4.12 (d、J=5.2 Hz、4H)、2.97 (hept、J=6.9 Hz、4H)、2.84 (q、J=7.0 Hz、4H)、2.74 (h、J=6.9 Hz、8H)、2.07 (d、J=5.0 Hz、4H)、1.34 (d、J=6.9 Hz、24H)、1.09 (d、J=6.9 Hz、48H)、0.54 (t、J=7.0 Hz、6H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 156

. 44、148.84、147.72、147.15、146.97、140.95、137.42、132.92、132.03、130.91、129.16、128.30、123.98、123.21、122.69、120.92、120.58、120.57、120.51、112.36、110.12、97.06、34.29、30.24、26.17、24.38、24.31、24.29、24.12、14.11。

【0177】

実施例40：プロ触媒17の合成

【化45】



配位子9を、使用前にPhMe(4x10mL)を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆(1.0mL)中のチオフエン(20.0mg、0.0127mmol、1.00当量)の透明無色の溶液に、C₆D₆(0.24mL)中のZrBn₄(5.8mg、0.0127mmol、1.00当量)の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌(500rpm)した後、淡鮮黄色の溶液を0.20μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.01M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは、異性体と回転異性体との混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液(0.005M)を調製することができる。

【0178】

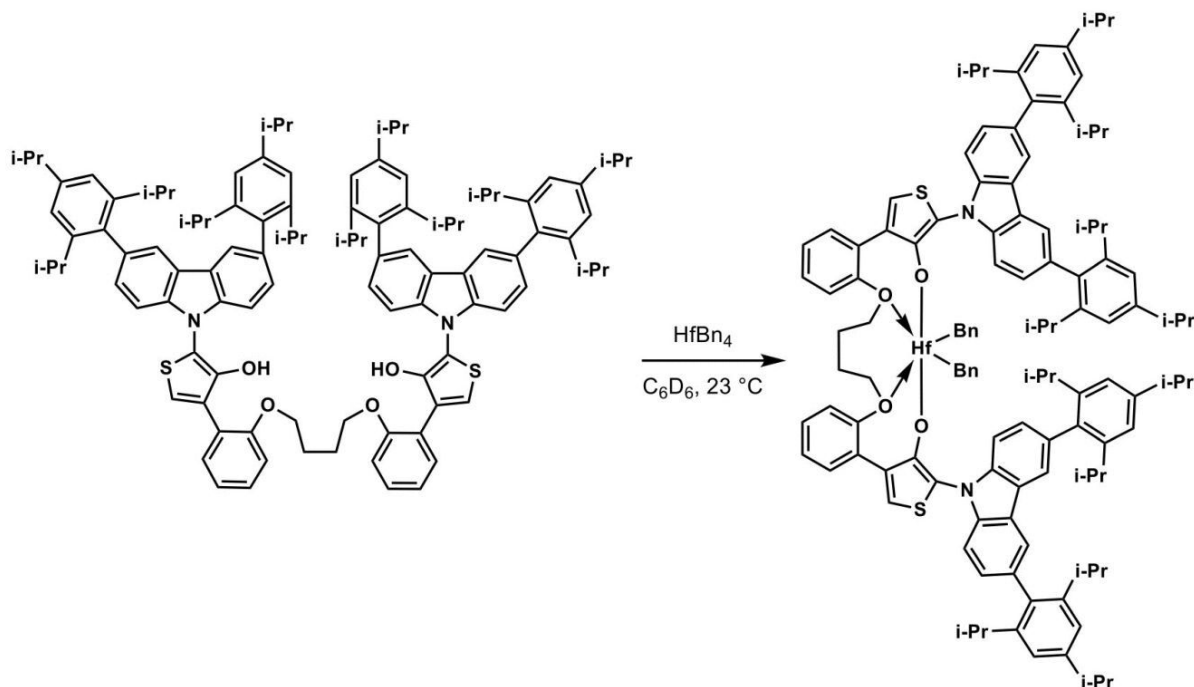
¹H NMR(400MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.09(d、J=1.5Hz、2H)、7.97(d、J=1.2Hz、2H)、7.75(d、J=8.3Hz、2H)、7.41–7.35(m、4H)、7.25–7.12(m、10H)、6.97–6.94(m、4H)、6.85–6.75(m、6H)、6.62(s、2H)、6.61–6.55(m、2H)、6.12–6.05(m、4H)、5.89(dd、J=8.0、1.4Hz、2H)、4.13(t、J=10.2Hz、2H)、3.42(d、J=11.5Hz、2H)、3.09–2.69(m、12H)、1.86(d、J=11.8Hz、2H)、1.38–0.97(m、62H)、0.97–0.88(m、6H)、0.85(d、J=6.8Hz、6H)、0.89–0.80(m、2H)、0.76–0.65(m、2H)。¹³C NMR(101MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.12、152.04、148.20、148.08、147.83、147.70、147.66、147.09、146.69、146.51、140.61、140.33、137.84、137.67、133.67、133.26、133.00、12

8.84、128.15、126.38、124.55、122.75、122.54、
121.41、121.13、120.79、120.75、120.50、120.4
4、120.35、120.10、117.19、115.44、112.27、108
.98、79.88、75.02、34.57、34.48、30.54、30.49、
30.43、30.34、25.91、24.78、24.29、24.27、24.2
4、24.11、24.08、24.04、24.02。

【0179】

実施例41：プロ触媒18の合成

【化46】



配位子9を、使用前にPhMe(4×10mL)を使用して共沸乾燥させた。窒素を
充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆(1.0mL)中のチオフェン(20.0mg、0.0127mmol、1.00当量)の透明無色の溶液に、C₆D₆(0.28mL)中のHfBn₄(6.9mg、0.0127mmol、1.00当量)の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌(500rpm)した後、淡鮮黄色の溶液を0.20μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.01M溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは、異性体と回転異性体との混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液(0.005M)を調製することができる。

【0180】

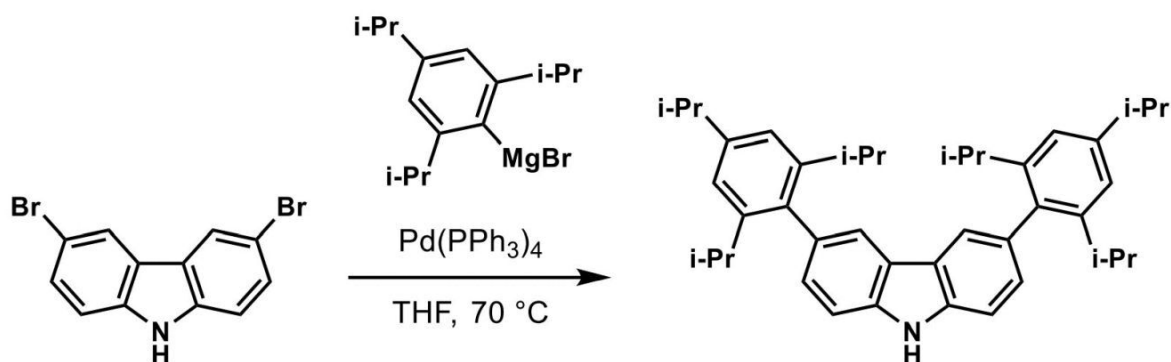
¹H NMR(400MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.11(dd、J=1.7、0.6Hz、2H)、8.01–7.98(m、2H)、7.75–7.71(m、2H)、7.42–7.32(m、6H)、7.26(s、4H)、7.16(dd、J=7.4、2.0Hz、4H)、7.11(dd、J=5.3、2.4Hz、2H)、6.98–6.93(m、2H)、6.91–6.74(m、6H)、6.61(s、2H)、6.59–6.54(m、2H)、6.18–6.12(m、4H)、5.82(dd、J=7.9、1.6Hz、2H)、4.23(t、J=10.7Hz、2H)、3.44(d、J=11.2Hz、2H)、3.09–2.68(m、12H)、1.78(d、J=13.0Hz、2H)、1.29(dt、J=6.8、1.9Hz、18H)、1.19(ddd、J=7.1、3.6、2.0Hz、18H)、1.17–1.14(m、6H)、1.14–1.11(m、6H)、1.09(dd、J=7.0、1.9Hz、6H)、1.06(d、J=6.8Hz、6H)、0.94(d、J=6.8Hz、6H)、

0.86 (d, $J=6.9$ Hz, 6H)、0.78 (d, $J=8.5$ Hz, 2H)、0.72 (d, $J=13.1$ Hz, 2H)、0.61 (d, $J=13.2$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、ベンゼン- d_6) δ 155.15、151.90、148.22、147.82、147.72、147.60、147.09、146.58、140.43、140.12、137.87、137.66、133.67、133.24、132.70、131.67、130.15、129.85、129.35、129.02、128.54、128.15、127.14、126.61、126.55、126.18、124.54、124.32、123.30、122.60、121.36、121.06、120.79、120.75、120.52、120.33、120.08、116.92、116.04、112.43、108.83、81.55、79.59、34.57、34.48、30.54、30.42、30.33、26.26、24.79、24.42、24.36、24.32、24.29、24.26、24.10、24.08、24.04、23.97、23.91。

【0181】

実施例42：配位子9のための中間体の合成

【化47】



窒素充填グローブボックス内の無水脱酸素化THF (30 mL) 中の3,6-ジブロモカルバゾール (2.000 g、6.154 mmol、1.00当量) および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.711 g、0.6155 mmol、0.10当量) の溶液に、2,4,6-トリイソプロピルフェニルマグネシウムブロミド (39.4 mL、19.693 mmol、3.30当量、THF中0.5 M) の溶液を迅速に滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の溶液を 70°C に加熱したマントルに入れ、48時間攪拌 (500 rpm) し、得られた黒色の溶液をマントルから取り出し、徐々に 23°C まで冷却し、 $i\text{-PrOH}$ (10 mL) で中和し、2分間攪拌し、グローブボックスから取り出し、 CH_2Cl_2 (20 mL) で希釈し、シリカゲルに通して吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) ですすぎ、濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の25% CH_2Cl_2 により、白色の固体として二置換カルバゾール (2.041 g、3.569 mmol、58%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

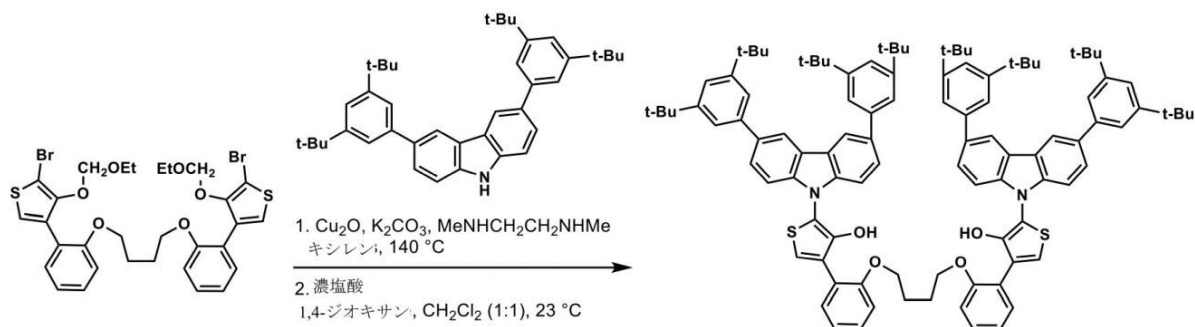
【0182】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.14 (s, 1H)、7.86–7.81 (m, 2H)、7.49 (dd, $J=8.2, 0.7$ Hz, 2H)、7.29–7.23 (m, 2H)、7.10 (s, 4H)、2.98 (hept, $J=6.9$ Hz, 2H)、2.75 (hept, $J=6.9$ Hz, 4H)、1.34 (d, $J=7.0$ Hz, 12H)、1.10 (d, $J=6.9$ Hz, 24H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 147.64、147.14、138.58、137.56、131.93、128.06、123.04、121.14、120.52、110.02、34.28、30.25、24.35、24.26、24.12。

【0183】

実施例43：配位子10の合成

【化 4 8】



10

二臭化物を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素充填グローブボックス内で、攪拌棒および還流冷却器を備えたオープン乾燥フラスコ中の二臭化物 (0.864 g、1.213 mmol、1.00 当量)、カルバゾール (1.557 g、2.863 mmol、2.36 当量)、 Cu_2O (0.868 g、6.063 mmol、5.00 当量)、および K_2CO_3 (3.353 g、24.260 mmol、20.0 当量) の固体混合物を、無水脱酸素化キシレン (25.0 mL) に懸濁させ、未希釈の N,N' -ジメチルエチレンジアミン (1.30 mL、11.930 mmol、10.0 当量) をシリンジで添加し、次いで、混合物を窒素下で密封し、グローブボックスから取り出し、窒素下に置き、140 °C に加熱したマントルに入れ、72 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、暗赤色の不均一な混合物をマントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、 CH_2Cl_2 (30 mL) で希釈し、2 分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、溶離液として CH_2Cl_2 を使用してシリカゲル上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 x 25 mL) ですすぎ、鮮橙色の濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 50% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてビスカルバゾール-チオフェン (0.560 g、0.3418 mmol、28%) を得た。NMR は生成物を示した。この生成物を、さらに精製することなく続く反応に使用した。

20

【0184】

CH_2Cl_2 (5 mL) および 1,4-ジオキサン (5 mL) 中の保護されたヒドロキシチオフェン (0.560 g、0.3418 mmol、1.00 当量) の溶液に、窒素下、23 °C で濃 HCl (5 mL) を添加した。16 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、淡琥珀色の溶液を HCl 水溶液 (20 mL、1 N) および CH_2Cl_2 水溶液 (20 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 (1 x 20 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 50% CH_2Cl_2 により、淡黄色の発泡体としてヒドロキシチオフェン (0.461 g、0.3029 mmol、89%、25% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

30

【0185】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム- d) δ 8.32 (d、 $J=1.6$ Hz、4 H)、7.61 (dd、 $J=8.5$ 、1.7 Hz、4 H)、7.53–7.47 (m、10 H)、7.44 (t、 $J=1.8$ Hz、4 H)、7.41 (d、 $J=8.4$ Hz、4 H)、7.18 (s、2 H)、7.10 (td、 $J=7.8$ 、1.9 Hz、2 H)、7.04 (td、 $J=7.5$ 、1.2 Hz、2 H)、6.90 (s、2 H)、6.79 (dd、 $J=8.1$ 、1.2 Hz、2 H)、4.03 (d、 $J=4.9$ Hz、4 H)、1.94–1.84 (m、4 H)、1.41 (s、72 H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム- d) δ 154.06、151.03、148.00、141.74、141.55、135.48、131.26、130.87、129.70、126.14、124.23、124.10、122.73、122.07、120.80、119.45、119.24、115.02、113.51、110.45、69.56、34.99

40

50

、 31.59、25.98。

【0186】

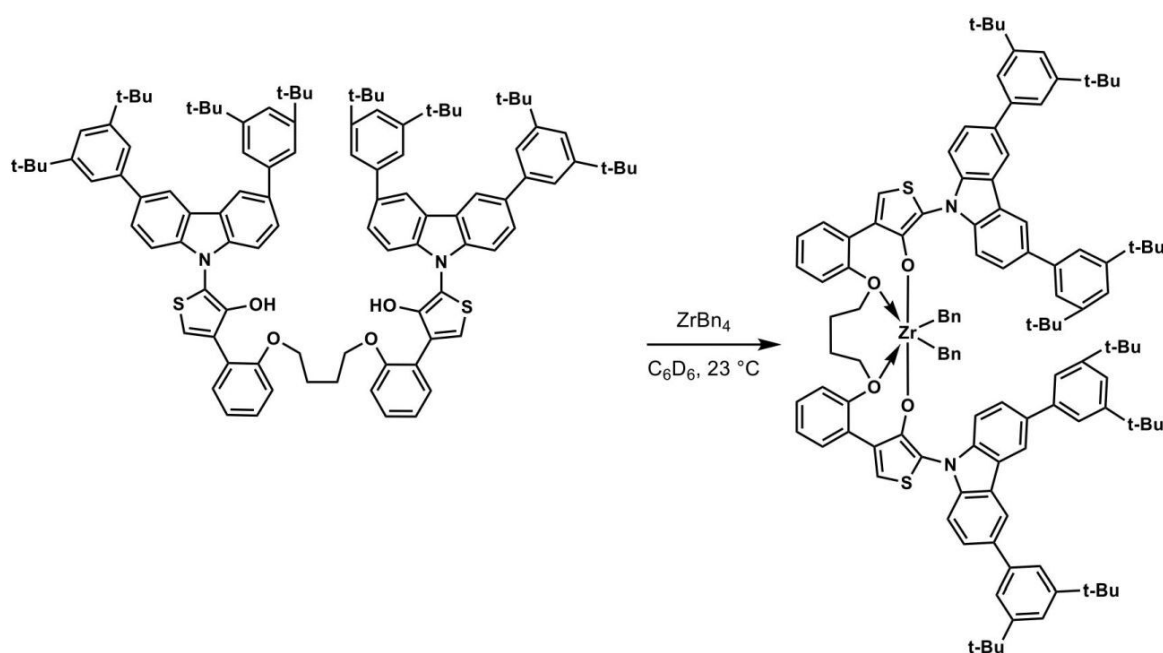
保護された配位子10の特性評価：

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 8.40 (s、4H)、7.79–7.71 (m、4H)、7.65–7.41 (m、20H)、7.28 (t、J=7.8 Hz、2H)、7.05 (q、J=8.3、7.9 Hz、4H)、4.62 (s、4H)、4.21 (d、J=5.2 Hz、4H)、2.92 (q、J=7.0 Hz、4H)、2.21–2.11 (m、4H)、1.49 (s、72H)、0.62 (t、J=7.0 Hz、6H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 156.55、151.12、149.20、141.73、141.55、135.72、132.23、131.04、129.27、126.40、124.12、122.11、121.74、120.93、120.77、120.59、119.17、112.34、110.87、96.83、68.21、64.56、35.07、31.68、26.33、14.29。

【0187】

実施例44：プロ触媒19の合成

【化49】



配位子10を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23 °Cのグローブボックス内で、無水C₆D₆ (1.75 mL) 中のチオフェン (14.9 mg、0.00979 mmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.19 mL) 中のZrBn₄ (4.5 mg、0.00979 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005 M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0188】

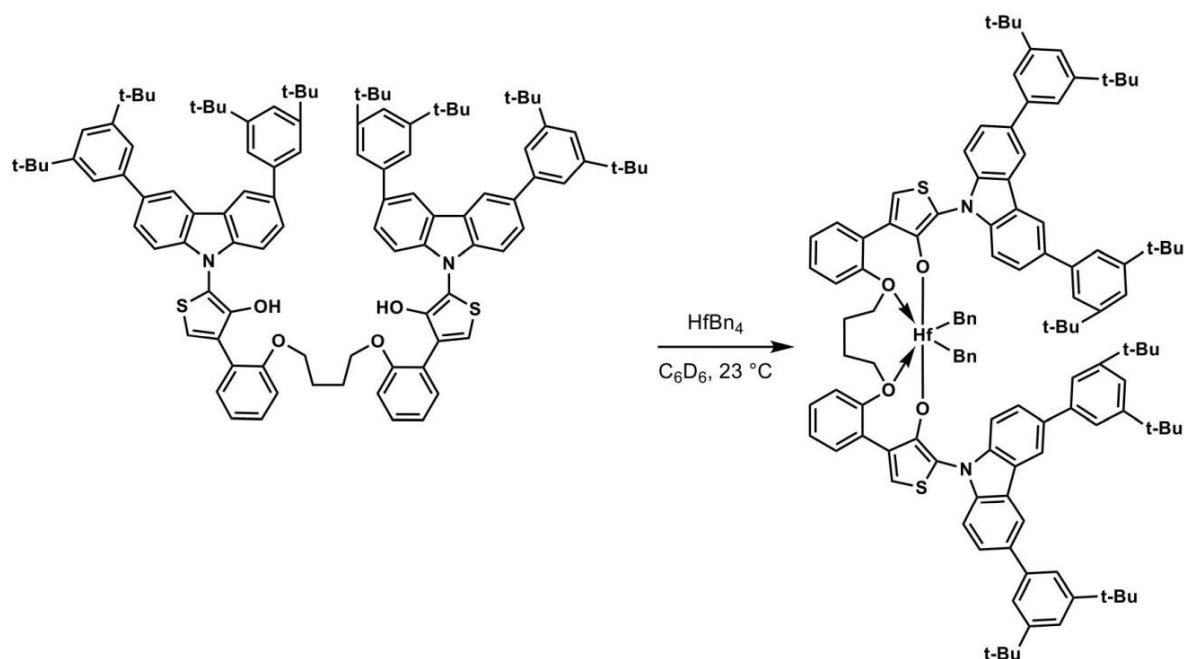
^1H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.56 (dd、J=1.7、0.7 Hz、2H)、8.10 (dd、J=1.8、0.6 Hz、2H)、7.78 (d、J=1.8 Hz、4H)、7.77–7.70 (m、4H)、7.65 (dd、J=8.5、1.7 Hz、2H)、7.60 (t、J=1.8 Hz、2H)、7.53 (d、J=1.8 Hz、4H)、7.47 (t、J=1.8 Hz、2H)、7.34 (dd、J=8.

4、0.6 Hz、2 H)、7.13 (dd、 $J=7.7$ 、1.8 Hz、2 H)、7.01–6.96 (m、4 H)、6.94–6.89 (m、2 H)、6.73 (dddd、 $J=7.4$ 、6.1、5.1、1.2 Hz、4 H)、6.67 (s、2 H)、6.17–6.09 (m、4 H)、5.19 (dd、 $J=8.3$ 、1.1 Hz、2 H)、4.09 (t、 $J=10.5$ Hz、2 H)、3.50–3.37 (m、2 H)、1.38 (s、36 H)、1.33 (s、36 H)、1.02 (d、 $J=12.1$ Hz、2 H)、0.89–0.76 (m、2 H)、0.73–0.60 (m、2 H)、0.54 (d、 $J=12.1$ Hz、2 H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、ベンゼン- d_6) δ 155.92、152.28、151.21、150.56、146.08、142.48、142.00、141.42、141.01、136.51、135.85、133.02、131.32、130.44、128.74、128.15、126.92、125.90、125.55、125.26、123.49、123.30、122.67、122.36、120.98、120.58、120.08、119.62、119.34、117.07、115.30、112.77、110.05、80.79、74.27、34.79、34.66、31.43、31.40、31.37、25.86。

【0189】

実施例 45：プロ触媒 20 の合成

【化 50】



配位子 10 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.84 mL) 中のチオフェン (15.9 mg、0.0105 mmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.25 mL) 中の HfBn_4 (5.7 mg、0.0105 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.005 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0190】

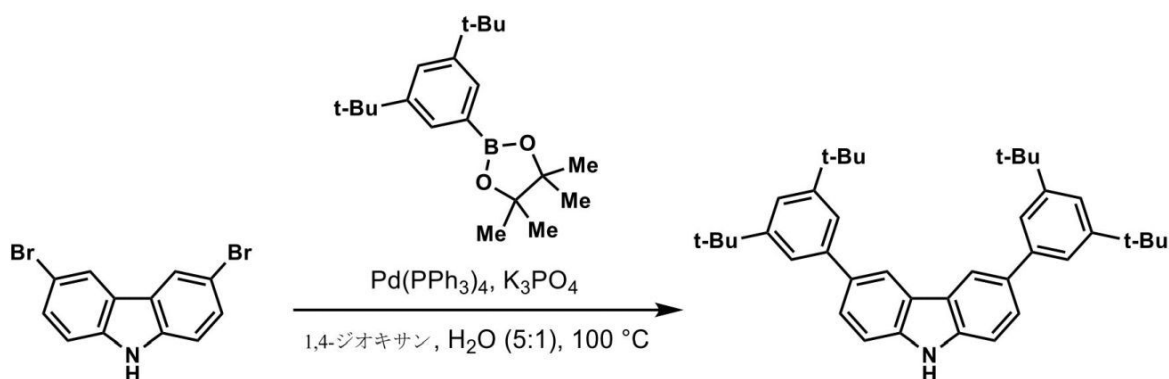
^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.61–8.55 (m、2 H)、8.10 (d、 $J=1.6$ Hz、2 H)、7.78 (d、 $J=1.8$ Hz、4 H)、7.76–7.67 (m、4 H)、7.65–7.58 (m、4 H)、7.53 (d、 $J=1.8$ Hz、4 H)、7.47 (t、 $J=1.8$ Hz、2 H)、7.26 (d、 $J=8.6$

H z、2 H)、7.13 (dd、J=7.7、1.8 Hz、2 H)、7.05–6.99 (m、2 H)、6.98–6.90 (m、4 H)、6.74 (td、J=7.5、1.1 Hz、2 H)、6.72–6.68 (m、2 H)、6.67 (s、2 H)、6.20–6.12 (m、4 H)、5.21–5.15 (m、2 H)、4.11 (t、J=10.8 Hz、2 H)、3.48 (d、J=9.3 Hz、2 H)、1.38 (s、36 H)、1.34 (s、36 H)、0.91 (d、J=13.2 Hz、2 H)、0.87–0.73 (m、2 H)、0.57 (d、J=13.0 Hz、2 H)、0.28 (d、J=13.2 Hz、2 H)。¹³C NMR (101 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155.72、152.33、151.21、150.55、147.05、142.51、142.00、141.35、140.99、136.54、135.86、132.67、131.36、130.50、128.81、128.15、127.13、127.08、126.15、125.62、125.33、125.26、123.83、123.23、122.69、122.35、120.92、120.58、120.05、119.58、119.29、116.96、115.76、112.85、110.06、81.80、78.41、34.79、34.66、31.45、31.40、26.05。

【0191】

実施例46：配位子11への中間体の合成

【化51】



還流冷却器を備えたカルバゾール (1.062 g、3.267 mmol、1.00 当量)、3,5-ジ-tert-ブチルフェニルボロピナコレートエステル (3.100 g、9.801 mmol、3.00 当量)、Pd(PPh₃)₄ (0.775 g、0.6534 mmol、0.20 当量)、および K₃PO₄ (6.241 g、29.403 mmol、9.00 当量) の混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、この排気／再充填プロセスをさらに3回繰り返し、新たに脱酸素化1,4-ジオキサン (30 mL) および H₂O (5.0 mL) をシリンジで同時に添加し、鮮黄色の混合物を100 °Cに加熱したマントルに入れ、48時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、マントルから取り出し、徐々に23 °Cまで冷却し、鮮黄色の懸濁液をシリカゲルに通して吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 x 20 mL) ですすぎ、黄色の濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50% CH₂Cl₂により、白色の発泡体として二置換カルバゾール (1.551 g、2.852 mmol、87%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

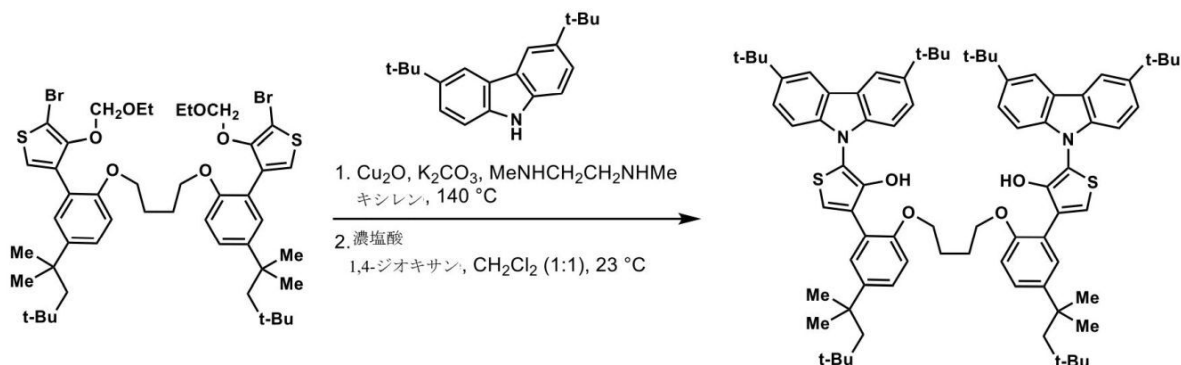
【0192】

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.34–8.29 (m、2 H)、8.10 (s、1 H)、7.68 (dd、J=8.4、1.8 Hz、2 H)、7.54 (d、J=1.7 Hz、4 H)、7.51 (d、J=8.3 Hz、2 H)、7.45 (t、J=1.8 Hz、2 H)、1.43 (s、36 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 151.03、141.57、139.25、134.55、126.04、123.93、122.02、120.74、119.18、110.71、35.01、31.60。

【0193】

実施例47：配位子11の合成

【化52】



10

二臭化物を、使用前に PhMe ($4 \times 10 \text{ mL}$) を使用して共沸乾燥させた。窒素充填グローブボックス内で、攪拌棒および還流冷却器を備えたオープン乾燥フラスコ中の二臭化物 (2.054 g 、 2.192 mmol 、 1.00 当量)、カルバゾール (3.063 g 、 10.961 mmol 、 5.00 当量)、 Cu_2O (1.568 g 、 10.961 mmol 、 5.00 当量)、および K_2CO_3 (6.059 g 、 43.844 mmol 、 20.0 当量) の固体混合物を、無水脱酸素化キシレン (50.0 mL) に懸濁させ、未希釈の N,N -ジメチルエチレンジアミン (2.40 mL 、 21.922 mmol 、 10.00 当量) をシリンジで添加し、次いで、混合物を窒素下で密封し、グローブボックスから取り出し、窒素下に置き、 140°C に加熱したマントルに入れ、 72 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、暗赤色の不均一な混合物をマントルから取り出し、徐々に 23°C まで冷却し、 CH_2Cl_2 (30 mL) で希釈し、 2 分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、溶離液として CH_2Cl_2 を使用してシリカゲル上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 ($4 \times 25 \text{ mL}$) ですすぎ、鮮橙色の濾液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の $10\% \sim 50\% \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ により、白色の発泡体としてビスカルバゾイル-チオフェン (0.830 g 、 0.6222 mmol 、 28%) を得た。NMR は生成物を示した。この生成物を、さらに精製することなく続く反応に使用した。

20

30

【0194】

CH_2Cl_2 (5 mL) および $1,4$ -ジオキサン (5 mL) 中の保護されたヒドロキシチオフェン (0.830 g 、 0.6222 mmol 、 1.00 当量) の溶液に、窒素下、 23°C で濃 HCl (5 mL) を添加した。 16 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、淡琥珀色の溶液を HCl 水溶液 (20 mL 、 1 N) および CH_2Cl_2 水溶液 (20 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を HCl 水溶液 ($1 \times 20 \text{ mL}$) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 ($2 \times 20 \text{ mL}$) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の $10\% \sim 50\% \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ により、淡黄色の発泡体としてヒドロキシチオフェン (0.461 g 、 0.4796 mmol 、 77% 、 22% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

40

【0195】

^1H NMR (500 MHz 、クロロホルム- d) δ 8.16 (dd 、 $J=1.9, 0.6 \text{ Hz}$ 、 4 H)、 7.56 (d 、 $J=2.5 \text{ Hz}$ 、 2 H)、 7.48 (dd 、 $J=8.6, 1.9 \text{ Hz}$ 、 4 H)、 $7.35-7.30$ (m 、 6 H)、 7.24 (s 、 2 H)、 6.97 (s 、 2 H)、 6.83 (d 、 $J=8.6 \text{ Hz}$ 、 2 H)、 4.06 (d 、 $J=4.2 \text{ Hz}$ 、 4 H)、 1.92 (q 、 $J=2.7, 1.9 \text{ Hz}$ 、 4 H)、 1.81 (s 、 4 H)、 1.49 (s 、 36 H)、 1.45 (s 、 12 H)、 0.82 (s 、 18 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz 、クロロホルム- d) δ 151.86 、 147.93 、 144.50 、 143.11 、 140.51 、 131.44 、 129.16 、 127.22 、 12

50

3.64、123.53、123.47、119.02、116.32、115.57、112.79、109.73、69.54、56.98、38.22、34.78、32.48、32.11、31.98、31.71、26.15。

【0196】

保護された配位子11の特性評価：

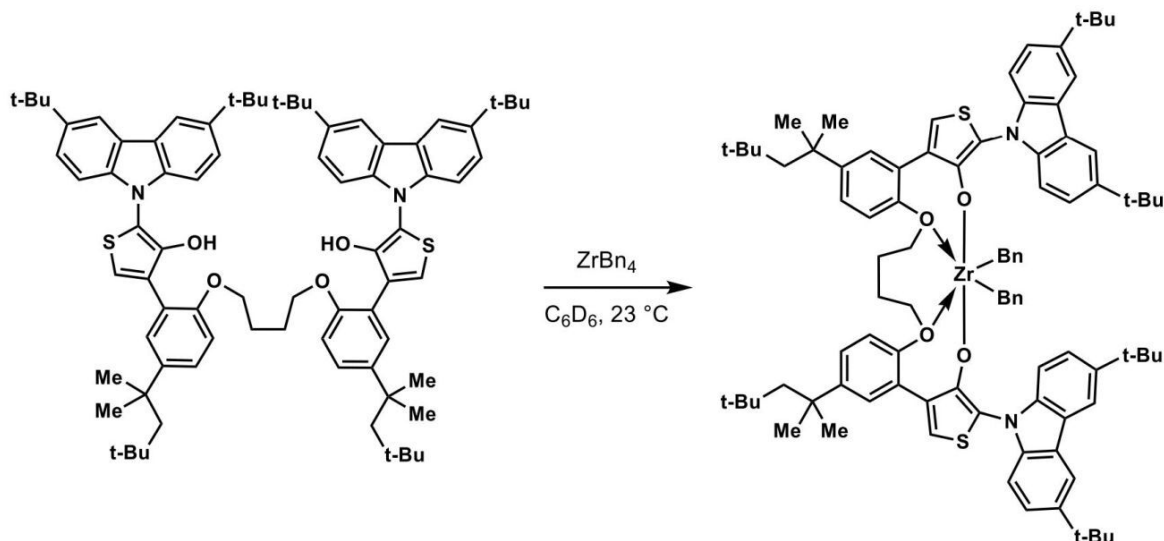
^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 8.11 (d、 $J=1.9$ Hz、4 H)、7.53–7.46 (m、6 H)、7.39 (d、 $J=8.6$ Hz、4 H)、7.33–7.26 (m、4 H)、6.91 (d、 $J=8.6$ Hz、2 H)、4.51 (s、4 H)、4.12 (d、 $J=4.7$ Hz、4 H)、2.80 (q、 $J=7.0$ Hz、4 H)、2.07 (s、4 H)、1.77 (s、4 H)、1.47 (s、36 H)、1.41 (s、12 H)、0.79 (s、18 H)、0.50 (t、 $J=7.0$ Hz、6 H)。

^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 154.30、148.90、143.23、142.07、140.55、132.68、128.72、126.67、123.79、123.47、123.42、121.90、120.33、116.05、111.56、110.08、96.36、68.23、64.38、56.98、38.06、34.74、32.41、32.06、31.90、31.71、26.45、14.13。

【0197】

実施例48：プロ触媒21の合成

【化53】



配位子11を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆ (2.26 mL) 中のチオフェン (15.2 mg、0.0125 mmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.24 mL) 中のZrBn₄ (5.7 mg、0.0125 mmol、1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005 M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0198】

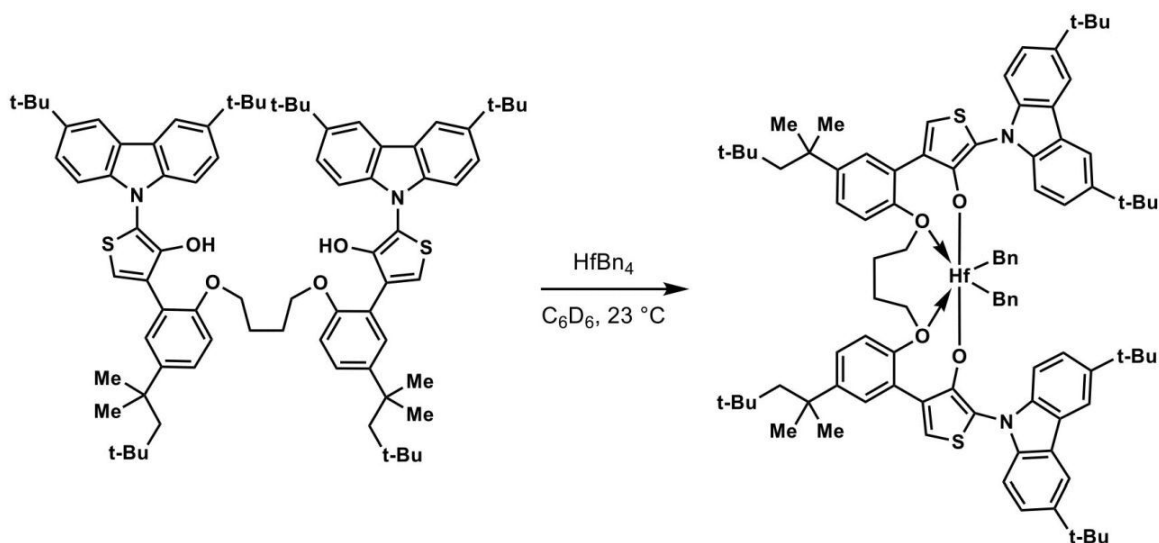
^1H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.52 (dd、 $J=2.0$ 、0.6 Hz、2 H)、8.12 (dd、 $J=2.0$ 、0.6 Hz、2 H)、7.74 (dd、 $J=8.5$ 、0.6 Hz、2 H)、7.53 (dd、 $J=8.5$ 、1.9 Hz、2 H)、7.46–7.40 (m、4 H)、7.25 (dd、 $J=8.7$ 、0.6 Hz、2 H)、7.12–7.00 (m、2 H)、6.99–6.95 (m、4 H)、6.84 (tt、

$J = 7.2, 1.3 \text{ Hz}$ 、 2 H ）、 $6.75 \text{ (s, } 2 \text{ H)}$ 、 $6.13 - 6.09 \text{ (m, } 4 \text{ H)}$ 、 $5.22 \text{ (d, } J = 8.7 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $4.13 \text{ (t, } J = 10.8 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $3.47 \text{ (dd, } J = 12.2, 4.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $1.66 \text{ (d, } J = 14.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $1.57 \text{ (s, } 18 \text{ H)}$ 、 $1.51 \text{ (d, } J = 14.6 \text{ Hz, } 3 \text{ H)}$ 、 $1.23 \text{ (s, } 18 \text{ H)}$ 、 $1.20 \text{ (s, } 6 \text{ H)}$ 、 $1.14 \text{ (s, } 6 \text{ H)}$ 、 $1.01 \text{ (d, } J = 12.1 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $0.92 \text{ (t, } J = 9.2 \text{ Hz, } 3 \text{ H)}$ 、 $0.72 \text{ (s, } 18 \text{ H)}$ 、 $0.67 \text{ (d, } J = 5.4 \text{ Hz, } 3 \text{ H)}$ 、 $0.50 \text{ (d, } J = 12.4 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 。 $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz 、ベンゼン- d_6) δ 153.70 、 151.82 、 148.69 、 146.79 、 143.19 、 142.99 、 139.97 、 139.55 、 133.73 、 128.21 、 127.28 、 126.81 、 125.32 、 124.96 、 122.86 、 122.68 、 122.63 、 120.61 、 116.40 、 116.35 、 115.96 、 115.88 、 112.43 、 109.47 、 80.91 、 74.39 、 56.60 、 38.21 、 34.68 、 34.37 、 32.17 、 32.08 、 31.68 、 31.65 、 30.10 、 25.85 。

【0199】

実施例 49：プロ触媒 22 の合成

【化 54】



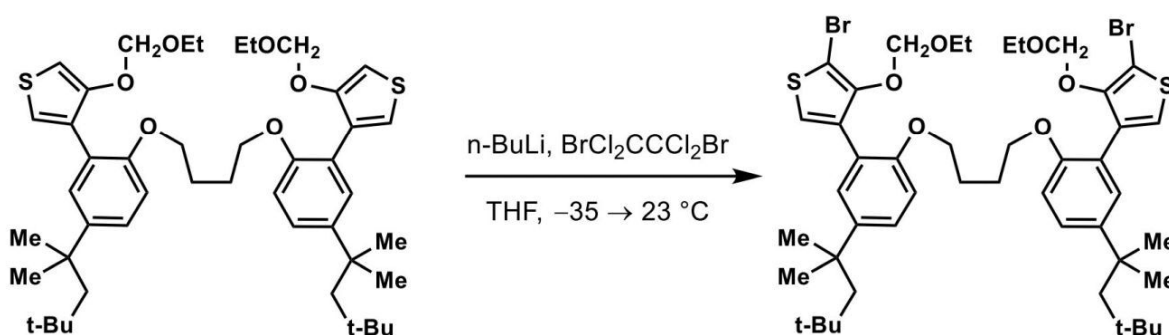
配位子 11 を、使用前に PhMe ($4 \times 10 \text{ mL}$) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23°C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (2.54 mL) 中のチオフェン (17.5 mg 、 0.0144 mmol 、 1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.33 mL) 中の HfBn_4 (7.8 mg 、 0.0144 mmol 、 1.00 当量) の溶液を滴下方式で添加した。1 時間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を $0.20 \mu\text{m}$ の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.005 M 溶液としてハフニウム錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0200】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz 、ベンゼン- d_6) δ $8.54 \text{ (dd, } J = 2.0, 0.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $8.13 \text{ (dd, } J = 2.0, 0.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $7.72 \text{ (dd, } J = 8.5, 0.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $7.53 \text{ (dd, } J = 8.5, 1.9 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $7.43 - 7.40 \text{ (m, } 4 \text{ H)}$ 、 $7.15 \text{ (dd, } J = 8.8, 0.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $7.07 - 7.05 \text{ (m, } 2 \text{ H)}$ 、 $7.01 - 6.95 \text{ (m, } 4 \text{ H)}$ 、 $6.81 \text{ (tt, } J = 7.3, 1.3 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $6.75 \text{ (s, } 2 \text{ H)}$ 、 $6.14 - 6.10 \text{ (m, } 4 \text{ H)}$ 、 $5.24 \text{ (d, } J = 8.7 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $4.24 - 4.13 \text{ (m, } 2 \text{ H)}$ 、 $3.58 - 3.49 \text{ (m, } 2 \text{ H)}$ 、 $1.66 \text{ (d, } J = 14.6 \text{ Hz, } 2 \text{ H)}$ 、 $1.57 \text{ (s, } 18 \text{ H)}$ 。

、1.8 H)、1.51 (d、 $J=14.6$ Hz、2 H)、1.24 (s、18 H)、1.20 (s、6 H)、1.14 (s、6 H)、0.90 (t、 $J=9.6$ Hz、2 H)、0.87–0.81 (m、2 H)、0.72 (s、18 H)、0.61 (d、 $J=11.0$ Hz、2 H)、0.27–0.21 (m、2 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 153.50、151.90、149.03、147.62、143.23、142.99、139.92、139.53、137.49、133.42、129.03、128.26、128.17、127.07、126.99、125.40、125.29、125.01、122.95、122.79、122.56、120.60、116.40、116.37、116.25、115.82、112.50、109.47、81.81、77.97、56.59、38.25、34.69、34.37、32.18、32.08、31.70、31.66、31.59、30.07、26.00。
【0201】

実施例50：配位子11のための二臭化物中間体の合成
【化55】



ビスチオフェンを、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素充填グローブボックス内の脱酸素化無水THF (40 mL) 中のチオフェン (1.974 g、2.534 mmol、1.00 当量) の透明無色の溶液を-35 °Cに冷却した冷凍庫に20時間入れ、その後、n-BuLi (3.0 mL、7.601 mmol、3.00 当量、ヘキサン中の滴定2.50 M) の予冷溶液をシリンジで滴下方式で添加した。この時点で琥珀色の溶液を、冷凍庫に3時間放置した後に取り出し、攪拌 (500 rpm) しながら、固体の1,2-ジブロモテトラクロロエタン (2.723 g、8.361 mmol、3.30 当量) を迅速に滴下方式で添加した。23 °Cで2.5時間攪拌した後、この時点で鮮黄色の溶液をグローブボックスから取り出し、ブライン (50 mL) で中和し、CH₂Cl₂ (20 mL) および水 (20 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、残留有機物をCH₂Cl₂ (2 x 20 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の65% CH₂Cl₂により、鮮黄色の非晶質油としてジブロモチオフェン (2.054 g、2.192 mmol、87%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

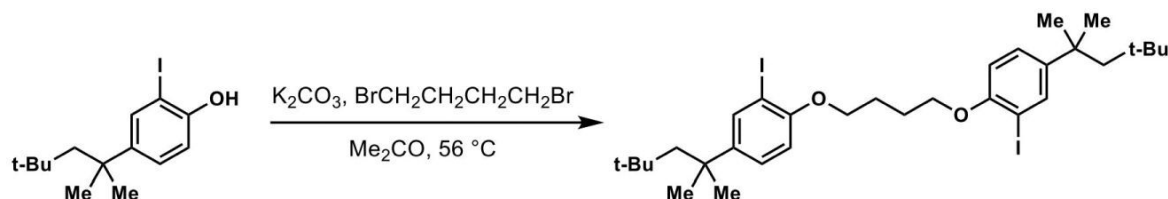
【0202】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム- d) δ 7.34 (d、 $J=2.5$ Hz、2 H)、7.27–7.22 (m、2 H)、7.21 (s、2 H)、6.79 (d、 $J=8.6$ Hz、2 H)、4.76 (s、4 H)、3.95–3.87 (m、4 H)、3.56 (q、 $J=7.1$ Hz、4 H)、1.78 (q、 $J=3.0$ Hz、4 H)、1.69 (s、4 H)、1.33 (s、12 H)、1.03 (t、 $J=7.1$ Hz、6 H)、0.73 (s、18 H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム- d) δ 153.87、151.11、142.13、132.55、128.60、126.64、122.97、122.58、111.68、98.66、96.83、68.02、65.15、56.81、38.00、32.33、31.81、31.62、25.94、14.87。

【0203】

実施例51：ビス-*t*-オクチル-ヨードフェニルエーテル中間体の合成

【化56】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン（50 mL）中のヨードフェノール（3.240 g、9.304 mmol、2.00当量）、 K_2CO_3 （3.858 g、27.912 mmol、6.00当量）、および1,4-ジブロモブタン（0.56 mL、4.652 mmol、1.00当量）の白色の不均一な混合物を60℃に加熱したマントルに入れ、36時間撹拌（500 rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃に冷却し、 CH_2Cl_2 （50 mL）で希釈し、2分間撹拌し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （4×20 mL）ですすぎ、得られた淡黄色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてヨードフェニルエーテル（3.180 g、4.426 mmol、95%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

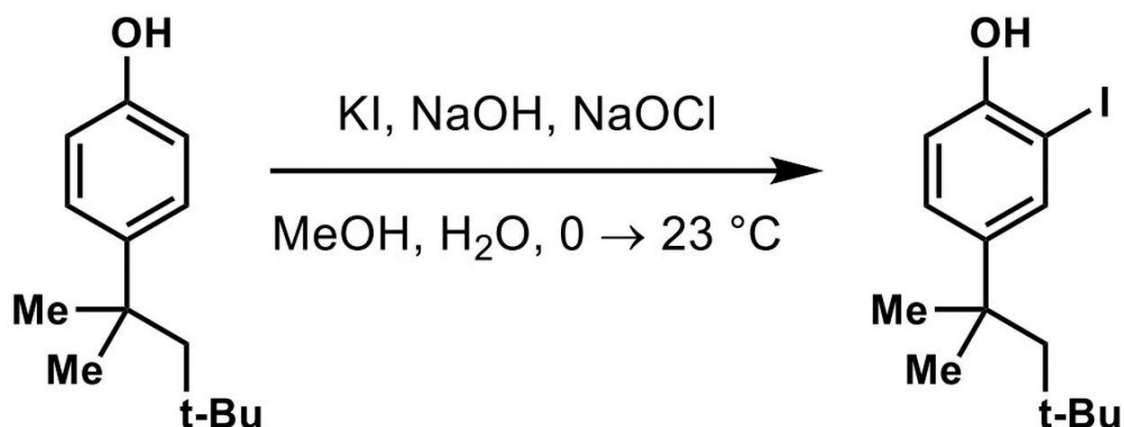
【0204】

^1H NMR（500 MHz、クロロホルム- d ） δ 7.73（d、 $J=2.4$ Hz、2H）、7.28–7.24（m、2H）、6.73（d、 $J=8.6$ Hz、2H）、4.14–4.06（m、4H）、2.14–2.06（m、4H）、1.68（s、4H）、1.32（s、12H）、0.73（s、18H）。 ^{13}C NMR（126 MHz、クロロホルム- d ） δ 155.12、144.49、137.18、127.03、111.29、86.27、68.68、56.87、37.89、32.35、31.83、31.57、26.11。

【0205】

実施例52：4-*t*-オクチル-2-ヨードフェノールの合成

【化57】



窒素下のメタノール（100 mL）および水（50 mL）中の出発フェノール（3.324 g、16.110 mmol、1.00当量）、 KI （3.477 g、20.943 mmol、1.30当量）、および $NaOH$ 水溶液（21 mL、20.943 mmol、1.30当量、1 N）の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1時間激しく撹拌し、その後、予冷した市販の水性漂白剤（26 mL、20.943 mmol、1.30当量、5.2% w/w）を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で淡い不透明な黄色の混合物

を 0℃で 2 時間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、23℃で 3 時間攪拌し、固体の NaH_2PO_4 (20 g) を添加し、続いて飽和水性混合物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (100 mL) を添加して、残留ヨウ素および水 (100 mL) を減少させ、混合物を 10 分間激しく攪拌し、 CH_2Cl_2 (50 mL) で希釈し、二相性の黄色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 (2×50 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×50 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-25% CH_2Cl_2 により、透明無色の非晶質発泡体として α -ヨードフェノール (3.240 g、9.340 mmol、58%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

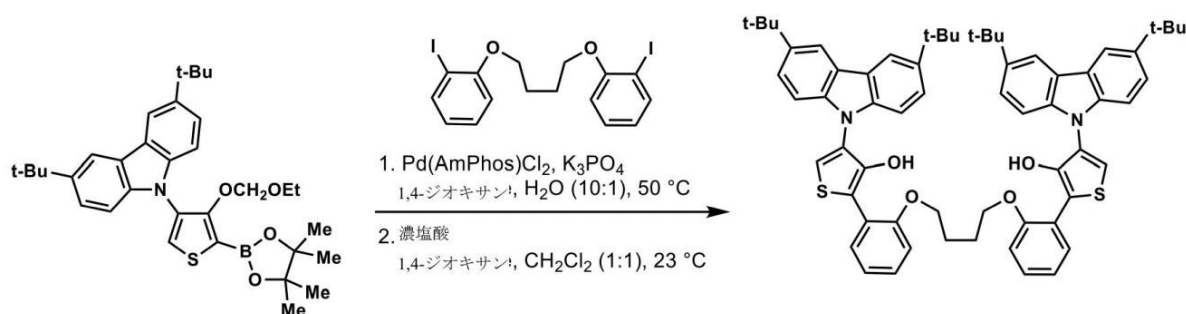
【0206】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 7.60 (d、 $J=2.3$ Hz、1H)、7.24 (dd、 $J=8.5$ 、2.3 Hz、1H)、6.90 (dd、 $J=8.6$ 、0.5 Hz、1H)、5.11 (s、1H)、1.68 (s、2H)、1.32 (s、6H)、0.73 (s、9H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 152.34、144.65、135.66、128.14、114.23、85.38、56.87、37.93、32.35、31.81、31.55。

【0207】

実施例 53：配位子 12 の合成

【化 58】



チオフェンボロピナコラートエステル (2.017 g、2.586 mmol、3.00 当量、NMR による純度 72%)、 K_3PO_4 (1.647 g、7.758 mmol、9.00 当量)、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ (122.0 mg、0.1724 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨード (0.426 g、0.8620 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに 3 回繰り返し、次いで、脱酸素化 1,4-ジオキサン (17.0 mL) および脱酸素化水 (1.7 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を 50℃に加熱したマントルに入れた。40 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留 1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2×10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10%~50% CH_2Cl_2 により、赤色の非晶質油としてビスチオフェン (0.837 g、0.7544 mmol、88%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0208】

窒素下 23℃で、 CH_2Cl_2 -1,4-ジオキサン (10 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃 HCl (5 mL) を添加した。琥珀色の溶液を 20 時間攪拌 (500 rpm) し、1N HCl (10 mL) および CH_2Cl_2 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を 1N HCl (1×10 mL) で洗浄し、残留有機物

を CH_2Cl_2 ($2 \times 10 \text{ mL}$) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~75% CH_2Cl_2 により、淡黄褐色の固体としてビスチオフェン (0.563 g、0.5668 mmol、75%、66% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0209】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.11 (d、 $J=2.0 \text{ Hz}$ 、4H)、7.61 (dd、 $J=7.7$ 、 1.7 Hz 、2H)、7.40 (dd、 $J=8.6$ 、 1.9 Hz 、4H)、7.32 (s、2H)、7.30–7.20 (m、6H)、7.12 (t、 $J=7.5 \text{ Hz}$ 、2H)、6.90 (d、 $J=8.2 \text{ Hz}$ 、2H)、4.11–4.04 (m、4H)、1.95–1.87 (m、4H)、1.43 (s、36H)。
 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 153.71、146.43、142.65、139.63、130.50、128.74、127.55、123.42、123.16、123.08、122.96、120.13、116.18、115.28、114.09、109.57、69.98、34.68、32.02、25.86。

【0210】

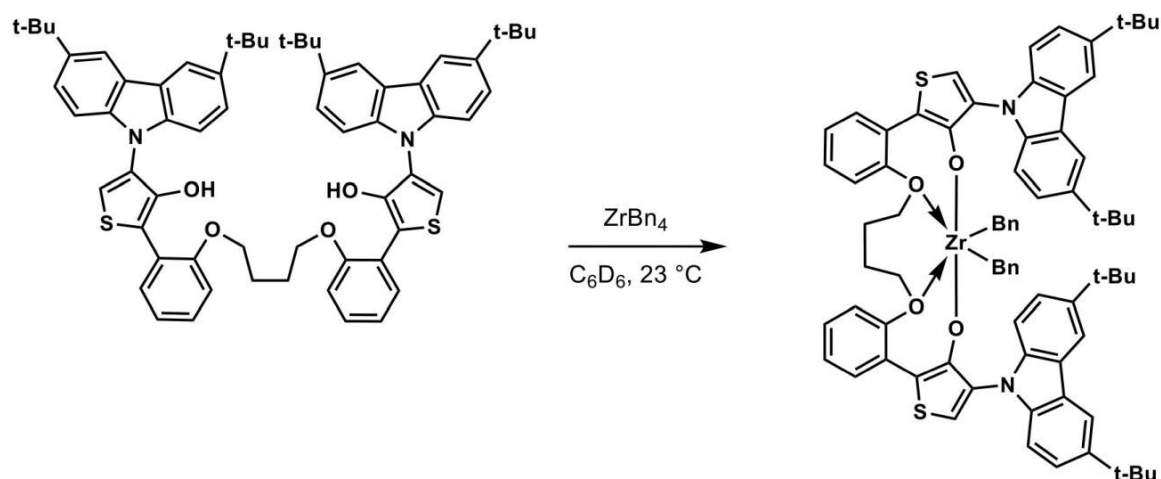
保護された結合生成物の特性評価：

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.13 (h、 $J=1.9 \text{ Hz}$ 、4H)、7.94 (ddd、 $J=7.6$ 、 4.1 、 2.3 Hz 、2H)、7.49–7.44 (m、4H)、7.38–7.34 (m、6H)、7.34–7.28 (m、2H)、7.08–7.01 (m、4H)、4.46 (t、 $J=3.0 \text{ Hz}$ 、4H)、4.30–4.19 (m、4H)、2.79 (qt、 $J=7.2$ 、 2.7 Hz 、4H)、2.29–2.20 (m、4H)、1.48 (s、36H)、0.52 (tt、 $J=7.1$ 、 2.9 Hz 、6H)。
 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 155.83、147.29、142.72、139.49、131.10、129.37、129.13、124.29、123.66、123.07、121.52、120.61、119.19、115.96、112.07、109.85、96.97、68.36、64.61、34.73、32.06、26.37、14.17。

【0211】

実施例54：プロ触媒23の合成

【化59】



配位子12を、使用前にPhMe ($4 \times 10 \text{ mL}$) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23°Cのグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.34 mL) 中のチオフェン (7.4 mg、7.45 μmol 、1.00当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.15 mL) 中の ZrBn_4 (3.8 mg、8.20 μmol 、1.10当量) の溶液を

滴下方式で添加した。30分間攪拌（500rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.0025Mまたは0.005M）を調製することができる。

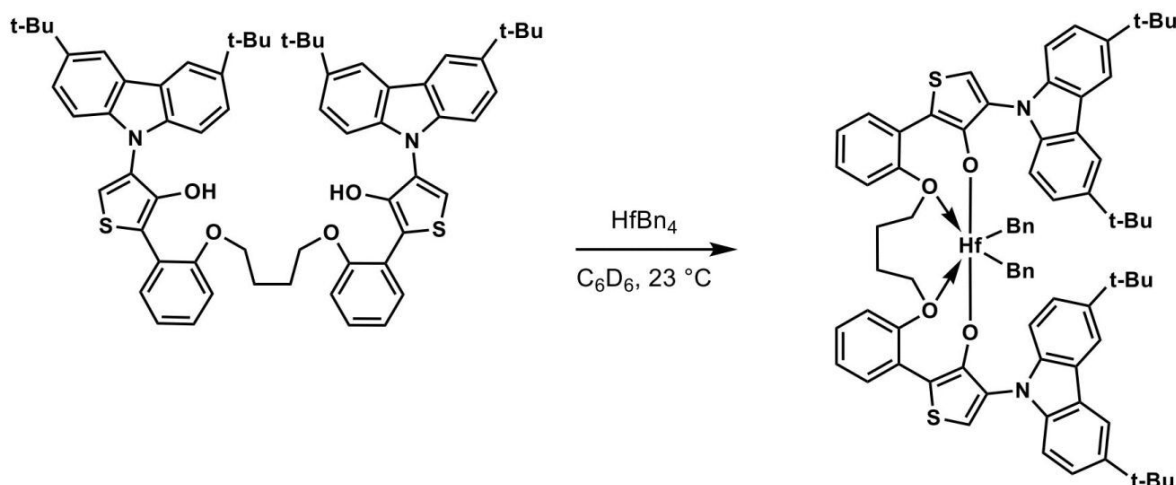
【0212】

¹H NMR（500MHz、ベンゼン-d₆） δ 8.48（dd、J=2.0、0.6Hz、2H）、8.22（dd、J=1.9、0.7Hz、2H）、7.50–7.46（m、4H）、7.31–7.24（m、6H）、6.98–6.96（m、4H）、6.86（s、2H）、6.83–6.75（m、4H）、6.70（td、J=7.5、1.2Hz、2H）、6.23–6.17（m、4H）、5.12（dd、J=8.2、1.2Hz、2H）、3.97–3.88（m、2H）、3.28–3.21（m、2H）、1.49（s、18H）、1.28（s、18H）、1.06（d、J=12.4Hz、2H）、0.77–0.67（m、2H）、0.52–0.44（m、4H）。¹³C NMR（126MHz、ベンゼン-d₆） δ 156.11、152.23、147.06、143.09、142.73、139.24、139.14、130.95、129.75、126.42、126.17、125.92、125.20、124.55、123.48、122.65、122.35、120.75、117.04、116.94、116.27、115.52、112.51、108.85、80.97、75.18、34.57、34.41、32.01、31.71、26.01。

【0213】

実施例55：プロ触媒24の合成

【化60】



配位子12を、使用前にPhMe（4x10mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆（2.49mL）中のチオフェン（14.0mg、14.09 μmol、1.00当量）の透明無色の溶液に、C₆D₆（0.33mL）中のHfBn₄（8.4mg、15.50 μmol、1.10当量）の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌（500rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.0025M溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.0025M）を調製することができる。

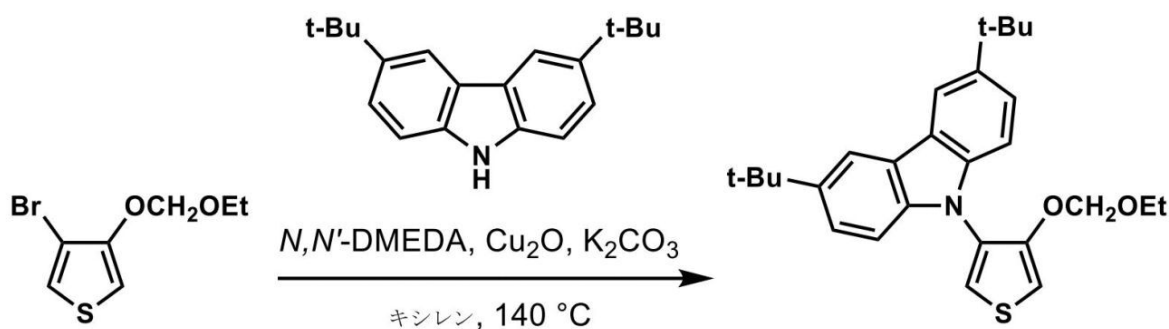
【0214】

¹H NMR（500MHz、ベンゼン-d₆） δ 8.49（dd、J=2.0、0.6Hz、2H）、8.23（dd、J=2.0、0.6Hz、2H）、7.47（ddd、J=8.8、5.0、1.9Hz、4H）、7.27（ddd、J=8.5、4.4、

1. 2 Hz、4 H)、7. 17 (dd、J=8. 7、0. 6 Hz、2 H)、6. 99–6. 95 (m、4 H)、6. 86 (s、2 H)、6. 78 (dddd、J=8. 6、7. 3、3. 6、1. 5 Hz、4 H)、6. 71 (td、J=7. 6、1. 2 Hz、2 H)、6. 22–6. 16 (m、4 H)、5. 15 (dd、J=8. 2、1. 2 Hz、2 H)、4. 02–3. 93 (m、2 H)、3. 35–3. 26 (m、2 H)、1. 50 (s、18 H)、1. 28 (s、18 H)、0. 89 (d、J=13. 3 Hz、2 H)、0. 78–0. 68 (m、2 H)、0. 47–0. 36 (m、2 H)、0. 22 (d、J=13. 3 Hz、2 H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 155. 80、152. 29、147. 74、143. 15、142. 74、139. 23、139. 09、130. 95、129. 74、128. 54、127. 06、126. 75、126. 10、125. 28、124. 59、123. 68、122. 60、122. 28、120. 78、117. 11、116. 38、116. 26、115. 45、112. 56、108. 84、81. 81、78. 35、34. 57、34. 42、32. 01、31. 72、26. 11。

【0215】

実施例56：保護されたヒドロキシチオフェンカルバゾール中間体の合成
【化61】



窒素を充填した連続パージグローブボックス内で、ブロモチオフェン (5. 883 g、24. 811 mmol、1. 00 当量)、3, 6-ジ-tert-ブチルカルバゾール (15. 252 g、54. 585 mmol、2. 20 当量)、Cu₂O (7. 100 g、49. 622 mmol、2. 00 当量)、およびK₂CO₃ (34. 290 g、248. 11 mmol、10. 00 当量) の混合物を脱酸素化無水キシレン (200 mL) に懸濁させ、N, N'-DMEDA (21. 5 mL、199. 84 mmol、4. 00 当量) を添加し、混合物に還流冷却器およびラバーセプタムを取り付け、グローブボックスから取り出し、窒素下に置き、140 °C に加熱したマントルに入れ、72 時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、マントルから取り出し、この時点で濃赤黒色の混合物を徐々に23 °C まで冷却し、CH₂Cl₂ (100 mL) を添加し、混合物を5 分間攪拌し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4×75 mL) ですすぎ、琥珀色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで数回精製し、ヘキサン中の15% CH₂Cl₂ により、白色の非晶質発泡体としてチオフェンカルバゾール生成物 (7. 699 g、17. 673 mmol、71%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0216】

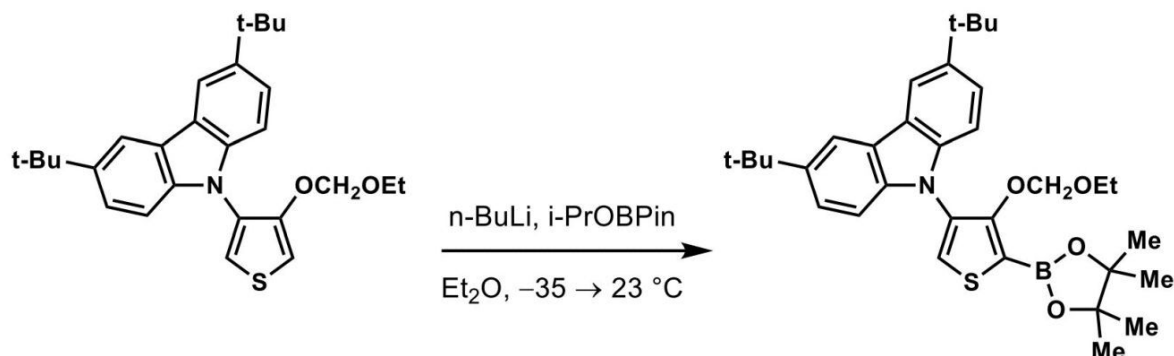
¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8. 12 (d、J=1. 9 Hz、2 H)、7. 45 (dd、J=8. 6、2. 0 Hz、2 H)、7. 32 (d、J=3. 6 Hz、1 H)、7. 20 (d、J=8. 6 Hz、2 H)、6. 89 (d、J=3. 6 Hz、1 H)、3. 56 (q、J=7. 1 Hz、2 H)、1. 47 (s、18 H)、1. 16 (t、J=7. 1 Hz、3 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 150. 87、142. 60、139. 70、127. 62、123. 44、123. 08、120. 21、116. 07、109. 57、102. 36、94. 78、64. 3

7、34.70、32.03、15.01。

【0217】

実施例57：保護されたヒドロキシチオフェンボロピナコラート中間体の合成

【化62】



10

窒素を充填した連続パージグローブボックス内の無水脱酸素化 Et_2O (75 mL) 中のチオフェン (3.000 g、6.887 mmol、1.00 当量) の鮮黄色の溶液を冷凍庫 (-35°C) に入れ、14 時間予冷し、その後、 $n\text{-BuLi}$ (3.50 mL、8.608 mmol、1.25 当量、ヘキサン中の滴定 2.5 M) の予冷溶液を迅速に滴下方式で添加した。淡橙色の溶液を冷凍庫に 4 時間放置し、その後、イソプロポキシボロピナコラートエステル (2.81 mL、13.774 mmol、2.00 当量) を未希釈で添加した。この時点で鮮黄色の溶液を 23°C で 2 時間攪拌し、この時点で白色の不均一な混合物を水性リン酸緩衝液 (20 mL、 $\text{pH}=8$ 、0.05 M) で希釈し、回転蒸発により濃縮し、混合物を CH_2Cl_2 (25 mL) および水 (25 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を水 ($1 \times 25\text{ mL}$) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 ($2 \times 25\text{ mL}$) で抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、濃縮し、得られた鮮黄色の発泡体を CH_2Cl_2 (10 mL) に溶解し、シリカゲルのショートパッドに通して吸引濾過し、 CH_2Cl_2 ($4 \times 20\text{ mL}$) ですすぎ、鮮黄色の濾液溶液を濃縮して、淡鮮黄色の発泡体としてチオフェン-ボロピナコラートエステル (2.581 g、4.596 mmol、67%、NMR による純度約 72%) を得た。この不純な生成物を、さらに精製することなく続く反応に使用する。

20

【0218】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.11–8.08 (m、2 H)、7.62 (d、 $J=0.9\text{ Hz}$ 、1 H)、7.45 (dt、 $J=8.6$ 、1.4 Hz、2 H)、7.23 (dd、 $J=8.7$ 、0.7 Hz、2 H)、4.88 (d、 $J=0.8\text{ Hz}$ 、2 H)、2.96–2.88 (m、2 H)、1.46 (s、18 H)、1.38 (s、12 H)、0.58 (t、 $J=7.1\text{ Hz}$ 、3 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 158.93、142.70、139.53、130.88、127.58、123.65、123.00、115.86、109.77、98.24、84.20、64.53、34.71、32.03、24.80、14.14。

30

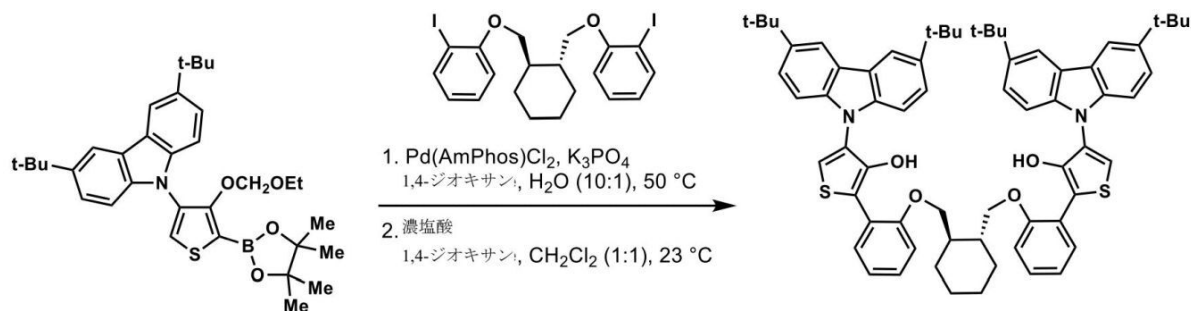
40

【0219】

実施例58：配位子13の合成

50

【化 6 3】



チオフエンボロピナコラートエステル（1.352 g、1.806 mmol、3.00当量、NMRによる純度72%）、K₃PO₄（1.150 g、5.418 mmol、9.00当量）、Pd（AmPhos）Cl₂（85.0 mg、0.1204 mmol、0.20当量）、およびビスフェニルヨード（0.330 g、0.6020 mmol、1.00当量）の混合物を調製した。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1，4-ジオキサン（15.0 mL）および脱酸素化水（1.5 mL）をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌（1000 rpm）した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20 mL）で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1，4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン（2×10 mL）を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物をCH₂Cl₂（20 mL）に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20 mL）ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～50% CH₂Cl₂により、赤色の非晶質油としてビスチオフエン（0.550 g、0.4727 mmol、79%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0220】

窒素下23℃で、CH₂Cl₂—1，4-ジオキサン（10 mL、1:1）中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl（5 mL）を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌（500 rpm）し、1 N HCl（10 mL）およびCH₂Cl₂（10 mL）で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1 N HCl（1×10 mL）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2×10 mL）を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～75% CH₂Cl₂により、淡黄褐色の固体としてビスチオフエン（0.368 g、0.3513 mmol、74%、59% 2ステップ）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0221】

¹H NMR（400 MHz、クロロホルム-d） δ 8.10（d、J=1.9 Hz、4 H）、7.59（dd、J=7.7、1.7 Hz、2 H）、7.43–7.35（m、6 H）、7.28–7.21（m、2 H）、7.16（d、J=8.6 Hz、4 H）、7.13–7.06（m、4 H）、6.82（dd、J=8.3、1.1 Hz、2 H）、4.11（dd、J=9.8、3.3 Hz、2 H）、3.93（dd、J=9.9、4.3 Hz、2 H）、1.83–1.77（m、2 H）、1.72–1.65（m、2 H）、1.63–1.54（m、2 H）、1.43（s、36 H）、1.15–1.00（m、4 H）。¹³C NMR（101 MHz、クロロホルム-d） δ 153.90、146.54、142.61、139.83、130.67、128.93、127.60、123.51、123.12、122.70、122.60、120.56、116.14、115.34、113.45、109.42、73.64、40.37、34.68、32.01、29.91、25.43。

【0222】

保護された配位子の特性評価：

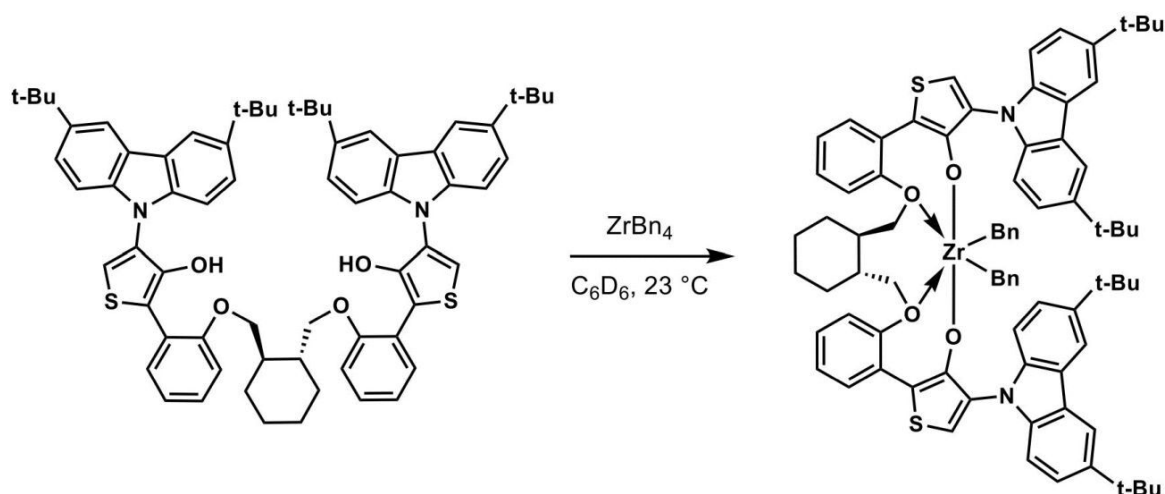
^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.11 (t、 $J=2.2$ Hz、4 H)、7.83 (dd、 $J=7.6$ 、1.7 Hz、2 H)、7.47 (ddd、 $J=16.4$ 、8.6、1.9 Hz、4 H)、7.36–7.30 (m、6 H)、7.26–7.21 (m、2 H)、6.99 (td、 $J=7.5$ 、1.1 Hz、2 H)、6.93 (dd、 $J=8.4$ 、1.1 Hz、2 H)、4.49–4.38 (m、4 H)、4.17–4.02 (m、4 H)、2.75 (q、 $J=7.1$ Hz、4 H)、2.10–1.98 (m、4 H)、1.95–1.85 (m、2 H)、1.60–1.50 (m、2 H)、1.46 (s、36 H)、1.50–1.42 (m、2 H)、0.49 (t、 $J=7.0$ Hz、6 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 156.22、147.22、142.71、139.55、131.32、129.31、124.28、123.69、123.65、123.05、121.31、120.36、119.16、115.94、111.92、109.78、96.91、71.70、64.53、39.60、34.72、32.04、30.48、26.23、24.82、14.16。

10

【0223】

実施例 59：プロ触媒 25 の合成

【化 6 4】



20

30

配位子 13 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.55 mL) 中のチオフェン (9.0 mg、8.59 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.17 mL) 中の ZrBn_4 (4.3 mg、9.45 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.005 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M または 0.005 M) を調製することができる。

40

【0224】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.49 (dd、 $J=2.0$ 、0.6 Hz、2 H)、8.24 (dd、 $J=1.9$ 、0.6 Hz、2 H)、7.54–7.50 (m、2 H)、7.48 (dd、 $J=8.6$ 、2.0 Hz、2 H)、7.31 (ddd、 $J=8.7$ 、2.0、0.6 Hz、2 H)、7.28 (d、 $J=1.8$ Hz、2 H)、6.98–6.96 (m、4 H)、6.89 (s、2 H)、6.81 (tt、 $J=7.4$ 、1.2 Hz、2 H)、6.77 (ddd、 $J=8.2$ 、7.4、1.8 Hz、2 H)、6.67 (td、 $J=7.6$ 、1.1 Hz、2 H)、6.63–6.59 (m、2 H)、

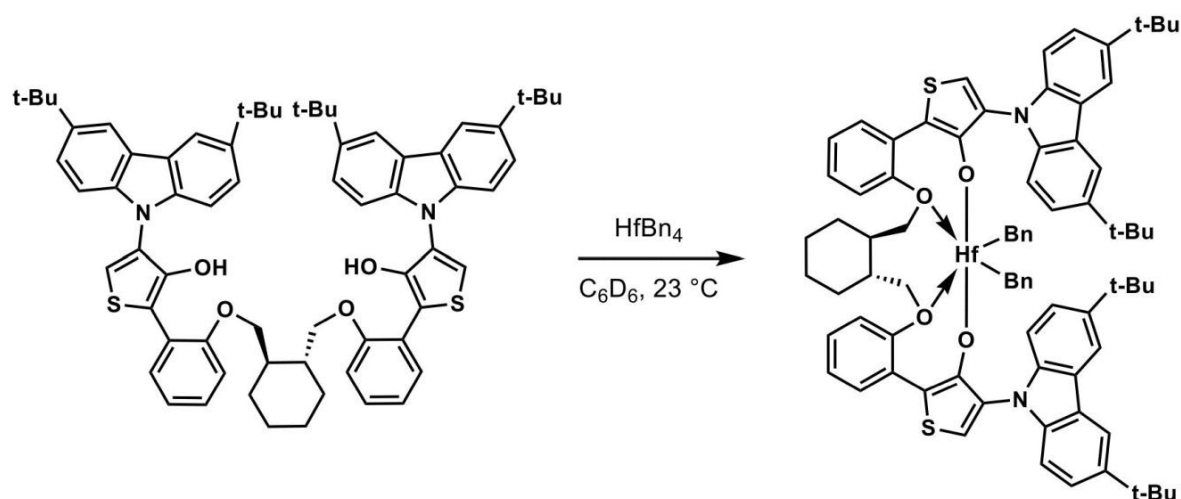
50

6.26–6.22 (m, 4H)、5.18 (dd, $J=8.3, 1.1$ Hz, 2H)、4.17 (dd, $J=12.6, 8.3$ Hz, 2H)、3.20 (d, $J=12.6$ Hz, 2H)、1.51 (s, 18H)、1.42–1.35 (m, 2H) 1.30 (s, 18H)、1.13–1.06 (m, 4H)、0.76–0.69 (m, 2H)、0.65–0.58 (m, 2H)、0.54 (d, $J=12.4$ Hz, 2H)、0.52–0.44 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, ベンゼン- d_6) δ 156.40、152.24、147.22、143.15、142.86、139.15、138.97、131.05、129.79、128.30、128.17、127.36、126.40、125.92、125.23、124.64、123.12、122.71、122.38、120.71、116.84、116.72、116.23、115.50、112.72、109.26、86.21、75.13、42.35、34.59、34.43、32.00、31.80、31.72、29.67、25.35。

【0225】

実施例60：プロ触媒26の合成

【化65】



配位子13を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23°Cのグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.56 mL) 中のチオフェン (9.3 mg, 8.88 μmol , 1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.22 mL) 中の HfBn_4 (5.3 mg, 9.77 μmol , 1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μm のPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の0.005 M溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0226】

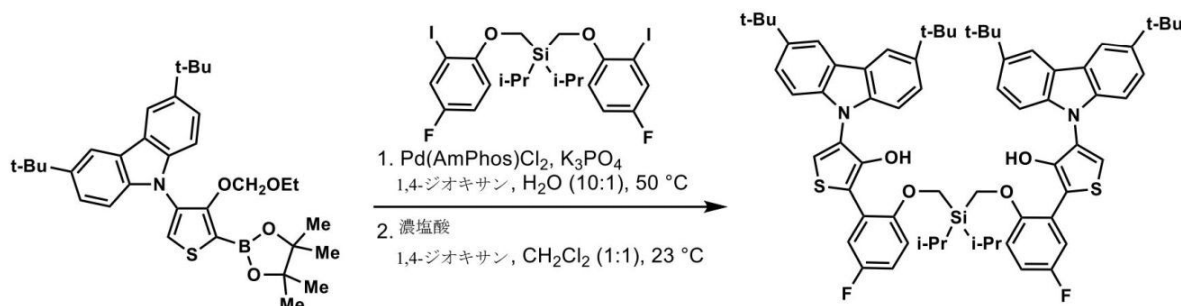
^1H NMR (500 MHz, ベンゼン- d_6) δ 8.50 (dd, $J=2.0, 0.6$ Hz, 2H)、8.25 (dd, $J=2.0, 0.6$ Hz, 2H)、7.48 (ddd, $J=15.6, 8.6, 1.9$ Hz, 4H)、7.29 (dd, $J=8.5, 0.6$ Hz, 2H)、7.26 (dd, $J=7.7, 1.8$ Hz, 2H)、7.22 (dd, $J=8.7, 0.6$ Hz, 2H)、6.99–6.96 (m, 4H)、6.89 (s, 2H)、6.81–6.76 (m, 4H)、6.68 (td, $J=7.6, 1.1$ Hz, 2H)、6.25–6.18 (m, 4H)、5.21 (dd, $J=8.3, 1.1$ Hz, 2H)、4.21 (dd, $J=12.6, 8.4$ Hz, 2H)、3.22 (d, $J=12.7$ Hz, 2H)、1.51 (s, 18H)、1.30 (s, 18H)、1.14–1.04 (m, 4H)、0.91 (d, $J=13.4$ Hz, 2H)、0.74 (t, $J=8.5$ Hz, 2H)、0.59 (d, $J=12.7$ Hz, 2H)、0.46 (t, $J=10.0$ Hz

、2 H)、0.25 (d、 $J=13.3$ Hz、2 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 155.98、152.30、147.83、143.20、142.86、139.16、138.96、131.06、129.76、128.67、128.57、128.18、127.07、126.75、126.12、124.66、123.30、122.68、122.32、120.76、116.87、116.25、116.21、115.44、112.73、109.23、86.74、78.29、42.23、34.60、34.43、32.01、31.73、29.56、25.30。

【0227】

実施例61：配位子14の合成

【化66】



チオフェンボロピナコラートエステル (1.644 g、2.108 mmol、3.00 当量、NMRによる純度72%)、 K_3PO_4 (1.342 g、6.323 mmol、9.00 当量)、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ (99.0 mg、0.1405 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨード (0.433 g、0.7026 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1，4-ジオキサン (15.0 mL) および脱酸素化水 (1.5 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1，4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2×10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～55% CH_2Cl_2 により、赤色の非晶質油としてビスチオフェン (0.452 g、0.3670 mmol、52%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0228】

窒素下23℃で、 CH_2Cl_2 —1，4-ジオキサン (10 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl (5 mL) を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌 (500 rpm) し、1N HCl (10 mL) および CH_2Cl_2 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl (1×10 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～75% CH_2Cl_2 により、透明な非晶質発泡体としてビスチオフェン (0.280 g、0.2510 mmol、68%、36% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0229】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム- d) δ 8.18–8.12 (m、4 H)、7.41 (dd、 $J=8.6$ 、1.9 Hz、4 H)、7.33 (s、2 H)、7.14 (dd、 $J=8.5$ 、0.6 Hz、4 H)、7.07 (dd、 $J=9.2$ 、3.1 Hz、

10

20

30

40

50

2 H)、6.55–6.45 (m、4 H)、6.21 (dd、 $J=9.2$ 、 4.6 Hz、2 H)、3.72 (s、4 H)、1.46 (s、36 H)、1.08–0.95 (m、2 H)、0.88 (d、 $J=7.3$ Hz、12 H)。 ^{19}F NMR (376 MHz、クロロホルム-d) δ -121.90 (td、 $J=8.5$ 、 4.7 Hz)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 157.34 (d、 $J=240.5$ Hz)、152.56 (d、 $J=2.2$ Hz)、146.63、142.86、139.79、127.10、123.54、123.20、122.96 (d、 $J=8.5$ Hz)、120.74、116.56 (d、 $J=24.4$ Hz)、116.07、115.07 (d、 $J=23.2$ Hz)、114.22 (d、 $J=1.9$ Hz)、114.08 (d、 $J=8.8$ Hz)、109.53、58.54、34.72、32.03、17.90、9.71。
[0230]

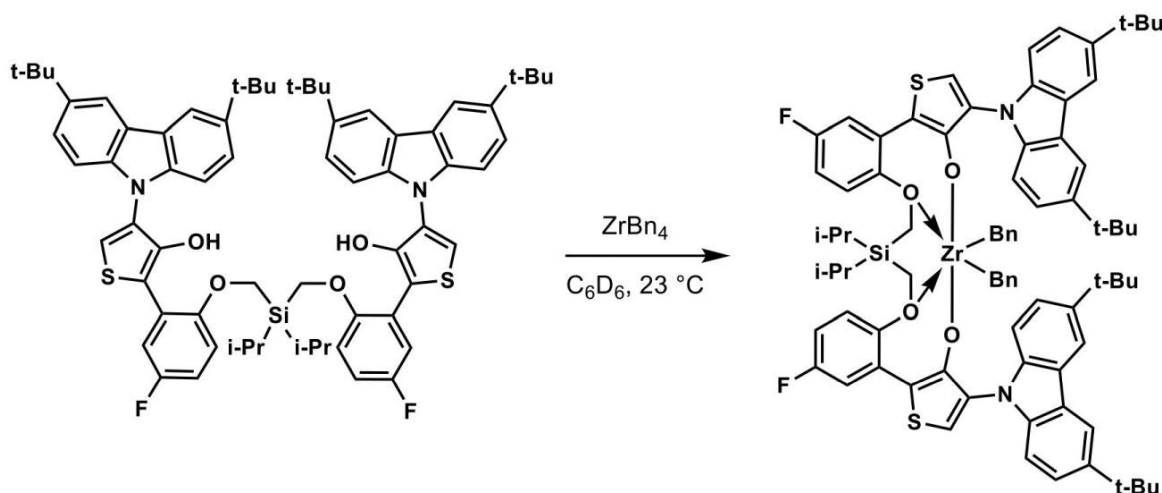
保護された配位子の特性評価：

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.13 (d、 $J=2.0$ Hz、4 H)、7.49 (ddd、 $J=8.6$ 、 6.2 、 2.5 Hz、6 H)、7.36 (s、2 H)、7.27 (d、 $J=8.6$ Hz、4 H)、6.90 (dtd、 $J=11.9$ 、 9.0 、 3.8 Hz、4 H)、4.36 (s、4 H)、3.98 (s、4 H)、2.75 (q、 $J=6.9$ Hz、4 H)、1.48 (s、36 H)、1.41 (t、 $J=7.7$ Hz、2 H)、1.17 (d、 $J=7.5$ Hz、12 H)、0.54 (t、 $J=7.1$ Hz、6 H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、クロロホルム-d) δ -124.28 (td、 $J=8.5$ 、 4.6 Hz)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.50 (d、 $J=238.5$ Hz)、154.65 (d、 $J=1.9$ Hz)、147.53、142.90、139.51、129.24、123.69、123.12、123.09 (d、 $J=1.8$ Hz)、122.11 (d、 $J=8.5$ Hz)、119.81、118.12 (d、 $J=24.0$ Hz)、116.03、115.29 (d、 $J=22.8$ Hz)、111.98 (d、 $J=8.3$ Hz)、109.70、96.85、64.63、56.85、34.74、32.04、24.82、18.26、14.20、10.09。

[0231]

実施例 62：プロ触媒 27 の合成

[化 67]



配位子 14 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (2.97 mL) 中のチオフェン (9.2 mg、8.25 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.33 mL) 中の ZrBn_4 (4.1 mg、9.07 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.0025

M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.0025M）を調製することができる。

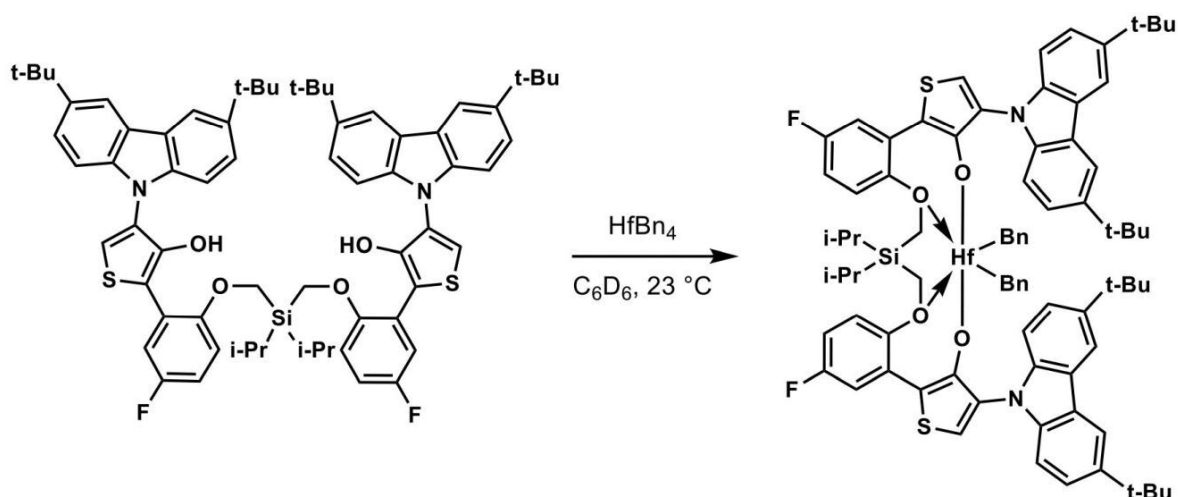
【0232】

^1H NMR (500MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.45 (dd、 $J=1.9$ 、0.6Hz、2H)、8.30 (dd、 $J=1.9$ 、0.6Hz、2H)、7.55 (dd、 $J=8.7$ 、1.9Hz、2H)、7.50 (dd、 $J=8.5$ 、1.9Hz、2H)、7.40 (dd、 $J=8.7$ 、0.7Hz、2H)、7.33 (dd、 $J=8.5$ 、0.6Hz、2H)、7.06–7.02 (m、2H)、6.99–6.92 (m、4H)、6.84 (s、2H)、6.80–6.74 (m、2H)、6.62 (ddd、 $J=9.0$ 、7.3、3.1Hz、2H)、6.37–6.34 (m、4H)、5.37 (dd、 $J=9.0$ 、4.8Hz、2H)、4.17 (d、 $J=14.7$ Hz、2H)、3.15 (d、 $J=14.8$ Hz、2H)、1.40 (s、18H)、1.28 (s、18H)、1.12 (d、 $J=12.5$ Hz、2H)、0.58 (d、 $J=12.5$ Hz、2H)、0.52 (d、 $J=7.1$ Hz、6H)、0.42 (d、 $J=6.5$ Hz、6H)、0.37 (tt、 $J=8.0$ 、6.0Hz、2H)。 ^{19}F NMR (470MHz、ベンゼン- d_6) δ -115.88 (td、 $J=7.8$ 、4.5Hz)。 ^{13}C NMR (126MHz、ベンゼン- d_6) δ 159.41 (d、 $J=245.7$ Hz)、154.25、154.23、152.87、146.47、143.27 (d、 $J=52.4$ Hz)、139.70 (d、 $J=31.6$ Hz)、130.56、128.33、128.16、126.41、125.21、124.60、124.12、122.82、122.52、122.29 (d、 $J=9.1$ Hz)、121.24、119.11、116.65、116.35、116.19 (d、 $J=13.2$ Hz)、116.00 (d、 $J=13.5$ Hz)、115.64、112.22、108.99、75.76、70.55、34.54、34.45、31.89、31.69、17.55、17.51、9.44。

【0233】

実施例63：プロ触媒28の合成

【化68】



配位子14を、使用前にPhMe（4 x 10 mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 （2.81 mL）中のチオフェン（8.9 mg、7.98 μmol 、1.00当量）の透明無色の溶液に、 C_6D_6 （0.39 mL）中の HfBn_4 （4.8 mg、8.78 μmol 、1.10当量）の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌（500 rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μm のPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の0.0025 M溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用

いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.0025 M）を調製することができる。

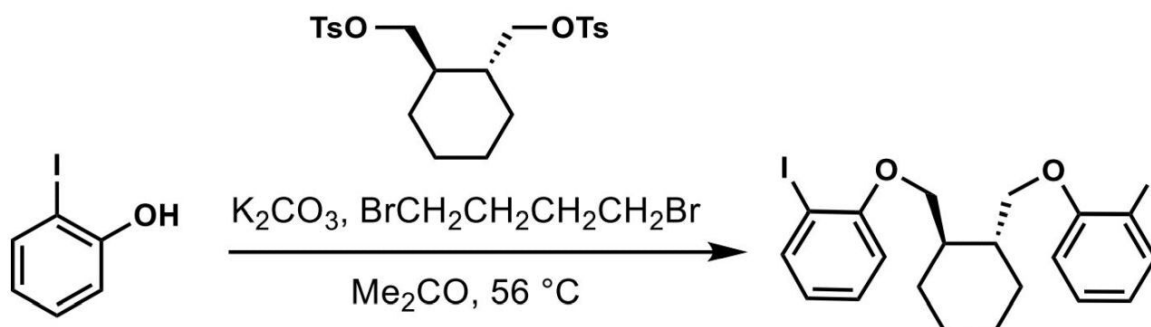
【0234】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.46 (dd、 $J=1.9$ 、0.6 Hz、2H)、8.31 (dd、 $J=1.9$ 、0.6 Hz、2H)、7.54 (dd、 $J=8.7$ 、1.9 Hz、2H)、7.49 (dd、 $J=8.5$ 、1.9 Hz、2H)、7.32 (ddd、 $J=10.9$ 、8.6、0.6 Hz、4H)、6.99–6.89 (m、6H)、6.84 (s、2H)、6.78–6.71 (m、2H)、6.65 (ddd、 $J=9.0$ 、7.3、3.1 Hz、2H)、6.40–6.35 (m、4H)、5.39 (dd、 $J=9.0$ 、4.7 Hz、2H)、4.20 (d、 $J=14.8$ Hz、2H)、3.15 (d、 $J=14.8$ Hz、2H)、1.40 (s、18H)、1.28 (s、18H)、1.01 (d、 $J=13.6$ Hz、2H)、0.50 (d、 $J=7.1$ Hz、6H)、0.40 (d、 $J=7.1$ Hz、6H)、0.39–0.30 (m、2H)、0.27 (d、 $J=13.6$ Hz、2H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、ベンゼン- d_6) δ -115.48 (td、 $J=8.1$ 、4.8 Hz)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 159.61 (d、 $J=246.2$ Hz)、153.86 (d、 $J=2.7$ Hz)、152.98、147.22、143.32 (d、 $J=61.0$ Hz)、139.69 (d、 $J=36.3$ Hz)、138.52、129.89、128.61、127.17、126.71、124.65、124.35、122.78、122.71 (d、 $J=8.9$ Hz)、122.46、121.25、119.23、116.32、116.17 (d、 $J=10.2$ Hz)、115.98 (d、 $J=9.8$ Hz)、115.95、115.55、112.30、108.98、83.00、71.02、34.54、34.45、31.89、31.69、17.49、17.45、9.50。

【0235】

実施例 64：配位子 13 のための架橋中間体の合成

【化 69】



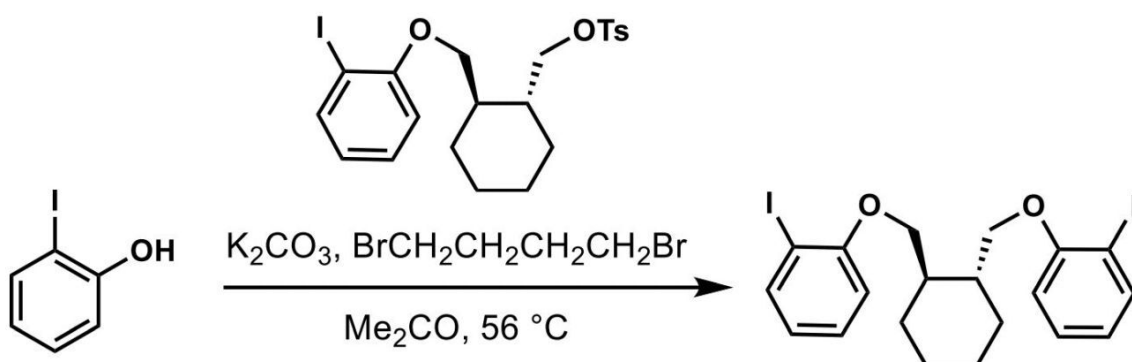
窒素下で還流冷却器を備えたアセトン（50 mL）中のヨードフェノール（2.194 g、9.972 mmol、2.00 当量）、 K_2CO_3 （2.257 g、29.916 mmol、6.00 当量）、およびビストシレート（2.257 g、4.986 mmol、1.00 当量）の白色の不均一な混合物を 60 °C に加熱したマントルに入れ、40 時間攪拌（500 rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23 °C に冷却し、 CH_2Cl_2 （50 mL）で希釈し、5 分間激しく攪拌（1000 rpm）し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （3×25 mL）ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10 % CH_2Cl_2 –ヘキサン中の 50 % CH_2Cl_2 により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル（1.420 g、2.590 mmol、52 %）および混合したモノシレートモノヨードフェニルエーテル（0.992 g、1.982 mmol、40 %）を得た。各々の NMR は純粋な生成物を示した。

【0236】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.76 (dd、 $J=7.9$ 、 1.6 Hz、2H)、7.26 (td、 $J=7.8$ 、 1.6 Hz、2H)、6.82 (dd、 $J=8.2$ 、 1.3 Hz、2H)、6.69 (td、 $J=7.6$ 、 1.4 Hz、2H)、4.10–3.98 (m、4H)、2.01 (ddt、 $J=25.4$ 、 13.2 、 2.9 Hz、4H)、1.86 (dq、 $J=8.4$ 、 2.9 Hz、2H)、1.52 (dd、 $J=17.3$ 、 7.8 Hz、2H)、1.41 (ddt、 $J=12.0$ 、 8.9 、 4.9 Hz、2H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 157.47、139.27、129.46、122.24、111.89、86.52、72.02、39.71、30.29、26.16。

【0237】

実施例 65：配位子 13 のための架橋中間体の合成
【化 70】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (25 mL) 中のヨードフェノール (0.458 g、2.082 mmol、1.05 当量)、 K_2CO_3 (0.863 g、6.246 mmol、3.15 当量)、およびモノシレート (0.992 g、1.982 mmol、1.00 当量) の白色の不均一な混合物を 60 °C に加熱したマントルに入れ、48 時間攪拌 (500 rpm) した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23 °C に冷却し、 CH_2Cl_2 (50 mL) で希釈し、5 分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (3 × 25 mL) ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10 % CH_2Cl_2 –ヘキサン中の 75 % CH_2Cl_2 により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル (0.677 g、1.235 mmol、62 %) を得た。各々の NMR は純粋な生成物を示した。

【0238】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.76 (dd、 $J=7.9$ 、 1.6 Hz、2H)、7.26 (td、 $J=7.8$ 、 1.6 Hz、2H)、6.82 (dd、 $J=8.2$ 、 1.3 Hz、2H)、6.69 (td、 $J=7.6$ 、 1.4 Hz、2H)、4.10–3.98 (m、4H)、2.01 (ddt、 $J=25.4$ 、 13.2 、 2.9 Hz、4H)、1.86 (dq、 $J=8.4$ 、 2.9 Hz、2H)、1.52 (dd、 $J=17.3$ 、 7.8 Hz、2H)、1.41 (ddt、 $J=12.0$ 、 8.9 、 4.9 Hz、2H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 157.47、139.27、129.46、122.24、111.89、86.52、72.02、39.71、30.29、26.16。

【0239】

実施例 66：配位子 15 の合成

10

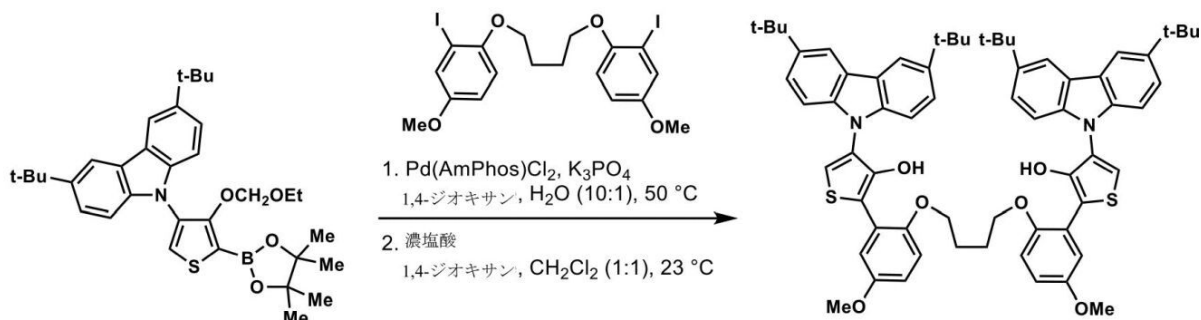
20

30

40

50

【化 7 1】



10

チオフェンボロピナコラートエステル (2.017 g、2.586 mmol、3.00 当量、NMR による純度 72%)、K₃PO₄ (1.647 g、7.758 mmol、9.00 当量)、Pd(AmPhos)Cl₂ (122.0 mg、0.1724 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨード (0.478 g、0.8620 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに 3 回繰り返し、次いで、脱酸素化 1,4-ジオキサン (17.0 mL) および脱酸素化水 (1.7 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を 50 °C に加熱したマントルに入れた。40 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 × 20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留 1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2 × 10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH₂Cl₂ (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 × 20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 50% CH₂Cl₂ により、赤色の非晶質油としてビスチオフェン (0.747 g、0.6387 mmol、74%) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

20

【0240】

窒素下 23 °C で、CH₂Cl₂ - 1,4-ジオキサン (10 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃 HCl (5 mL) を添加した。琥珀色の溶液を 20 時間攪拌 (500 rpm) し、1 N HCl (10 mL) および CH₂Cl₂ (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を 1 N HCl (1 × 10 mL) で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂ (2 × 10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 75% CH₂Cl₂ により、淡黄褐色の固体としてビスチオフェン (0.514 g、0.4879 mmol、76%、57% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

30

【0241】

¹H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.14 (d、J = 1.9 Hz、4 H)、7.68 (s、2 H)、7.42 (dd、J = 8.6、1.9 Hz、4 H)、7.35 (s、2 H)、7.25 (d、J = 8.6 Hz、4 H)、7.14 (d、J = 2.9 Hz、2 H)、6.84 (d、J = 9.0 Hz、2 H)、6.79 (dd、J = 8.9、2.9 Hz、2 H)、3.99 (q、J = 3.5、2.1 Hz、4 H)、3.84 (s、6 H)、1.83 (q、J = 2.8 Hz、4 H)、1.46 (s、36 H)。¹³C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 155.34、147.83、146.76、142.68、139.64、127.76、124.50、123.45、123.19、120.26、120.23、116.56、116.20、115.24、115.18、113.95、109.61、71.38、55.77、34.71、32.05、25.85。

40

【0242】

50

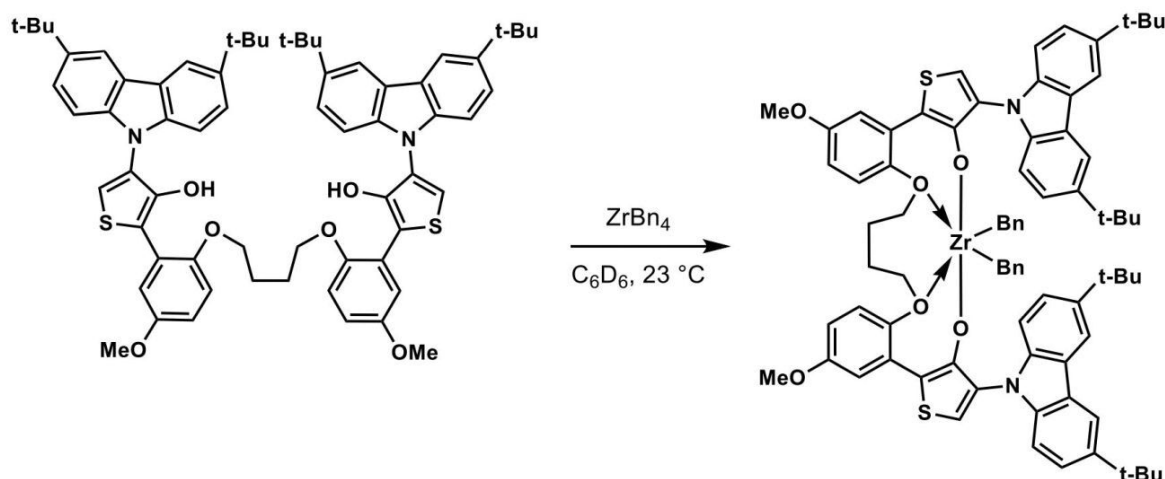
保護された配位子の特性評価：

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.10 (d、 $J=1.9$ Hz、4 H)、7.55 (d、 $J=3.1$ Hz、2 H)、7.44 (dd、 $J=8.6$ 、1.9 Hz、4 H)、7.35–7.31 (m、6 H)、6.94 (d、 $J=9.0$ Hz、2 H)、6.84 (dd、 $J=9.0$ 、3.1 Hz、2 H)、4.47 (s、4 H)、4.16 (d、 $J=5.0$ Hz、4 H)、3.81 (s、6 H)、2.80 (q、 $J=7.1$ Hz、4 H)、2.22–2.12 (m、4 H)、1.46 (s、36 H)、0.52 (t、 $J=7.0$ Hz、6 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 153.53、150.14、147.42、142.73、139.47、129.40、123.90、123.65、123.06、122.44、119.40、116.10、115.94、114.29、113.64、109.85、96.97、69.27、64.70、55.89、34.71、32.04、26.46、14.16。

【0243】

実施例 67：プロ触媒 29 の合成

【化 72】



配位子 15 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.25 mL) 中のチオフェン (7.4 mg、7.02 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.16 mL) 中の ZrBn_4 (3.7 mg、7.72 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.005 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M または 0.005 M) を調製することができる。

【0244】

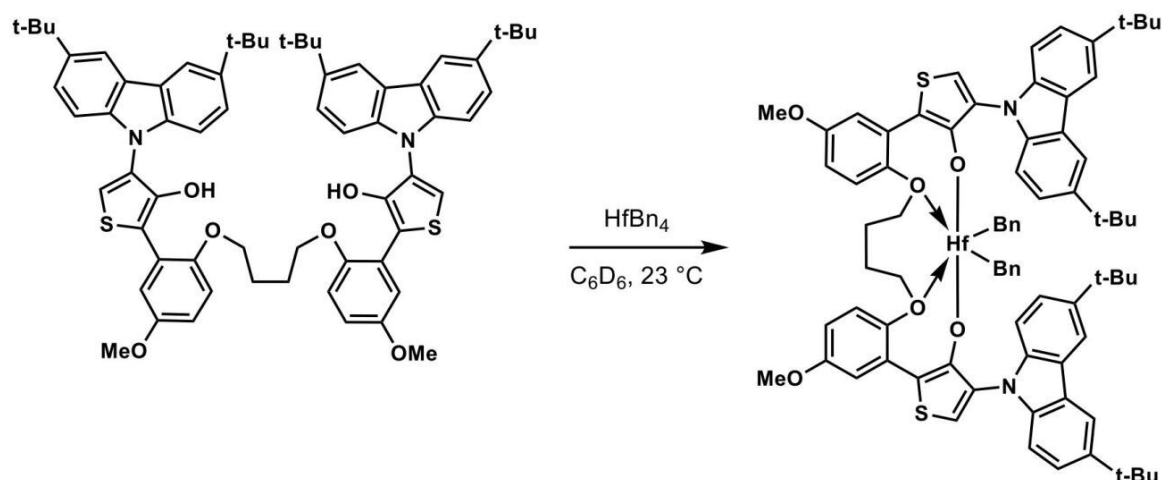
^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.47 (dd、 $J=2.0$ 、0.6 Hz、2 H)、8.24 (dd、 $J=1.9$ 、0.6 Hz、2 H)、7.49 (td、 $J=8.6$ 、1.9 Hz、4 H)、7.30 (ddd、 $J=8.5$ 、5.3、0.6 Hz、4 H)、7.08–7.03 (m、2 H)、6.96 (dtd、 $J=6.9$ 、1.4、0.7 Hz、2 H)、6.92 (d、 $J=3.1$ Hz、2 H)、6.84 (s、2 H)、6.78 (tt、 $J=7.3$ 、1.3 Hz、2 H)、6.45 (dd、 $J=9.1$ 、3.1 Hz、2 H)、6.31–6.26 (m、4 H)、5.04 (d、 $J=9.1$ Hz、2 H)、3.95–3.85 (m、2 H)、3.28–3.19 (m、2 H)、3.16 (s、6 H)、1.47 (s、18 H)、1.27 (s、18 H)、1.08 (d、 $J=12.3$ Hz、2 H)、0.88–0.74 (m、2 H)、0.58 (d、 $J=12.3$ Hz、2 H)、0.56–0.51 (m、2 H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、ベンゼン

—d₆) δ 157.39、152.38、149.56、147.35、143.13、142.70、139.32、139.16、128.21、128.19、128.15、126.46、125.20、124.57、124.45、122.63、122.35、120.62、117.06、116.85、116.29、115.68、115.54、114.96、112.51、108.91、81.18、75.06、54.73、34.55、34.42、31.99、31.72、25.92。

【0245】

実施例68：プロ触媒30の合成

【化73】



配位子15を、使用前にPhMe（4 x 10 mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆（1.70 mL）中のチオフェン（10.2 mg、9.68 μ mol、1.00当量）の透明無色の溶液に、C₆D₆（0.24 mL）中のHfBn₄（5.8 mg、10.65 μ mol、1.10当量）の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌（500 rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μ mのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005 M溶液として hafnium 錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.005 M）を調製することができる。

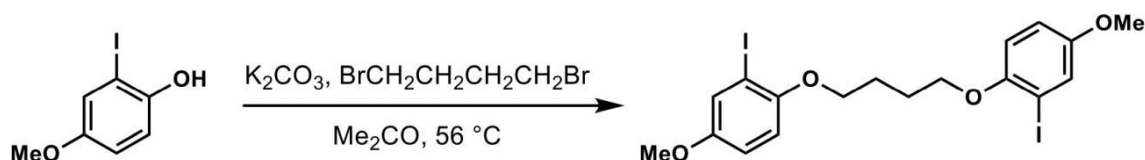
【0246】

¹H NMR（500 MHz、ベンゼン-d₆） δ 8.50（dd、J=2.0、0.6 Hz、2H）、8.26（dd、J=1.9、0.6 Hz、2H）、7.50（dd、J=2.5、1.9 Hz、2H）、7.48（t、J=2.1 Hz、2H）、7.29（dd、J=8.5、0.6 Hz、2H）、7.23（dd、J=8.7、0.6 Hz、2H）、6.99–6.95（m、2H）、6.93（d、J=3.1 Hz、2H）、6.85（s、2H）、6.79–6.74（m、2H）、6.52–6.44（m、4H）、6.32–6.28（m、4H）、5.09（d、J=9.0 Hz、2H）、4.02–3.92（m、2H）、3.33–3.25（m、2H）、3.17（s、6H）、1.48（s、18H）、1.29（s、18H）、0.92（d、J=13.3 Hz、2H）、0.85–0.77（m、2H）、0.55（m、2H）、0.31（d、J=13.3 Hz、2H）。¹³C NMR（126 MHz、ベンゼン-d₆） δ 157.52、152.44、149.28、148.02、143.20、142.73、139.32、139.12、129.89、128.60、128.57、128.03、127.04、126.83、124.63、124.35、122.58、122.30、120.69、117.13、116.30、115.70、115.48、114.96、112.58、108.91、83.01、78.24、54.76、34.57、34.43、32.00、31.73、26.04。

【0247】

実施例69：ビス-4-メトキシ-2-ヨードフェニルエーテルの合成

【化74】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン（40 mL）中の2-ヨードフェノール（1.890 g、7.559 mmol、2.00当量）、 K_2CO_3 （3.134 g、22.677 mmol、6.00当量）、および1,4-ジブロモブタン（0.45 mL、3.779 mmol、1.00当量）の白色の不均一な混合物を 60°C に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌（500 rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、 23°C に冷却し、 CH_2Cl_2 （50 mL）で希釈し、2分間攪拌し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ 4×20 mL）ですすぎ、得られた淡黄色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを使用してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の50～100% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてヨードフェニルエーテル（1.945 g、3.510 mmol、93%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

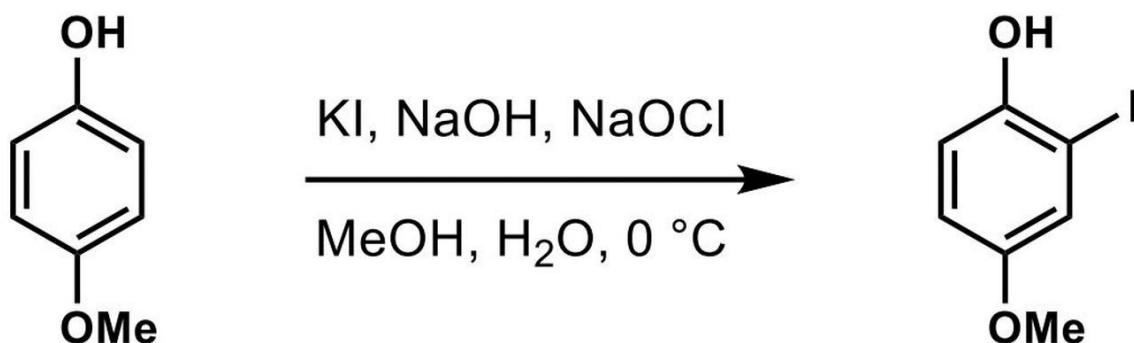
【0248】

^1H NMR（500 MHz、クロロホルム-d） δ 7.32（d、 $J=2.9$ Hz、2H）、6.84（dd、 $J=8.9$ 、3.0 Hz、2H）、6.76（d、 $J=8.9$ Hz、2H）、4.11–3.99（m、4H）、3.75（s、6H）、2.13–2.01（m、4H）。 ^{13}C NMR（126 MHz、クロロホルム-d） δ 154.26、152.05、124.61、114.78、113.06、86.94、69.58、55.92、26.15。

【0249】

実施例70：4-メトキシ-2-ヨードフェノールの合成

【化75】



窒素下のメタノール（300 mL）および水（200 mL）中の出発フェノール（5.000 g、40.277 mmol、1.00当量）、 KI （7.020 g、42.291 mmol、1.05当量）、および NaOH 水溶液（201 mL、201.39 mmol、5.00当量、1 N）の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1時間激しく攪拌し、その後、予冷した市販の水溶性漂白剤（61 mL、42.291 mmol、1.05当量、5.2% w/w）を30分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で暗橙色の混合物を 0°C で30分間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、固体の NaH_2PO_4 （30 g）を添加し、続いて $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液（200 mL）を添加して、残留ヨウ素および水（200 mL）を減少させ、混合物を10分間激しく攪拌し、 CH_2Cl_2 （50 mL）で希釈

し、二相性の暗赤橙色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液（ $2 \times 50 \text{ mL}$ ）で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 （ $2 \times 50 \text{ mL}$ ）を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、濃縮して、赤茶色の粘性油を得た。NMRは、出発フェノールおよび観察可能な生成物を、少量ではあるが、約70：30のSM：生成物混合物で示し、そこに他の分解付加物が存在する。粗混合物を CH_2Cl_2 に溶解し、セライト上濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25% CH_2Cl_2 –100% CH_2Cl_2 により、淡紫色の非晶質発泡体としてO-ヨードフェノール（0.877 g、3.508 mmol、9%）、および回収した出発フェノール（1.277 g、10.287 mmol、26%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

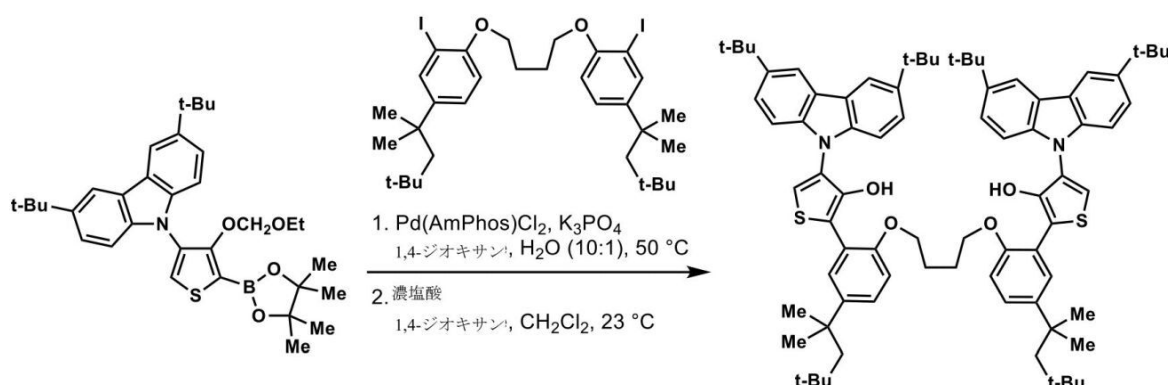
【0250】

^1H NMR（500 MHz、クロロホルム-d） δ 7.18（d、 $J=2.9 \text{ Hz}$ 、1H）、6.90（d、 $J=8.9 \text{ Hz}$ 、1H）、6.83（dd、 $J=8.9$ 、2.9 Hz、1H）、5.00（s、1H）、3.74（s、3H）。 ^{13}C NMR（126 MHz、クロロホルム-d） δ 153.93、149.17、122.66、116.37、115.13、85.07、55.99。

【0251】

実施例71：配位子16の合成

【化76】



チオフェンボロピナコラートエステル（0.605 g、0.5387 mmol、2.70当量、NMRによる純度50%）、 K_3PO_4 （0.343 g、1.616 mmol、8.10当量）、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ （28.3 mg、0.0399 mmol、0.20当量）、およびビスフェニルヨード（0.143 g、0.2000 mmol、1.00当量）の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1,4-ジオキサン（4.0 mL）および脱酸素化水（0.4 mL）をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌（1000 rpm）した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ $4 \times 20 \text{ mL}$ ）で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン（ $2 \times 10 \text{ mL}$ ）を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 （20 mL）に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ $4 \times 20 \text{ mL}$ ）ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOKロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～50% CH_2Cl_2 により、オフホワイトの固体としてビスチオフェン（0.168 g）を得た。NMRは少量の不純物を含有する生成物を示した。この物質を、さらに精製することなく続く脱保護に使用した。

【0252】

窒素下23℃で、 CH_2Cl_2 –1,4-ジオキサン（8 mL、1：1）中の不純な結合生成物の溶液に、濃 HCl （4 mL）を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌（5

00rpm)し、1N HCl (10mL) およびCH₂Cl₂ (10mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl (1×10mL) で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂ (2×10mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~50%CH₂Cl₂により、淡黄褐色の固体としてビスチオフェン(80.0mg、0.0657mmol、33% 2ステップ)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

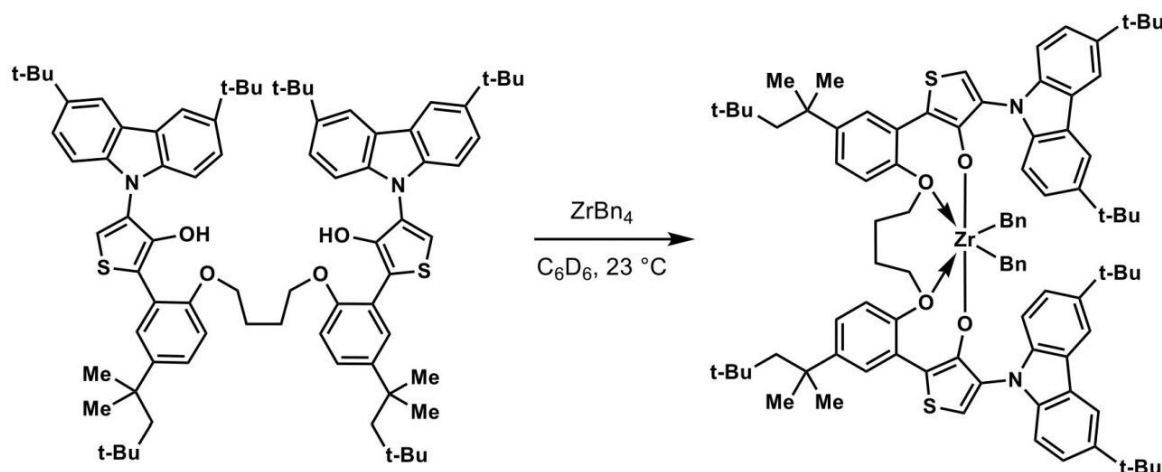
【0253】

¹H NMR (400MHz、クロロホルム-d) δ 8.11 (d、J=1.9Hz、4H)、7.57 (d、J=2.3Hz、2H)、7.47 (s、2H)、7.41 (dd、J=8.7、1.9Hz、4H)、7.31 (s、2H)、7.27-7.20 (m、4H)、6.78 (d、J=8.6Hz、2H)、4.07-3.97 (m、4H)、1.93-1.85 (m、4H)、1.77 (s、4H)、1.44 (s、36H)、1.40 (s、12H)、0.77 (s、18H)。¹³C NMR (101MHz、クロロホルム-d) δ 151.42、146.28、144.75、142.58、139.67、128.29、127.66、126.52、123.39、123.14、121.99、119.81、116.16、116.04、113.38、109.61、69.95、56.86、38.19、34.69、32.41、32.05、31.91、31.62、25.90。

【0254】

実施例72：プロ触媒31の合成

【化77】



配位子16を、使用前にPhMe (4×10mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆ (1.09mL) 中のチオフェン(7.4mg、6.08μmol、1.00当量)の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.13mL) 中のZrBn₄ (3.0mg、6.69μmol、1.10当量)の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌(500rpm)した後、淡鮮黄色の溶液を0.20μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液(0.005M)を調製することができる。

【0255】

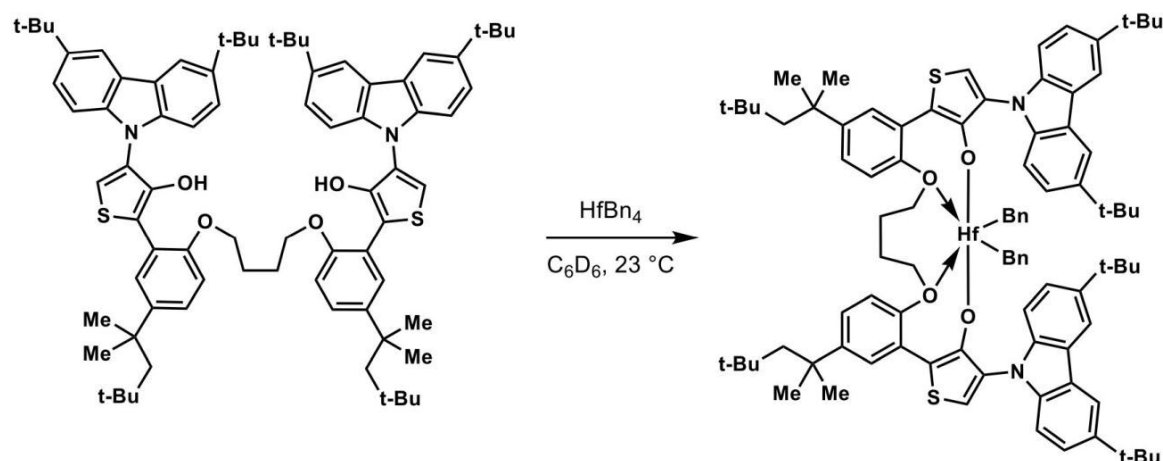
¹H NMR (400MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.55 (d、J=1.9Hz、2H)、8.15-8.11 (m、2H)、7.57 (d、J=2.5Hz、2H)、7.51 (dd、J=8.6、1.9Hz、2H)、7.43 (dd、J=8.7、1.9Hz、2H)、7.34 (d、J=8.4Hz、2H)、7.21 (dd、J=8.7、0.6Hz、2H)、7.09-7.04 (m、2H)、7.03-6.97 (m、2H)

、6.98-6.94 (m, 2H)、6.84 (s, 2H)、6.86-6.81 (m, 2H)、6.24-6.17 (m, 4H)、5.17 (d, $J=8.7$ Hz, 2H)、4.08-3.98 (m, 2H)、3.42-3.34 (m, 2H)、1.68 (d, $J=14.6$ Hz, 2H)、1.57 (s, 18H)、1.51 (d, $J=14.6$ Hz, 2H)、1.23 (s, 18H)、1.20 (s, 6H)、1.16 (s, 6H)、1.02 (d, $J=12.3$ Hz, 2H)、0.89 (q, $J=11.9, 10.7$ Hz, 2H)、0.70 (s, 18H)、0.64-0.56 (m, 2H)、0.52 (d, $J=12.3$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、ベンゼン- d_6) δ 153.93、152.24、148.83、147.09、142.92、142.61、139.23、139.15、130.55、128.65、128.35、128.32、126.79、126.61、124.62、124.10、122.79、122.65、122.26、120.58、74.94、72.00、56.54、38.25、34.66、34.36、32.13、32.10、31.71、31.66、30.04、25.93。

【0256】

実施例73：プロ触媒32の合成

【化78】



配位子16を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23°Cのグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.19 mL) 中のチオフェン (8.3 mg、6.82 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.17 mL) 中の HfBn_4 (4.1 mg、7.50 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μm のPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の0.005 M 溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0257】

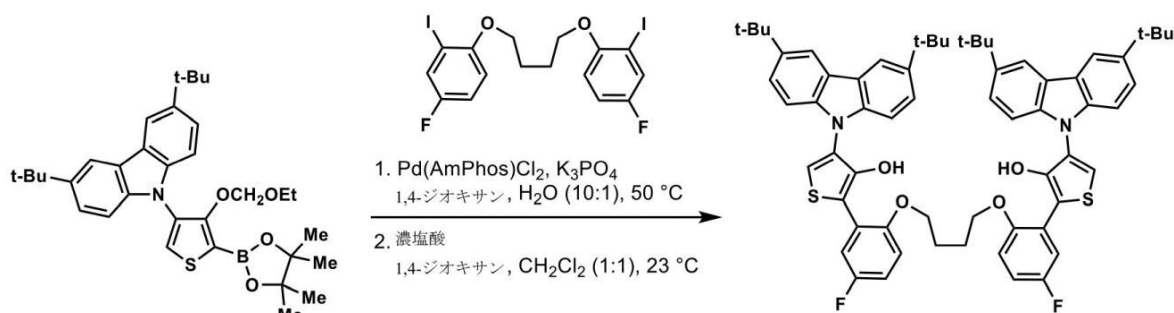
^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.57 (dd, $J=1.9, 0.6$ Hz, 2H)、8.15 (dd, $J=2.0, 0.7$ Hz, 2H)、7.58 (d, $J=2.5$ Hz, 2H)、7.52 (dd, $J=8.5, 1.9$ Hz, 2H)、7.42 (dd, $J=8.7, 1.9$ Hz, 2H)、7.33 (dd, $J=8.5, 0.6$ Hz, 2H)、7.14-7.07 (m, 6H)、7.05-7.02 (m, 2H)、6.85 (s, 2H)、6.82 (tt, $J=7.3, 1.2$ Hz, 2H)、6.24-6.18 (m, 4H)、5.21 (d, $J=8.7$ Hz, 2H)、4.15-4.06 (m, 2H)、3.50-3.41 (m, 2H)、1.69 (d, $J=14.6$ Hz, 2H)、1.59 (s, 18H)、1.53 (d, $J=14.7$ Hz, 2H)、1.25 (s, 18H)

、1.22 (s、6H)、1.17 (s、6H)、0.92 (t、J=9.5 Hz、2H)、0.84 (d、J=13.2 Hz、2H)、0.72 (s、18H)、0.59-0.51 (m、2H)、0.27 (d、J=13.2 Hz、2H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 153.62、152.32、149.13、147.76、142.98、142.63、139.24、139.11、128.73、128.66、128.04、127.05、126.99、126.92、125.36、124.67、122.99、122.61、122.21、120.63、116.95、116.79、116.28、115.61、112.50、108.93、81.86、77.99、56.54、38.31、34.68、34.37、32.15、32.12、31.68、31.65、30.04、26.03。

【0258】

実施例74：配位子17の合成

【化79】



チオフェンボロピナコラートエステル (0.605 g、0.5387 mmol、2.70 当量、NMRによる純度50%)、K₃PO₄ (0.343 g、1.616 mmol、8.10 当量)、Pd (AmPhos) Cl₂ (28.3 mg、0.0399 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨージド (0.106 g、0.1995 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1，4-ジオキサン (4.0 mL) および脱酸素化水 (0.4 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4×20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1，4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2×10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物をCH₂Cl₂ (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4×20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～50% CH₂Cl₂ により、オフホワイトの固体としてビスチオフェン (0.101 g) を得た。NMRは少量の不純物を含有する生成物を示した。この物質を、さらに精製することなく続く脱保護に使用した。

【0259】

窒素下23℃で、CH₂Cl₂-1，4-ジオキサン (6 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl (3 mL) を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌 (500 rpm) し、1N HCl (10 mL) およびCH₂Cl₂ (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl (1×10 mL) で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂ (2×10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～75% CH₂Cl₂ により、淡黄褐色の固体としてビスチオフェン (52.0 mg、0.05052 mmol、25% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0260】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 8.10 (d、 $J=1.9$ Hz、4H)、7.43–7.29 (m、8H)、7.25 (d、 $J=10.3$ Hz、2H)、7.19 (d、 $J=8.6$ Hz、4H)、6.90 (td、 $J=8.2$ 、7.5、3.0 Hz、2H)、6.80 (dd、 $J=9.1$ 、4.6 Hz、2H)、4.01 (d、 $J=4.8$ Hz、4H)、1.92–1.81 (m、4H)、1.42 (s、36H)。 ^{19}F NMR (376 MHz、クロロホルム-d) δ -120.34 (td、 $J=8.5$ 、4.7 Hz)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 158.08 (d、 $J=241.4$ Hz)、149.83 (d、 $J=2.3$ Hz)、146.99、142.85、139.52、127.55、124.80 (d、 $J=8.6$ Hz)、123.50、123.21、120.82、116.56 (d、 $J=24.7$ Hz)、116.24、115.69 (d、 $J=8.8$ Hz)、114.72 (d、 $J=23.3$ Hz)、114.00 (d、 $J=1.8$ Hz)、109.47、70.96、34.68、31.99、25.83。

【0261】

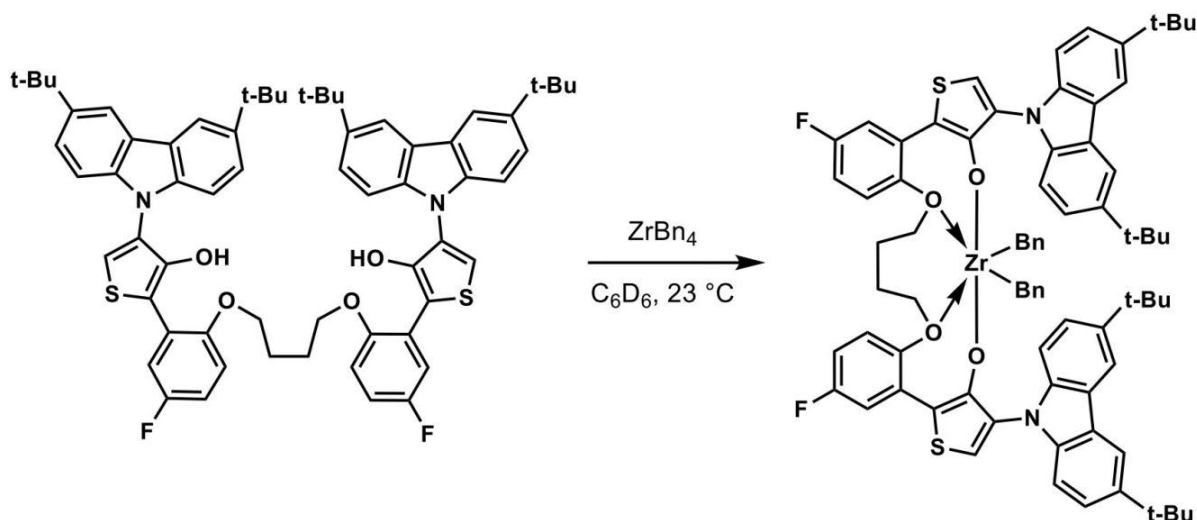
保護された配位子の特性評価：

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 8.08 (dd、 $J=1.9$ 、0.7 Hz、4H)、7.78 (dd、 $J=9.7$ 、2.9 Hz、2H)、7.42 (dd、 $J=8.6$ 、1.9 Hz、4H)、7.33 (s、2H)、7.31–7.26 (m、4H)、7.02–6.86 (m、4H)、4.43 (s、4H)、4.20–4.14 (m、4H)、2.86 (q、 $J=7.0$ Hz、4H)、2.25–2.15 (m、4H)、1.43 (s、38H)、0.55 (t、 $J=7.1$ Hz、6H)。 ^{19}F NMR (376 MHz、クロロホルム-d) δ -123.44 (ddd、 $J=9.9$ 、7.4、4.8 Hz)。

【0262】

実施例75：プロ触媒33の合成

【化80】



配位子17を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.61 mL) 中のチオフェン (9.2 mg、8.94 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.18 mL) 中の ZrBn_4 (4.5 mg、9.83 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μm のPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の0.005 M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005

M) を調製することができる。

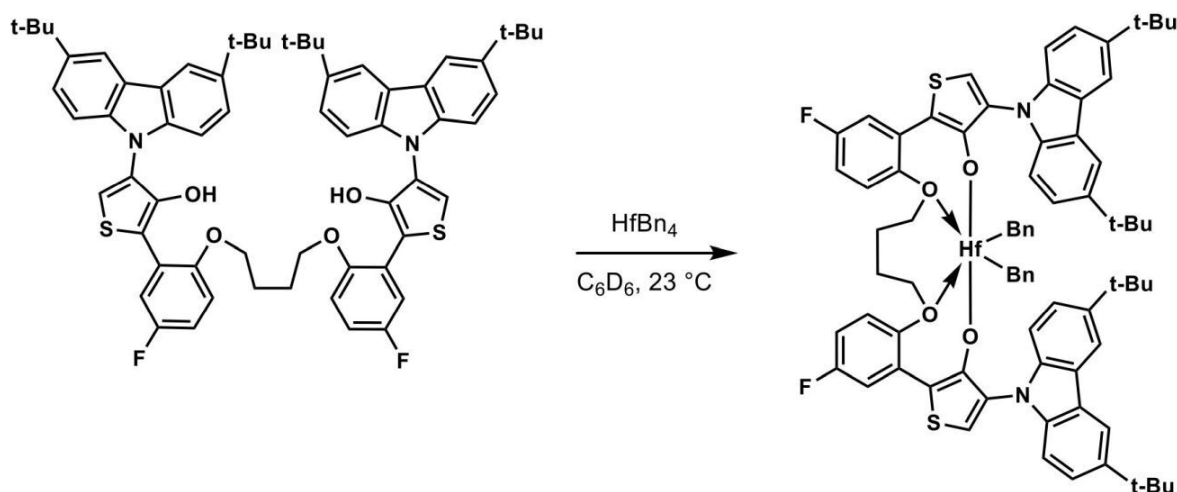
【0263】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.42 (dd、 $J=2.0, 0.6$ Hz、2H)、8.28 (dd、 $J=1.9, 0.7$ Hz、2H)、7.51 (dd、 $J=8.7, 1.9$ Hz、2H)、7.44 (dd、 $J=8.5, 1.9$ Hz、2H)、7.33 (dd、 $J=8.7, 0.6$ Hz、2H)、7.21 (dd、 $J=8.5, 0.7$ Hz、2H)、7.01–6.95 (m、2H)、6.83 (s、2H)、6.79–6.74 (m、2H)、6.50 (ddd、 $J=9.0, 7.4, 3.2$ Hz、4H)、6.36–6.32 (m、2H)、6.27–6.23 (m、4H)、4.99 (dd、 $J=9.0, 4.8$ Hz、2H)、3.87–3.75 (m、2H)、3.11 (dd、 $J=11.8, 4.6$ Hz、2H)、1.43 (s、18H)、1.30 (s、18H)、1.02 (d、 $J=12.4$ Hz、2H)、0.98–0.82 (m、2H)、0.75–0.63 (m、2H)、0.52 (d、 $J=12.3$ Hz、2H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、ベンゼン- d_6) δ -114.74–-117.39 (m)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 159.84 (d、 $J=246.8$ Hz)、152.62、151.81 (d、 $J=2.6$ Hz)、146.41、143.19 (d、 $J=49.2$ Hz)、139.19 (d、 $J=20.1$ Hz)、130.56、128.33、128.06、126.53、125.18、124.92 (d、 $J=8.9$ Hz)、124.30 (d、 $J=47.3$ Hz)、122.56 (d、 $J=38.4$ Hz)、121.16、118.06、116.69 (d、 $J=47.1$ Hz)、116.69、115.98 (d、 $J=91.0$ Hz)、115.83 (d、 $J=1.9$ Hz)、112.30、108.75、74.98、72.01、34.52、34.45、31.94、31.72、25.71。

【0264】

実施例 76：プロ触媒 34 の合成

【化 81】



配位子 17 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.37 mL) 中のチオフェン (7.7 mg、7.48 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.19 mL) 中の HfBn_4 (4.5 mg、8.23 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.005 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0265】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.43 (dd、 $J=2.0, 0.6$ Hz、2H)、8.29 (dd、 $J=1.9, 0.6$ Hz、2H)、7.49 (dd、 $J=8.7, 1.9$ Hz、2H)、7.44 (dd、 $J=8.5, 1.9$ Hz、2H)、7.24 (dd、 $J=8.7, 0.6$ Hz、2H)、7.19 (dd、 $J=8.5, 0.6$ Hz、2H)、7.02–6.96 (m、2H)、6.94–6.90 (m、2H)、6.82 (s、2H)、6.75 (tt、 $J=7.5, 1.3$ Hz、2H)、6.55–6.47 (m、4H)、6.30–6.25 (m、4H)、5.01 (dd、 $J=9.0, 4.8$ Hz、2H)、3.89–3.78 (m、2H)、3.15 (dd、 $J=12.4, 4.7$ Hz、2H)、1.43 (s、18H)、1.30 (s、18H)、0.90 (d、 $J=13.4$ Hz、2H)、0.73–0.62 (m、2H)、0.49–0.40 (m、2H)、0.24 (d、 $J=14.0$ Hz、2H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、ベンゼン- d_6) δ -115.11–-115.24 (m)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 159.97 (d、 $J=247.4$ Hz)、152.66、151.46 (d、 $J=2.7$ Hz)、147.32、143.24 (d、 $J=55.5$ Hz)、139.14 (d、 $J=26.6$ Hz)、138.52、130.56、128.38 (d、 $J=11.1$ Hz)、127.15、126.72、124.55、124.35、122.64、122.33、121.13、118.09、116.76 (d、 $J=23.4$ Hz)、116.46 (d、 $J=23.3$ Hz)、116.32、115.52、115.27、112.43、108.74、82.00、78.84、34.52、34.46、31.94、31.72、25.86。

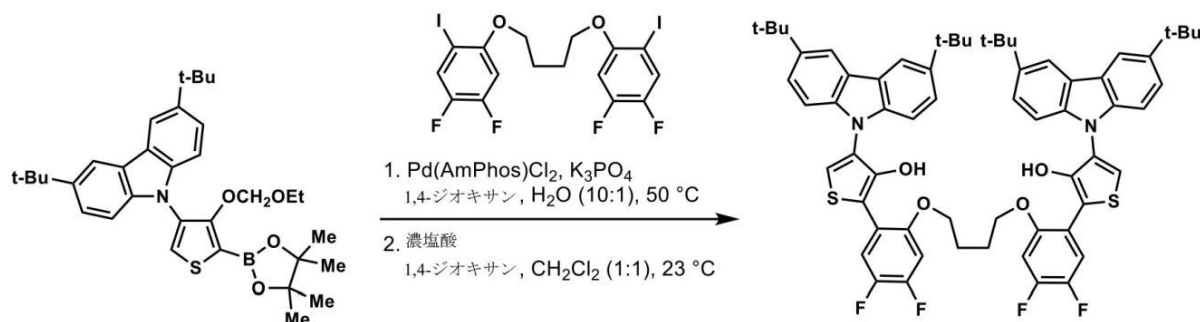
10

20

【0266】

実施例77：配位子18の合成

【化82】



30

チオフエンボロピナコラートエステル (0.605 g、0.5387 mmol、2.70 当量、NMR による純度 50%)、 K_3PO_4 (0.343 g、1.616 mmol、8.10 当量)、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ (28.3 mg、0.0399 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨージド (0.113 g、0.1995 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに 3 回繰り返し、次いで、脱酸素化 1,4-ジオキサン (10.0 mL) および脱酸素化水 (1.0 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を 50 °C に加熱したマントルに入れた。40 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 × 20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留 1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2 × 10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 × 20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 60% CH_2Cl_2 により、淡赤色の発泡体として不純なビスチオフエン (0.154 g) を得た。NMR は不純物を含む生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

40

50

【0267】

窒素下23℃で、 CH_2Cl_2 -1, 4-ジオキサン (6 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl (3 mL) を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌 (500 rpm) し、1N HCl (10 mL) および CH_2Cl_2 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl (1×10 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~75% CH_2Cl_2 により、透明な非晶質発泡体としてビスチオフェン (0.105 g、0.09856 mmol、49% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

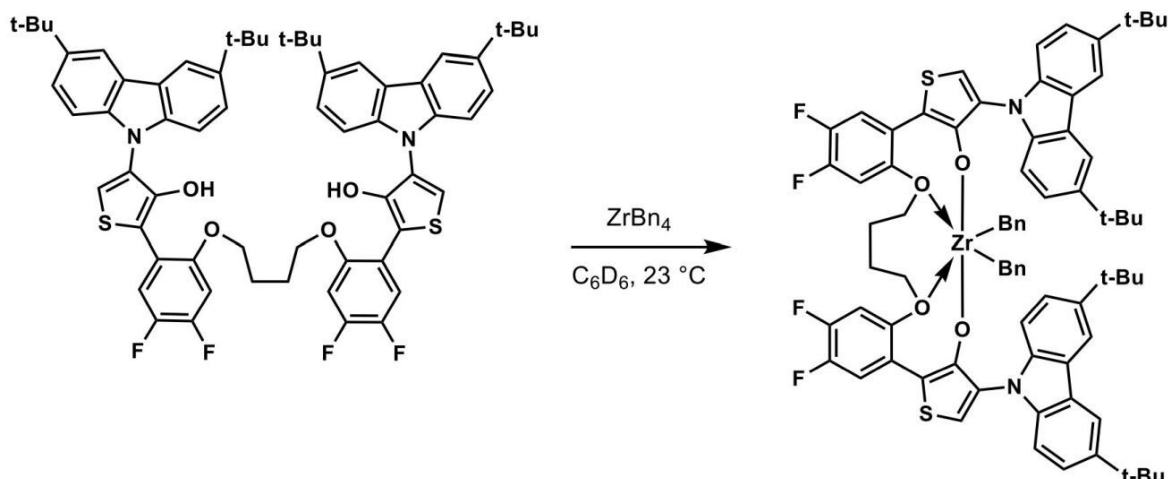
【0268】

^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 8.12 (dd、 $J=1.9, 0.6$ Hz、4H)、7.56 (dd、 $J=11.4, 8.8$ Hz、2H)、7.39 (dd、 $J=8.6, 1.9$ Hz、4H)、7.30 (s、2H)、7.17 (dd、 $J=8.6, 0.6$ Hz、4H)、6.74 (dd、 $J=11.4, 6.8$ Hz、2H)、6.54 (s、2H)、4.06–3.97 (m、4H)、1.95 (p、 $J=2.5$ Hz、4H)、1.42 (s、36H)。 ^{19}F NMR (376 MHz、クロロホルム-d) δ -135.22 (ddd、 $J=22.5, 11.5, 8.8$ Hz)、-144.91 (ddd、 $J=22.2, 11.2, 6.8$ Hz)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 150.19–149.71 (m)、149.36 (dd、 $J=250.5, 13.9$ Hz)、146.75–144.02 (m)、146.55、143.08、139.43、127.14、123.61、123.29、120.52、119.32–118.89 (m)、118.15 (d、 $J=20.6$ Hz)、116.34、112.97、109.37、103.52 (d、 $J=20.8$ Hz)、70.59、34.70、31.97、25.83。

【0269】

実施例78：プロ触媒35の合成

【化83】



配位子18を、使用前にPhMe (4×10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (3.78 mL) 中のチオフェン (11.2 mg、10.51 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.42 mL) 中の ZrBn_4 (5.3 mg、11.56 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μm のPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の0.0025 M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0

． 0 0 2 5 M または 0 ． 0 0 5 M) を調製することができる。NMR 溶液をゆっくりと徐々に蒸発させることにより、ジルコニウム錯体の結晶化が得られ、この結晶を X 線回折を使用して評価し、構造を明確に確認した。

【 0 2 7 0 】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.55 (d、 $J=1.9$ Hz、1 H)、8.46 (d、 $J=1.9$ Hz、1 H)、8.39 (t、 $J=1.3$ Hz、1 H)、8.33 (dd、 $J=2.0$ 、0.7 Hz、1 H)、7.58 (d、 $J=1.3$ Hz、2 H)、7.52 (ddd、 $J=8.5$ 、6.7、1.9 Hz、3 H)、7.47 (dd、 $J=8.7$ 、0.7 Hz、1 H)、7.23–7.20 (m、2 H)、7.08–7.02 (m、3 H)、6.96–6.94 (m、2 H)、6.93 (s、1 H)、6.82 (s、1 H)、6.80–6.72 (m、3 H)、6.54–6.48 (m、2 H)、6.29–6.24 (m、2 H)、5.67 (dd、 $J=10.8$ 、6.9 Hz、1 H)、5.00–4.91 (m、1 H)、3.80–3.71 (m、1 H)、3.04 (dd、 $J=12.5$ 、3.7 Hz、1 H)、2.68 (dd、 $J=11.4$ 、7.2 Hz、1 H)、2.11 (d、 $J=10.1$ Hz、1 H)、1.53 (s、9 H)、1.27 (d、 $J=1.2$ Hz、18 H)、1.25 (s、9 H)、0.96 (d、 $J=12.0$ Hz、2 H)、0.93–0.83 (m、1 H)、0.71–0.63 (m、1 H)、0.63–0.58 (m、2 H)、0.57–0.52 (m、1 H)、0.38–0.27 (m、1 H)。

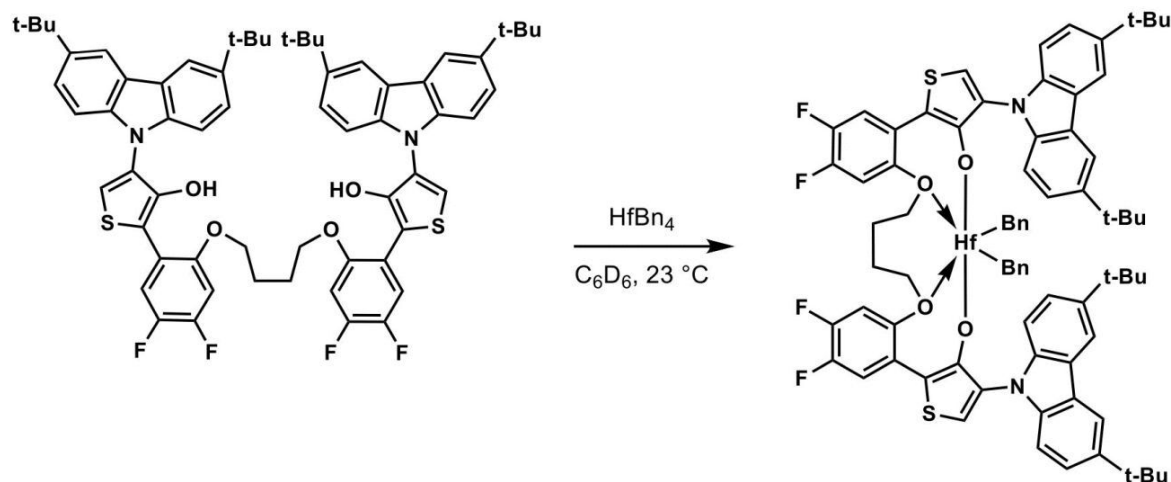
【 0 2 7 1 】

^{19}F NMR (470 MHz、ベンゼン- d_6) δ -131.71 (dt、 $J=23.0$ 、9.6 Hz)、-134.32 (dt、 $J=19.7$ 、9.7 Hz)、-136.51–-137.09 (m)、-138.80 (ddd、 $J=22.8$ 、10.4、6.9 Hz)。

【 0 2 7 2 】

実施例 79：プロ触媒 36 の合成

【 化 8 4 】



配位子 18 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (2.85 mL) 中のチオフェン (8.6 mg、8.07 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.38 mL) 中の HfBn_4 (4.8 mg、8.88 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.0025 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M) を調製することができる。

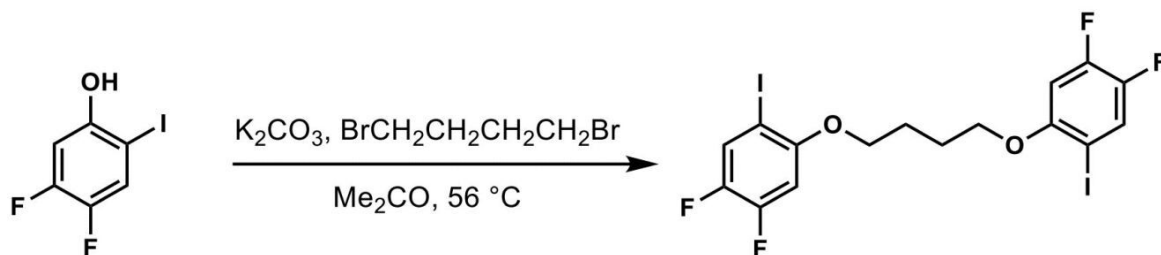
【0273】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.57 (d、 $J=1.9$ Hz、2 H)、8.33 (dd、 $J=2.0$ 、0.6 Hz、2 H)、7.54–7.48 (m、4 H)、7.41 (dd、 $J=8.7$ 、0.6 Hz、2 H)、7.19 (dd、 $J=8.4$ 、0.6 Hz、2 H)、6.99–6.95 (m、2 H)、6.82 (s、2 H)、6.79 (dd、 $J=10.5$ 、8.6 Hz、2 H)、6.77–6.70 (m、2 H)、6.53–6.48 (m、2 H)、6.36–6.32 (m、4 H)、4.98 (dd、 $J=10.5$ 、7.0 Hz、2 H)、3.76–3.65 (m、2 H)、3.07–2.99 (m、2 H)、1.53 (s、18 H)、1.26 (s、18 H)、1.00 (d、 $J=13.5$ Hz、2 H)、0.67–0.58 (m、2 H)、0.52–0.43 (m、2 H)、0.37–0.31 (m、2 H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、ベンゼン- d_6) δ -131.68 (dt、 $J=23.1$ 、9.5 Hz)、-138.29 (ddd、 $J=23.0$ 、10.7、7.2 Hz)。

10

【0274】

実施例80：ビス-4,5-ジフルオロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成
【化85】



20

窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (100 mL) 中のヨードフェノール (5.700 g、22.266 mmol、2.00 当量)、 K_2CO_3 (9.232 g、66.799 mmol、6.00 当量)、および1,4-ジブromobutan (1.33 mL、11.133 mmol、1.00 当量) の白色の不均一な混合物を 60°C に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌 (500 rpm) した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、 23°C に冷却し、 CH_2Cl_2 (50 mL) で希釈し、5分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (3×25 mL) ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10% CH_2Cl_2 –ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル (5.798 g、10.243 mmol、92%) を得た。NMRは生成物を示した。

30

【0275】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 7.57 (t、 $J=9.0$ Hz、2 H)、6.67 (dd、 $J=11.9$ 、6.7 Hz、2 H)、4.05 (d、 $J=5.3$ Hz、4 H)、2.10 (q、 $J=4.9$ 、3.7 Hz、4 H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、クロロホルム- d) δ -134.17 (ddd、 $J=21.0$ 、12.1、8.8 Hz)、-145.86 (dt、 $J=21.0$ 、8.2 Hz)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 154.03 (dd、 $J=7.6$ 、2.4 Hz)、150.52 (dd、 $J=249.2$ 、13.5 Hz)、144.64 (dd、 $J=245.3$ 、13.1 Hz)、126.87 (d、 $J=20.4$ Hz)、101.50 (d、 $J=21.5$ Hz)、77.77 (dd、 $J=6.1$ 、4.0 Hz)、69.55、25.86。

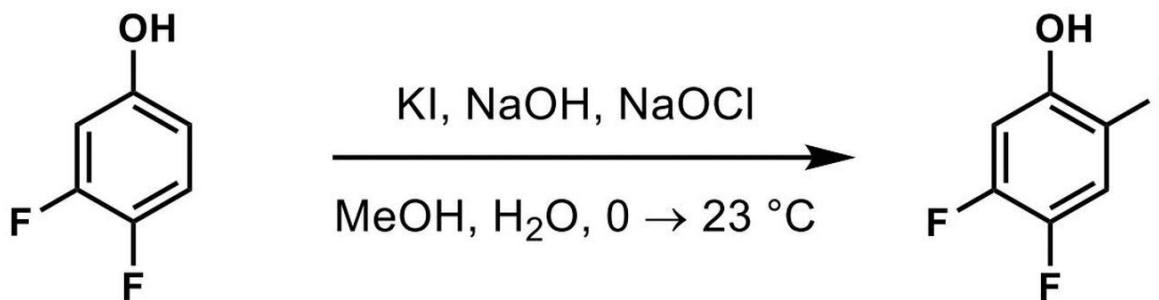
40

【0276】

実施例81：4,5-ジフルオロ-2-ヨードフェノールの合成

50

【化 8 6】



10

窒素下のメタノール（200 mL）および水（50 mL）中の出発フェノール（5.000 g、38.434 mmol、1.00 当量）、KI（10.846 g、65.337 mmol、1.70 当量）、および NaOH 水溶液（65 mL、65.337 mmol、1.70 当量、1 N）の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1 時間激しく攪拌（1000 rpm）し、その後、予冷した市販の水性漂白剤（84 mL、65.337 mmol、1.70 当量、5.2 % w/w）を 10 分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の溶液を 0 °C で 2 時間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、23 °C で 4 時間攪拌し、固体の K₂HPO₄（25 g）を添加し、続いて残留ヨウ素、水（100 mL）を減少させるために飽和水性混合物 Na₂S₂O₃（100 mL）を添加し、混合物を 10 分間激しく攪拌し、CH₂Cl₂（50 mL）で希釈し、二相性の黄色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を Na₂S₂O₃ 水溶液（2 × 50 mL）で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂（2 × 25 mL）を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の 50 % CH₂Cl₂ により、透明淡褐色の粘性油として *o*-ヨードフェノール（5.742 g、22.431 mmol、58 %）を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

20

【0277】

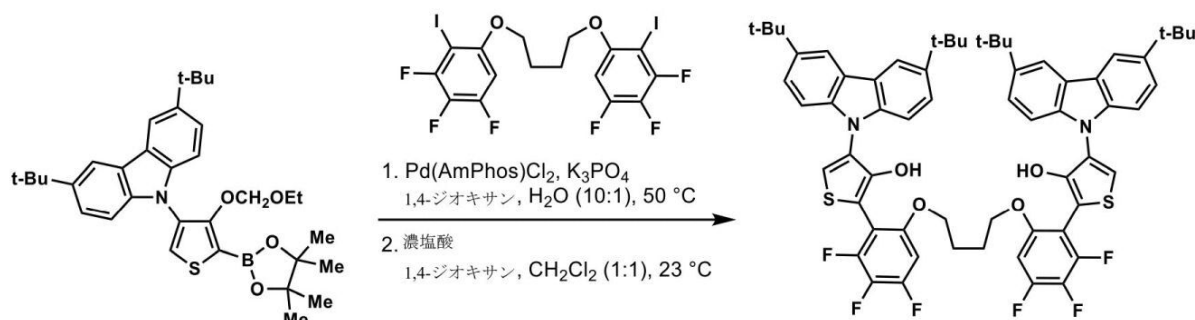
¹H NMR（500 MHz、クロロホルム-*d*） δ 7.45（dd、*J* = 9.2、8.4 Hz、1H）、6.86（dd、*J* = 11.3、7.0 Hz、1H）、5.16（s、1H）。¹⁹F NMR（470 MHz、クロロホルム-*d*） δ -133.85（dp、*J* = 20.7、10.3、9.5 Hz）、-145.38（tq、*J* = 20.8、8.2、7.7 Hz）。¹³C NMR（126 MHz、クロロホルム-*d*） δ 151.61（dd、*J* = 9.9、2.7 Hz）、151.13（dd、*J* = 249.5、13.6 Hz）、144.79（dd、*J* = 245.8、13.5 Hz）、125.24（d、*J* = 20.5 Hz）、103.94（d、*J* = 21.1 Hz）、76.65（dd、*J* = 6.6、4.1 Hz）。

30

【0278】

実施例 82：配位子 19 の合成

【化 8 7】



40

50

チオフェンボロピナコラートエステル (0.605 g、0.5387 mmol、2.70 当量、NMR による純度 50%)、 K_3PO_4 (0.343 g、1.616 mmol、8.10 当量)、Pd (AmPhos) Cl_2 (28.0 mg、0.0399 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨージド (0.120 g、0.1995 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに 3 回繰り返し、次いで、脱酸素化 1, 4-ジオキサン (4.0 mL) および脱酸素化水 (0.4 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を 50℃ に加熱したマントルに入れた。40 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23℃ まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留 1, 4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2×10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10%~60% CH_2Cl_2 により、鮮黄色の発泡体として不純なビスチオフェン (0.201 g) を得た。NMR は不純物を含む生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

【0279】

窒素下 23℃ で、 CH_2Cl_2 -1, 4-ジオキサン (6 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃 HCl (3 mL) を添加した。琥珀色の溶液を 20 時間攪拌 (500 rpm) し、1N HCl (10 mL) および CH_2Cl_2 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を 1N HCl (1×10 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10%~75% CH_2Cl_2 により、透明な非晶質発泡体としてビスチオフェン (0.107 g、0.09716 mmol、49% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0280】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 8.13 (d、 $J=1.9$ Hz、4H)、7.44-7.36 (m、6H)、7.18 (d、 $J=8.6$ Hz、4H)、6.52 (ddd、 $J=11.6$ 、6.1、1.9 Hz、2H)、5.57 (s、2H)、3.93-3.88 (m、4H)、1.84 (q、 $J=2.8$ 、2.3 Hz、4H)、1.44 (s、36H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、クロロホルム- d) δ -130.70 (dd、 $J=22.3$ 、6.5 Hz)、-132.47 (ddd、 $J=22.4$ 、11.5、6.7 Hz)、-167.89 (td、 $J=22.0$ 、6.2 Hz)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム- d) δ 152.20-150.50 (m)、151.18-150.88 (m)、148.81 (ddd、 $J=133.2$ 、10.8、5.8 Hz)、147.48、143.25、139.32、138.59-137.90 (m)、135.69 (dt、 $J=246.1$ 、16.1 Hz)、126.44、123.69、123.35、121.40、116.39、109.27、107.74 (dd、 $J=14.5$ 、3.8 Hz)、106.21、97.67 (dd、 $J=21.2$ 、3.2 Hz)、69.89、34.70、31.95、25.62。

【0281】

実施例 83：プロ触媒 37 の合成

10

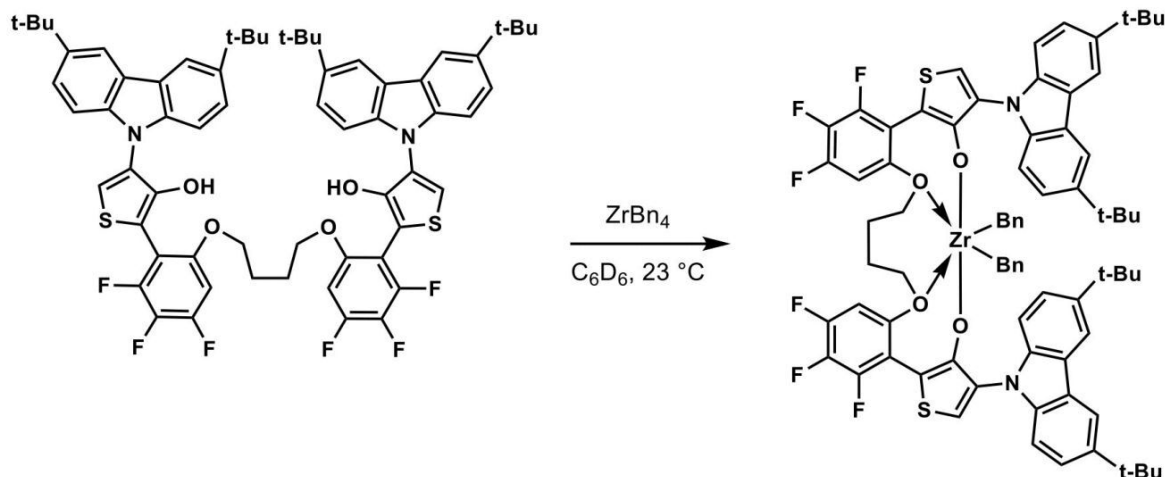
20

30

40

50

【化 8 8】



配位子 19 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (4.44 mL) 中のチオフェン (13.6 mg、12.35 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.50 mL) 中の ZrBn₄ (6.2 mg、13.58 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.0025 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M または 0.005 M) を調製することができる。

【0282】

¹H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.53 (d、J=1.9 Hz、2H)、8.34 (dd、J=1.8、0.7 Hz、2H)、7.52–7.47 (m、4H)、7.45 (dd、J=8.7、0.7 Hz、2H)、7.20 (dd、J=8.5、0.6 Hz、2H)、6.92 (ddd、J=8.1、7.3、1.6 Hz、4H)、6.89 (s、2H)、6.74–6.70 (m、2H)、6.24–6.21 (m、4H)、4.65 (dd、J=10.6、6.3 Hz、2H)、3.71 (dd、J=12.8、7.7 Hz、2H)、3.04 (dd、J=11.6、4.6 Hz、2H)、1.53 (s、18H)、1.26 (s、18H)、0.78 (d、J=11.8 Hz、2H)、0.67 (dd、J=16.2、7.2 Hz、2H)、0.58–0.52 (m、2H)、0.52 (d、J=12.0 Hz、2H)。¹⁹F NMR (470 MHz、ベンゼン-d₆) δ -130.11 (ddd、J=23.0、10.5、5.8 Hz)、-131.31–-131.90 (m)、-160.87 (td、J=23.0、6.6 Hz)。

【0283】

実施例 84：プロ触媒 38 の合成

10

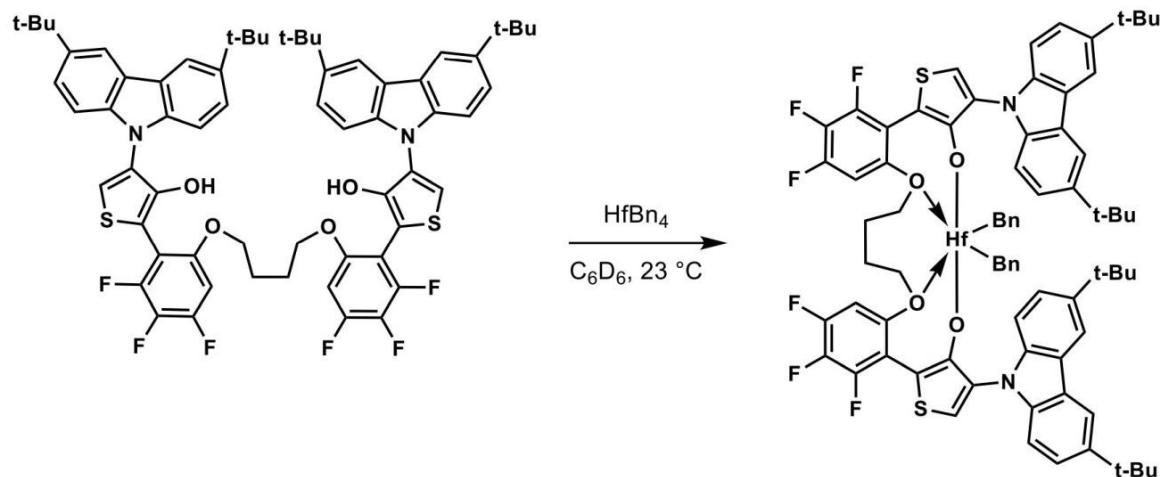
20

30

40

50

【化 8 9】



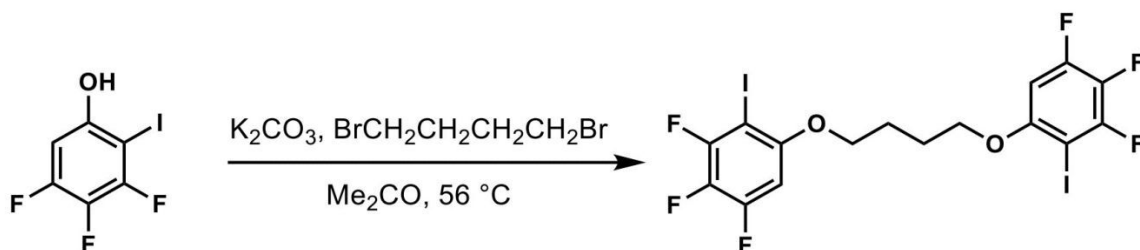
配位子 19 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (3.07 mL) 中のチオフェン (9.6 mg、8.72 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.42 mL) 中の HfBn₄ (5.2 mg、9.59 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.0025 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M) を調製することができる。

【0284】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.53 (d、J=1.9 Hz、2 H)、8.33 (dd、J=1.8、0.7 Hz、2 H)、7.51–7.42 (m、6 H)、7.16 (dd、J=8.5、0.6 Hz、2 H)、7.02–6.94 (m、6 H)、6.87 (s、2 H)、6.73–6.65 (m、2 H)、6.36–6.30 (m、4 H)、4.63 (dd、J=10.6、6.3 Hz、2 H)、3.63–3.53 (m、2 H)、2.98 (dd、J=11.5、4.6 Hz、2 H)、1.52 (s、18 H)、1.23 (s、18 H)、0.99 (d、J=13.5 Hz、2 H)、0.65–0.53 (m、2 H)、0.51–0.44 (m、2 H)、0.31 (d、J=13.5 Hz、2 H)。¹⁹F NMR (470 MHz、ベンゼン-d₆) δ -130.09 (ddd、J=23.0、10.6、6.0 Hz)、-131.00–-131.79 (m)、-160.31 (td、J=22.8、6.5 Hz)。

【0285】

実施例 85：ビス-3,4,5-トリフルオロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成
【化 90】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (100 mL) 中のヨードフェノール (5.44 g、19.870 mmol、2.00 当量)、K₂CO₃ (8.238 g、59.610 mmol、6.00 当量)、および 1,4-ジブromobutan (1.10 mL、9.9

35 mmol、1.00当量)の白色の不均一な混合物を60℃に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌(500 rpm)した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃に冷却し、CH₂Cl₂(50 mL)で希釈し、5分間激しく攪拌(1000 rpm)し、セライトパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂(3×25 mL)ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%CH₂Cl₂-ヘキサン中の50%CH₂Cl₂により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル(5.086 g、mmol、85%)を得た。NMRは生成物を示した。

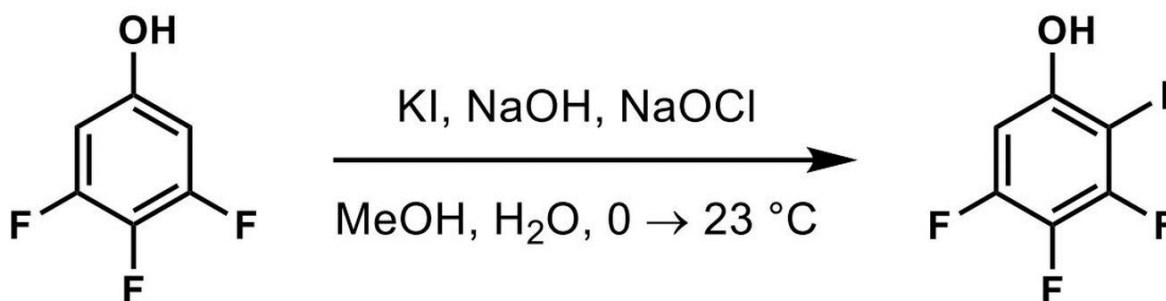
【0286】

¹H NMR(500 MHz、クロロホルム-d) δ 6.55 (ddd、J=11.8、5.9、2.3 Hz、2H)、4.07 (h、J=2.6 Hz、4H)、2.15-2.07 (m、4H)。¹⁹F NMR(470 MHz、クロロホルム-d) δ -111.26 (dd、J=23.3、6.7 Hz)、-132.95 (ddd、J=19.9、11.8、6.7 Hz)、-166.63--167.33 (m)。¹³C NMR(126 MHz、クロロホルム-d) δ 153.44 (m)、152.96-152.33 (m)、150.64 (m)、134.41 (ddd、J=248.0、17.9、15.8 Hz)、96.35 (dd、J=22.0、2.8 Hz)、69.51、25.75。

【0287】

実施例86:3,4,5-トリフルオロ-2-ヨードフェノールの合成

【化91】



窒素下のメタノール(150 mL)および水(200 mL)中の出発フェノール(4.950 g、33.428 mmol、1.00当量)、KI(9.710 g、58.500 mmol、1.75当量)、およびNaOH水溶液(100 mL、100.30 mmol、3.00当量、1 N)の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1時間激しく攪拌(1000 rpm)し、その後、予冷した市販の水性漂白剤(84.0 mL、58.500 mmol、1.75当量、5.2% w/w)を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の溶液を0℃で2時間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、23℃で4時間攪拌し、固体のNaH₂PO₄(50 g)を添加し、続いて残留ヨウ素、水(100 mL)を減少させるために飽和水性混合物Na₂S₂O₃(200 mL)を添加し、混合物を10分間激しく攪拌し、CH₂Cl₂(50 mL)で希釈し、二相性の黄色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をNa₂S₂O₃水溶液(2×100 mL)で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂(2×25 mL)を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50%CH₂Cl₂により、透明無色の油としてo-ヨードフェノール(5.444 g、19.870 mmol、60%)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0288】

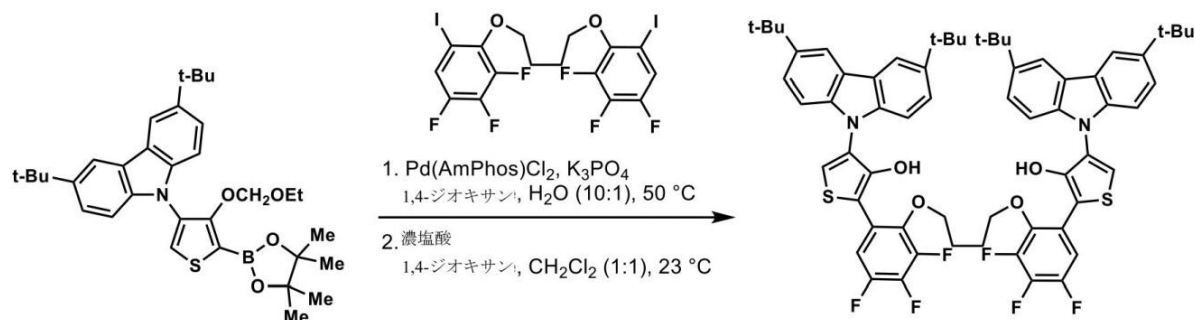
¹H NMR(400 MHz、クロロホルム-d) δ 6.80-6.63 (m、1H)、5.33 (s、1H)。¹⁹F NMR(376 MHz、クロロホルム-d) δ -112.07 (ddd、J=22.3、6.8、2.6 Hz)、-132.68 (ddd、J=21.1、11.1、6.8 Hz)、-166.81 (td、J=21.7、6.2

H z)。 ^{13}C NMR (101 MHz、クロロホルム-d) δ 153.58–151.73 (m)、150.78 (dd、 $J=10.8, 5.5$ Hz)、151.07–149.29 (m)、136.06–132.30 (m)、98.90 (ddd、 $J=21.8, 3.2, 1.3$ Hz)、68.51 (d、 $J=26.4$ Hz)。

【0289】

実施例 87：配位子 20 の合成

【化 92】



チオフェンボロピナコラートエステル (1.000 g、1.104 mmol、2.70 当量、NMR による純度 62%)、 K_3PO_4 (0.703 g、3.312 mmol、8.10 当量)、 $\text{Pd}(\text{AmPhos})\text{Cl}_2$ (58.0 mg、0.0818 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨード (0.246 g、0.4089 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに 3 回繰り返し、次いで、脱酸素化 1,4-ジオキサン (8.0 mL) および脱酸素化水 (0.8 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を 50 °C に加熱したマントルに入れた。40 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 × 20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留 1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2 × 10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4 × 20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 60% CH_2Cl_2 により、鮮黄色の発泡体として不純なビスチオフェン (0.202 g) を得た。NMR は不純物を含む生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

【0290】

窒素下 23 °C で、 CH_2Cl_2 - 1,4-ジオキサン (10 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃 HCl (5 mL) を添加した。琥珀色の溶液を 20 時間攪拌 (500 rpm) し、1 N HCl (10 mL) および CH_2Cl_2 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を 1 N HCl (1 × 10 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2 × 10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% ~ 75% CH_2Cl_2 により、白色の発泡体としてビスチオフェン (0.141 g、0.1280 mmol、31% 2 ステップ) を得た。NMR は純粋な生成物を示した。

【0291】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.16–8.12 (m、4 H)、7.43 (ddd、 $J=8.7, 1.9, 0.9$ Hz、4 H)、7.38 (d、 $J=0.9$ Hz、2 H)、7.35 (ddd、 $J=10.6, 7.9, 2.1$ Hz、2 H)、7.20 (d、 $J=8.6$ Hz、4 H)、6.96 (d、 $J=1.5$ Hz、2 H)、4.15–4.05 (m、4 H)、1.91 (q、 $J=3.2, 2.8$ Hz、4 H)、1.45

(s、36H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、クロロホルム-d) δ -137.56 (ddd、 $J=21.7$ 、 11.4 、 3.9 Hz)、-147.93 (d、 $J=19.3$ Hz)、-157.70 (td、 $J=20.7$ 、 8.1 Hz)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 148.89-146.76 (m)、147.27、146.77-144.58 (m)、143.19、139.52 (ddd、 $J=254.7$ 、 16.3 、 14.1 Hz)、139.36、139.25 (dd、 $J=10.1$ 、 3.5 Hz)、127.64、123.67、123.38、123.03 (dd、 $J=8.0$ 、 3.0 Hz)、121.41、116.39、111.90、111.46-111.11 (m)、109.34、75.47 (d、 $J=3.5$ Hz)、34.72、31.98、26.07。

【0292】

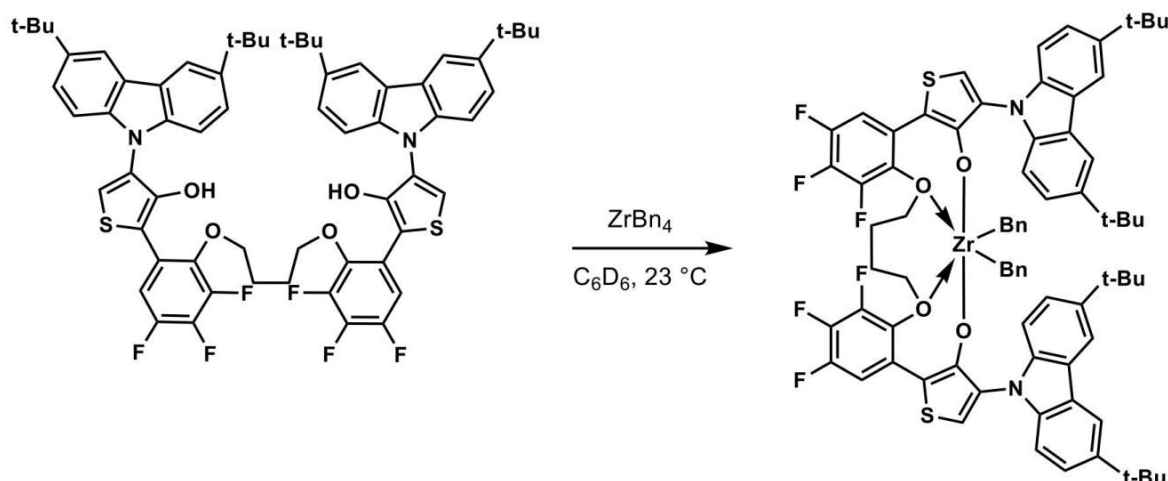
保護された配位子の特性評価：

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.10 (d、 $J=1.9$ Hz、4H)、7.68 (ddd、 $J=11.0$ 、 8.3 、 2.2 Hz、2H)、7.45 (ddd、 $J=8.7$ 、 1.9 Hz、4H)、7.40 (s、2H)、7.27 (d、 $J=8.6$ Hz、4H)、4.41 (s、4H)、4.24-4.18 (m、4H)、2.94 (q、 $J=7.1$ Hz、4H)、2.13-2.02 (m、4H)、1.45 (s、36H)、0.64 (t、 $J=7.0$ Hz、6H)。 ^{19}F NMR (470 MHz、クロロホルム-d) δ -140.52 (ddd、 $J=21.6$ 、 11.5 、 2.9 Hz)、-149.05 (d、 $J=19.7$ Hz)、-157.38 (td、 $J=20.8$ 、 8.4 Hz)。

【0293】

実施例 88：プロ触媒 39 の合成

【化 93】



配位子 20 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (2.42 mL) 中のチオフェン (7.4 mg、6.72 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.27 mL) 中の ZrBn_4 (3.4 mg、7.39 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.0025 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は、回転異性体との混合物として存在する生成物を示した。d-MeOH を使用して錯体を中和し、開始配位子を得た。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M または 0.005 M) を調製することができる。

【0294】

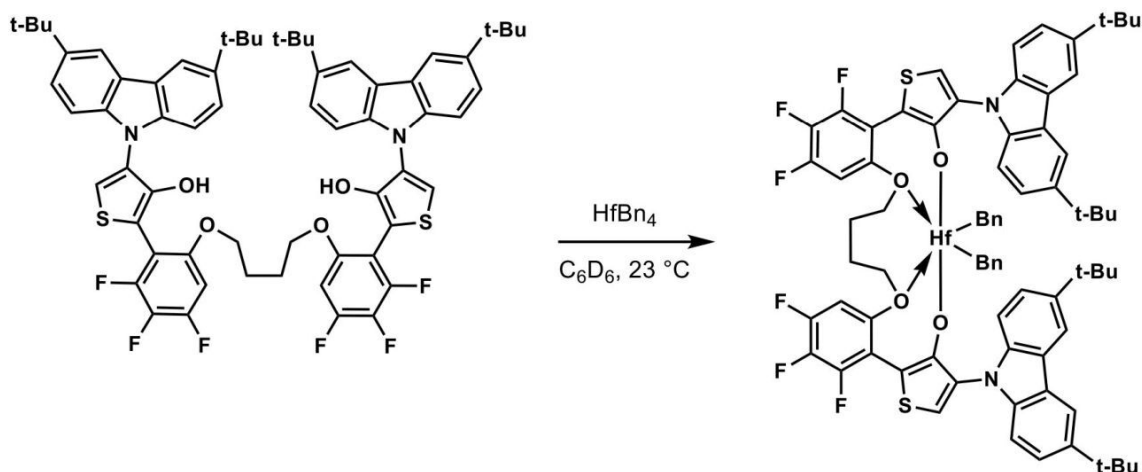
^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.52-8.49 (m、2H)、

8.33 (dd, $J=1.9, 0.7$ Hz, 2H)、7.62 (dd, $J=8.6, 1.9$ Hz, 2H)、7.54 (dd, $J=8.6, 0.7$ Hz, 2H)、7.49 (dd, $J=8.7, 1.9$ Hz, 2H)、7.37 (dd, $J=8.6, 0.6$ Hz, 2H)、6.91–6.86 (m, 2H)、6.83 (s, 2H)、6.70 (t, $J=7.3$ Hz, 2H)、6.57–6.47 (m, 2H)、6.17–6.13 (m, 4H)、5.60–5.55 (m, 2H)、4.02–3.91 (m, 2H)、3.23–3.12 (m, 2H)、1.58 (s, 18H)、1.29 (s, 18H)、1.06 (d, $J=11.5$ Hz, 2H)、0.90–0.73 (m, 2H)、0.65–0.58 (m, 2H)。 ^{19}F NMR (376 MHz、ベンゼン- d_6) δ -135.52 (ddd, $J=22.5, 10.7, 6.3$ Hz)、-141.09 (d, $J=20.9$ Hz)、-155.07 (td, $J=21.2, 7.9$ Hz)。

【0295】

実施例 89：プロ触媒 40 の合成

【化 94】



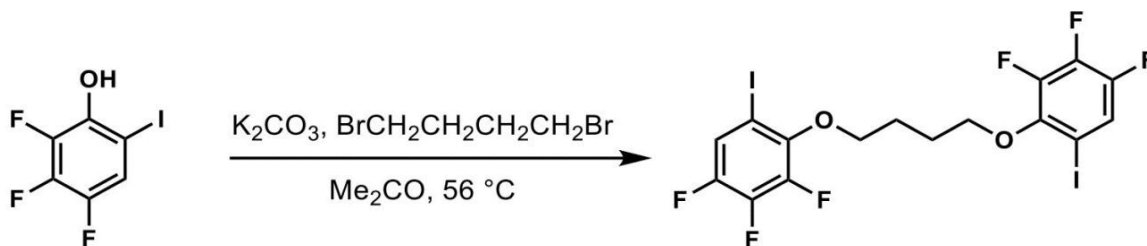
配位子 20 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (2.82 mL) 中のチオフェン (8.8 mg、7.99 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.38 mL) 中の HfBn_4 (4.8 mg、8.79 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.0025 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M) を調製することができる。

【0296】

^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.53 (dd, $J=2.0, 0.6$ Hz, 2H)、8.32 (t, $J=1.3$ Hz, 2H)、7.61 (dd, $J=8.5, 1.9$ Hz, 2H)、7.48–7.45 (m, 2H)、7.35 (dd, $J=8.5, 0.6$ Hz, 2H)、6.98–6.93 (m, 6H)、6.83 (s, 2H)、6.74–6.66 (m, 2H)、6.57–6.49 (m, 2H)、6.25–6.19 (m, 4H)、6.08–5.98 (m, 2H)、4.00–3.91 (m, 2H)、3.20–3.11 (m, 2H)、1.58 (s, 18H)、1.32–1.27 (m, 2H)、1.28 (s, 18H)、0.83–0.76 (m, 2H)、0.76–0.68 (m, 2H)、0.58–0.46 (m, 2H)。 ^{19}F NMR (376 MHz、ベンゼン- d_6) δ -134.93 (ddd, $J=22.5, 10.5, 6.5$ Hz)、-140.74 (d, $J=19.9$ Hz)、-154.84 (td, $J=21.4, 7.9$ Hz)。

【0297】

実施例90：ビス-4,5,6-トリフルオロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成
【化95】



10

窒素下で還流冷却器を備えたアセトン（50 mL）中のヨードフェノール（1.550 g、5.657 mmol、2.00当量）、 K_2CO_3 （2.346 g、16.972 mmol、6.00当量）、および1,4-ジブロモブタン（0.34 mL、2.829 mmol、1.00当量）の白色の不均一な混合物を 60°C に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌（500 rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、 23°C に冷却し、 CH_2Cl_2 （50 mL）で希釈し、5分間激しく攪拌（1000 rpm）し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ $3 \times 25\text{ mL}$ ）ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10% CH_2Cl_2 -ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル（1.410 g、2.342 mmol、83%）を得た。NMRは生成物を示した。

20

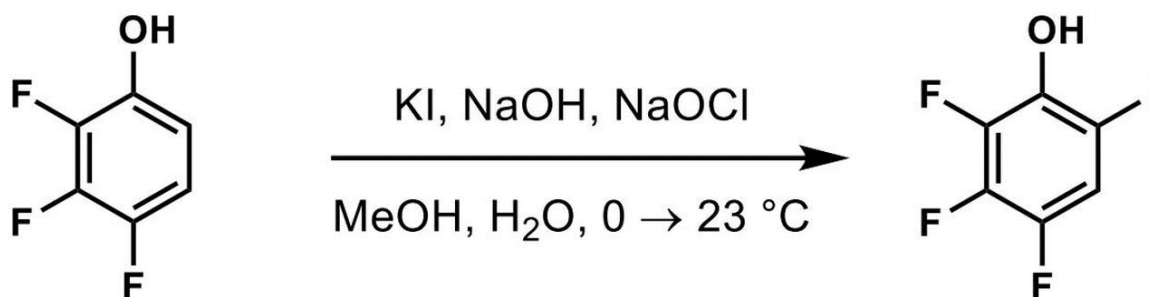
【0298】

^1H NMR（400 MHz、クロロホルム-d） δ 7.38（td、 $J=8.5$ 、2.6 Hz、2H）、4.20–4.09（m、4H）、2.09（h、 $J=2.7$ Hz、4H）。 ^{19}F NMR（376 MHz、クロロホルム-d） δ -138.88（dd、 $J=20.5$ 、9.0、3.2 Hz）、-146.39（dt、 $J=19.7$ 、2.8 Hz）、-155.64（td、 $J=20.0$ 、7.9 Hz）。 ^{13}C NMR（126 MHz、クロロホルム-d） δ 147.31（ddd、 $J=250.6$ 、10.6、2.7 Hz）、144.51（dd、 $J=10.0$ 、3.9 Hz）、144.51（ddd、 $J=254.7$ 、11.0、4.1 Hz）、140.78（ddd、 $J=254.1$ 、16.0、14.1 Hz）、120.35（dd、 $J=20.2$ 、3.7 Hz）、82.83（dd、 $J=7.7$ 、4.2 Hz）、74.23（d、 $J=4.5$ Hz）、26.72。

30

【0299】

実施例91：4,5,6-トリフルオロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成
【化96】



40

窒素下のメタノール（200 mL）および水（100 mL）中の出発フェノール（4.700 g、31.740 mmol、1.00当量）、 KI （9.221 g、55.544 mmol、1.75当量）、および NaOH 水溶液（95.2 mL、95.208 mmol、3.00当量）の白色の不均一な混合物を 60°C に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌（500 rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、 23°C に冷却し、 CH_2Cl_2 （50 mL）で希釈し、5分間激しく攪拌（1000 rpm）し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 （ $3 \times 25\text{ mL}$ ）ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10% CH_2Cl_2 -ヘキサン中の50% CH_2Cl_2 により、白色の固体として4,5,6-トリフルオロ-2-ヨードフェニルエーテル（1.410 g、2.342 mmol、83%）を得た。NMRは生成物を示した。

50

ol、3.00当量、1N)の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1時間激しく攪拌(1000rpm)し、その後、予冷した市販の水性漂白剤(80.0mL、55.544mmol、1.75当量、5.2%w/w)を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の溶液を0℃で2時間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、23℃で4時間攪拌し、固体のKH₂PO₄(25g)を添加し、続いて残留ヨウ素、水(100mL)を減少させるために飽和水性混合物Na₂S₂O₃(100mL)を添加し、混合物を10分間激しく攪拌し、CH₂Cl₂(50mL)で希釈し、二相性の黄色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をNa₂S₂O₃水溶液(2×50mL)で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂(2×25mL)を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50%CH₂Cl₂により、透明淡黄色の油としてo-ヨードフェノール(4.202g、15.337mmol、48%)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

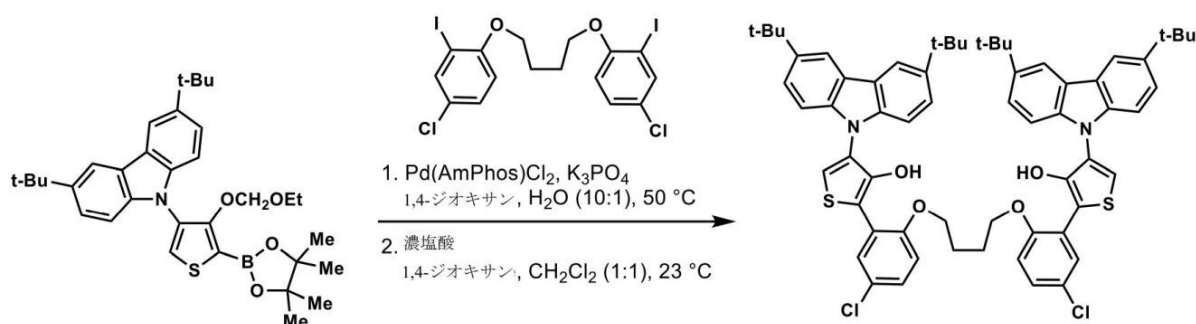
【0300】

¹H NMR(400MHz、クロロホルム-d) δ 7.33(tdd、J=8.8、2.7、0.9Hz、1H)、5.37(s、1H)。¹⁹F NMR(376MHz、クロロホルム-d) δ -143.20(ddd、J=21.0、9.5、3.8Hz)、-152.54(dt、J=19.4、3.4Hz)、-156.04(td、J=20.0、7.6Hz)。¹³C NMR(101MHz、クロロホルム-d) δ 145.31(ddd、J=247.4、10.7、2.4Hz)、142.06-141.31(m)、139.45(ddd、J=249.4、12.7、3.8Hz)、139.64-139.11(m)、119.82(dd、J=20.6、4.1Hz)、75.21(dd、J=8.0、4.6Hz)。

【0301】

実施例92：配位子21の合成

【化97】



チオフェンボロピナコラートエステル(1.000g、1.104mmol、2.70当量、NMRによる純度62%)、K₃PO₄(0.703g、3.312mmol、8.10当量)、Pd(AmPhos)Cl₂(58.0mg、0.0818mmol、0.20当量)、およびビスフェニルヨード(0.230g、0.4089mmol、1.00当量)の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返す。次いで、脱酸素化1,4-ジオキサン(8.0mL)および脱酸素化水(0.8mL)をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌(1000rpm)した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂(4×20mL)で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン(2×10mL)を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物をCH₂Cl₂(20mL)に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂(4×20mL)ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中

の10%~75%CH₂Cl₂により、淡赤色の非晶質発泡体として不純なビスチオフェン(0.232g)を得た。NMRは不純物を含有する生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

【0302】

窒素下23℃で、CH₂Cl₂-1,4-ジオキサン(10mL、1:1)中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl(5mL)を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌(500rpm)し、1NHCl(10mL)およびCH₂Cl₂(10mL)で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1NHCl(1×10mL)で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂(2×10mL)を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~75%CH₂Cl₂により、白色の発泡体としてビスチオフェン(0.143g、0.1346mmol、33%2ステップ)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

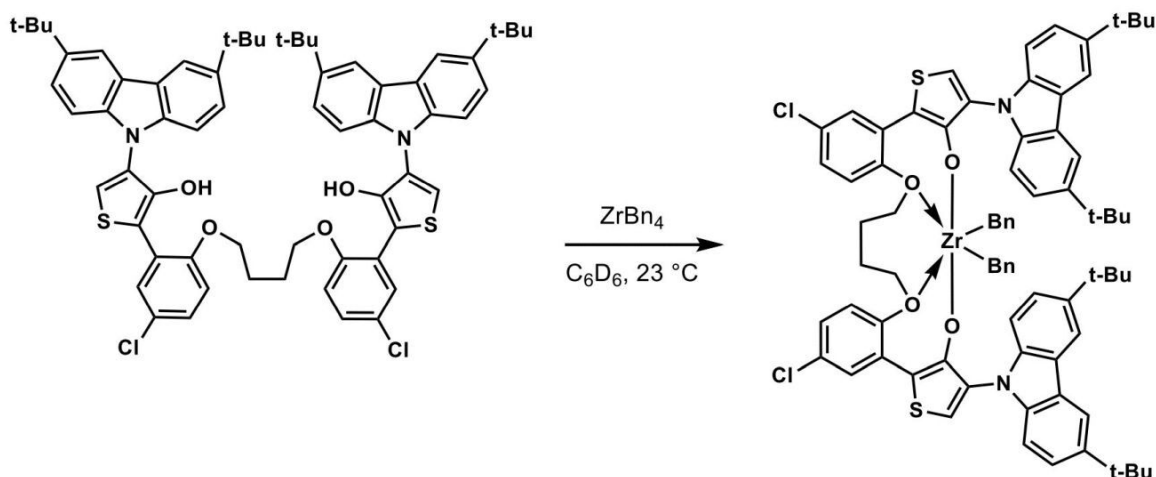
【0303】

¹H NMR(500MHz、クロロホルム-d) δ 8.15(dd、J=1.9、0.6Hz、4H)、7.66(d、J=2.6Hz、2H)、7.42(dd、J=8.6、1.9Hz、4H)、7.35(s、2H)、7.24-7.20(m、4H)、7.18(dd、J=8.7、2.6Hz、2H)、7.04(s、2H)、6.79(d、J=8.8Hz、2H)、4.04(q、J=3.6、2.8Hz、4H)、1.91(q、J=2.8、2.4Hz、4H)、1.47(s、36H)。¹³C NMR(126MHz、クロロホルム-d) δ 152.34、146.98、142.94、139.54、129.92、128.19、127.84、127.46、124.63、123.58、123.27、120.85、116.30、115.08、113.72、109.51、70.29、34.74、32.05、25.81。

【0304】

実施例93：プロ触媒41の合成

【化98】



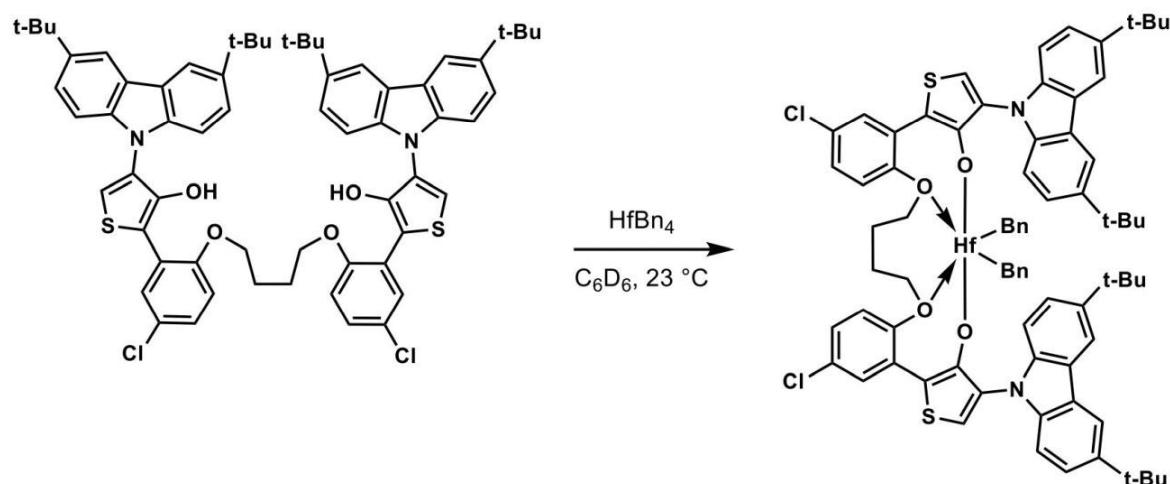
配位子21を、使用前にPhMe(4×10mL)を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆(1.55mL)中のチオフェン(9.2mg、8.66μmol、1.00当量)の透明無色の溶液に、C₆D₆(0.18mL)中のZrBn₄(4.3mg、9.53μmol、1.10当量)の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌(500rpm)した後、淡鮮黄色の溶液を0.20μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液(0.0025Mまたは0.005M)を調製することができる。

【0305】

^1H NMR (500 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.43 (dd、 $J=2.0, 0.6$ Hz、2H)、8.29 (dd、 $J=1.9, 0.6$ Hz、2H)、7.53–7.48 (m、4H)、7.45 (dd、 $J=8.5, 1.9$ Hz、2H)、7.34 (dd、 $J=8.7, 0.6$ Hz、2H)、7.31 (d、 $J=2.6$ Hz、2H)、7.22–7.19 (m、2H)、6.91–6.86 (m、2H)、6.83 (dd、 $J=8.7, 2.7$ Hz、2H)、6.81 (s、2H)、6.79–6.74 (m、2H)、6.24–6.19 (m、4H)、4.98 (d、 $J=8.7$ Hz、2H)、3.88–3.78 (m、2H)、3.12 (dd、 $J=11.9, 4.7$ Hz、2H)、1.44 (s、18H)、1.29 (s、18H)、0.98 (d、 $J=12.3$ Hz、2H)、0.71–0.64 (m、2H)、0.53 (d、 $J=12.3$ Hz、2H)、0.53–0.47 (m、2H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、ベンゼン- d_6) δ 154.32、152.71、146.13、143.43、143.02、139.29、139.12、131.33、130.56、130.43、129.56、128.90、128.33、126.54、126.07、125.16、124.69、124.51、124.12、122.73、122.43、121.25、118.17、116.44、115.69、115.54、112.22、108.73、74.66、72.01、34.54、34.46、31.94、31.71、25.77。

【0306】

実施例 94：プロ触媒 42 の合成
【化 99】



配位子 21 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C_6D_6 (1.12 mL) 中のチオフェン (6.8 mg、6.40 μmol 、1.00 当量) の透明無色の溶液に、 C_6D_6 (0.16 mL) 中の HfBn_4 (3.8 mg、7.04 μmol 、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、 C_6D_6 中の 0.005 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

【0307】

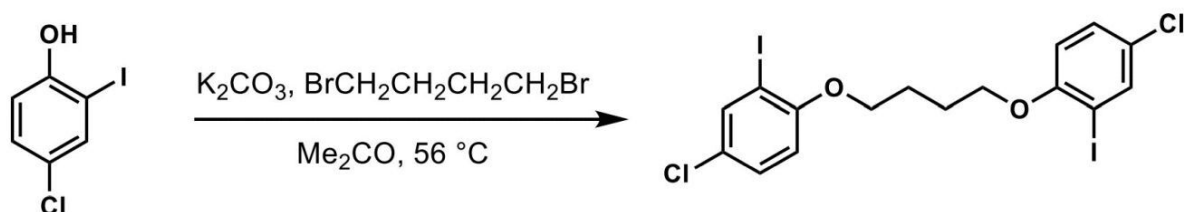
^1H NMR (400 MHz、ベンゼン- d_6) δ 8.43 (d、 $J=1.9$ Hz、2H)、8.28 (d、 $J=1.8$ Hz、2H)、7.49 (dd、 $J=8.7, 1.9$ Hz、2H)、7.43 (dd、 $J=8.6, 2.0$ Hz、2H)、7.31 (d、 $J=2.6$ Hz、2H)、7.24 (d、 $J=8.7$ Hz、2H)、7.17 (d、 $J=8.6$ Hz、2H)、6.98–6.93 (m、2H)、6.92–6.87 (m、2H)、6

． 83 (dd、 $J=8.8$ 、 2.7 Hz、 $2H$)、6.79 (s、 $2H$)、6.73 (tt、 $J=7.3$ 、 1.3 Hz、 $2H$)、6.27–6.22 (m、 $4H$)、4.96 (d、 $J=8.8$ Hz、 $2H$)、3.88–3.76 (t、 $J=10.8$ Hz、 $2H$)、3.19–3.06 (m、 $2H$)、1.43 (s、 $18H$)、1.28 (s、 $18H$)、0.89 (d、 $J=13.4$ Hz、 $2H$)、0.70–0.57 (m、 $2H$)、0.47–0.36 (m、 $2H$)、0.27–0.20 (m、 $2H$)。 ^{13}C NMR (101 MHz、ベンゼン- d_6) δ 153.93、152.73、147.19、143.50、143.04、139.24、139.01、138.50、131.61、130.40、129.58、129.05、128.32、126.62、124.98、124.56、124.34、122.64、122.33、121.16、118.13、116.39、115.56、114.96、112.37、108.72、82.98、78.97、34.53、34.45、31.93、31.70、25.93。

【0308】

実施例 95：ビス-4-クロロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成

【化100】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (60 mL) 中のヨードフェノール (1.604 g、6.303 mmol、2.00 当量)、 K_2CO_3 (2.613 g、18.909 mmol、6.00 当量)、および 1,4-ジブロモブタン (0.38 mL、3.151 mmol、1.00 当量) の白色の不均一な混合物を 60 °C に加熱したマントルに入れ、48 時間攪拌 (500 rpm) した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23 °C に冷却し、 CH_2Cl_2 (50 mL) で希釈し、5 分間激しく攪拌 (1000 rpm) し、セライトパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (3×25 mL) ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10% CH_2Cl_2 –ヘキサン中の 50% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル (1.712 g、3.041 mmol、97%) を得た。NMR は生成物を示した。

【0309】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム- d) δ 7.73 (d、 $J=2.5$ Hz、 $2H$)、7.27–7.23 (m、 $2H$)、6.73 (d、 $J=8.8$ Hz、 $2H$)、4.14–4.04 (m、 $4H$)、2.10 (h、 $J=2.4$ Hz、 $4H$)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム- d) δ 156.29、138.50、129.17、126.28、112.40、86.72、69.01、25.92。

【0310】

実施例 96：配位子 22 の合成

10

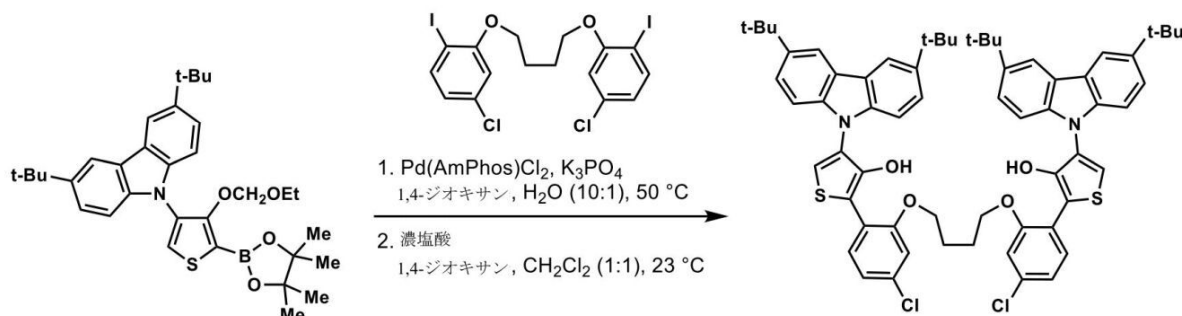
20

30

40

50

【化101】



10

チオフェンボロピナコラートエステル（1.000 g、1.104 mmol、2.70当量、NMRによる純度62%）、K₃PO₄（0.703 g、3.312 mmol、8.10当量）、Pd（AmPhos）Cl₂（58.0 mg、0.0818 mmol、0.20当量）、およびビスフェニルヨード（0.230 g、0.4089 mmol、1.00当量）の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1,4-ジオキサン（8.0 mL）および脱酸素化水（0.8 mL）をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌（1000 rpm）した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20 mL）で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン（2×10 mL）を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物をCH₂Cl₂（20 mL）に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20 mL）ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～75% CH₂Cl₂により、淡赤色の非晶質発泡体として不純なビスチオフェン（0.161 g）を得た。NMRは不純物を含有する生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

20

【0311】

窒素下23℃で、CH₂Cl₂-1,4-ジオキサン（10 mL、1:1）中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl（5 mL）を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌（500 rpm）し、1 N HCl（10 mL）およびCH₂Cl₂（10 mL）で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1 N HCl（1×10 mL）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2×10 mL）を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～75% CH₂Cl₂により、白色の固体としてビスチオフェン（0.121 g、0.1139 mmol、24% 2ステップ）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

30

【0312】

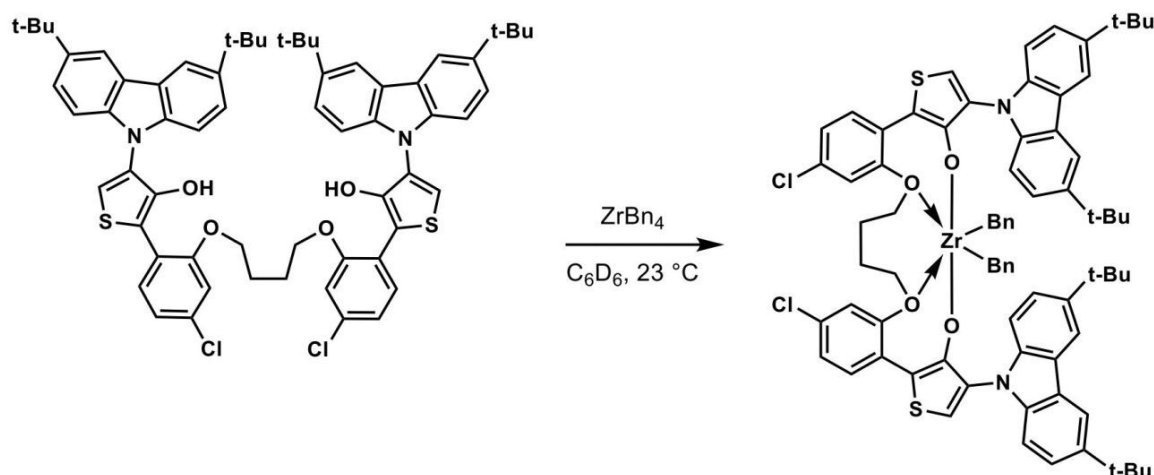
¹H NMR（500 MHz、クロロホルム-d） δ 8.13（d、J=1.9 Hz、4H）、7.60（d、J=8.3 Hz、2H）、7.39（dd、J=8.6、1.9 Hz、4H）、7.31（s、2H）、7.20（d、J=8.6 Hz、4H）、7.10（dd、J=8.4、2.0 Hz、2H）、6.94（d、J=2.0 Hz、2H）、6.70（s、2H）、4.09-4.02（m、4H）、1.99-1.90（m、4H）、1.44（s、36H）。¹³C NMR（126 MHz、クロロホルム-d） δ 154.27、146.45、142.91、139.52、133.98、131.08、127.26、123.54、123.24、122.78、121.45、120.37、116.29、114.09、114.02、109.48、69.93、34.70、32.01、25.84。

40

【0313】

50

実施例 97：プロ触媒 43 の合成
【化 102】



配位子 22 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.82 mL) 中のチオフェン (10.7 mg、10.10 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.20 mL) 中の ZrBn₄ (5.0 mg、11.10 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M または 0.005 M) を調製することができる。

【0314】

¹H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.51–8.44 (m、4 H)、8.35–8.26 (m、2 H)、7.63–7.54 (m、4 H)、7.29–7.26 (m、2 H)、7.14 (d、J=8.3 Hz、2 H)、6.94 (s、2 H)、6.91 (dd、J=8.3、2.1 Hz、2 H)、6.85–6.77 (m、4 H)、6.51–6.48 (m、4 H)、6.40–6.32 (m、2 H)、5.86 (d、J=2.1 Hz、2 H)、3.48–3.38 (m、2 H)、3.32 (m、2 H)、1.73 (d、J=13.1 Hz、2 H)、1.33 (s、18 H)、1.23 (s、18 H)、1.03–0.96 (m、2 H)、0.92–0.79 (m、2 H)、0.50 (d、J=13.1 Hz、2 H)。¹³C NMR (126 MHz、ベンゼン-d₆) δ 152.92、151.61、146.86、146.45、143.89、143.60、143.13、142.96、140.01、138.84、138.68、134.86、130.56、126.63、126.27、124.11、123.99、123.63、123.00、122.36、121.39、116.78、115.97、75.66、72.03、34.54、34.50、34.47、34.41、31.82、31.69。

【0315】

実施例 98：プロ触媒 44 の合成

10

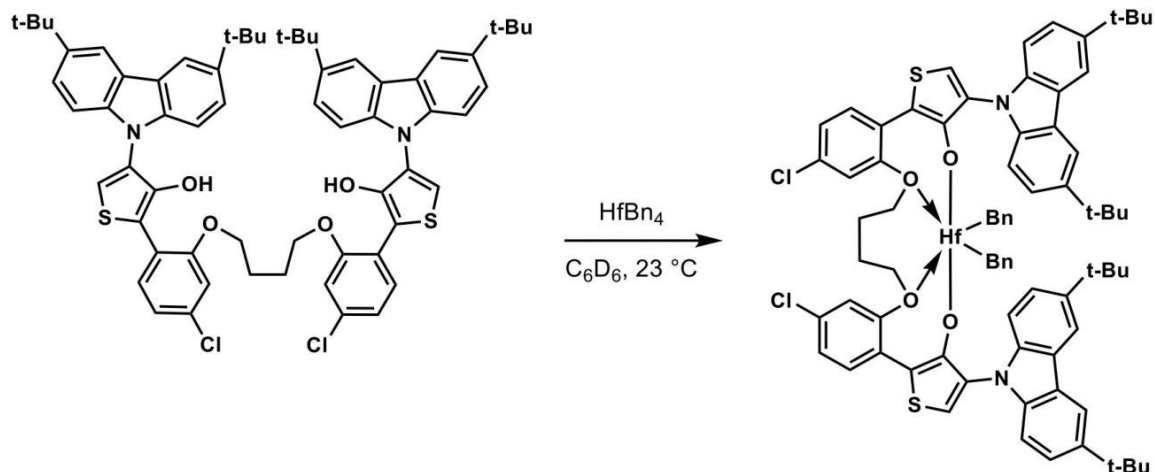
20

30

40

50

【化 103】



配位子 22 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.99 mL) 中のチオフェン (12.0 mg、11.30 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.27 mL) 中の HfBn₄ (6.8 mg、12.43 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液として hafnium 錯体を得た。NMR は回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

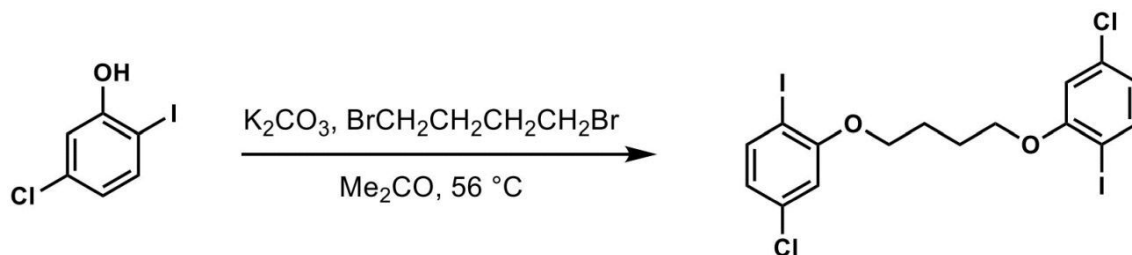
【0316】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.57 (d、J=1.9 Hz、2 H)、8.43–8.38 (m、2 H)、7.60–7.43 (m、4 H)、7.18 (d、J=8.6 Hz、2 H)、6.96 (ddq、J=7.4、1.4、0.7 Hz、4 H)、6.91–6.85 (m、2 H)、6.81 (s、2 H)、6.82–6.79 (m、2 H)、6.75 (tt、J=7.3、1.2 Hz、2 H)、6.66 (dd、J=8.4、2.1 Hz、2 H)、6.50–6.45 (m、4 H)、5.54 (d、J=2.1 Hz、2 H)、3.66–3.53 (m、2 H)、2.90–2.83 (m、2 H)、1.33 (s、18 H)、1.22 (s、18 H)、1.05 (dd、J=13.4、5.9 Hz、2 H)、0.91–0.71 (m、2 H)、0.55–0.40 (m、2 H)、0.34 (d、J=13.6 Hz、2 H)。

【0317】

実施例 99：ビス-5-クロロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成

【化 104】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (100 mL) 中のヨードフェノール (2.475 g、9.727 mmol、2.00 当量)、K₂CO₃ (4.033 g、29.180 mmol、6.00 当量)、および 1,4-ジブロモブタン (0.58 mL、4.864 mmol、1.00 当量) の白色の不均一な混合物を 60 °C に加熱したマントルに入れ

、36時間攪拌（500rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃に冷却し、CH₂Cl₂（50mL）で希釈し、5分間激しく攪拌（1000rpm）し、セライトパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（3×25mL）ですすぎ、得られた濾液溶液をセライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%CH₂Cl₂－ヘキサン中の50%CH₂Cl₂により、白色の固体としてビスヨードフェニルエーテル（2.456g、4.362mmol、90%）を得た。NMRは生成物を示した。

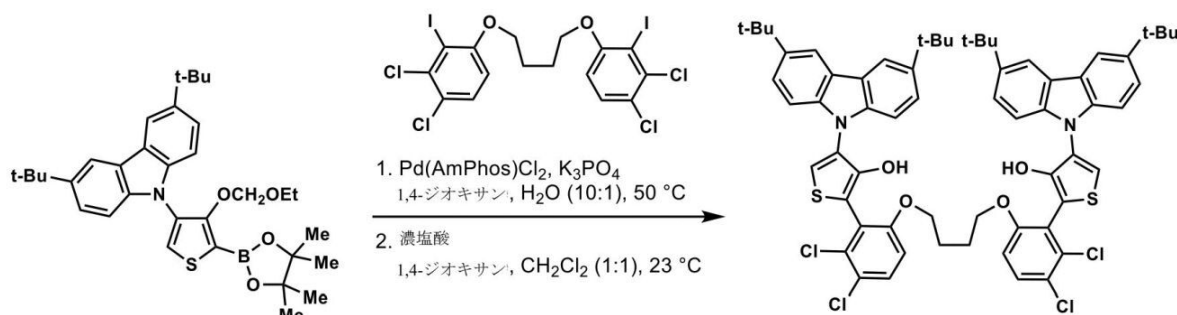
【0318】

¹H NMR（400MHz、クロロホルム-d） δ 7.64（d、J=8.3Hz、2H）、6.79（d、J=2.2Hz、2H）、6.70（dd、J=8.3、2.2Hz、2H）、4.16－4.03（m、4H）、2.15－2.04（m、4H）。¹³C NMR（101MHz、クロロホルム-d） δ 158.00、139.68、135.13、122.49、112.66、83.83、68.90、25.86。

【0319】

実施例100：配位子23の合成

【化105】



チオフェンボロピナコラートエステル（1.000g、1.104mmol、2.70当量、NMRによる純度62%）、K₃PO₄（0.703g、3.312mmol、8.10当量）、Pd（AmPhos）Cl₂（58.0mg、0.0818mmol、0.20当量）、およびビスフェニルヨード（0.258g、0.4089mmol、1.00当量）の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1，4-ジオキサン（8.0mL）および脱酸素化水（0.8mL）をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌（1000rpm）した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20mL）で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1，4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン（2×10mL）を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物をCH₂Cl₂（20mL）に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂（4×20mL）ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～100%CH₂Cl₂により、淡赤色の非晶質発泡体として不純なビスチオフェン（0.271g）を得た。NMRは不純物を含有する生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

【0320】

窒素下23℃で、CH₂Cl₂－1，4-ジオキサン（10mL、1：1）中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl（5mL）を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌（500rpm）し、1N HCl（10mL）およびCH₂Cl₂（10mL）で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl（1×10mL）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2×10mL）を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システム

を介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~100%CH₂Cl₂により、白色の固体としてビスチオフェン(0.126g、0.1114mmol、27% 2ステップ)を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

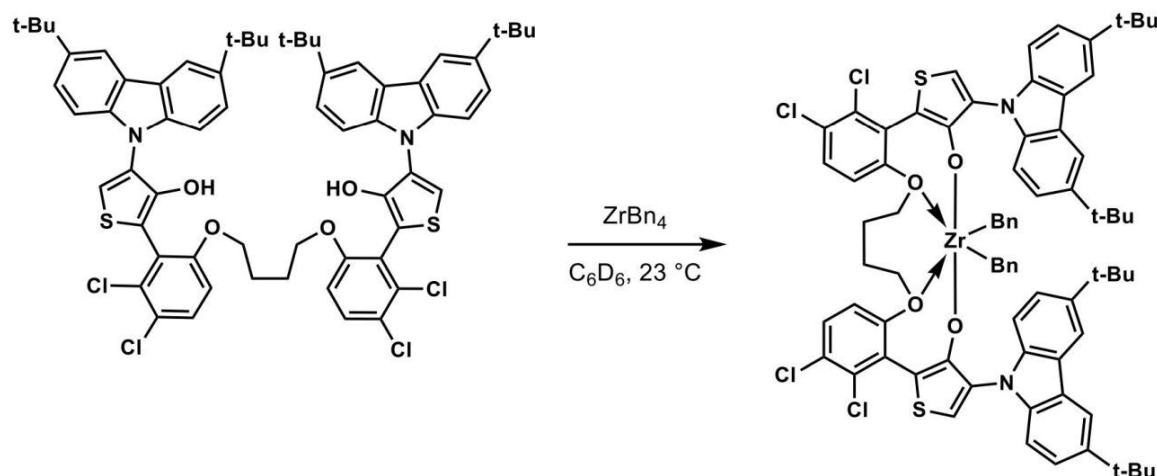
【0321】

¹H NMR (500MHz、クロロホルム-d) δ 8.13 (d、J=1.9Hz、4H)、7.41 (h、J=8.6、7.4Hz、4H)、7.37 (s、2H)、7.27 (d、J=9.4Hz、2H)、7.22 (d、J=8.6Hz、4H)、6.64 (d、J=9.0Hz、2H)、4.84 (s、2H)、3.95-3.85 (m、4H)、1.81-1.73 (m、4H)、1.44 (s、36H)。¹³C NMR (126MHz、クロロホルム-d) δ 156.55、146.38、143.30、139.26、134.56、130.70、125.87、125.62、123.84、123.40、122.00、120.38、116.38、111.87、111.71、109.32、69.13、34.74、32.00、25.74。

【0322】

実施例101：プロ触媒45の合成

【化106】



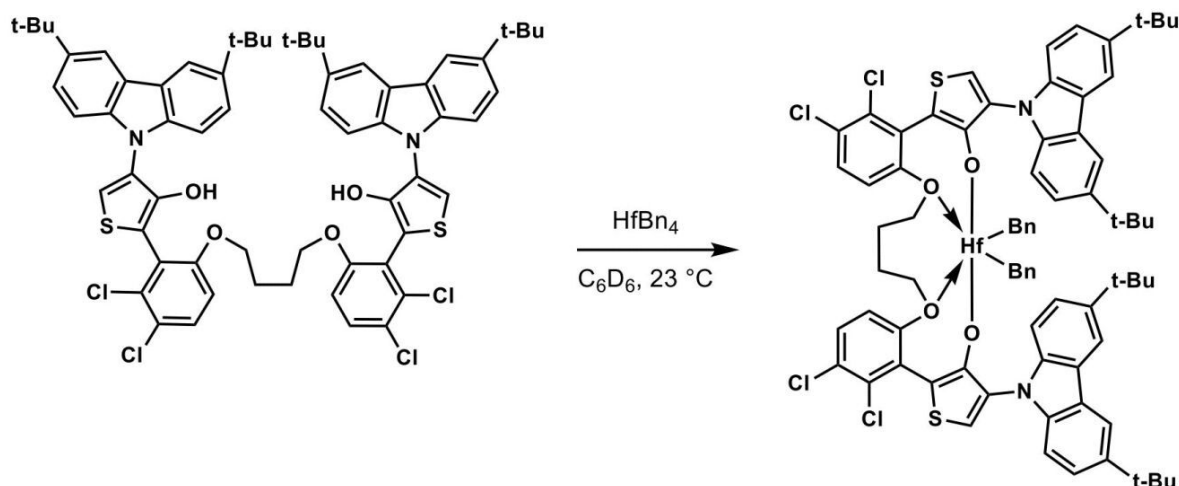
配位子23を、使用前にPhMe(4x10mL)を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆(1.64mL)中のチオフェン(10.3mg、9.11μmol、1.00当量)の透明無色の溶液に、C₆D₆(0.18mL)中のZrBn₄(4.6mg、10.02μmol、1.10当量)の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌(500rpm)した後、淡鮮黄色の溶液を0.20μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液(0.0025Mまたは0.005M)を調製することができる。

【0323】

¹H NMR (500MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.42 (d、J=1.9Hz、2H)、8.26 (d、J=1.9Hz、2H)、7.47 (ddd、J=8.5、6.3、1.9Hz、2H)、7.38 (d、J=8.7Hz、2H)、7.25 (d、J=8.5Hz、2H)、6.99-6.95 (m、6H)、6.94 (s、2H)、6.86 (d、J=8.8Hz、2H)、6.80 (d、J=7.4Hz、2H)、6.37-6.32 (m、2H)、6.09 (m、2H)、4.91 (d、J=8.8Hz、2H)、3.79 (t、J=10.1Hz、2H)、3.20-3.13 (m、2H)、1.47 (s、18H)、1.27 (s、18H)、0.95-0.78 (m、2H)、0.73 (d、J=11.6Hz、2H)、0.63-0.55 (m、2H)、0.35 (d、J=11.7Hz、2H)。

【0324】

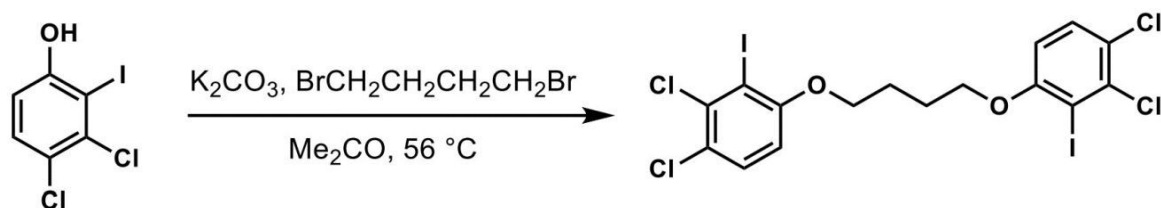
実施例102：プロ触媒46の合成
【化107】



配位子23を、使用前にPhMe（4 x 10 mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆（1.18 mL）中のチオフェン（7.6 mg、6.72 μmol、1.00当量）の透明無色の溶液に、C₆D₆（0.16 mL）中のHfBn₄（4.0 mg、7.40 μmol、1.10当量）の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌（500 rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005 M溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは複雑な回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.005 M）を調製することができる。

【0325】

実施例103：ビス-3,4-ジクロロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成
【化108】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン（65 mL）中のヨードフェノール（4.112 g、14.234 mmol、2.20当量）、K₂CO₃（5.902 g、42.702 mmol、6.60当量）、および1,4-ジブromobutan（0.77 mL、6.470 mmol、1.00当量）の白色の不均一な混合物を60℃に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌（500 rpm）した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃に冷却し、NaOH水溶液（100 mL、1 N）で希釈し、2分間攪拌し、吸引濾過し、濾過した白色固体をNaOH水溶液（2 x 25 mL、1 N）ですすぎ、次いで水（2 x 25 mL）および冷たいCH₂Cl₂（2 x 20 mL）ですすぎ、得られた濾過した白色固体を収集し、濾液の二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をNaOH水溶液（2 x 25 mL）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2 x 25 mL）で抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、濃縮し、濾過した固体と混合して、白色の固体としてヨードフェニルエーテル（3.813 g、6.034 mmol、93%）を得た。NMR（60℃および100℃で）生成物を示した。

【0326】

60℃でのVT NMR: ^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 7.38 (d、 $J=8.8$ Hz、2H)、6.65 (d、 $J=8.9$ Hz、2H)、4.11 (q、 $J=4.3$ 、3.2 Hz、4H)、2.11 (dt、 $J=5.4$ 、3.3 Hz、4H)。

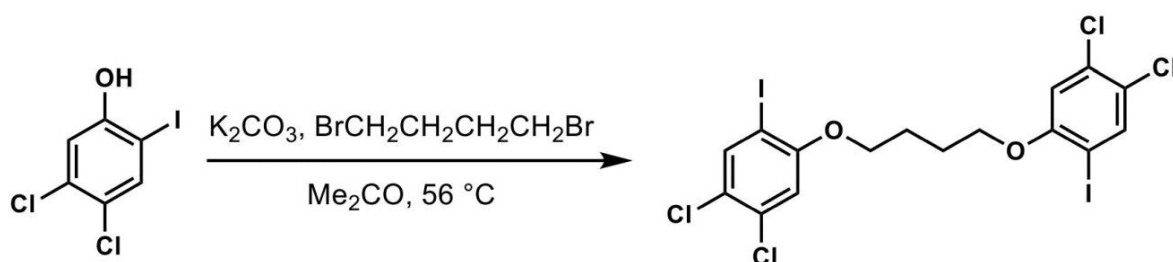
【0327】

100℃でのVT NMR: ^1H NMR (400 MHz、DMSO-d₆) δ 7.54 (dd、 $J=8.9$ 、1.5 Hz、2H)、6.96 (dd、 $J=8.9$ 、1.8 Hz、2H)、4.16 (ddt、 $J=5.9$ 、3.6、2.2 Hz、4H)、1.97 (dq、 $J=5.9$ 、2.6 Hz、4H)。 ^{13}C NMR (101 MHz、DMSO-d₆) δ 158.69、136.57、130.92、130.75、123.17、93.97、70.20、25.87。

10

【0328】

実施例104: ビス-4,5-ジクロロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成
【化109】



20

窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (50 mL) 中のヨードフェノール (2.454 g、8.494 mmol、2.00 当量)、K₂CO₃ (3.522 g、25.483 mmol、6.00 当量)、および 1,4-ジブロモブタン (0.50 mL、4.247 mmol、1.00 当量) の白色の不均一な混合物を 60℃ に加熱したマントルに入れ、36 時間攪拌 (500 rpm) した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃ に冷却し、NaOH 水溶液 (100 mL、1 N) で希釈し、2 分間攪拌し、吸引濾過し、濾過した白色固体を NaOH 水溶液 (2×25 mL、1 N) ですすぎ、次いで水 (2×25 mL) および冷たい CH₂Cl₂ (2×20 mL) ですすぎ、得られた濾過した白色固体を収集し、濾液の二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を NaOH 水溶液 (2×25 mL) で洗浄し、残留有機物を CH₂Cl₂ (2×25 mL) で抽出し、混合し、固体 Na₂SO₄ で脱水し、濃縮し、濾過した固体と混合して、白色の固体としてヨードフェニルエーテル (2.272 g、3.596 mmol、85%) を得た。NMR (55℃) は生成物を示した。

30

【0329】

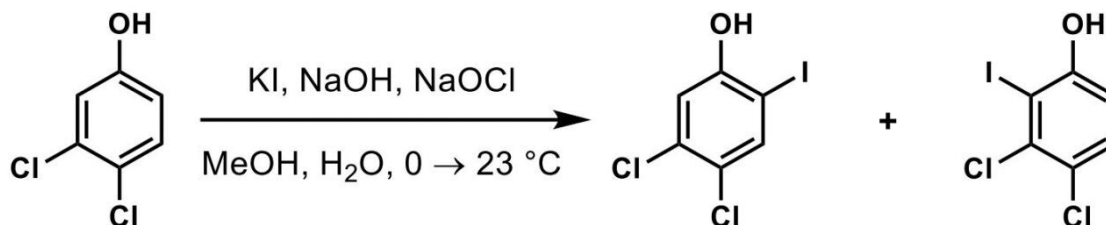
NMR スペクトルは 55℃ で実現した: ^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.80 (s、2H)、6.88 (s、2H)、4.12 (qd、 $J=5.6$ 、3.7、3.3 Hz、4H)、2.11 (dq、 $J=5.7$ 、2.9 Hz、4H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 156.81、139.43、133.07、125.07、113.61、84.17、69.50、25.82。

40

【0330】

実施例105: 4,5-ジクロロ-2-ヨードフェノールおよび 3,4-ジクロロ-2-ヨードフェノールの合成

【化110】



窒素下のメタノール（250 mL）および水（125 mL）中の出発フェノール（5.020 g、30.798 mmol、1.00当量）、KI（8.947 g、53.896 mmol、1.75当量）、およびNaOH水溶液（92 mL、92.394 mmol、3.00当量、1 N）の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1時間激しく攪拌（1000 rpm）し、その後、予冷した市販の水性漂白剤（77 mL、53.896 mmol、1.75当量、5.2% w/w）を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で鮮黄色の溶液を0℃で2時間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、23℃で4時間攪拌し、固体のKH₂PO₄（25 g）を添加し、続いて残留ヨウ素、水（100 mL）を減少させるために飽和水性混合物Na₂S₂O₃（100 mL）を添加し、混合物を10分間激しく攪拌し、CH₂Cl₂（50 mL）で希釈し、二相性の黄色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をNa₂S₂O₃水溶液（2×50 mL）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2×25 mL）を使用して水層から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン-ヘキサン中の50% CH₂Cl₂により、透明淡黄色の非晶質発泡体として2-ヨード-4,5-ジクロロフェノール（2.738 g、9.478 mmol、31%）、および透明淡黄色の発泡体としての2-ヨード-3,4-ジクロロフェノール（3.325 g、11.509 mmol、37%）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0331】

2-ヨード-4,5-ジクロロフェノールの特性評価：¹H NMR（500 MHz、クロロホルム-d） δ 7.71（s、1H）、7.10（s、1H）、5.27（s、1H）。

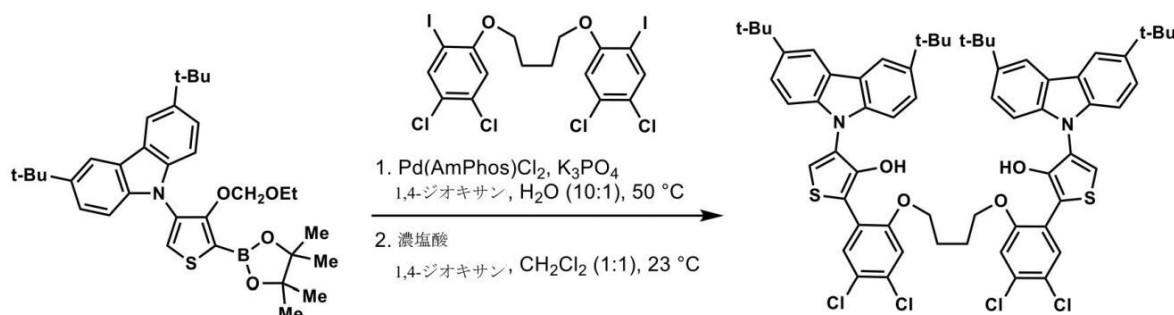
【0332】

2-ヨード-3,4-ジクロロフェノールの特性評価：¹H NMR（400 MHz、クロロホルム-d） δ 7.32（d、J=8.9 Hz、1H）、6.86（d、J=8.8 Hz、1H）、5.44（s、1H）。¹³C NMR（101 MHz、クロロホルム-d） δ 155.15、136.20、130.76、123.74、113.74、91.99。

【0333】

実施例106：配位子24の合成

【化111】



チオフェンボロピナコラートエステル（1.000 g、1.104 mmol、2.7

0 当量、NMRによる純度62%)、 K_3PO_4 (0.703 g、3.312 mmol、8.10 当量)、Pd (AmPhos) Cl_2 (58.0 mg、0.0818 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨージド (0.258 g、0.4089 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに3回繰り返し、次いで、脱酸素化1,4-ジオキサン (8.0 mL) および脱酸素化水 (0.8 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を50℃に加熱したマントルに入れた。40時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に23℃まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留1,4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2×10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH_2Cl_2 (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、 CH_2Cl_2 (4×20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%~100% CH_2Cl_2 により、淡赤色の非晶質発泡体として不純なビスチオフェン (0.212 g) を得た。NMRは不純物を含有する生成物を示した。この不純な物質を、続く反応に使用した。

【0334】

窒素下23℃で、 CH_2Cl_2 -1,4-ジオキサン (10 mL、1:1) 中の不純な結合生成物の溶液に、濃HCl (5 mL) を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌 (500 rpm) し、1N HCl (10 mL) および CH_2Cl_2 (10 mL) で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl (1×10 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×10 mL) を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の25%~100% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてビスチオフェン (0.113 g、0.0999 mmol、24% 2ステップ) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

【0335】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 8.13 (d、 $J=1.9$ Hz、4H)、7.85 (s、2H)、7.40 (dd、 $J=8.6$ 、1.9 Hz、4H)、7.32 (s、2H)、7.18 (d、 $J=8.6$ Hz、4H)、7.03 (s、2H)、6.46 (s、2H)、4.11-4.05 (m、4H)、2.04-1.96 (m、4H)、1.44 (s、36H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 152.71、146.95、143.16、139.40、131.51、130.92、127.07、125.84、123.68、123.34、122.96、120.92、116.36、115.20、112.57、109.39、70.17、34.72、32.00、25.85。

【0336】

実施例107：プロ触媒47の合成

10

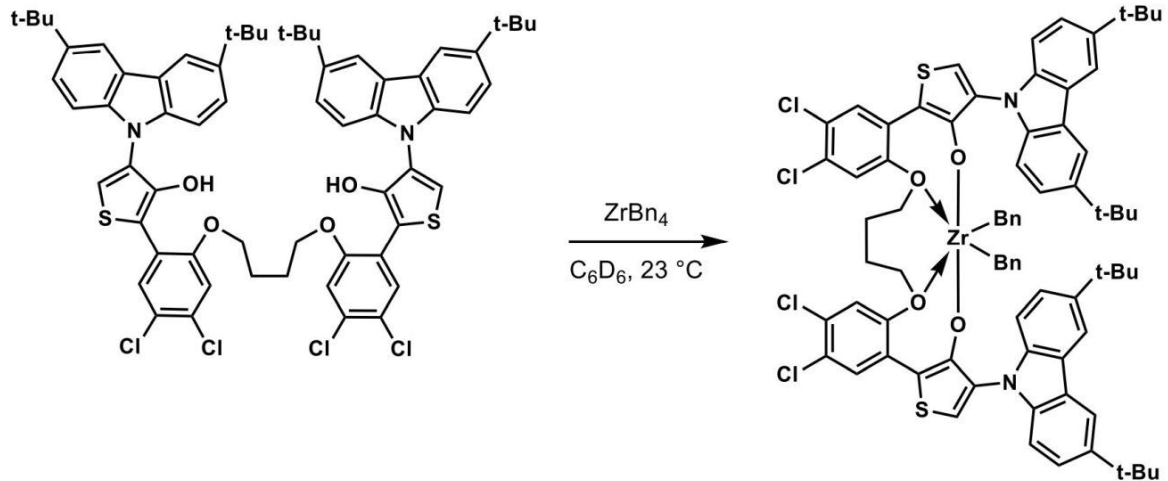
20

30

40

50

【化 1 1 2】



配位子 24 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.40 mL) 中のチオフェン (8.8 mg、7.78 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.16 mL) 中の ZrBn₄ (3.9 mg、8.56 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMR は回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.0025 M または 0.005 M) を調製することができる。

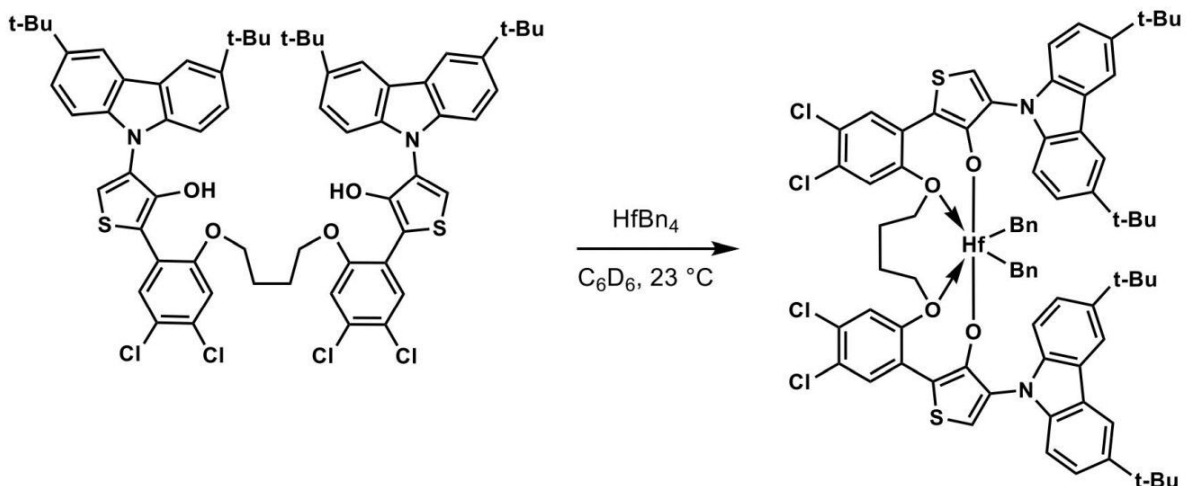
【0337】

¹H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.54 (dd、J = 1.9、0.7 Hz、2H)、8.42 (dd、J = 1.8、0.8 Hz、2H)、7.62–7.56 (m、4H)、7.47 (dd、J = 8.6、1.9 Hz、2H)、7.18 (dd、J = 8.5、0.7 Hz、2H)、6.99–6.96 (m、6H)、6.94–6.90 (m、2H)、6.77 (s、2H)、6.38–6.32 (m、4H)、5.58 (s、2H)、3.58–3.50 (m、2H)、2.85–2.79 (m、2H)、1.48 (s、18H)、1.30 (s、18H)、0.92–0.83 (m、2H)、0.72 (d、2H)、0.59–0.54 (m、4H)。

【0338】

実施例 108：プロ触媒 48 の合成

【化 1 1 3】



配位子 24 を、使用前に PhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した 23 °C のグローブボックス内で、無水 C₆D₆ (1.24 mL) 中のチオフェン (8.0 mg、7.07 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.17 mL) 中の HfBn₄ (4.2 mg、7.78 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30 分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を 0.20 μm の PTFE サブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆ 中の 0.005 M 溶液としてハフニウム錯体を得た。NMR は回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒として PhMe を用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

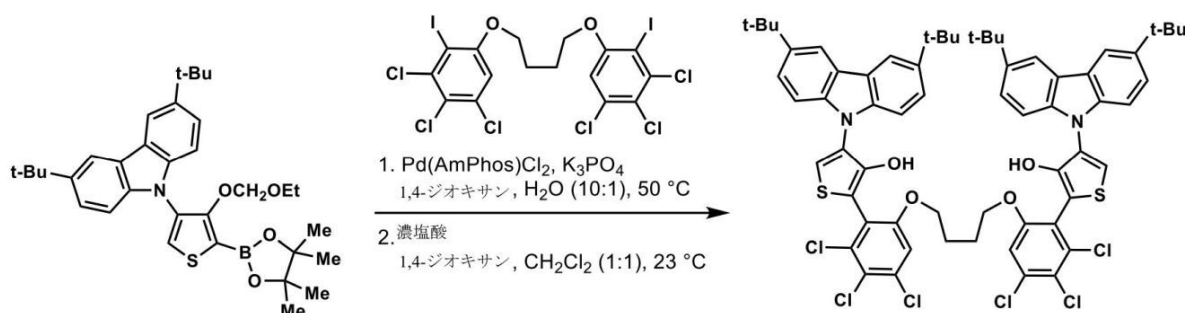
【0339】

¹H NMR (500 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.56 (dd、J = 2.0、0.6 Hz、2H)、8.44 (dd、J = 1.7、0.8 Hz、2H)、7.62–7.53 (m、4H)、7.46 (dd、J = 8.6、1.9 Hz、2H)、7.16–7.13 (m、2H)、6.99–6.84 (m、4H)、6.77 (s、2H)、6.52–6.47 (m、6H)、6.42 (dd、J = 8.1、1.3 Hz、2H)、5.60 (s、2H)、3.55–3.45 (m、2H)、2.83–2.77 (m、2H)、1.48 (s、18H)、1.30 (s、18H)、1.06–0.98 (m、2H)、0.55–0.48 (m、4H)、0.45 (d、J = 13.7 Hz、2H)。

【0340】

実施例 109：配位子 25 の合成

【化114】



チオフェンボロピナコラートエステル (2.017 g、2.586 mmol、3.00 当量、NMR による純度 72%)、K₃PO₄ (1.647 g、7.758 mmol、9.00 当量)、Pd(AmPhos)Cl₂ (122.0 mg、0.1724 mmol、0.20 当量)、およびビスフェニルヨード (0.604 g、0.8620 mmol、1.00 当量) の混合物。この混合物を排気し、次いで窒素で再充填し、このプロセスをさらに 3 回繰り返し、次いで、脱酸素化 1，4-ジオキサン (17.0 mL) および脱酸素化水 (1.7 mL) をシリンジで順次添加した。次いで、混合物を 50 °C に加熱したマントルに入れた。40 時間激しく攪拌 (1000 rpm) した後、黒色の混合物をマントルから取り出し、徐々に 23 °C まで冷却し、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 x 20 mL) で洗浄し、透明な黒色の濾液を濃縮し、残留 1，4-ジオキサンを回転蒸発によりトルエン (2 x 10 mL) を使用して共沸的に除去し、次いで、黒色の混合物を CH₂Cl₂ (20 mL) に懸濁させ、シリカゲルパッド上で吸引濾過し、CH₂Cl₂ (4 x 20 mL) ですすぎ、次いで、黒色の濾液をセライト上に濃縮し、ISCO クロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の 10%~50% CH₂Cl₂ により、赤色の非晶質油としてビスチオフェン (0.162 g) を得た。NMR は、回転異性体の混合物として存在し、少量の不純物を含有する生成物を示した。この材料をさらに精製することなく次の反応に使用した。

【0341】

窒素下 23 °C で、CH₂Cl₂–1，4-ジオキサン (10 mL、1:1) 中の不純

な結合生成物の溶液に、濃HCl（5mL）を添加した。琥珀色の溶液を20時間攪拌（500rpm）し、1N HCl（10mL）およびCH₂Cl₂（10mL）で希釈し、分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を1N HCl（1×10mL）で洗浄し、残留有機物をCH₂Cl₂（2×10mL）を使用して水溶液から抽出し、混合し、固体Na₂SO₄で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、ISCOクロマトグラフィー精製システムを介してシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の10%～75%CH₂Cl₂により、淡黄褐色の固体としてビスチオフェン（0.115g、0.09583mmol、11% 2ステップ）を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

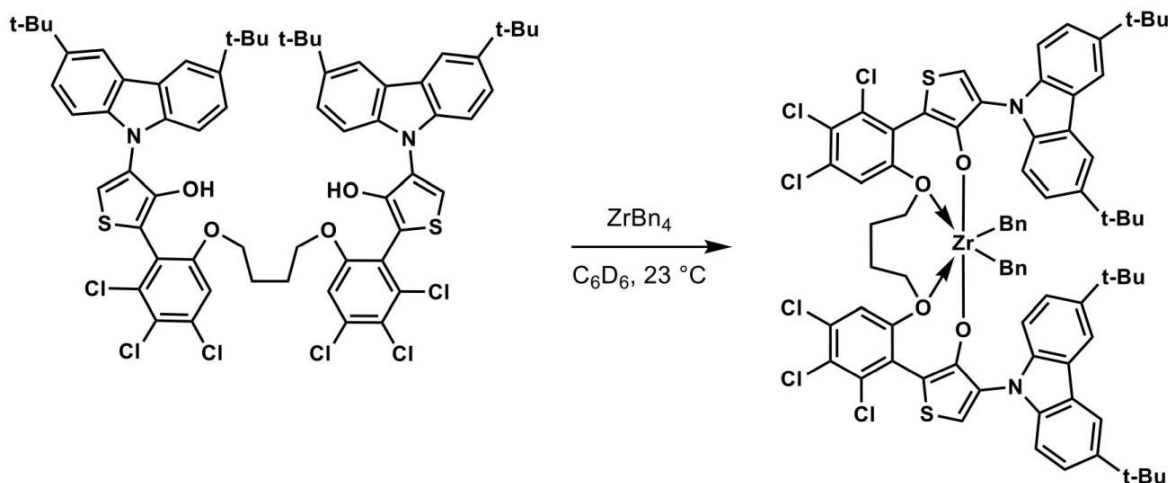
【0342】

¹H NMR（500MHz、クロロホルム-d） δ 8.13（d、J=1.9Hz、4H）、7.44-7.38（m、4H）、7.39（s、2H）、7.21（d、J=8.6Hz、4H）、6.98（s、2H）、3.96-3.91（m、4H）、1.85-1.80（m、4H）、1.44（s、36H）。¹³C NMR（126MHz、クロロホルム-d） δ 156.24、146.49、143.49、139.20、136.25、134.68、125.81、124.47、123.91、123.49、120.80、120.64、116.49、112.77、110.93、109.20、69.04、34.75、31.98、25.60。

【0343】

実施例110：プロ触媒49の合成

【化115】



配位子25を、使用前にPhMe（4×10mL）を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23℃のグローブボックス内で、無水C₆D₆（1.53mL）中のチオフェン（10.2mg、8.50μmol、1.00当量）の透明無色の溶液に、C₆D₆（0.17mL）中のZrBn₄（4.3mg、9.35μmol、1.10当量）の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌（500rpm）した後、淡鮮黄色の溶液を0.20μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005M溶液としてジルコニウム錯体を得た。NMRは回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液（0.0025Mまたは0.005M）を調製することができる。

【0344】

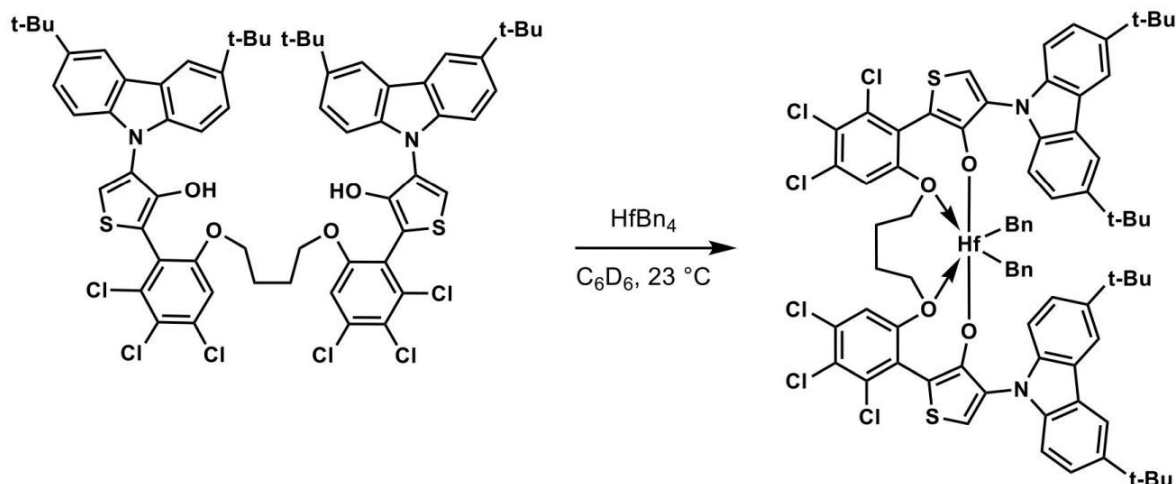
¹H NMR（400MHz、ベンゼン-d₆） δ 8.48（d、J=1.9Hz、2H）、8.36（d、J=1.8Hz、2H）、7.59（d、J=8.7Hz、2H）、7.50（ddd、J=8.8、3.8、1.9Hz、4H）、7.23（d、J=8.6Hz、2H）、6.98-6.94（m、4H）、6.89（s、2H）、6.74（t、J=7.3Hz、2H）、6.27-6.21（m、4H）、5.41（s、2H）、3.60-3.50（m、2H）、2.97-2.90（m、2H）、1.49（s

、1.8 H)、1.28 (s、18 H)、1.16 (d、J=13.9 Hz、2 H)、0.90–0.80 (m、2 H)、0.68–0.60 (m、2 H)。

【0345】

実施例111：プロ触媒50の合成

【化116】



配位子25を、使用前にPhMe (4 x 10 mL) を使用して共沸乾燥させた。窒素を充填した23 °Cのグローブボックス内で、無水C₆D₆ (1.17 mL) 中のチオフェン (8.0 mg、6.67 μmol、1.00 当量) の透明無色の溶液に、C₆D₆ (0.16 mL) 中のHfBn₄ (4.0 mg、7.33 μmol、1.10 当量) の溶液を滴下方式で添加した。30分間攪拌 (500 rpm) した後、淡鮮黄色の溶液を0.20 μmのPTFEサブミクロンフィルターを使用して濾過して、C₆D₆中の0.005 M溶液としてハフニウム錯体を得た。NMRは回転異性体混合物として存在する生成物を示した。溶媒としてPhMeを用いた同一の手順を使用して、重合実験の濾過直後に使用されるプロ触媒溶液 (0.005 M) を調製することができる。

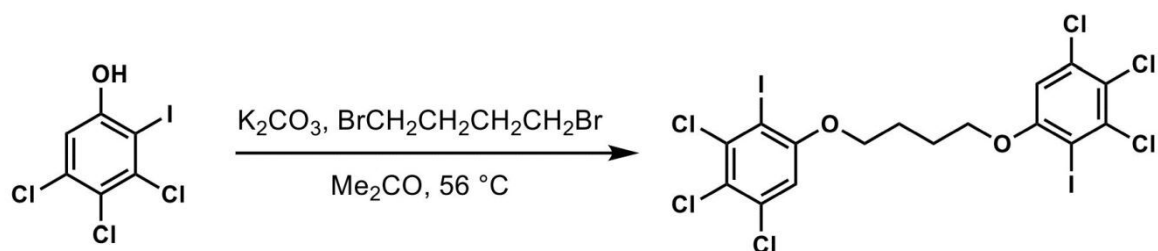
【0346】

¹H NMR (400 MHz、ベンゼン-d₆) δ 8.51 (d、J=1.9 Hz、2 H)、8.39 (d、J=1.8 Hz、2 H)、7.61 (d、J=9.0 Hz、2 H)、7.50 (ddd、J=21.9、8.7、1.9 Hz、4 H)、7.19 (d、J=8.6 Hz、2 H)、6.98–6.94 (m、4 H)、6.90 (s、2 H)、6.75 (t、J=7.5 Hz、2 H)、6.41–6.36 (m、4 H)、5.31 (s、2 H)、3.43–3.35 (m、2 H)、2.87–2.79 (m、2 H)、1.49 (s、18 H)、1.29 (s、18 H)、1.06 (d、J=14.1 Hz、2 H)、0.95–0.82 (m、2 H)、0.59–0.48 (m、2 H)、0.41 (d、J=14.0 Hz、2 H)。

【0347】

実施例112：ビス-3,4,5-トリクロロ-2-ヨードフェニルエーテルの合成

【化117】



窒素下で還流冷却器を備えたアセトン (50 mL) 中のヨードフェノール (1.31

5 g、4.067 mmol、2.00当量)、 K_2CO_3 (1.686 g、12.201 mmol、6.00当量)、および1,4-ジブロモブタン (0.24 mL、2.034 mmol、1.00当量)の白色の不均一な混合物を60℃に加熱したマントルに入れ、36時間攪拌 (500 rpm) した後、白色の不均一な混合物をマントルから取り出し、23℃に冷却し、NaOH水溶液 (100 mL、1 N) で希釈し、2分間攪拌し、吸引濾過し、濾過した白色固体をNaOH水溶液 (2×25 mL、1 N) ですすぎ、次いで水 (2×25 mL) および冷たい CH_2Cl_2 (2×20 mL) ですすぎ、得られた濾過した白色固体を収集し、濾液の二相混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物をNaOH水溶液 (2×25 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×25 mL) で抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、濃縮し、濾過した固体と混合して、白色の固体として

10

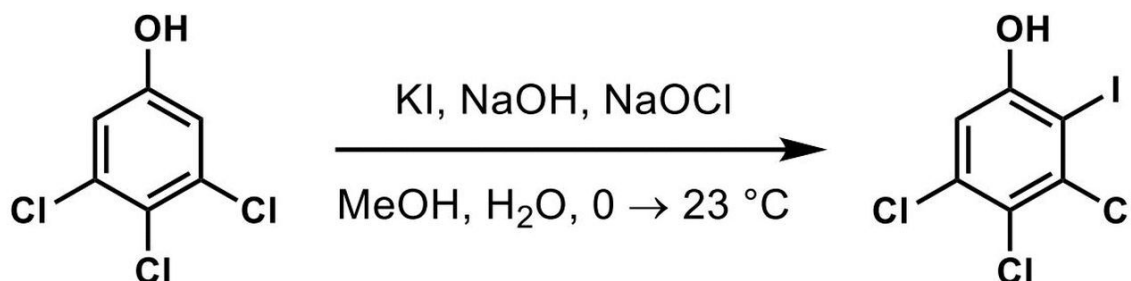
【0348】

NMRスペクトルは60℃で実現した： ^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 6.87 (s、2H)、4.21–4.08 (m、4H)、2.13 (dq、 $J=5.3, 3.4, 2.7$ Hz、4H)。 ^{13}C NMR (126 MHz、クロロホルム-d) δ 157.26、139.11、134.26、123.39、111.64、91.01、69.80、25.82。

【0349】

実施例113：3,4,5-トリクロロフェノール-2-ヨードフェノールの合成
【化118】

20



30

窒素下のメタノール (100 mL) および水 (100 mL) 中の出発フェノール (3.600 g、18.233 mmol、1.00当量)、KI (5.297 g、31.909 mmol、1.75当量)、およびNaOH水溶液 (55.0 mL、54.699 mmol、3.00当量、1 N) の透明無色の溶液を氷浴に入れ、1時間激しく攪拌 (1000 rpm) し、その後、予冷した市販の水性漂白剤 (46.0 mL、31.909 mmol、1.75当量、5.2% w/w) を10分間にわたって滴下方式で添加した。この時点で不透明な淡黄色の混合物を0℃で2時間攪拌し、混合物を氷水浴から取り出し、23℃で4時間攪拌し、固体の NaH_2PO_4 (10 g) を添加し、続いて残留ヨウ素、水 (100 mL) を減少させるために飽和水性混合物 $Na_2S_2O_3$ (100 mL) を添加し、混合物を10分間激しく攪拌し、 CH_2Cl_2 (50 mL) で希釈し、二相性の黄色の混合物を分液漏斗に注ぎ、分液し、有機物を $Na_2S_2O_3$ 水溶液 (2×50 mL) で洗浄し、残留有機物を CH_2Cl_2 (2×25 mL) を使用して水層から抽出し、混合し、固体 Na_2SO_4 で脱水し、デカントし、セライト上に濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン中の35% CH_2Cl_2 -ヘキサン中の100% CH_2Cl_2 により、白色の固体としてo-ヨードフェノール (1.497 g、4.630 mmol、25%)、および白色の固体として出発フェノール (2.544 g、12.885 mmol、71%) を得た。NMRは純粋な生成物を示した。

40

【0350】

^1H NMR (500 MHz、クロロホルム-d) δ 7.11 (s、1H)、5.52 (s、1H)。

50

【0351】

実施例114：プロ触媒から得られたポリマー

触媒活性（クエンチ時間およびポリマー収率の観点から）ならびに得られたポリマー特性を、プロ触媒1～50について評価した。重合反応を、並列重合反応器（PPR）で実施した。

【0352】

オレフィン重合反応は最初に、単離された金属錯体（実験例を参照）または *in situ* 生成された錯体（重合実験の30分前に1：1混合物として調製した配位子（L-1～L-25）および $ZrBn_4$ または $HfBn_4$ ）のいずれかを用い、並列重合反応器（PPR）で行った。

【0353】

触媒活性（クエンチ時間で評価）および得られたポリマー特性を、110℃で最初にジエチル亜鉛（DEZ）を使用せずに、次いで110℃で3つの異なるDEZロード量（0、1、および6 μmol ）を添加して、並列圧力反応器（PPR）を使用して、プロ触媒1～50について評価した。活性剤は1.5モル当量の $[HNMe(C_{18}H_{37})_2][B(C_6F_5)_4]$ とし、スカベンジャーは500 nmol の量のMMAO-3Aとした。クエンチ時間は、反応が50または70 psi のプロピレン取り込みに達した時間、または1800秒後のいずれか早い方に基づいて測定し、次いで重合をCOでクエンチして触媒を破壊し、実験を終了させた。

10

20

30

40

50

【表 1 - 1】

表 1 : P P R 実験からの重合データ

プロ触媒 番号	温度 (°C)	ローディング (ナノモル)	クエンチ時間 (秒)	収量 (mg)	Mw (g/mol)	PDI (Mw/Mn)	T _M (°C)
プロ触媒1	110	100	1,801	107	191,711	10.8	119.1
プロ触媒2	110	100	1,801	62	36,327	4.2	未測定
プロ触媒3	110	100	514	173	19,503	4.1	70.5
プロ触媒4	110	100	255	146	100,053	3.0	102.2
プロ触媒5	110	100	51	366	50,148	3.8	71.3
プロ触媒6	110	100	79	351	247,367	3.4	95.2
プロ触媒7	110	100	1,801	118	273,624	15.9	91.2
プロ触媒8	110	100	1,801	55	66,423	9.4	105.5
プロ触媒9	110	100	168	188	64,626	3.0	97.3
プロ触媒10	110	100	758	214	116,874	3.3	77.5
プロ触媒11	110	100	55	379	48,373	4.9	101.1
プロ触媒12	110	100	55	475	157,871	3.8	74.4
プロ触媒13	110	100	245	183	106,074	11.2	95.8
プロ触媒14	110	100	391	229	103,411	3.3	92.8
プロ触媒15	110	50	1,802	109	39,560	5.3	143.7
	110	100	322	180	34,849	3.9	未測定
プロ触媒16	110	50	1,802	67	55,726	3.8	71.7
	110	100	931	145	53,957	4.2	71.1
プロ触媒17	110	50	171	239	62,308	3.0	74.5
	110	100	110	280	65,223	3.3	73.0
プロ触媒18	110	50	1,351	154	230,978	3.1	87.0
	110	100	193	260	223,425	3.1	84.8
プロ触媒19	110	50	70	224	31,141	3.1	71.1
	110	100	59	251	29,184	3.0	70.2
プロ触媒20	110	50	216	172	286,665	4.2	99.0
	110	100	104	260	239,119	3.9	98.3
プロ触媒21	110	50	58	385	41,358	3.0	95.3
	110	100	51	380	40,278	3.2	95.7
プロ触媒22	110	50	156	322	322,200	3.1	118.3
	110	100	95	406	285,107	3.2	111.6
プロ触媒23	110	50	87	253	148,988	7.2	103.3
	110	100	70	297	198,443	9.2	105.8
プロ触媒24	110	50	115	310	344,334	3.1	112.6
	110	100	87	378	333,778	3.1	111.5
プロ触媒25	110	50	90	235	74,513	11.2	70.3
	110	100	55	341	71,728	11.0	69.9
プロ触媒26	110	50	80	334	249,588	3.5	108.9
	110	100	57	357	205,604	3.8	106.0
プロ触媒27	110	50	93	333	24,291	3.3	74.8
	110	100	54	464	24,305	3.4	76.3
プロ触媒28	110	50	138	540	222,017	3.6	102.0
	110	100	76	570	198,881	3.4	108.4

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

プロ触媒29	110	50	47	265	86,426	3.2	98.7
	110	100	33	304	81,926	3.3	99.1
プロ触媒30	110	50	93	296	379,690	3.5	110.4
	110	100	62	319	342,668	4.3	106.3
プロ触媒32	110	50	73	355	363,527	3.0	124.4
	110	100	55	386	320,496	4.2	123.3
プロ触媒33	110	50	54	260	66,389	3.0	99.4
	110	100	43	308	68,771	3.3	98.3
プロ触媒34	110	50	189	251	425,210	3.5	123.4
	110	100	89	390	343,266	3.2	116.6
プロ触媒35	110	50	78	222	111,123	4.1	86.4
	110	100	52	275	83,066	3.3	81.9
プロ触媒36	110	50	1,152	126	461,173	3.6	121.8
	110	100	158	411	395,355	3.2	120.7
プロ触媒37	110	50	99	218	72,824	2.8	102.0
	110	100	60	282	73,781	3.0	84.2
プロ触媒38	110	50	1,802	32	389,406	5.1	82.1
	110	100	273	403	481,012	3.4	85.5
プロ触媒39	110	100	1,800	36	35,224	9.1	120.6
プロ触媒40	110	100	1,801	29	78,498	3.4	81.9
プロ触媒41	110	50	58	252	65,638	3.6	85.8
	110	100	45	268	63,737	3.8	97.5
プロ触媒42	110	50	135	334	366,105	3.7	80.9
	110	100	83	396	304,882	3.2	84.0
プロ触媒43	110	50	99	236	272,897	3.2	97.2
	110	100	95	290	285,837	3.6	99.9
プロ触媒44	110	50	290	206	793,635	3.1	138.0
	110	100	125	253	672,111	2.9	137.9
プロ触媒45	110	100	38	362	46,193	4.7	98.7
プロ触媒46	110	100	96	484	206,361	3.6	128.7
プロ触媒47	110	100	76	220	145,994	3.0	102.4
プロ触媒48	110	100	309	321	484,587	3.2	121.9
プロ触媒49	110	100	71	335	121,010	3.1	99.5
プロ触媒50	110	100	296	433	594,745	3.4	120.8

【0354】

表 1 に報告されるように、触媒活性は各プロ触媒により異なる。触媒活性の変化は、ヒドロキシアニオンおよび／または中性の非アニオン性フェニルエーテルドナーまたは連結架橋単位上の置換基に対してオルト位の基の官能基置換パターンに基づくものと考えられた。表 1 において、活性は、PPR におけるクエンチ時間により評価し、クエンチ時間が短い、または速いほど、触媒の活性が高い。

【0355】

次いで、より高い活性を有するプロ触媒について、DEZ の異なるロード量（0、1、および $6 \mu\text{mol}$ ）での PPR を実施し、連鎖移動剤（CSA）による連鎖移動を行いポリプロピレンオレフィンブロックコポリマー（OBC）を生成する触媒の性質を評価した。他のプロ触媒よりも高い活性を有するプロ触媒。これらの試験におけるポリマーのデータを表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

表 2：連鎖移動剤としてジエチル亜鉛を使用した PPR 実験からのプロピレン重合データ。

プロ触媒番号	ローディング (nmol)	Et ₂ Zn (μmol)	クエンチ時間 (秒)	収量 (mg)	M _w (g/mol)	PDI (M _w /M _n)	T _M (°C)
プロ触媒5	50	0	40	292	44,724	3.5	72.1
	50	1	43	270	36,356	3.1	73.5
	50	6	46	248	29,314	3.8	71.6
プロ触媒6	50	0	69	298	274,432	3.9	96.5
	50	1	75	246	184,085	4.7	93.7
	50	6	166	190	86,899	6.2	100.7
プロ触媒11	50	0	52	253	65,303	6.3	105.2
	50	1	62	258	50,071	5.3	104.6
	50	6	61	236	36,785	5.4	95.8
プロ触媒12	50	0	57	407	176,296	3.2	73.9
	50	1	74	373	146,121	3.6	73.7
	50	6	124	288	94,224	5.1	74.4
プロ触媒17	100	0	73	281	57,144	3.0	74.3
	100	1	75	253	46,688	2.8	74.9
	100	6	95	255	38,699	3.3	73.1
プロ触媒19	100	0	35	278	28,431	2.9	71.1
	100	1	37	253	27,067	3.0	69.8
	100	6	39	262	20,460	2.9	67.8
プロ触媒20	100	0	57	320	204,109	3.9	98.5
	100	1	61	280	163,820	3.7	100.0
	100	6	88	283	90,749	5.4	100.1
プロ触媒21	100	0	31	383	36,509	2.8	101.9
	100	1	30	365	35,294	2.8	102.8
	100	6	33	377	26,883	3.0	94.5
プロ触媒22	100	0	50	430	251,773	3.9	109.3
	100	1	56	439	232,359	4.1	112.8
	100	6	75	493	161,610	5.8	111.2
プロ触媒23	100	0	36	322	107,982	5.5	106.6
	100	1	39	323	122,784	6.8	102.7
	100	6	39	316	70,424	6.1	100.4
プロ触媒24	100	0	50	330	276,684	3.5	106.7
	100	1	55	465	221,329	3.7	108.6
	100	6	80	406	152,027	6.0	112.3
プロ触媒25	50	0	73	308	82,404	12.0	69.7
	50	1	78	263	56,329	8.8	70.2
	50	6	91	234	28,178	5.3	69.0
プロ触媒26	50	0	64	391	212,711	3.4	109.1
	50	1	84	335	154,273	3.4	109.4
	50	6	1,801	76	37,066	3.4	110.9
プロ触媒27	100	0	49	497	18,488	2.7	76.2
	100	1	52	438	18,127	2.7	77.1
	100	6	61	402	16,322	2.7	79.3

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

プロ触媒28	100	0	68	619	182,969	3.4	105.5
	100	1	434	152	159,715	5.1	103.2
	100	6	1,801	27	22,946	3.4	95.7
プロ触媒29	50	0	45	306	79,618	3.0	98.3
	50	1	40	267	76,187	3.6	101.0
	50	6	61	236	40,525	3.6	98.5
プロ触媒30	100	0	52	305	308,806	4.3	105.7
	100	1	58	359	232,256	3.8	108.2
	100	6	65	342	134,092	5.9	105.9
プロ触媒32	50	0	70	320	337,063	3.1	120.0
	50	1	89	317	262,228	3.8	127.0
	50	6	259	235	135,049	7.0	126.5
プロ触媒33	50	0	51	274	65,109	3.0	99.8
	50	1	62	249	54,412	2.9	100.5
	50	6	73	251	36,190	3.3	97.7
プロ触媒34	100	0	96	325	344,185	3.1	117.0
	100	1	314	232	259,782	4.3	120.8
	100	6	1,801	113	51,901	4.5	118.7
プロ触媒35	100	0	51	273	82,515	3.3	100.8
	100	1	57	277	71,014	3.3	100.4
	100	6	69	248	41,399	3.5	99.4
プロ触媒36	100	0	196	311	438,122	3.0	122.8
	100	1	1,002	134	258,322	4.1	125.6
	100	6	1,800	18	未測定	未測定	未測定
プロ触媒37	100	0	51	334	83,560	3.6	103.8
	100	1	66	362	57,545	2.8	102.9
	100	6	108	275	37,242	2.8	99.9
プロ触媒41	100	0	44	292	61,840	3.5	93.0
	100	1	49	263	62,169	4.0	94.1
	100	6	51	288	36,829	3.7	90.8
プロ触媒42	100	0	80	372	321,198	3.5	112.3
	100	1	93	352	252,960	3.7	115.7
	100	6	1,801	62	28,595	3.5	120.8
プロ触媒43	100	0	72	359	229,867	3.1	107.4
	100	1	69	296	215,192	3.9	107.0
	100	6	66	296	90,249	4.8	103.3
プロ触媒44	100	0	114	275	670,518	3.3	123.7
	100	1	130	234	377,128	5.2	125.8
	100	6	1,801	32	23,158	5.2	121.9
プロ触媒45	100	0	38	362	46,193	4.7	98.7
	100	1	45	339	21,888	2.7	98.7
	100	6	66	283	18,077	2.8	97.2
プロ触媒46	100	0	96	462	228,465	3.7	128.3
	100	1	912	167	80,553	3.6	129.6
	100	6	17	未測定	未測定	未測定	未測定
プロ触媒47	100	0	76	210	135,650	3.2	103.1
	100	1	82	227	94,264	3.2	102.5
	100	6	94	195	38,320	4.0	103.2

10

20

30

40

50

【表 2 - 3】

プロ触媒48	100	0	237	340	486,910	3.0	121.6
	100	1	978	152	208,657	4.9	122.4
	100	6	1,802	21	15,302	3.7	146.6
プロ触媒49	100	0	68	317	132,982	3.1	99.6
	100	1	83	262	88,960	2.9	101.0
	100	6	922	106	31,916	3.4	98.3
プロ触媒50	100	0	296	433	594,745	3.4	120.8
	100	1	1,801	28	107,751	3.0	106.2
	100	6	1,800	7	未測定	未測定	未測定

10

【0356】

表2に報告される試験では、連鎖シャトル移動剤であるジエチレン亜鉛（DEZまたは Et_2Zn ）の量を変化させて110℃でポリプロピレンを製造した。DEZは、1または6 μmol の量で添加した。DEZの量が増加するにつれて分子量の減少が観察され、DEZ量の関数としての分子量の減少は、これらの触媒が連鎖移動剤に対して高い感受性を有し、これらの剤との連鎖移動を急速に受けることを示す。具体的には、プロ触媒、プロ触媒12、プロ触媒20、プロ触媒25、プロ触媒26、プロ触媒28、プロ触媒30、プロ触媒34、プロ触媒42およびプロ触媒44は、DEZの増加とともにポリマー分子量の減少が最大となる。ポリマー分子量の最大の減少は、これらの触媒が、表3に示されるように最大の連鎖移動速度を示すことを示唆する。

20

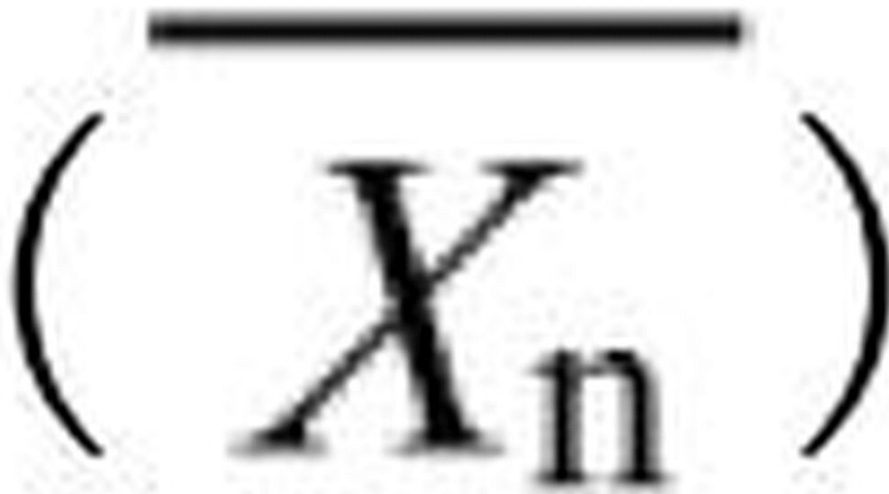
【0357】

連鎖シャトル活性

触媒の連鎖移動能力は、シャトル触媒について予想される分子量の低下およびPDIの狭小化を観察するために連鎖移動または連鎖シャトル剤（CSA）のレベルを変化させる試みを実行することによって最初に評価される。良好な連鎖シャトル剤であり得る触媒により生成されたポリマーの分子量は、より劣るシャトル触媒により生成されたポリマーの分子量よりも、CSAの添加に対してより感受性が高い。メイヨー式（式1）は、連鎖移動剤が存在しない場合に、連鎖移動剤が天然の数平均鎖長

【化119】

30



40

から数平均鎖長

50

【化 1 2 0】

$$\overline{(X_{n0})}$$

10

をどのように減少させるかを表す。式 2 は、連鎖移動定数または連鎖シャトル定数 Ca を、連鎖移動定数および伝播速度定数の比として定義する。式 3 は、重合において予想される M_n を示す。 M_{n0} は、連鎖シャトル剤の不在下での触媒の本来の分子量であり、 M_n は、連鎖シャトル剤で観察される分子量である (M_n = 連鎖シャトル剤がない M_{n0})。

20

【数 1】

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_{n0}} + \frac{k_{tr} \text{連鎖移動剤}}{k_p [\text{モノマー}]}$$

式 1

$$Ca = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

式 2

30

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + Ca \frac{[CSA]}{[\text{モノマー}] \times 42}$$

式 3

40

50

【表 3】

表 3 : DEZ を使用した PPR 実験から算出された連鎖移動定数(Ca)。

プロ触媒番号	Ca	PDI (0、1、6 μ mol DEZ)
5	1.9	3.5, 3.1, 3.8
6	2.3	3.9, 4.7, 6.2
11	1.9	6.3, 5.3, 5.4
12	1.8	3.2, 3.6, 5.1
17	1.2	3.0, 2.8, 3.3
19	1.4	2.9, 3.0, 2.9
20	1.1	3.9, 3.7, 5.4
21	1.1	2.8, 2.8, 3.0
22	0.8	3.9, 4.1, 5.8
23	1.2	5.5, 6.8, 6.1
24	0.8	3.5, 3.7, 6.0
25	1.3	12.0, 8.8, 5.3
26	1.5	3.4, 3.4, 3.4
27	0.6	2.7, 2.7, 2.7
28	3.7	3.4, 5.1, 3.4
29	1.4	3.0, 3.6, 3.6
30	0.9	4.3, 3.8, 5.9
32	1.8	3.1, 3.8, 7.0
33	1.6	3.0, 2.9, 3.3
34	1.6	3.1, 4.3, 4.5
35	1.6	3.3, 3.3, 3.5
36	2.3	3.0, 4.1、未測定
37	1.1	3.6, 2.8, 2.8
41	1.5	3.5, 4.0, 3.7
42	1.6	3.5, 3.7, 3.5
43	1.4	3.1, 3.9, 4.8
44	2.1	3.3, 5.2, 5.2
45	1.7	4.7, 2.7, 2.7
46	3.5	3.7, 3.6、未測定
47	3.6	3.2, 3.2, 4.0
48	5.2	3.0, 4.9, 3.7
49	2.8	3.1, 2.9, 3.4
50	5.6	3.4, 3.0、未測定

表 3 : DEZ を使用した PPR 実験から算出された連鎖移動定数(Ca)。

【0358】

PDI の狭いまたは最小限の変化は、プロ触媒が CSA による可逆的連鎖移動を受け
る可能性があることを裏付けるものである。対照的に、広い PDI は、不可逆的な連鎖移
動があったことを示す。DEZ の量が増加するにつれ、これらのプロ触媒の大部分で、P
DI の減少または持続的な比較的狭い PDI が観察された。これらの予備的な PPR 実験
では、プロ触媒、すなわちプロ触媒 6、プロ触媒 22、プロ触媒 23、プロ触媒 24、プ
ロ触媒 32 およびプロ触媒 48 は、DEZ の量が増加するにつれ、PDI が大幅に増加し
、これは DEZ による不可逆的な連鎖移動があったことを示す。

【0359】

プロ触媒は、一定の分子量の範囲、ならびに測定される TM で示される立体規則性を有
するポリプロピレン系ポリマーを製造することができる。

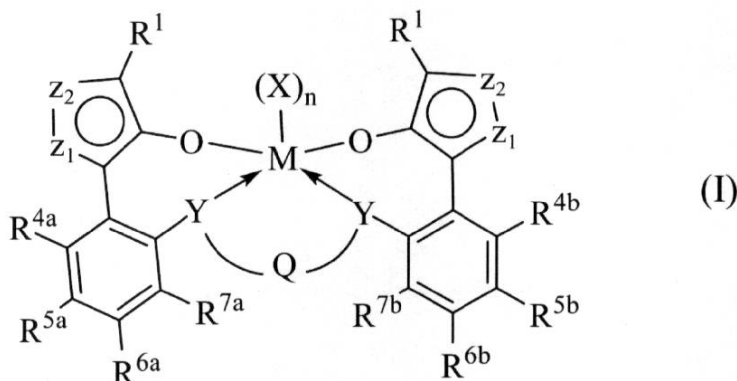
本願発明には以下の態様が含まれる。

項 1 .

重合プロセスであって、

触媒系を含む反応器において、プロピレンおよび／または1つ以上の(C₄ - C₁₂) α-オレフィンを接触させることを含み、前記触媒系が、式(I)による金属-配位子錯体を含み、

【化1】



式中、

Mが、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムから選択される金属であり、前記金属が、+2、+3、または+4の形式酸化状態を有し、

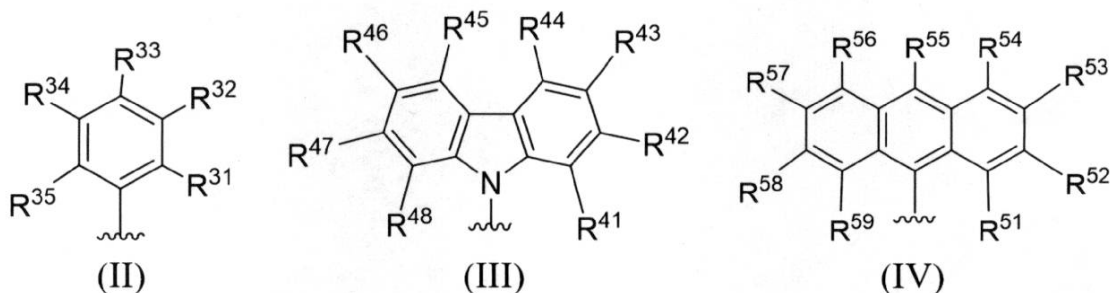
各Xが独立して、不飽和(C₂ - C₂₀)炭化水素、不飽和(C₂ - C₅₀)ヘテロ炭化水素、(C₁ - C₅₀)ヒドロカルビル、(C₆ - C₅₀)アリール、(C₆ - C₅₀)ヘテロアリール、シクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、(C₄ - C₁₂)ジエン、ハロゲン、-OR^C、-N(R^N)₂および-NCOR^Cから選択される単座または二座の配位子であり、

nが、1または2であり、

各Yが、-O-、-S-または-N(R^N)-であり、

各R¹が独立して、-H、(C₁ - C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁ - C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R)-、(R^C)₂NC(O)-、ハロゲン、式(II)を有するラジカル、式(III)を有するラジカル、および式(IV)を有するラジカルからなる群から選択され、

【化2】



式中、R³¹~R³⁵、R⁴¹~R⁴⁸、およびR⁵¹~R⁵⁹の各々が独立して、(C₁ - C₄₀)ヒドロカルビル、(C₁ - C₄₀)ヘテロヒドロカルビル、-Si(R^C)₃、-Ge(R^C)₃、-P(R^P)₂、-N(R^N)₂、-N=CHR^C、-OR^C、-SR^C、-NO₂、-CN、-CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R^N)-、(R^C)₂NC(O)-、ハロゲンまたは-Hから選択され、

ただし、式 (I) の少なくとも 1 つの R^1 が、式 (I I) を有するラジカル、式 (I I I) を有するラジカル、または式 (I V) を有するラジカルであり、

Q が、 (C_1-C_{12}) アルキレン、 (C_1-C_{12}) ヘテロアルキレン、 $(-CH_2Si(R_Q)_2CH_2-)$ 、 $(-CH_2CH_2Si(R_Q)_2CH_2CH_2-)$ 、 $(-CH_2Ge(R_Q)_2CH_2-)$ 、または $(-CH_2CH_2Ge(R_Q)_2CH_2CH_2-)$ であり、式中、 R_Q が、 (C_1-C_{20}) ヒドロカルビルであり、

各 z_1 および z_2 が独立して、硫黄、酸素、 $-N(R^Z)-$ および $-C(R^Z)-$ からなる群から選択され、

R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} が独立して、 (C_1-C_{50}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{50}) ヘテロヒドロカルビル、 (C_6-C_{50}) アリール、 (C_4-C_{50}) ヘテロアリール、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $-P(O)(R^P)_2$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ 、ハロゲンおよび $-H$ から選択され、任意に R^{4a} と R^{5a} 、または R^{5a} と R^{6a} 、または R^{6a} と R^{7a} 、または R^{4b} と R^{5b} 、または R^{5b} と R^{6b} 、または R^{6b} と R^{7b} が、共有結合して、芳香環または非芳香環を形成し得、

式 (I) における各 R^C 、 R^N 、 R^Z および R^P が独立して、 (C_1-C_{20}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{20}) ヘテロヒドロカルビルおよび $-H$ からなる群から選択される、重合プロセス。

項 2.

各 z_1 が硫黄であり、各 z_2 が $-C(R^Z)-$ であり、 R^Z が (C_1-C_8) アルキルまたは $-H$ である、項 1 に記載の重合プロセス。

項 3.

各 z_2 が硫黄であり、各 z_1 が $-C(R^Z)-$ であり、 R^Z が (C_1-C_8) アルキルまたは $-H$ である、項 1 に記載の重合プロセス。

項 4.

各 Y が酸素である、先行項のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 5.

前記触媒系が 1 つ以上の助触媒をさらに含む、先行項のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 6.

各 R^1 が、式 (I I I) を有するラジカルであり、式中、 $R^{41} \sim R^{48}$ のうちの少なくとも 1 つが、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択される、先行項のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 7.

各 R^1 が、式 (I I I) を有するラジカルであり、式中、

(1) R^{42} および R^{47} が独立して、 (C_1-C_{20}) アルキル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択され、 R^{43} および R^{46} が $-H$ であるか、または

(2) R^{43} および R^{46} が独立して、 (C_1-C_{20}) アルキル、 (C_6-C_{40}) アリール、 (C_5-C_{40}) ヘテロアリール、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択され、 R^{42} および R^{47} が $-H$ である、項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 8.

各 R^1 が、式 (I V) を有するラジカルであり、式中、 $R^{51} \sim R^{59}$ のうちの少なくとも 1 つが、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンから選択される、項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 9.

各 R^1 が、式 (I V) を有するラジカルであり、式中、 R^{53} 、 R^{55} および R^{57} のうちの少なくとも1つが、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンである、項 1～5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 10.

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルである、項 1～5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 11.

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルであり、式中、 R^{32} および R^{34} が独立して、 (C_1-C_{40}) ヒドロカルビル、 (C_1-C_{40}) ヘテロヒドロカルビル、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ またはハロゲンである、項 1～5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

10

項 12.

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルであり、式中、 R^{32} および R^{34} が独立して、 (C_1-C_{20}) アルキル、置換 (C_6-C_{20}) アリールまたは非置換 (C_6-C_{20}) アリールである、項 1～5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 13.

各 R^1 が、式 (I I) を有するラジカルであり、式中、 R^{32} および R^{34} が独立して、tert-ブチル、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または2, 4, 6-トリ(イソプロピル)フェニルである、項 1～5 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

20

項 14.

Q が (C_3-C_4) アルキレンであるとき、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 、 R^{6b} および R^{7b} のうちの少なくとも2つが、 (C_6-C_{50}) アリール、 (C_4-C_{50}) ヘテロアリール、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-P(R^P)_2$ 、 $-N(R^N)_2$ 、 $-OR^C$ 、 $-SR^C$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $R^CS(O)-$ 、 $-P(O)(R^P)_2$ 、 $R^CS(O)_2-$ 、 $(R^C)_2C=N-$ 、 $R^CC(O)O-$ 、 $R^COC(O)-$ 、 $R^CC(O)N(R^N)-$ 、 $(R^C)_2NC(O)-$ およびハロゲンからなる群から選択される、先行項のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 15.

Q が、 $(-CH_2Si(R_Q)_2CH_2-)$ 、 $(-CH_2CH_2Si(R_Q)_2CH_2CH_2-)$ 、 $(-CH_2Ge(R_Q)_2CH_2-)$ または $(-CH_2CH_2Ge(R_Q)_2CH_2CH_2-)$ であり、式中、 R_Q が (C_1-C_5) アルキルである、項 1～13 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

30

項 16.

前記反応器が 140°C 以上の反応器温度を有する、先行項のいずれか一項に記載の重合プロセス。

項 17.

前記ポリマープロセスが溶液重合をさらに含み、前記溶液重合が $10\text{ psi} \sim 2000\text{ psi}$ の圧力で行われる、先行項のいずれか一項に記載の重合プロセス。

40

項 18.

前記反応器が、前記触媒系と組み合わせて連鎖移動剤または連鎖シャトル剤をその中にさらに含む、項 1～17 のいずれか一項に記載の重合プロセス。

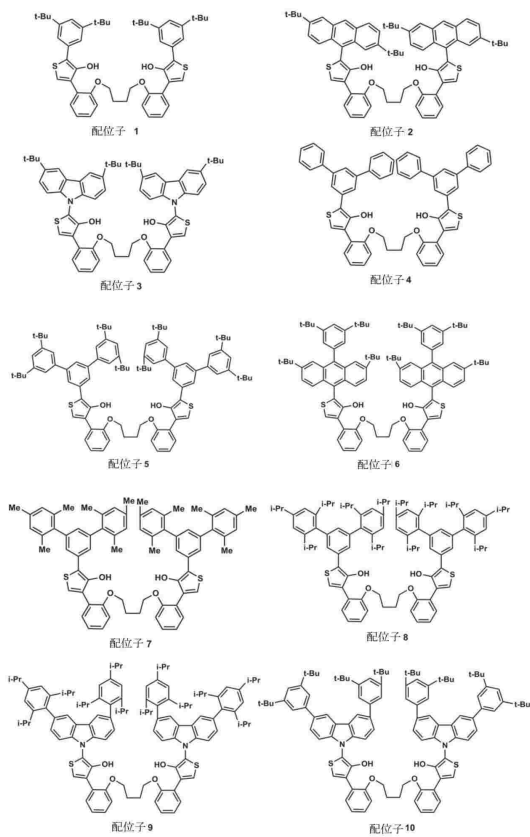
項 19.

前記連鎖移動剤または連鎖シャトル剤がジエチル亜鉛である、項 20 に記載の重合プロセス。

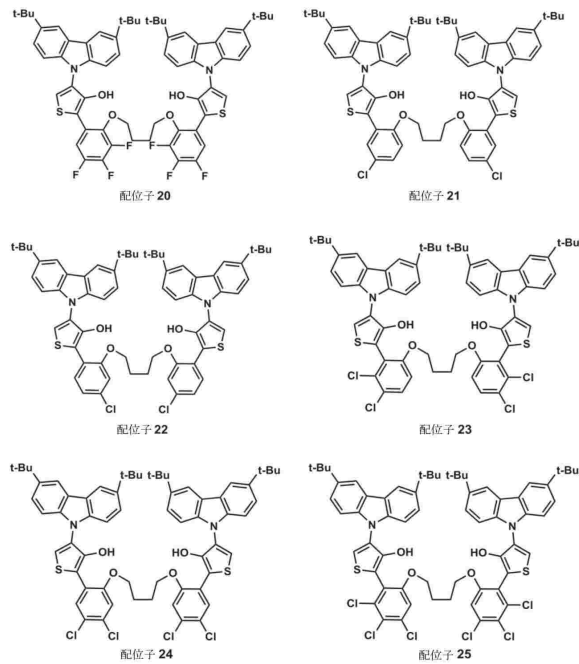
50

【図面】

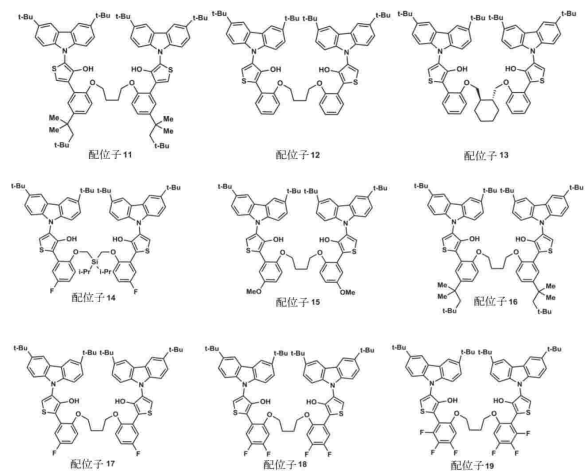
【図 1】



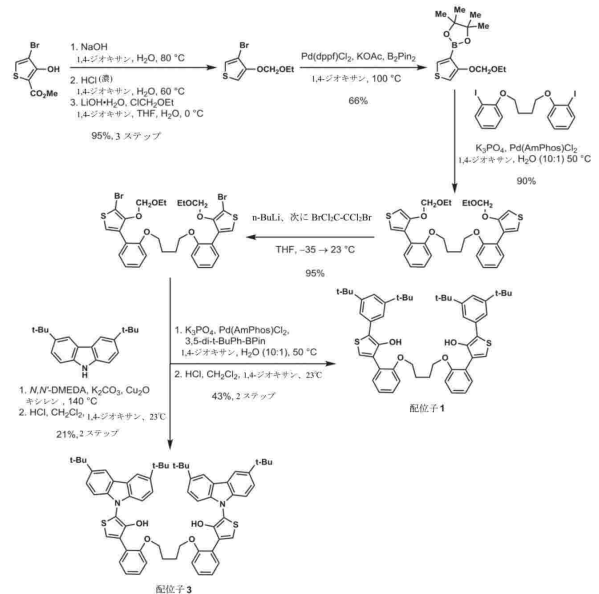
【図 3】



【図 2】



【図 4】



10

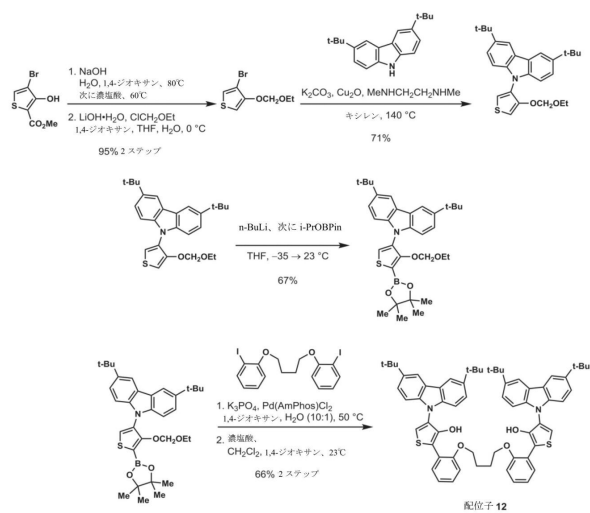
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド, ワシントンストリート 6 3 3, ビルディング 1 7 7 6, ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー宛
- (72)発明者 バイレイ、ブラッド シー。
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド, ワシントンストリート 6 3 3, ビルディング 1 7 7 6, ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー宛
- (72)発明者 クリスチャンソン、マシュー ディー。
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド, ワシントンストリート 6 3 3, ビルディング 1 7 7 6, ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー宛
- (72)発明者 フローズ、ロバート ディージェイ
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド, ワシントンストリート 6 3 3, ビルディング 1 7 7 6, ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー宛
- (72)発明者 デヴォア、デイヴィッド ディー。
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 6 7 ミッドランド, ワシントンストリート 6 3 3, ビルディング 1 7 7 6, ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー宛
- 審査官 尾立 信広
- (56)参考文献 国際公開第2018/236996 (WO, A1)
特表2013-529718 (JP, A)
特表2007-529615 (JP, A)
国際公開第2005/108406 (WO, A1)
特表2022-513247 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0