

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6840464号
(P6840464)

(45) 発行日 令和3年3月10日 (2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月19日 (2021.2.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 19/00 (2006.01)

C O 7 F 19/00 C S P

C O 8 F 4/6592 (2006.01)

C O 8 F 4/6592

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

C O 7 F 17/00 (2006.01)

C O 7 F 17/00

C O 7 F 7/12 (2006.01)

C O 7 F 7/12 V

請求項の数 8 (全 86 頁)

(21) 出願番号 特願2016-27149 (P2016-27149)
 (22) 出願日 平成28年2月16日 (2016.2.16)
 (65) 公開番号 特開2017-145209 (P2017-145209A)
 (43) 公開日 平成29年8月24日 (2017.8.24)
 審査請求日 平成31年1月30日 (2019.1.30)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (72) 発明者 近藤 雅貴
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 田中 陽一
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 原田 恭行
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

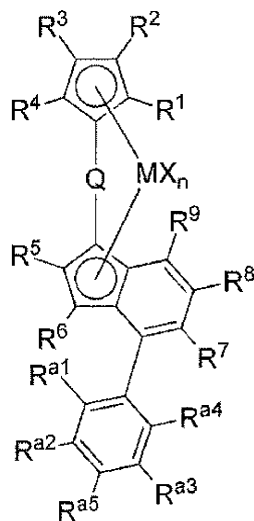
(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (A-2) で示される遷移金属化合物 [A]。

【化1】



(A-2)

(一般式 (A-2) 中、
Mはチタン原子、ジルコニウム原子、またはハフニウム原子を示し、
nはXの数を表し、その数は1～4のMの価数を満たす値であり、
Xはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、

Qは2価の炭化水素基または2価のジアルキルシリレン基を示し、

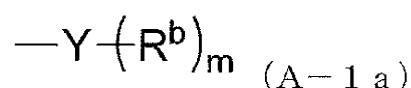
$R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示し、これらは同一でも異なっているいてもよく、これらのうち隣接する置換基は互いに結合して飽和の環を形成してもよく、

R^{a1} および R^{a4} は、水素原子を示し、 R^{a2} および R^{a3} は、炭素数1～40の炭化水素基を示し、これらは同一でも異なっているいてもよく、

R^{a5} は下記一般式 (A-1a) で示される置換基を示し、

$R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、これらは同一でも異なっているいてもよい。))

【化2】



(一般式 (A-1a) 中、Yは酸素、窒素から選ばれる元素を示し、
mはYの価数を満たす1～2の整数であり、

R^b は水素原子または炭素数1～40の炭化水素基であり、 R^{a2} および R^{a3} から選ばれる少なくとも一方と互いに結合して飽和の環を形成してもよく、

mが2の場合、それぞれ同一でも異なっているいてもよい。)

【請求項2】

前記一般式 (A-2) において、

Mがジルコニウム原子またはハフニウム原子である請求項1に記載の遷移金属化合物 [A] 。

【請求項3】

前記一般式 (A-2) において、

Qが2価のジアルキルシリレン基であり、

$R^1 \sim R^4$ が水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であり、これらは同一でも異なっているいてもよく、ただし全てが同時に水素ではなく、

R^5 および R^6 が水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であり、

一般式 (A-1a) 中、

R^b が水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であり、

mが2である請求項2に記載の遷移金属化合物 [A] 。

【請求項4】

前記一般式 (A-2) において、

$R^1 \sim R^5$ 、 R^{a2} および R^{a3} が炭素数1～10の炭化水素基であり、

R^6 が水素原子であり、

R^{a5} がアルコキシ基またはジアルキルアミノ基である請求項3に記載の遷移金属化合物 [A] 。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の遷移金属化合物 [A] を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項6】

さらに、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物 [B] を含むことを特徴とする請求項5に記載のオレフ

10

20

30

40

50

イン重合用触媒。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合させる工程を含むことを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記オレフィンの重合が、エチレンの単独重合またはエチレンと炭素数 3 以上 20 以下の α -オレフィンとの共重合であることを特徴とする請求項 7 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合用の触媒または触媒成分として有用な特定構造を有する遷移金属化合物（本発明では、メタロセン化合物とも称す）、該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒、および該触媒の存在下で行う、オレフィン重合体の製造方法、特に、エチレンの単独重合またはエチレンと α -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーとの共重合を行う、オレフィン重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、高いコモノマー含量を有するオレフィン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

メタロセン触媒は遷移金属原子および配位子と呼ばれる有機化合物で構成されており、この配位子の構造を置換する位置やその置換基の立体的電子的効果を変化させることによって、重合反応で得られるポリマーの物性を幅広くコントロールしている。特徴あるポリマーを合成するために特定構造を有する架橋メタロセン化合物が数多く合成されている。

【0003】

例えば非特許文献 1 には、シクロペンタジエニル基とインデニル基をケイ素架橋した錯体のうち、各種アルキル基を導入した錯体についてのプロピレン重合が報告されているが、エチレン重合に適用した場合の効果への言及は無い。

【0004】

また非特許文献 2 および 3 には、 SiO_2 担体および Mg 担体に担持可能な置換基を有する錯体のポリエチレン重合について記載されているが、共重合性に関する言及はない。

30

特許文献 1 にはインデニル基の特定の位置に複数のアルキル基を導入した触媒が、マクロモノマーとして利用可能なポリオレフィンを製造する触媒として開示されているが、錯体構造による共重合性の変化については言及されていない。

【0005】

特許文献 2 には、インデニル基の 3 位に特定の置換基を持つアリアル基を導入した触媒が、ブランチ数の多い LLDPE を製造できる触媒として開示されているが、重合実施例は無い。

【0006】

特許文献 3 には架橋部を環状構造にすることで製造されるポリエチレンの加工性が改善できることが記載されているが、共重合性に関する記載はない。

40

特許文献 4 または 5 にはインデンの特定の位置に置換基を導入した触媒によって製造されるポリエチレンに長鎖分岐が導入できる旨の記載があるが、共重合性についての言及はない。

【0007】

特許文献 6 には製造されるポリエチレンに長鎖分岐を導入できる触媒として、インデニル基の 4 位に特定の置換基を持つアリアル基を導入した触媒が開示されており、特定の置換基において共重合性が向上する旨の記載があるが、実施例で得られる重合体の密度で見ると、実施例と比較例とに顕著な差は無い。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-50278号公報

【特許文献2】WO2014-099303号公報

【特許文献3】特許第3607615号

【特許文献4】特開2014-070029号公報

【特許文献5】特開2015-063515号公報

【特許文献6】特開2013-227271号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Organometallics 2003, 22, 2790.

【非特許文献2】Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 2924.

【非特許文献3】Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 330.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

オレフィン重合用触媒として上述した開発が行われているが、製造されるポリエチレンのコモノマー含量をコントロールする試みは未だ十分とは言えない。一方で、直鎖状低密度ポリエチレンに代表されるオレフィンコポリマーは、種々の用途での適用範囲が広いことから、重合体中のコモノマー含量が制御された重合体を高い生産性で得る触媒および該触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法が強く望まれてきた。

【0011】

本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものである。その目的は、特に重合体中のコモノマー含量が制御されたエチレン系重合体を効率よく製造する方法、および該エチレン系重合体を得る際に好適に用いられる遷移金属化合物並びに触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

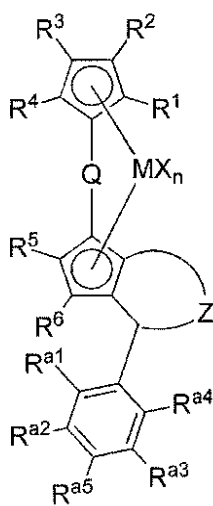
【0012】

本発明者は、こうした状況に鑑み鋭意研究した結果、特定の置換基群が導入されたメタロセン化合物、すなわち、含ヘテロ原子電子供与性置換基が導入され、かつ含ヘテロ原子電子供与性置換基の近接位に置換基が導入されたメタロセン化合物を、オレフィン重合用触媒として用いた場合には、触媒が高活性であり、エチレン系共重合体を製造する場合にはエチレン系共重合体中のコモノマー含量を飛躍的に高められることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の遷移金属化合物〔A〕は下記一般式（A-1）で示される。

【0013】

【化1】



10

20

30

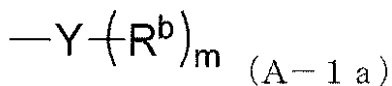
40

50

一般式 (A-1) 中、Mはチタン原子、ジルコニウム原子、またはハフニウム原子を示し、nはXの数を表し、その数は1～4のMの価数を満たす値であり、Xはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、または共役ジエン系二価誘導体基を示し、nが2以上の場合は、互いに結合して環を形成してもよく、Qは2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、または2価のゲルマニウム含有基を示し、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、またはリン含有基を示し、これらは同一でも異なってもよく、これらのうち隣接する置換基は互いに結合して飽和の環を形成してもよく、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ は、水素原子、炭素数1～40の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、またはリン含有基を示し（但し、 R^{a2} および R^{a3} は水素原子ではない）、これらは同一でも異なってもよく、隣接する置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{a5} は下記一般式 (A-1a) で示される置換基、または窒素、酸素、イオウから選ばれる元素を少なくとも1つ含む母骨格を5員環とする置換基を有していてもよい複素環を示し、Zは結合する炭素原子に対して $R^1 \sim R^6$ と同様の置換基を有していてもよい縮合環を形成する炭素数3または4の飽和または不飽和の2価または3価の炭化水素基を示し、その置換基は R^{a1} 、 R^{a4} と互いに結合して環を形成してもよい。）

【0014】

【化2】

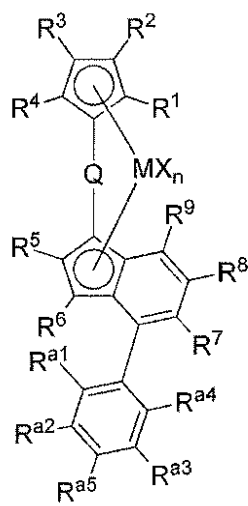


一般式 (A-1a) 中、Yは酸素、窒素、イオウから選ばれる元素を示し、mはYの価数を満たす1～2の整数であり、 R^b は水素原子、炭素数1～40の炭化水素基、ケイ素含有基、エーテル結合含有炭化水素基、または3級アミノ基含有炭化水素基であり、 R^{a2} 、 R^{a3} と互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよく、mが2の場合、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^b 同士互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよい。

遷移金属化合物 [A] が下記一般式 (A-2) で示されることが好ましい。

【0015】

【化3】



(A-2)

一般式 (A-2) 中、M、X、n、Q、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ はそれぞれ、一般式 (A-1) におけるM、X、n、Q、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ と同じ意味を示し、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、またはリン含有基を示し、これ

らは同一でも異なってもよく、これらのうち隣接する置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^7 は R^{a1} 、 R^{a4} と互いに結合して環を形成してもよい。

【0016】

前記一般式(A-2)において、 R^{a5} が前記一般式(A-1a)で表される置換基であることが好ましい。

前記一般式(A-2)において、Mがジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、Xがそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または酸素含有基であり、Qが2価の炭化水素基または2価のケイ素含有基であることが好ましい。

【0017】

前記一般式(A-2)において、 $R^1 \sim R^6$ が水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、またはケイ素含有基であり、これらは同一でも異なってもよく、一般式(A-1a)中、Yが酸素または窒素から選ばれる元素であることが好ましい。

10

【0018】

前記一般式(A-2)において、Qが2価のケイ素含有基であり、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子または炭素数1~20の炭化水素基であり、これらは同一でも異なってもよく、ただし全てが同時に水素ではなく、 R^5 および R^6 が水素原子または炭素数1~20の炭化水素基であり、 $R^7 \sim R^9$ がそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有基、または酸素含有基であり、 R^{a1} および R^{a4} は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、またはケイ素含有基であり、 R^{a2} および R^{a3} は炭素数1~40の炭化水素基、またはケイ素含有基であり、一般式(A-1a)中、 R^b が水素原子または炭素数1~20の炭化水素基であり、 R^{a2} および R^{a3} から選択される少なくとも一方と互いに結合して飽和の環を形成してもよく、mが2であり、 R^b 同士互いに結合して環を形成する場合、飽和環であることが好ましい。

20

【0019】

前記一般式(A-2)において、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^{a2} および R^{a3} が炭素数1~10の炭化水素基であり、 R^6 、 R^{a1} および R^{a4} が水素原子であり、 R^{a5} がアルコキシ基、ジアルキルアミノ基あるいはピロリジニル基であることが好ましい。

【0020】

本発明のオレフィン重合用触媒は、本発明の遷移金属化合物[A]を含むことを特徴とする。

30

また、本発明のオレフィン重合体の製造方法は、本発明のオレフィン重合用触媒の存在下で、オレフィンを重合させる工程を含むことを特徴とする。

【0021】

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられ、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられる。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る、遷移金属化合物[A]を含むオレフィン重合用触媒は、特にエチレンと α -オレフィンとの共重合を行った際に、良好な重合活性で高モノマー含量のエチレン系重合体を製造することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0023】

次に本発明について具体的に説明する。

＜オレフィン重合用触媒＞

以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒について具体的に説明する。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記一般式(A-1)(好ましくは前記一般式(A-2))で表される新規な遷移金属化合物[A]を含み、さらに、[B]有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)および遷移金属化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種

50

の化合物を含むことが好ましい。前記遷移金属化合物〔A〕も、本発明により提供されるものである。なお、本明細書においてオレフィンとは、重合性二重結合を有するあらゆる化合物を指す。以下、遷移金属化合物〔A〕、化合物〔B〕（（B-1）～（B-3））の順に詳細に説明する。

【0024】

〔〔A〕遷移金属化合物〕

本発明のオレフィン重合用触媒を構成する遷移金属化合物〔A〕は、前記一般式（A-1）で表される化合物である。

【0025】

一般式（A-1）中、Mはチタン原子、ジルコニウム原子、またはハフニウム原子を示し、好ましくはジルコニウム原子またはハフニウム原子であり、特に好ましくはジルコニウム原子である。

10

【0026】

Xは水素原子、ハロゲン原子（X1）、炭化水素基（G1）、ハロゲン含有基（H1）、ケイ素含有基（Si1）、酸素含有基（O1）、イオウ含有基（S1）、窒素含有基（N1）、リン含有基（P1）、ホウ素含有基（B1）、アルミニウム含有基（Al1）、または共役ジエン系二価誘導体基を示す。Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基または酸素含有基であることが好ましい。

【0027】

nはXの数を表し、その数は1～4のMの価数を満たす値であり、nが2以上の場合は、複数存在するXで示される基は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよいが、好ましくは1または2である。また、前記環が複数存在する場合には互いに同一でも異なってもよい。

20

【0028】

前記ハロゲン原子（X1）としては、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられるが、好ましくは塩素または臭素である。

前記炭化水素基（G1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、iso-プロピル基、sec-ブチル（ブタン-2-イル）基、tert-ブチル（2-メチルプロパン-2-イル）基、iso-ブチル（2-メチルプロピル）基、ペンタン-2-イル基、2-メチルブチル基、iso-ペンチル（3-メチルブチル）基、ネオペンチル（2, 2-ジメチルプロピル）基、シァミル（1, 2-ジメチルプロピル）基、iso-ヘキシル（4-メチルペンチル）基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、テキシル（2, 3-ジメチルブタン-2-イル）基、4, 4-ジメチルペンチル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基；

30

ビニル基、アリル基、プロペニル基（プロパー-1-エン-1-イル基）、iso-プロペニル基（プロパー-1-エン-2-イル基）、アレニル（プロパー-1, 2-ジエン-1-イル基）基、ブター-3-エン-1-イル基、クロチル（ブター-2-エン-1-イル）基、ブター-3-エン-2-イル基、メタリル（2-メチルアリル）基、エリトレニル（ブター-1, 3-ジエニル）基、ペンター-4-エン-1-イル基、ペンター-3-エン-1-イル基、ペンター-2-エン-1-イル基、iso-ペンテニル（3-メチルブター-3-エン-1-イル）基、2-メチルブター-3-エン-1-イル基、ペンター-4-エン-2-イル基、プレニル（3-メチルブター-2-エン-1-イル）基などの直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

40

エチニル基、プロパー-2-イン-1-イル基、プロパルギル（プロパー-1-イン-1-イル）基などの直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル（4-iso-プロピルベンジル）基、2, 4, 6-トリ-iso-プロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基

50

、3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル（ジフェニルメチル）基などの芳香族含有直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプタトリエニル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；

フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2, 4, 6-トリメチルフェニル）基、クメニル（iso-プロピルフェニル）基、ジュリル（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル）基、2, 6-ジ-iso-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-iso-プロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ter-フェニル基、ビナフチル基、アセナフタレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェロセニル基などの芳香族置換（アリール）基；などを挙げることができる。

【0029】

前記炭化水素基の中で好ましくは、メチル基、iso-ブチル（2-メチルプロピル）基、ネオペンチル（2, 2-ジメチルプロピル）基、シアミル（1, 2-ジメチルプロピル）基、ベンジル基、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2, 4, 6-トリメチルフェニル）基、クメニル（iso-プロピルフェニル）基である。

【0030】

前記ハロゲン含有基（H1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、ヘキサクロロアンチモン酸アニオンなどを挙げることができる。

【0031】

前記ハロゲン含有基（H1）の中で好ましくは、ペンタフルオロフェニル基である。

前記ケイ素含有基（Si1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-iso-プロピルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基、トリメチルシリルメチル基などを挙げることができる。

【0032】

前記ケイ素含有基（Si1）の中で好ましくは、トリメチルシリルメチル基である。

前記酸素含有基（O1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、アリルオキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-iso-プロピルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリ-iso-プロピルフェノキシ基、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、過塩素酸アニオン、過ヨウ素酸アニオンや、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができる。

【0033】

前記酸素含有基の中で好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、tert-ブトキシ基である。

前記イオウ含有基（S1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、

例えば、メシル（メタンスルフォニル）基、フェニルスルホニル基、トシル（p-トルエンスルホニル）基、トリフリル（トリフルオロメタンスルホニル）基、ノナフリル（ノナフルオロブタンスルホニル）基、メシラート（メタンスルホナート）基、トシラート（p-トルエンスルホナート）基、トリフラート（トリフルオロメタンスルホナート）基、ノナフラート（ノナフルオロブタンスルホナート）基、チアゾール、チオフェンなどを挙げることができる。

【0034】

前記イオウ含有基（S1）の中で好ましくは、トリフラート（トリフルオロメタンスルホナート）基である。

前記窒素含有基（N1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、アミノ基、シアノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリル基、ピロリル基、ビストリフリルイミド基や、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン類、ピリジン、ピコリン、ルチジン、イミダゾール、オキサゾリン、オキサゾールなどを挙げることができる。

【0035】

前記窒素含有基（N1）の中で好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、ピロリル基、ビストリフリルイミド基である。

前記リン含有基（P1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィンなどの有機リン化合物や、ヘキサフルオロリン酸アニオンなどを挙げることができる。

【0036】

前記ホウ素含有基（B1）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、テトラフルオロホウ酸アニオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸アニオン、（メチル）（トリス（ペンタフルオロフェニル））ホウ酸アニオン、（ベンジル）（トリス（ペンタフルオロフェニル））ホウ酸アニオン、テトラキス（（3,5-ビストリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸アニオン、 BR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基またはハロゲン原子等を示す）を挙げることができる。

【0037】

前記アルミニウム含有基（A11）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、（M-ハロゲン原子-アルミニウム原子-炭化水素基）四員環、あるいは（M-炭化水素基-アルミニウム原子-炭化水素基）四員環を形成可能な、 AlR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基またはハロゲン原子等を示す）を挙げることができる。

【0038】

前記共役ジエン系二価誘導体基としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエニル基、イソプレニル（2-メチル-1,3-ブタジエニル）基、ピペリレニル（1,3-ペンタジエニル）基、2,4-ヘキサジエニル基、1,4-ジフェニル-1,3-ペンタジエニル基、シクロペンタジエニル基など、メタロシクロペンテン基を挙げることができる。

【0039】

Qは二つの配位子を結合する2価の基であり、具体的には、2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基、または2価のゲルマニウム含有基である。2価の炭化水素基としては、炭素数1~20の炭化水素基が挙げられる。Qは2価の炭化水素基または2価のケイ素含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましい。

【0040】

2価の炭素数1~20の炭化水素基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプロピリデン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン、ジプロピルメチレン、ジイソプロピルメチレン、ジブチルメチレン、メチルエチルメチレン、メチルブ

10

20

30

40

50

チルメチレン、メチルーｔーブチルメチレン、ジヘキシルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、ジトリルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、ベンジルフェニルメチレン、ジベンジルメチレン、１－メチルエチレン、１，２－ジメチルエチレン、１－エチルー２－メチルエチレン、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデンなどが挙げられる。

【００４１】

２価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、ジブチルシリレン、メチルブチルシリレン、メチルーｔーブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジトリルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン基などが挙げられる。

10

【００４２】

２価のゲルマニウム含有基としては、上記２価のケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウムに変換した基などが挙げられる。

Ｑの好ましい基としては、ジメチルシリレン、ジブチルシリレン、ジフェニルシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレンであり、特に好ましくはジメチルシリレンである。

20

【００４３】

$R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基（Ｇ２）、ハロゲン原子（Ｘ１）、ハロゲン含有基（Ｈ２）、ケイ素含有基（Ｓｉ２）、酸素含有基（Ｏ２）、窒素含有基（Ｎ２）、イオウ含有基（Ｓ２）、またはリン含有基（Ｐ２）を示し、これらは同一でも異なってもよく、これらのうち隣接する置換基は互いに結合して飽和の環を形成してもよい。また、前記飽和の環が複数存在する場合には互いに同一でも異なってもよい。 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、またはケイ素含有基であることが好ましい。また、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子または炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは同一でも異なってもよく、ただし全てが同時に水素ではなく、 R^5 および R^6 が水素原子または炭素数１～２０の炭化水素基であることがより好ましい。

30

【００４４】

前記ハロゲン原子（Ｘ１）としては、前記と同様であり、好ましくはフッ素または塩素である。

前記炭化水素基（Ｇ２）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、１－プロピル基、１－ブチル基、１－ペンチル基、１－ヘキシル基、１－ヘプチル基、１－オクチル基、１－ノニル基、１－デカニル基、１－ウンデカニル基、１－ドデカニル基、１－エイコサニル、*i* s o－プロピル基、*s* e c－ブチル（ブタン－２－イル）基、*t* e r t－ブチル（２－メチルプロパン－２－イル）基、*i* s o－ブチル（２－メチルプロピル）基、ペンタン－２－イル基、２－メチルブチル基、*i* s o－ペンチル（３－メチルブチル）基、ネオペンチル（２，２－ジメチルプロピル）基、*t* e r t－ペンチル（１，１－ジメチルプロピル）基、シアミル（１，２－ジメチルプロピル）基、ペンタン－３－イル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、*i* s o－ヘキシル（４－メチルペンチル）基、１，１－ジメチルブチル（２－メチルペンタン－２－イル）基、３－メチルペンタン－２－イル基、４－メチルペンタン－２－イル基、２，２－ジメチルブチル基、２，３－ジメチルブチル基、３，３－ジメチルブチル基、テキシル（２，３－ジメチルブタン－２－イル）基、３－メチルペンタン－３－イル基、３，３－ジメチルブタン－２－イル基、ヘキサ－３－イル基、２－メチルペンタン－３－イル基、ヘプタン－４－イル基、２，４－ジメチルペンタン－３－イル基、３－エチルペンタン－３－イル基、４，４－ジメチルペンチル基、４－メチルヘプタン－４－イル基、４

40

50

ープロピルヘプタン-4-イル基、2, 3, 3-トリメチルブタン-2-イル基、2, 3, 4-トリメチルペンタン-3-イル基などの炭素原子数が1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、プロペニル基（プロパー1-エン-1-イル基）、i s o-プロペニル基（プロパー1-エン-2-イル基）、アレニル（プロパー1, 2-ジエン-1-イル基）基、ブター3-エン-1-イル基、クロチル（ブター2-エン-1-イル）基、ブター3-エン-2-イル基、メタリル（2-メチルアリル）基、エリトレニル（ブター1, 3-ジエニル）基、ペンター4-エン-1-イル基、ペンター3-エン-1-イル基、ペンター2-エン-1-イル基、i s o-ペンテニル（3-メチルブター3-エン-1-イル）基、2-メチルブター3-エン-1-イル基、ペンター4-エン-2-イル基、プレニル（3-メチル-ブター2-エン-1-イル）基、2-メチル-ブター2-エン-1-イル基、ペンター3-エン-2-イル基、2-メチル-ブター3-エン-2-イル基、ペンター1-エン-3-イル基、ペンター2, 4-ジエン-1-イル基、ペンター1, 3-ジエン-1-イル基、ペンター1, 4-ジエン-3-イル基、i s o-プレニル（2-メチル-ブター1, 3-ジエン-1-イル）基、ペンター2, 4-ジエン-2-イル基、ヘキサ-5-エン-1-イル基、ヘキサ-4-エン-1-イル基、ヘキサ-3-エン-1-イル基、ヘキサ-2-エン-1-イル基、4-メチル-ペンター4-エン-1-イル基、3-メチル-ペンター4-エン-1-イル基、2-メチル-ペンター4-エン-1-イル基、ヘキサ-5-エン-2-イル基、4-メチル-ペンター3-エン-1-イル基、3-メチル-ペンター3-エン-1-イル基、2, 3-ジメチル-ブター2-エン-1-イル基、2-メチルペンター4-エン-2-イル基、3-エチルペンター1-エン-3-イル基、ヘキサ-3, 5-ジエン-1-イル基、ヘキサ-2, 4-ジエン-1-イル基、4-メチルペンター1, 3-ジエン-1-イル基、2, 3-ジメチル-ブター1, 3-ジエン-1-イル基、ヘキサ-1, 3, 5-トリエン-1-イル基、2-（シクロペンタジエニル）プロパン-2-イル基、2-（シクロペンタジエニル）エチル基などの炭素原子数が2~20の直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

エチニル基、プロパー2-イン-1-イル基、プロパルギル（プロパー1-イン-1-イル）基、ブター1-イン-1-イル基、ブター2-イン-1-イル基、ブター3-イン-1-イル基、ペンター1-イン-1-イル基、ペンター2-イン-1-イル基、ペンター3-イン-1-イル基、ペンター4-イン-1-イル基、3-メチル-ブター1-イン-1-イル基、ペンター3-イン-2-イル基、2-メチル-ブター3-イン-1-イル基、ペンター4-イン-2-イル基、ヘキサ-1-イン-1-イル基、3, 3-ジメチル-ブター1-イン-1-イル基、2-メチル-ペンター3-イン-2-イル基、2, 2-ジメチル-ブター3-イン-1-イル基、ヘキサ-4-イン-1-イル基、ヘキサ-5-イン-1-イル基などの炭素原子数が2~20の直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル（4-i s o-プロピルベンジル）基、2, 4, 6-トリ-i s o-プロピルベンジル基、4-t e r t-ブチルベンジル基、3, 5-ジ-t e r t-ブチルベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル（ジフェニルメチル）基、クミル（2-フェニルプロパン-2-イル）基、2-（4-メチルフェニル）プロパン-2-イル基、2-（3, 5-ジメチルフェニル）プロパン-2-イル基、2-（4-t e r t-ブチルフェニル）プロパン-2-イル基、2-（3, 5-ジ-t e r t-ブチルフェニル）プロパン-2-イル基、3-フェニルペンタン-3-イル基、4-フェニルヘプター1, 6-ジエン-4-イル基、1, 2, 3-トリフェニルプロパン-2-イル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1, 1-ジフェニルプロピル基、1, 1-ジフェニル-ブター3-エン-1-イル基、1, 1, 2-トリフェニルエチル基、トリチル（トリフェニルメチル）基、トリ-（4-メチルフェニル）メチル基、2-フェニルエチル基、スチリル（2-フェニルビニル）基、2-（2-メチルフェニル）エチル基、2-（4-メチルフェニル）エチル基、2-（2, 4, 6-トリメチルフェニル）エ

10

20

30

40

50

チル基、2-(3,5-ジメチルフェニル)エチル基、2-(2,4,6-トリイソ
 ープロピルフェニル)エチル基、2-(4-tert-ブチルフェニル)エチル基、2-
 (3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)エチル基、2-メチル-1-フェニルプロパ
 ン-2-イル基、3-フェニルプロピル基、2-シンナミル(3-フェニルアリル)基、
 ネオフィル(2-メチル-2-フェニルプロピル)基、3-メチル-3-フェニルブチル
 基、2-メチル-4-フェニルブタン-2-イル基、シクロペンタジエニルジフェニルメ
 チル基、2-(1-インデニル)プロパン-2-イル基、(1-インデニル)ジフェニル
 メチル基、2-(1-インデニル)エチル基、2-(テトラヒドロ-1-インダセニル)
 プロパン-2-イル基、(テトラヒドロ-1-インダセニル)ジフェニルメチル基、2-
 (テトラヒドロ-1-インダセニル)エチル基、2-(1-ベンゾインデニル)プロパン
 -2-イル基、(1-ベンゾインデニル)ジフェニルメチル基、2-(1-ベンゾインデ
 ニル)エチル基、2-(9-フルオレニル)プロパン-2-イル基、(9-フルオレニル)
 ジフェニルメチル基、2-(9-フルオレニル)エチル基、2-(1-アズレニル)プ
 ロパン-2-イル基、(1-アズレニル)ジフェニルメチル基、2-(1-アズレニル)
 エチル基などの炭素原子数が7~20の芳香族含有直鎖状または分岐状のアルキル基およ
 び不飽和二重結合含有基；

10

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロ
 ペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、n-ブチルシクロペンタジエニル
 基、n-ブチル-メチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基
 、1-メチルシクロペンチル基、1-アリルシクロペンチル基、1-ベンジルシクロペン
 チル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、1-メチル
 シクロヘキシル基、1-アリルシクロヘキシル基、1-ベンジルシクロヘキシル基、シク
 ロヘブチル基、シクロヘプテニル基、シクロヘプタトリエニル基、1-メチルシクロヘプ
 チル基、1-アリルシクロヘブチル基、1-ベンジルシクロヘブチル基、シクロオクチル
 基、シクロオクテニル基、シクロオクタジエニル基、シクロオクタトリエニル基、1-メ
 チルシクロオクチル基、1-アリルシクロオクチル基、1-ベンジルシクロオクチル基、
 4-シクロヘキシル-tert-ブチル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、ノルボ
 ルナジエニル基、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7-メチル
 ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-7-イル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1-
 イル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル基、1-アダマンチル基、2-アダ
 マンチル基、1-(2-メチルアダマンチル)、1-(3-メチルアダマンチル)、1-
 (4-メチルアダマンチル)、1-(2-フェニルアダマンチル)、1-(3-フェニル
 アダマンチル)、1-(4-フェニルアダマンチル)、1-(3,5-ジメチルアダマン
 チル)、1-(3,5,7-トリメチルアダマンチル)、1-(3,5,7-トリフェニ
 ルアダマンチル)、ペンタレニル基、インデニル基、フルオレニル基、インダセニル基、
 テトラヒドロインダセニル基、ベンゾインデニル基、アズレニル基などの炭素原子数が3
 ~20の環状飽和および不飽和炭化水素基；

20

30

フェニル基、トリル(メチルフェニル)基、キシリル(ジメチルフェニル)基、メシチ
 ル(2,4,6-トリメチルフェニル)基、クメニル(イソ-プロピルフェニル)基、
 ジュリル(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)基、2,6-ジ-イソ-プロピル
 フェニル基、2,4,6-トリ-イソ-プロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェ
 ニル基、3,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、アリルフェニル基、(ブター3-
 エン-1-イル)フェニル基、(ブター2-エン-1-イル)フェニル基、メタリルフェ
 ニル基、プレニルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、3,5-ジ-アダマンチル
 フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ter-フェニル基、ビナフチル基、アセナフ
 タレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェロセニル基などの
 炭素原子数が6~20の芳香族置換(アリール)基；などを挙げることができる。

40

【0045】

前記炭素原子数が1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基の中で好ましくは、メチ
 ル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1

50

ーヘプチル基、1ーオクチル基、i s oープロピル基、s e cーブチル（ブタンー2ーイル）基、t e r tーブチル（2ーメチルプロパンー2ーイル）基、i s oーブチル（2ーメチルプロピル）基、i s oーペンチル（3ーメチルブチル）基、ネオペンチル（2, 2ージメチルプロピル）基、t e r tーペンチル（1, 1ージメチルプロピル）基、ペンタンー3ーイル基、i s oーヘキシル（4ーメチルペンチル）基、1, 1ージメチルブチル（2ーメチルペンタンー2ーイル）基、3, 3ージメチルブチル基、テキシル（2, 3ージメチルブタンー2ーイル）基、3ーメチルペンタンー3ーイル基、ヘプタンー4ーイル基、2, 4ージメチルペンタンー3ーイル基、3ーエチルペンタンー3ーイル基、4, 4ージメチルペンチル基、4ーメチルヘプタンー4ーイル基、4ープロピルヘプタンー4ーイル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、メチル基、エチル基、1ープロピル基、1ーブチル基、1ーペンチル基、1ーヘキシル基、i s oープロピル基、t e r tーブチル（2ーメチルプロパンー2ーイル）基である。

10

【0046】

前記炭素原子数が2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基の中で好ましくは、ビニル基、アリル基、ブター3ーエンー1ーイル基、クロチル（ブター2ーエンー1ーイル）基、メタリル（2ーメチルアリル）基、ペンター4ーエンー1ーイル基、プレニル（3ーメチルブター2ーエンー1ーイル）基、ペンター1, 4ージエンー3ーイル基、ヘキサー5ーエンー1ーイル基、2ーメチルペンター4ーエンー2ーイル基、2ー（シクロペンタジエニル）プロパンー2ーイル基、2ー（シクロペンタジエニル）エチル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、ビニル基、アリル基、ブター3ーエンー1ーイル基、ペンター4ーエンー1ーイル基、プレニル（3ーメチルブター2ーエンー1ーイル）基、ヘキサー5ーエンー1ーイル基である。

20

【0047】

前記炭素原子数が2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基の中で好ましくは、エチニル基、プロパー2ーインー1ーイル基、プロパルギル（プロパー1ーインー1ーイル）基、ブター2ーインー1ーイル基、ブター3ーインー1ーイル基、ペンター3ーインー1ーイル基、ペンター4ーインー1ーイル基、3ーメチルブター1ーインー1ーイル基、3, 3ージメチルブター1ーインー1ーイル基、ヘキサー4ーインー1ーイル基、ヘキサー5ーインー1ーイル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、プロパー2ーインー1ーイル基、プロパルギル（プロパー1ーインー1ーイル）基、ブター2ーインー1ーイル基、ブター3ーインー1ーイル基である。

30

【0048】

前記炭素原子数が7～20の芳香族含有直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基の中で好ましくは、ベンジル基、2ーメチルベンジル基、4ーメチルベンジル基、2, 4, 6ートリメチルベンジル基、3, 5ージメチルベンジル基、クミニル（4ーi s oープロピルベンジル）基、2, 4, 6ートリーi s oープロピルベンジル基、4ーt e r tーブチルベンジル基、3, 5ージーt e r tーブチルベンジル基、ベンズヒドリル（ジフェニルメチル）基、クミル（2ーフェニルプロパンー2ーイル）基、1, 1ージフェニルエチル基、トリチル（トリフェニルメチル）基、2ーフェニルエチル基、2ー（4ーメチルフェニル）エチル基、2ー（2, 4, 6ートリメチルフェニル）エチル基、2ー（3, 5ージメチルフェニル）エチル基、2ー（2, 4, 6ートリーi s oープロピルフェニル）エチル基、2ー（4ーt e r tーブチルフェニル）エチル基、2ー（3, 5ージーt e r tーブチルフェニル）エチル基、スチリル（2ーフェニルビニル）基、2ーメチルー1ーフェニルプロパンー2ーイル基、3ーフェニルプロピル基、2ーシンナミル（3ーフェニルアリル）基、ネオフィル（2ーメチルー2ーフェニルプロピル）基、シクロペンタジエニルジフェニルメチル基、2ー（1ーインデニル）プロパンー2ーイル基、（1ーインデニル）ジフェニルメチル基、2ー（1ーインデニル）エチル基、2ー（9ーフルオレニル）プロパンー2ーイル基、（9ーフルオレニル）ジフェニルメチル基、2ー（9ーフルオレニル）エチル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、ベンジル基、ベンズヒドリル（ジフェニルメチル）基、クミル（2ーフェニルプロパンー2ーイル

40

50

）基、1，1－ジフェニルエチル基、トリチル（トリフェニルメチル）基、2－フェニルエチル基、3－フェニルプロピル基、2－シンナミル（3－フェニルアリル）基である。

【0049】

前記炭素原子数が3～20の環状飽和および不飽和炭化水素基の中で好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、1－メチルシクロペンチル基、1－アリルシクロペンチル基、1－ベンジルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、1－メチルシクロヘキシル基、1－アリルシクロヘキシル基、1－ベンジルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプテニル基、シクロヘプタトリエニル基、1－メチルシクロヘプチル基、1－アリルシクロヘプチル基、1－ベンジルシクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、シクロオクタジエニル基、4－シクロヘキシル－tert－ブチル基、ノルボルニル基、2－メチルビスシクロ〔2.2.1〕ヘプタン－2－イル基、ビスシクロ〔2.2.2〕オクタン－1－イル基、1－アダマンチル基、2－アダマンチル基、ペンタレニル基、インデニル基、フルオレニル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、1－メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、1－メチルシクロヘキシル基、1－アダマンチル基である。

【0050】

前記炭素原子数が6～20の芳香族置換（アリール）基の中で好ましくは、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2，4，6－トリメチルフェニル）基、クメニル（iso－プロピルフェニル）基、2，6－ジiso－プロピルフェニル基、2，4，6－トリiso－プロピルフェニル基、4－tert－ブチルフェニル基、3，5－ジtert－ブチルフェニル基、アリルフェニル基、プレニルフェニル基、4－アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ter－フェニル基、ビナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、フェロセニル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2，4，6－トリメチルフェニル）基、クメニル（iso－プロピルフェニル）基、2，6－ジiso－プロピルフェニル基、2，4，6－トリiso－プロピルフェニル基、4－tert－ブチルフェニル基、3，5－ジtert－ブチルフェニル基、アリルフェニル基、4－アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基である。

【0051】

前記ハロゲン含有基（H2）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2，2，2－トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3，3，3－トリフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、4，4，4－トリフルオロブチル基、ドデカフルオロヘキシル基、6，6，6－トリフルオロヘキシル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ジtert－ブチルフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ビストリフルオロメトキシフェニル基、トリフルオロメチルチオフェニル基、ビストリフルオロメチルチオフェニル基、フルオロビフェニル基、ジフルオロビフェニル基、トリフルオロビフェニル基、テトラフルオロビフェニル基、ペンタフルオロビフェニル基、ジtert－ブチルフルオロビフェニル基、トリフルオロメチルビフェニル基、ビストリフルオロメチルビフェニル基、トリフルオロメトキシビフェニル基、ビストリフルオロメトキシビフェニル基、トリフルオロメチルジメチルシリル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、フルオロフェノキシ基、ジフルオロフェノキシ基、トリフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、ジtert－ブチルフルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ビストリフルオロメチルフェノキシ基、トリフルオロメトキシフェノキシ基、ビストリフルオロメトキシフェノキシ基、ジフルオロメチレンジオキシフェニル基、トリフルオロアセチル基、ペンタ

フルオロベンゾイル基、フルオロフェニルイミノメチル基、ペンタフルオロフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルフェニルイミノメチル基、ビストリフルオロメチルフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルチオ基、トリフリル（トリフルオロメタンスルホニル）基、ノナフリル（ノナフルオロブタンスルホニル）基、トリフラート（トリフルオロメタンスルホナート）基、ノナフラート（ノナフルオロブタンスルホナート）基、ビストリフリルイミド基、トリフルオロメチルフリル基、トリフルオロメチルベンゾフリル基、トリフルオロメチルジベンゾフリル基、トリフルオロメチルピロリル基、ペンタフルオロフェニルピロリル基、フルオロピリジル基、テトラフルオロピリジル基、フルオロキノリル基、フルオロ*i s o*-キノリル基、フルオロインドリル基、トリフルオロメチルインドリル基、ビストリフルオロメチルカルバゾリル基、トリフルオロメチルイミダゾリル基、トリフルオロメチルオキサゾリル基、トリフルオロメチルチエニル基、トリフルオロメチルベンゾチエニル基、トリフルオロメチルジベンゾチエニル基、トリフルオロメチルチアゾリル基、トリフルオロメチルベンゾチアゾリル基などを挙げることができる。

10

【0052】

前記ハロゲン含有基の中でも好ましくは、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ペンタフルオロビフェニル基、トリフルオロメチルビフェニル基、ビストリフルオロメチルビフェニル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、ビストリフルオロメチルフェノキシ基、ビストリフルオロメチルフェノキシ基、ジフルオロメチレンジオキシフェニル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基、フルオロフェニルイミノメチル基、ペンタフルオロフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルチオ基、トリフリル（トリフルオロメタンスルホニル）基、トリフラート（トリフルオロメタンスルホナート）基、ノナフラート（ノナフルオロブタンスルホナート）基、ビストリフリルイミド基、トリフルオロメチルフリル基、トリフルオロメチルベンゾフリル基、トリフルオロメチルジベンゾフリル基、トリフルオロメチルピロリル基、ペンタフルオロフェニルピロリル基、フルオロピリジル基、テトラフルオロピリジル基、トリフルオロメチルインドリル基、ビストリフルオロメチルカルバゾリル基、トリフルオロメチルチエニル基、トリフルオロメチルベンゾチエニル基、トリフルオロメチルチアゾリル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、トリフルオロメチル基、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロビフェニル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基である。

20

30

【0053】

前記ケイ素含有基（*S i 2*）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i s o*-プロピルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t e r t*-ブチルジメチルシリル基、*t e r t*-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基、シクロペンタジエニルジメチルシリル基、ジ-*n*-ブチル（シクロペンタジエニル）シリル基、シクロペンタジエニルジフェニルシリル基、インデニルジメチルシリル基、ジ-*n*-ブチル（インデニル）シリル基、インデニルジフェニルシリル基、フルオレニルジメチルシリル基、ジ-*n*-ブチル（フルオレニル）シリル基、フルオレニルジフェニルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i s o*-プロピルシリルフェニル基、4-*t e r t*-ブチルジフェニルシリルフェニル基、4-トリフェニルシリルフェニル基、4-トリス（トリメチルシリル）シリルフェニル基などを挙げることができる。

40

【0054】

前記ケイ素含有基の中でも好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ト

50

10

20

30

40

50

【0057】

前記窒素含有基（N2）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、ジデシルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モリホルル基、アゼピニル基、ホルムアミド基、アセトアミド基、ピバルアミド基、ベンズアミド基、ナフトアミド基、アダマンタンカルボキシアミド基、イミノメチル基、イミノエチル基、フェニルイミノメチル基、フェニルイミノエチル基、ジメチルヒドラゾノメチル基、ピロリジニルイミノメチル基、イミド基、ウリル基、メチルウリル基、ジメチルウリル基、グアニジニル基、ジメチルグアニジニル基、メチルホルムイミダミド基、フェニルホルムイミダミド基、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-ベンジルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、ピロリジニルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、カルバモイルオキシ基、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-ベンジルカルバモイルオキシ基、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、ピロリジニルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、ジメチルアミノメチル基、ジベンジルアミノメチル基、ピロリジニルメチル基、ジメチルアミノエチル基、ベンジルアミノメチル基、ベンジルアミノエチル基、ピロリジニルエチル基、ジメチルアミノビニル基、ベンジルアミノビニル基、ピロリジニルビニル基、ジメチルアミノプロピル基、ベンジルアミノプロピル基、ピロリジニルプロピル基、ジメチルアミノアリル基、ベンジルアミノアリル基、ピロリジニルアリル基、ニトロフェニル基、ジニトロフェニル基、アミノフェニル基、シアノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリルフェニル基、ピリジルフェニル基、キノリルフェニル基、イソキノリルフェニル基、インドリルフェニル基、インドリルフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリルフェニル基、ピロリル基、メチルピロリル基、フェニルピロリル基、ピリジル基、キノリル基、テトラヒドロキノリル基、iso-キノリル基、テトラヒドロiso-キノリル基、インドリル基、インドリニル基、カルバゾリル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリル基、イミダゾリル基、ジメチルイミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、ベンゾオキサゾリル基などを挙げることができる。

【0058】

前記窒素含有基の中でも好ましくは、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モリホルル基、ホルムアミド基、アセトアミド基、ベンズアミド基、イミノメチル基、イミノエチル基、フェニルイミノメチル基、フェニルイミノエチル基、ジメチルヒドラゾノメチル基、ピロリジニルイミノメチル基、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-ベンジルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、ピロリジニルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、カルバモイルオキシ基、N-メチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、ジメチルアミノメチル基、ベンジルアミノメチル基、ピロリジニルメチル基、ジメチルアミノエチル基、ピロリジニルエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ピロリジニルプロピル基、ジメチルアミノアリル基、ピロリジニルアリル基、ニトロフェニル基、ジニトロフェニル基、アミノフェニル基、シアノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリルフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、テトラヒドロキノリル基、iso-キノリル基、テトラヒドロiso-キノリル基、インドリル基、インドリニル基、カルバゾリル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリル基、イミダゾリル基、ジメチルイミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、ベンゾオキサゾリル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、ジメチルアミノフェニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、カルバゾリル基、イミダゾリル基である。

【0059】

前記イオウ含有基（S2）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、メチルチオメチル基、ベンジルチオメチル基、フェニルチオメチル基、ナフチルチオメチル基、メチルチオエチル基、ベンジルチオエチル基、フェニルチオエチル基、ナフチルチオエチル基、メチルチオビニル基、ベンジルチオビニル基、フェニルチオビニル基、ナフチルチオビニル基、メチルチオプロピル基、ベンジルチオプロピル基、フェニルチオプロピル基、ナフチルチオプロピル基、メチルチオアリル基、ベンジルチオアリル基、フェニルチオアリル基、ナフチルチオアリル基、メルカプトフェニル基、メチルチオフェニル基、チエニルフェニル基、メチルチエニルフェニル基、ベンゾチエニルフェニル基、ジベンゾチエニルフェニル基、ベンゾジチエニルフェニル基、メチルスルフィニル基、tert-ブチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、メシル（メチルスルフォニル）基、ベンゼンスルフォニル基、トシル（4-メチルベンゼンスルフォニル）基、メタンスルホナート基、4-メチルベンゼンスルホナート基、チオウリル基、メチルチオウリル基、ビス（メチルチオ）メチル基、チエニル基、テトラヒドロチエニル基、メチルチエニル基、チエノフリル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、チエノベンゾフリル基、ベンゾジチエニル基、ジチオラニル基、ジチアニル基、オキサチオラニル基、オキサチアニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チアゾリジニル基などを挙げることができる。

【0060】

前記イオウ含有基の中でも好ましくは、チエニル基、メチルチエニル基、チエノフリル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、チエノベンゾフリル基、ベンゾジチエニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基である。

【0061】

前記リン含有基（P2）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えばジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジイソプロピルホスフィノ基、ジtert-ブチルホスフィノ基、ジシクロヘキシルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジortho-トリルホスフィノ基、ジmeta-トリルホスフィノ基、ジp-トリルホスフィノ基、ビス（3, 5-ジメチルフェニル）ホスフィノ基、ビス（2, 4, 6-トリメチルフェニル）ホスフィノ基、ビス（4-メトキシフェニル）ホスフィノ基、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ基、4-（ジメチルホスフィノ）フェニル基、4-（ジエチルホスフィノ）フェニル基、4-（ジイソプロピルホスフィノ）フェニル基、4-（ジtert-ブチルホスフィノ）フェニル基、4-（ジシクロヘキシルホスフィノ）フェニル基、4-（ジフェニルホスフィノ）フェニル基、4-（ジortho-トリルホスフィノ）フェニル基、4-（ジmeta-トリルホスフィノ）フェニル基、4-（ジp-トリルホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（3', 5'-ジメチルフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（2', 4', 6'-トリメチルフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（4'-メトキシフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（4'-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ）フェニル基などを挙げることができる。

【0062】

前記リン含有基の中でも好ましくはジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジイソプロピルホスフィノ基、ジtert-ブチルホスフィノ基、ジシクロヘキシルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジortho-トリルホスフィノ基、ジmeta-トリルホスフィノ基、ジp-トリルホスフィノ基、ビス（4-メトキシフェニル）ホスフィノ基、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ基、4-（ビス（4'-メトキシフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（4'-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ）フェニル基である。

【0063】

R¹~R⁶のうち、隣接する置換基が互いに結合して飽和の環を形成する場合には、該環としては、例えば、シクロペンタジエニル環部分に縮環する5~8員環の飽和炭化水素基を形成してもよく、好ましくは5、6、または7員環であり、この場合、母核のシクロペ

10

20

30

40

50

ンタジエニル部分と併せた構造として、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデン、2-メチル-1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-s-インダセン、6, 7-ジヒドロ-5H-s-インダセン、6, 7-ジヒドロ-8H-a-s-インダセン、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1H-ベンズ[f]インデン、3H-ベンズ[e]インデン、6, 7, 8, 9-テトラヒドロ-3H-ベンズ[e]インデン、5, 7-ジヒドロ-4H-シクロペンタ[e]アセナフチレン、アズレン、1, 4, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロアズレンなどが挙げられる。

【0064】

R^{a1}~R^{a4}は水素原子、炭素数1~40の炭化水素基(G3)、ハロゲン原子(X1)、ハロゲン含有基(H3)、ケイ素含有基(Si3)、酸素含有基(O3)、窒素含有基(N3)、イオウ含有基(S3)、またはリン含有基(P3)を示し(但し、R^{a2}およびR^{a3}は水素原子ではない)、これらは同一でも異なってもよく、隣接する置換基は互いに結合して環を形成してもよい。また、前記環が複数存在する場合には互いに同一でも異なってもよい。R^{a1}およびR^{a4}は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、またはケイ素含有基であることが好ましく、R^{a2}およびR^{a3}は炭素数1~40の炭化水素基、またはケイ素含有基であることが好ましい。

【0065】

前記炭素数1~40の炭化水素基(G3)としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、1-ノニル基、1-デカニル基、1-ウンデカニル基、1-ドデカニル基、1-エイコサニル、i s o-プロピル基、s e c-ブチル(ブタン-2-イル)基、t e r t-ブチル(2-メチルプロパン-2-イル)基、i s o-ブチル(2-メチルプロピル)基、ペンタン-2-イル基、2-メチルブチル基、i s o-ペンチル(3-メチルブチル)基、ネオペンチル(2, 2-ジメチルプロピル)基、t e r t-ペンチル(1, 1-ジメチルプロピル)基、シアミル(1, 2-ジメチルプロピル)基、ペンタン-3-イル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、i s o-ヘキシル(4-メチルペンチル)基、1, 1-ジメチルブチル(2-メチルペンタン-2-イル)基、3-メチルペンタン-2-イル基、4-メチルペンタン-2-イル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、テキシル(2, 3-ジメチルブタン-2-イル)基、3-メチルペンタン-3-イル基、3, 3-ジメチルブタン-2-イル基、ヘキサ-3-イル基、2-メチルペンタン-3-イル基、ヘプタン-4-イル基、2, 4-ジメチルペンタン-3-イル基、3-エチルペンタン-3-イル基、4, 4-ジメチルペンチル基、4-メチルヘプタン-4-イル基、4-プロピルヘプタン-4-イル基、2, 3, 3-トリメチルブタン-2-イル基、2, 3, 4-トリメチルペンタン-3-イル基などの直鎖状または分岐状のアルキル基；

ビニル基、アリル基、プロペニル基(プロパー-1-エン-1-イル基)、i s o-プロペニル基(プロパー-1-エン-2-イル基)、アレニル(プロパー-1, 2-ジエン-1-イル基)基、ブタ-3-エン-1-イル基、クロチル(ブタ-2-エン-1-イル)基、ブタ-3-エン-2-イル基、メタリル(2-メチルアリル)基、エリトレニル(ブタ-1, 3-ジエニル)基、ペンタ-4-エン-1-イル基、ペンタ-3-エン-1-イル基、ペンタ-2-エン-1-イル基、i s o-ペンテニル(3-メチルブタ-3-エン-1-イル)基、2-メチルブタ-3-エン-1-イル基、ペンタ-4-エン-2-イル基、プレニル(3-メチル-ブタ-2-エン-1-イル)基、2-メチル-ブタ-2-エン-1-イル基、ペンタ-3-エン-2-イル基、2-メチル-ブタ-3-エン-2-イル基、ペンタ-1-エン-3-イル基、ペンタ-2, 4-ジエン-1-イル基、ペンタ-1, 3-ジエン-1-イル基、ペンタ-1, 4-ジエン-3-イル基、i s o-プレニル(2-メチル-ブタ-1, 3-ジエン-1-イル)基、ペンタ-2, 4-ジエン-2-イル基、ヘキサ-5-エン-1-イル基、ヘキサ-4-エン-1-イル基、ヘキサ-3-エン-1-イル基、ヘキサ-2-エン-1-イル基、4-メチル-ペンタ-4-エン-1-イル

10

20

30

40

50

基、3-メチル-ペンタ-4-エン-1-イル基、2-メチル-ペンタ-4-エン-1-イル基、ヘキサ-5-エン-2-イル基、4-メチル-ペンタ-3-エン-1-イル基、3-メチル-ペンタ-3-エン-1-イル基、2,3-ジメチル-ブタ-2-エン-1-イル基、2-メチル-ペンタ-4-エン-2-イル基、3-エチル-ペンタ-1-エン-3-イル基、ヘキサ-3,5-ジエン-1-イル基、ヘキサ-2,4-ジエン-1-イル基、4-メチル-ペンタ-1,3-ジエン-1-イル基、2,3-ジメチル-ブタ-1,3-ジエン-1-イル基、ヘキサ-1,3,5-トリエン-1-イル基、2-(シクロペンタジエニル)プロパン-2-イル基、2-(シクロペンタジエニル)エチル基などの直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基；

エチニル基、プロパ-2-イン-1-イル基、プロパルギル(プロパ-1-イン-1-イル)基、ブタ-1-イン-1-イル基、ブタ-2-イン-1-イル基、ブタ-3-イン-1-イル基、ペンタ-1-イン-1-イル基、ペンタ-2-イン-1-イル基、ペンタ-3-イン-1-イル基、ペンタ-4-イン-1-イル基、3-メチル-ブタ-1-イン-1-イル基、ペンタ-3-イン-2-イル基、2-メチル-ブタ-3-イン-1-イル基、ペンタ-4-イン-2-イル基、ヘキサ-1-イン-1-イル基、3,3-ジメチル-ブタ-1-イン-1-イル基、2-メチル-ペンタ-3-イン-2-イル基、2,2-ジメチル-ブタ-3-イン-1-イル基、ヘキサ-4-イン-1-イル基、ヘキサ-5-イン-1-イル基などの直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基；

ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2,4,6-トリメチルベンジル基、3,5-ジメチルベンジル基、クミニル(4-*i*sopropylベンジル)基、2,4,6-トリ-*i*sopropylベンジル基、4-tert-butylベンジル基、3,5-ジ-tert-butylベンジル基、1-フェニルエチル基、ベンズヒドリル(ジフェニルメチル)基、クミル(2-フェニルプロパン-2-イル)基、2-(4-メチルフェニル)プロパン-2-イル基、2-(3,5-ジメチルフェニル)プロパン-2-イル基、2-(4-tert-butylフェニル)プロパン-2-イル基、2-(3,5-ジ-tert-butylフェニル)プロパン-2-イル基、3-フェニルペンタン-3-イル基、4-フェニルヘプタ-1,6-ジエン-4-イル基、1,2,3-トリフェニルプロパン-2-イル基、1,1-ジフェニルエチル基、1,1-ジフェニルプロピル基、1,1-ジフェニル-ブタ-3-エン-1-イル基、1,1,2-トリフェニルエチル基、トリチル(トリフェニルメチル)基、トリ-(4-メチルフェニル)メチル基、2-フェニルエチル基、スチリル(2-フェニルビニル)基、2-(2-メチルフェニル)エチル基、2-(4-メチルフェニル)エチル基、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)エチル基、2-(3,5-ジメチルフェニル)エチル基、2-(2,4,6-トリ-*i*sopropylフェニル)エチル基、2-(4-tert-butylフェニル)エチル基、2-(3,5-ジ-tert-butylフェニル)エチル基、2-メチル-1-フェニルプロパン-2-イル基、3-フェニルプロピル基、2-シンナミル(3-フェニルアリル)基、ネオフィル(2-メチル-2-フェニルプロピル)基、3-メチル-3-フェニルブチル基、2-メチル-4-フェニルブタン-2-イル基、シクロペンタジエニルジフェニルメチル基、2-(1-インデニル)プロパン-2-イル基、(1-インデニル)ジフェニルメチル基、2-(1-インデニル)エチル基、2-(テトラヒドロ-1-インダセニル)プロパン-2-イル基、(テトラヒドロ-1-インダセニル)ジフェニルメチル基、2-(テトラヒドロ-1-インダセニル)エチル基、2-(1-ベンゾインデニル)プロパン-2-イル基、(1-ベンゾインデニル)ジフェニルメチル基、2-(1-ベンゾインデニル)エチル基、2-(9-フルオレニル)プロパン-2-イル基、(9-フルオレニル)ジフェニルメチル基、2-(9-フルオレニル)エチル基、2-(1-アズレニル)プロパン-2-イル基、(1-アズレニル)ジフェニルメチル基、2-(1-アズレニル)エチル基などの芳香族含有直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロ

10

20

30

40

50

ペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、*n*-ブチルシクロペンタジエニル基、*n*-ブチル-メチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-アリルシクロペンチル基、1-ベンジルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アリルシクロヘキシル基、1-ベンジルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプテニル基、シクロヘプタトリエニル基、1-メチルシクロヘプチル基、1-アリルシクロヘプチル基、1-ベンジルシクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、シクロオクタジエニル基、シクロオクタトリエニル基、1-メチルシクロオクチル基、1-アリルシクロオクチル基、1-ベンジルシクロオクチル基、4-シクロヘキシル-*tert*-ブチル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、ノルボルナジエニル基、2-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、7-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-7-イル基、ビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン-1-イル基、ビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン-2-イル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-(2-メチルアダマンチル)、1-(3-メチルアダマンチル)、1-(4-メチルアダマンチル)、1-(2-フェニルアダマンチル)、1-(3-フェニルアダマンチル)、1-(4-フェニルアダマンチル)、1-(3, 5-ジメチルアダマンチル)、1-(3, 5, 7-トリメチルアダマンチル)、1-(3, 5, 7-トリフェニルアダマンチル)、ペンタレニル基、インデニル基、フルオレニル基、インダセニル基、テトラヒドロインダセニル基、ベンゾインデニル基、アズレニル基などの環状飽和および不飽和炭化水素基；

フェニル基、トリル(メチルフェニル)基、キシリル(ジメチルフェニル)基、メシチル(2, 4, 6-トリメチルフェニル)基、クメニル(*iso*-プロピルフェニル)基、ジュリル(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)基、2, 6-ジ-*iso*-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-*iso*-プロピルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、アリルフェニル基、(ブター3-エン-1-イル)フェニル基、(ブター2-エン-1-イル)フェニル基、メタリルフェニル基、プレニルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、3, 5-ジ-アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、*ter*-フェニル基、ビナフチル基、アセナフタレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェロセニル基などの芳香族置換(アリール)基；などを挙げることができる。

【0066】

前記直鎖状または分岐状のアルキル基の中で好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル(ブタン-2-イル)基、*tert*-ブチル(2-メチルプロパン-2-イル)基、*iso*-ブチル(2-メチルプロピル)基、*iso*-ペンチル(3-メチルブチル)基、ネオペンチル(2, 2-ジメチルプロピル)基、*tert*-ペンチル(1, 1-ジメチルプロピル)基、ペンタン-3-イル基、*iso*-ヘキシル(4-メチルペンチル)基、1, 1-ジメチルブチル(2-メチルペンタン-2-イル)基、3, 3-ジメチルブチル基、テキシル(2, 3-ジメチルブター2-イル)基、3-メチルペンタン-3-イル基、ヘプタン-4-イル基、2, 4-ジメチルペンタン-3-イル基、3-エチルペンタン-3-イル基、4, 4-ジメチルペンチル基、4-メチルヘプタン-4-イル基、4-プロピルヘプタン-4-イル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル(2-メチルプロパン-2-イル)基である。

【0067】

前記直鎖状または分岐状のアルケニル基もしくは不飽和二重結合含有基の中で好ましくは、ビニル基、アリル基、ブター3-エン-1-イル基、クロチル(ブター2-エン-1-イル)基、メタリル(2-メチルアリル)基、ペンター4-エン-1-イル基、プレニル(3-メチル-ブター2-エン-1-イル)基、ペンター1, 4-ジエン-3-イル基

、ヘキサ-5-エン-1-イル基、2-メチルペンタ-4-エン-2-イル基、2-(シクロペンタジエニル)プロパン-2-イル基、2-(シクロペンタジエニル)エチル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、ビニル基、アリル基、ブタ-3-エン-1-イル基、ペンタ-4-エン-1-イル基、プレニル(3-メチル-ブタ-2-エン-1-イル)基、ヘキサ-5-エン-1-イル基である。

【0068】

前記直鎖状または分岐状のアルキニル基もしくは不飽和三重結合含有基の中で好ましくは、エチニル基、プロパ-2-イン-1-イル基、プロパルギル(プロパ-1-イン-1-イル)基、ブタ-2-イン-1-イル基、ブタ-3-イン-1-イル基、ペンタ-3-イン-1-イル基、ペンタ-4-イン-1-イル基、3-メチル-ブタ-1-イン-1-イル基、3, 3-ジメチル-ブタ-1-イン-1-イル基、ヘキサ-4-イン-1-イル基、ヘキサ-5-イン-1-イル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、プロパ-2-イン-1-イル基、プロパルギル(プロパ-1-イン-1-イル)基、ブタ-2-イン-1-イル基、ブタ-3-イン-1-イル基である。

【0069】

前記芳香族含有直鎖状または分岐状のアルキル基および不飽和二重結合含有基の中で好ましくは、ベンジル基、2-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2, 4, 6-トリメチルベンジル基、3, 5-ジメチルベンジル基、クミニル(4-iso-プロピルベンジル)基、2, 4, 6-トリ-iso-プロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル基、ベンズヒドリル(ジフェニルメチル)基、クミル(2-フェニルプロパン-2-イル)基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリチル(トリフェニルメチル)基、2-フェニルエチル基、2-(4-メチルフェニル)エチル基、2-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エチル基、2-(3, 5-ジメチルフェニル)エチル基、2-(2, 4, 6-トリ-iso-プロピルフェニル)エチル基、2-(4-tert-ブチルフェニル)エチル基、2-(3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)エチル基、スチリル(2-フェニルビニル)基、2-メチル-1-フェニルプロパン-2-イル基、3-フェニルプロピル基、2-シンナミル(3-フェニルアリル)基、ネオフィル(2-メチル-2-フェニルプロピル)基、シクロペンタジエニルジフェニルメチル基、2-(1-インデニル)プロパン-2-イル基、(1-インデニル)ジフェニルメチル基、2-(1-インデニル)エチル基、2-(9-フルオレニル)プロパン-2-イル基、(9-フルオレニル)ジフェニルメチル基、2-(9-フルオレニル)エチル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、ベンジル基、ベンズヒドリル(ジフェニルメチル)基、クミル(2-フェニルプロパン-2-イル)基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリチル(トリフェニルメチル)基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、2-シンナミル(3-フェニルアリル)基である。

【0070】

前記環状飽和および不飽和炭化水素基の中で好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-アリルシクロペンチル基、1-ベンジルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アリルシクロヘキシル基、1-ベンジルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘプテニル基、シクロヘプタトリエニル基、1-メチルシクロヘプチル基、1-アリルシクロヘプチル基、1-ベンジルシクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、シクロオクタジエニル基、4-シクロヘキシル-tert-ブチル基、ノルボルニル基、2-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-1-イル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ペンタレニル基、インデニル基、フルオレニル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基である。

【0071】

前記芳香族置換（アリール）基の中で好ましくは、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2，4，6-トリメチルフェニル）基、クメニル（i s o-プロピルフェニル）基、2，6-ジ- i s o-プロピルフェニル基、2，4，6-トリ- i s o-プロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3，5-ジ-tert-ブチルフェニル基、アリルフェニル基、プレニルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ter-フェニル基、ビナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、フェロセニル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2，4，6-トリメチルフェニル）基、クメニル（i s o-プロピルフェニル）基、2，6-ジ- i s o-プロピルフェニル基、2，4，6-トリ- i s o-プロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3，5-ジ-tert-ブチルフェニル基、アリルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基である。

【0072】

前記ハロゲン原子（X1）としては、前記と同様であり、好ましくは塩素またはフッ素である。

前記ハロゲン含有基（H3）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2，2，2-トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3，3，3-トリフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、4，4，4-トリフルオロブチル基、ドデカフルオロヘキシル基、6，6，6-トリフルオロヘキシル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ジ-tert-ブチル-フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ビストリフルオロメトキシフェニル基、トリフルオロメチルチオフェニル基、ビストリフルオロメチルチオフェニル基、フルオロビフェニル基、ジフルオロビフェニル基、トリフルオロビフェニル基、テトラフルオロビフェニル基、ペンタフルオロビフェニル基、ジ-tert-ブチル-フルオロビフェニル基、トリフルオロメチルビフェニル基、ビストリフルオロメチルビフェニル基、トリフルオロメトキシビフェニル基、ビストリフルオロメトキシビフェニル基、トリフルオロメチルジメチルシリル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、フルオロフェノキシ基、ジフルオロフェノキシ基、トリフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、ジ-tert-ブチル-フルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ビストリフルオロメチルフェノキシ基、トリフルオロメトキシフェノキシ基、ビストリフルオロメトキシフェノキシ基、ジフルオロメチレンジオキシフェニル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基、フルオロフェニルイミノメチル基、ペンタフルオロフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルフェニルイミノメチル基、ビストリフルオロメチルフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルチオ基、トリフリル（トリフルオロメタンスルホニル）基、ノナフリル（ノナフルオロブタンスルホニル）基、トリフラート（トリフルオロメタンスルホナート）基、ノナフラート（ノナフルオロブタンスルホナート）基、ビストリフリルイミド基、トリフルオロメチルフリル基、トリフルオロメチルベンゾフリル基、トリフルオロメチルジベンゾフリル基、トリフルオロメチルピロリル基、ペンタフルオロフェニルピロリル基、フルオロピリジル基、テトラフルオロピリジル基、フルオロキノリル基、フルオロ- i s o-キノリル基、フルオロインドリル基、トリフルオロメチルインドリル基、ビストリフルオロメチルカルバゾリル基、トリフルオロメチルイミダゾリル基、トリフルオロメチルオキサゾリル基、トリフルオロメチルチエニル基、トリフルオロメチルベンゾチエニル基、トリフルオロメチルジベンゾチエニル基、トリフルオロメチルチアゾリル基、トリフルオロメチルベンゾチアゾリル基などを挙げることができる。

【0073】

前記ハロゲン含有基の中でも好ましくは、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、

ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基、ペンタフルオロビフェニル基、トリフルオロメチルビフェニル基、ビストリフルオロメチルビフェニル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、ビストリフルオロメチルフェノキシ基、ビストリフルオロメチルフェノキシ基、ジフルオロメチレンジオキシフェニル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基、フルオロフェニルイミノメチル基、ペンタフルオロフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルフェニルイミノメチル基、トリフルオロメチルチオ基、トリフルル (トリフルオロメタンスルホニル) 基、トリフラート (トリフルオロメタンスルホナート) 基、ノナフラート (ノナフルオロブタンスルホナート) 基、ビストリフルリルイミド基、トリフルオロメチルフリル基、トリフルオロメチルベンゾフリル基、トリフルオロメチルジベンゾフリル基、トリフルオロメチルピロリル基、ペンタフルオロフェニルピロリル基、フルオロピリジル基、テトラフルオロピリジル基、トリフルオロメチルインドリル基、ビストリフルオロメチルカルバゾリル基、トリフルオロメチルチエニル基、トリフルオロメチルベンゾチエニル基、トリフルオロメチルチアゾリル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、トリフルオロメチル基、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ビストリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロビフェニル基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基である。

10

20

【0074】

前記ケイ素含有基 (Si3) としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-s-o-プロピルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、*tert*-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、トリス (トリメチルシリル) シリル基、シクロペンタジエニルジメチルシリル基、ジ-*n*-ブチル (シクロペンタジエニル) シリル基、シクロペンタジエニルジフェニルシリル基、インデニルジメチルシリル基、ジ-*n*-ブチル (インデニル) シリル基、インデニルジフェニルシリル基、フルオレニルジメチルシリル基、ジ-*n*-ブチル (フルオレニル) シリル基、フルオレニルジフェニルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*-s-o-プロピルシリルフェニル基、4-*tert*-ブチルジフェニルシリルフェニル基、4-トリフェニルシリルフェニル基、4-トリス (トリメチルシリル) シリルフェニル基などを挙げることができる。

30

【0075】

前記ケイ素含有基の中でも好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*i*-s-o-プロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、シクロペンタジエニルジメチルシリル基、シクロペンタジエニルジフェニルシリル基、インデニルジメチルシリル基、インデニルジフェニルシリル基、フルオレニルジメチルシリル基、フルオレニルジフェニルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*-s-o-プロピルシリルフェニル基、4-トリフェニルシリルフェニル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、4-トリメチルシリルフェニル基、4-トリエチルシリルフェニル基、4-トリ-*i*-s-o-プロピルシリルフェニル基である。

40

【0076】

前記酸素含有基 (O3) としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-s-o-プロポキシ基、アリルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*i*-s-o-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、メタリルオキシ基、プレニルオキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、トルイルオキシ基、*i*-s-o-プロピル

50

フェノキシ基、アリルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、isopropoxyフェノキシ基、アリルオキシフェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ピナフチルオキシ基、メトキシメチル基、アリルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、アリルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、アリルオキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェノキシプロピル基、メトキシビニル基、アリルオキシビニル基、ベンジルオキシビニル基、フェノキシビニル基、メトキシアリル基、アリルオキシアリル基、ベンジルオキシアリル基、フェノキシアリル基、ホルミル基、アセチル基、isobutyryl基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、アダマンタンカルボニル基、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ジメトキシメチル基、ジisopropoxyメチル基、ジオキサニル基、テトラメチルジオキサニル基、ジオキサニル基、メチルカルボネート基、フェニルカルボネート基、ジメチルジオキサニル基、メチルカルボキシラート基、エチルカルボキシラート基、メトキシフェニル基、isopropoxyフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチレンジオキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、テトラヒドロフリル基、ピラニル基、テトラヒドロピラニル基、フロフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基などを挙げることができる。

【0077】

前記酸素含有基の中でも好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、isopropoxy基、アリルオキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、プレニルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、トルイルオキシ基、isopropylフェノキシ基、アリルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基、ビフェニルオキシ基、ピナフチルオキシ基、アリルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシアリル基、ベンジルオキシアリル基、フェノキシアリル基、ホルミル基、アセチル基、isobutyryl基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、ジメトキシメチル基、ジオキサニル基、テトラメチルジオキサニル基、ジオキサニル基、ジメチルジオキサニル基、メチルカルボキシラート基、エチルカルボキシラート基、メトキシフェニル基、isopropoxyフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチレンジオキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、テトラヒドロピラニル基、フロフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基等などが挙げられ、その中でもより好ましくは、メトキシ基、isopropoxy基、アリルオキシ基、フェノキシ基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、ジメトキシメチル基、ジオキサニル基、メチルカルボキシラート基、メトキシフェニル基、isopropoxyフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フリル基、メチルフリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基である。

【0078】

前記窒素含有基(N3)としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、ジデシルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モリホルル基、アゼビニル基、ホルムアミド基、アセトアミド基、ピバルアミド基、ベンズアミド基、ナフトアミド基、アダマンタンカルボキシアミド基、イミノメチル基、イミノエチル基、フェニルイミノメチル基、フェニルイミノエチル基、ジメチルヒドラゾノメチル基、ピロリジニルイミノメチル基、イミド基、ウリル基、メチルウリル基、ジメチルウリル基、グアニジニル基、ジメチルグアニジニル基、メチルホルムイミダミド基、フェニルホルムイミダミド基、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-ベンジルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、ピロリジニルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、カルバモイルオキシ基、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-ベンジルカルバモイルオキシ基、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、ピロリジニルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、ジメチルアミノメチル基、ジベンジルアミノメチル基、ピロリジニルメチル基、ジメチル

10

20

30

40

50

アミノエチル基、ベンジルアミノメチル基、ベンジルアミノエチル基、ピロリジニルエチル基、ジメチルアミノビニル基、ベンジルアミノビニル基、ピロリジニルビニル基、ジメチルアミノプロピル基、ベンジルアミノプロピル基、ピロリジニルプロピル基、ジメチルアミノアリル基、ベンジルアミノアリル基、ピロリジニルアリル基、ニトロフェニル基、ジニトロフェニル基、アミノフェニル基、シアノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリルフェニル基、ピリジルフェニル基、キノリルフェニル基、イソキノリルフェニル基、インドリルフェニル基、インドリルフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリルフェニル基、ピロリル基、メチルピロリル基、フェニルピロリル基、ピリジル基、キノリル基、テトラヒドロキノリル基、iso-キノリル基、テトラヒドロiso-キノリル基、インドリル基、インドリニル基、カルバゾリル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリル基、イミダゾリル基、ジメチルイミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、ベンゾオキサゾリル基などを挙げることができる。

【0079】

前記窒素含有基の中でも好ましくは、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、モルホリル基、ホルムアミド基、アセトアミド基、ベンズアミド基、イミノメチル基、イミノエチル基、フェニルイミノメチル基、フェニルイミノエチル基、ジメチルヒドラゾノメチル基、ピロリジニルイミノメチル基、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-ベンジルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、ピロリジニルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、カルバモイルオキシ基、N-メチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、ジメチルアミノメチル基、ベンジルアミノメチル基、ピロリジニルメチル基、ジメチルアミノエチル基、ピロリジニルエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ピロリジニルプロピル基、ジメチルアミノアリル基、ピロリジニルアリル基、ニトロフェニル基、ジニトロフェニル基、アミノフェニル基、シアノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリルフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、テトラヒドロキノリル基、iso-キノリル基、テトラヒドロiso-キノリル基、インドリル基、インドリニル基、カルバゾリル基、ジ-tert-ブチルカルバゾリル基、イミダゾリル基、ジメチルイミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、オキサゾリジニル基、ベンゾオキサゾリル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、ジメチルアミノフェニル基、ピロリジニルフェニル基、ピロリル基、ピリジル基、カルバゾリル基、イミダゾリル基である。

【0080】

前記イオウ含有基（S3）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、メチルチオメチル基、ベンジルチオメチル基、フェニルチオメチル基、ナフチルチオメチル基、メチルチオエチル基、ベンジルチオエチル基、フェニルチオエチル基、ナフチルチオエチル基、メチルチオビニル基、ベンジルチオビニル基、フェニルチオビニル基、ナフチルチオビニル基、メチルチオプロピル基、ベンジルチオプロピル基、フェニルチオプロピル基、ナフチルチオプロピル基、メチルチオアリル基、ベンジルチオアリル基、フェニルチオアリル基、ナフチルチオアリル基、メルカプトフェニル基、メチルチオフェニル基、チエニルフェニル基、メチルチエニルフェニル基、ベンゾチエニルフェニル基、ジベンゾチエニルフェニル基、ベンゾジチエニルフェニル基、メチルスルフィニル基、tert-ブチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、メシル（メチルスルフォニル）基、ベンゼンスルフォニル基、トシル（4-メチルベンゼンスルフォニル）基、メタンスルホナート基、4-メチルベンゼンスルホナート基、チオウリル基、メチルチオウリル基、ビス（メチルチオ）メチル基、チエニル基、テトラヒドロチエニル基、メチルチエニル基、チエノフリル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、チエ

10

20

30

40

50

ノベンゾフリル基、ベンゾジチエニル基、ジチオラニル基、ジチアニル基、オキサチオラニル基、オキサチアニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、チアゾリジニル基などを挙げることができる。

【0081】

前記イオウ含有基の中でも好ましくは、チエニル基、メチルチエニル基、チエノフリル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、チエノベンゾフリル基、ベンゾジチエニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基である。

【0082】

前記リン含有基（P3）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えばジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジイソプロピルホスフィノ基、ジ-tert-ブチルホスフィノ基、ジシクロヘキシルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジ-orthoトリルホスフィノ基、ジ-mトリルホスフィノ基、ジ-pトリルホスフィノ基、ビス（3，5-ジメチルフェニル）ホスフィノ基、ビス（2，4，6-トリメチルフェニル）ホスフィノ基、ビス（4-メトキシフェニル）ホスフィノ基、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ基、4-（ジメチルホスフィノ）フェニル基、4-（ジエチルホスフィノ）フェニル基、4-（ジイソプロピルホスフィノ）フェニル基、4-（ジ-tert-ブチルホスフィノ）フェニル基、4-（ジシクロヘキシルホスフィノ）フェニル基、4-（ジフェニルホスフィノ）フェニル基、4-（ジ-orthoトリルホスフィノ）フェニル基、4-（ジ-mトリルホスフィノ）フェニル基、4-（ジ-pトリルホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（3'，5'-ジメチルフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（2'，4'，6'-トリメチルフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（4'-メトキシフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（4'-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ）フェニル基などを挙げることができる。

【0083】

前記リン含有基の中でも好ましくはジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジイソプロピルホスフィノ基、ジ-tert-ブチルホスフィノ基、ジシクロヘキシルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジ-orthoトリルホスフィノ基、ジ-mトリルホスフィノ基、ジ-pトリルホスフィノ基、ビス（4-メトキシフェニル）ホスフィノ基、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ基、4-（ビス（4'-メトキシフェニル）ホスフィノ）フェニル基、4-（ビス（4'-ジメチルアミノフェニル）ホスフィノ）フェニル基である。

【0084】

R^{a5} は前記一般式（A-1a）で示される置換基、または窒素、酸素、イオウから選ばれる元素を少なくとも1つ含む母骨格を5員環とする置換基を有していてもよい複素環である。

【0085】

前記一般式（A-1a）中、Yは酸素、窒素、イオウから選ばれる元素を示し、好ましくは酸素または窒素である。

mはYの価数を満たす1～2の整数であり、mが2の場合、 R^b はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0086】

R^b は水素、炭素数1～40の炭化水素基（G4）、ケイ素含有基（Si4）、エーテル結合含有炭化水素基、または3級アミノ基含有炭化水素基であり、水素または炭素数1～40の炭化水素であることが好ましい。 R^b は、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、この場合には、 R^{a2} および R^{a3} から選択される少なくとも一方と互いに結合して飽和の環を形成してもよい。mが2であり、 R^b 同士互いに結合して環を形成する場合、飽和環であることが好ましい。

【0087】

前記炭素数が1～40の炭化水素基（G4）の中で好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1

10

20

30

40

50

ーオクチル基、i s oープロピル基、s e cーブチル（ブタンー2ーイル）基、t e r tーブチル（2ーメチルプロパンー2ーイル）基、i s oーブチル（2ーメチルプロピル）基、i s oーペンチル（3ーメチルブチル）基、ネオペンチル（2, 2ージメチルプロピル）基、t e r tーペンチル（1, 1ージメチルプロピル）基、アリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、ノルボルニル基、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクタンー1ーイル基、1ーアダマンチル基、2ーアダマンチル基、ベンジル基、ベンズヒドрил（ジフェニルメチル）基、クミル（2ーフェニルプロパンー2ーイル）基、1, 1ージフェニルエチル基、トリチル（トリフェニルメチル）基、2ーフェニルエチル基、3ーフェニルプロピル基、2ーシンナミル（3ーフェニルアリル）基、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2, 4, 6ートリメチルフェニル）基、クメニル（i s oープロピルフェニル）基、2, 6ージーi s oープロピルフェニル基、2, 4, 6ートリーi s oープロピルフェニル基、4ーt e r tーブチルフェニル基、3, 5ージーt e r tーブチルフェニル基、4ーアダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、t e rーフェニル基、ビナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、フェロセニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、1ープロピル基、1ーブチル基、i s oープロピル基、s e cーブチル（ブタンー2ーイル）基、t e r tーブチル（2ーメチルプロパンー2ーイル）基、i s oーブチル（2ーメチルプロピル）基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1ーアダマンチル基、ベンジル基、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2, 4, 6ートリメチルフェニル）基、ナフチル基、ビフェニル基、t e rーフェニル基である。

【0088】

前記ケイ素含有基（S i 4）の中で好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリーi s oープロピルシリル基、t e r tーブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、シクロペンタジエニルジメチルシリル基、シクロペンタジエニルジフェニルシリル基、インデニルジメチルシリル基、インデニルジフェニルシリル基、フルオレニルジメチルシリル基、フルオレニルジフェニルシリル基、4ートリメチルシリルフェニル基、4ートリエチルシリルフェニル基、4ートリーi s oープロピルシリルフェニル基、4ートリフェニルシリルフェニル基などが挙げられ、その中でもより好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t e r tーブチルジメチルシリル基、4ートリメチルシリルフェニル基、4ートリエチルシリルフェニル基、4ートリーi s oープロピルシリルフェニル基である。

【0089】

前記エーテル結合含有炭化水素基としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、メトキシフェニル基などが挙げられる。

【0090】

前記3級アミノ基含有炭化水素基としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、Nージメチルアミノ基、Nージエチルアミノ基、Nージアリルアミノ基、Nージベンジルアミノ基、Nーメチルエチルアミノ基、Nーピロリジニル基、Nーピペリジニル基、Nーモルホルル基、NーメチルーNーピペラジニル基、Nーピロリル基、Nーインドリニル基、Nーインドリル基、Nーカルバゾリル基、Nージーt e r tーブチルカルバゾリル基、Nーイミダゾリル基、Nージメチルイミダゾリジニル基、Nーベンゾイミダゾリル基、Nーオキサゾリル基、Nーオキサゾリジニル基、Nーベンゾオキサゾリル基などが挙げられる。

【0091】

R^b は R^{a2} 、 R^{a3} と互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよく、例えば、 R^b は R^{a2} 、 R^{a3} と互いに結合して芳香環部分に縮環する置換基を有していてもよい5～8員環の飽和または不飽和炭化水素基であってもよい。本発明の効果を奏する限り

10

20

30

40

50

、該環としては特に限定されないが、好ましくは5又は6員環であり、この場合、母核の芳香環部分と併せた構造として、例えば、2, 7-ジメチルベンゾフラン-5-イル基、2, 2, 7-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾフラン-5-イル基、4-メチルジベンゾ [b, d] フラン-2-イル基、2, 7-ジメチルベンゾ [b] チオフェン-5-イル基、4-メチルジベンゾ [b, d] チオフェン-2-イル基、1, 7-ジメチルインドール-5-イル基、1, 7-ジメチルインドリン-5-イル基、1, 9-ジメチルカルバゾール-3-イル基、9-ジュロリジニル (2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ [i j] キノリジン-9-イル) 基などが挙げられ、好ましくは、1, 7-ジメチルインドリン-5-イル基、9-ジュロリジニル (2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ [i j] キノリジン-9-イル) 基である。

10

【0092】

R^b はYが窒素原子、mが2の場合、 R^b 同士互いに結合して置換基を有していてもよい環、例えば、5～8員環の飽和または不飽和炭化水素基を形成してもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは5又は6員環であり、この場合、母核の窒素原子部分と併せた構造として、例えば、N-ピロリジニル基、N-ピペリジニル基、N-モルホルリル基、N-メチル-N-ピペラジニル基、N-ピロリル基、N-インドリル基、N-インドリル基、N-カルバゾリル基、N-ジ-tert-ブチルカルバゾリル基、N-イミダゾリル基、N-ジメチルイミダゾリジニル基、N-ベンゾイミダゾリル基、N-オキサゾリル基、N-オキサゾリジニル基、N-ベンゾオキサゾリル基などが挙げられ、好ましくは、N-ピロリジニル基、N-ピペリジニル基、N-モルホルリル基、N-メチル-N-ピペラジニル基である。

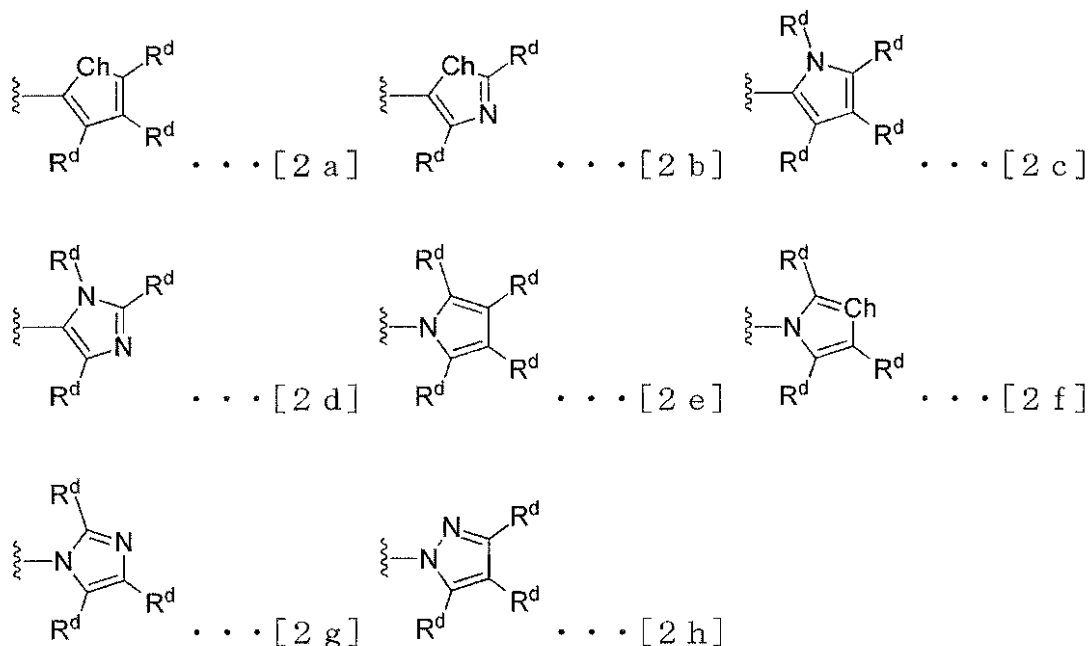
20

【0093】

前記窒素、酸素、イオウから選ばれる元素を少なくとも1つ含む母骨格を5員環とする置換基を有していてもよい複素環としては例えば、下記一般式 [2a] ～ [2h] で表される基が挙げられる。

【0094】

【化4】



30

40

前記一般式 [2a] ～ [2h] 中、Chは酸素原子あるいはイオウ原子であり、 R^d はそれぞれ独立に、水素原子または前記炭化水素基 (G2) であり、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0095】

前記炭化水素基 (G2) の中で好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、1-ペンチル基、1-ヘキシル基、1-ヘプチル基、1-オクチル基、is

50

o-プロピル基、sec-ブチル（ブタン-2-イル）基、tert-ブチル（2-メチルプロパン-2-イル）基、iso-ブチル（2-メチルプロピル）基、iso-ペンチル（3-メチルブチル）基、ネオペンチル（2, 2-ジメチルプロピル）基、tert-ペンチル（1, 1-ジメチルプロピル）基、アリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基、ノルボルニル基、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-1-イル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ベンジル基、ベンズヒドリル（ジフェニルメチル）基、クミル（2-フェニルプロパン-2-イル）基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリチル（トリフェニルメチル）基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、2-シンナミル（3-フェニルアリル）基、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2, 4, 6-トリメチルフェニル）基、クメニル（iso-プロピルフェニル）基、2, 6-ジ-iso-プロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ-iso-プロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ter-フェニル基、ビナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、フェロセニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、1-プロピル基、1-ブチル基、iso-プロピル基、sec-ブチル（ブタン-2-イル）基、tert-ブチル（2-メチルプロパン-2-イル）基、iso-ブチル（2-メチルプロピル）基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、ベンジル基、フェニル基、トリル（メチルフェニル）基、キシリル（ジメチルフェニル）基、メシチル（2, 4, 6-トリメチルフェニル）基、ナフチル基、ビフェニル基、ter-フェニル基である。

10

20

【0096】

R^dは、隣接したR^d同士が互いに結合して、それぞれ独立に複素5員環部分に縮環する、置換基を有していてもよい5～8員環の飽和または不飽和炭化水素基を形成してもよく、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは5又は6員環であり、この場合、母核の芳香環部分と併せた構造として、例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、カルバゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環などが挙げられる。

【0097】

前記複素環[2a]～[2h]中、好ましくは[2a]である。

前記複素環[2a]中、好ましくは、2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、2-チエニル基、5-メチル-2-チエニル基、N-ピロリル基である。

【0098】

R^{a5}は、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基あるいはピロリジニル基であることが、特に好ましい。

前記アルコキシ基の中で好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、1-プロポキシ基、1-ブトキシ基、iso-プロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、アリルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、ベンジルオキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、1-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、tert-ブトキシ基が最も好ましい。

30

40

【0099】

前記ジアルキルアミノ基の中で好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジアリルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-iso-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、などが挙げられ、その中でもより好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基である。

【0100】

Zは結合する炭素原子に対してR¹～R⁶と同様の置換基を有していてもよい縮合環を形成する炭素数3または4の飽和または不飽和の2価または3価の炭化水素基を示す。この

50

場合、母核のシクロペンタジエニル部分と併せた構造として、置換シクロペンタチオフェン環、置換インデン環、置換テトラヒドロインデン環、置換アズレン環、置換ジヒドロアズレン環、置換テトラヒドロアズレン環、置換ヘキサヒドロアズレン環などが挙げられ、好ましくは、置換インデン環である。

【0101】

Z上の置換基は R^{a1} 、 R^{a4} と互いに結合して環を形成してもよい。この場合、母核のシクロペンタジエニル部分および芳香環部分と併せた構造として、例えば、3,6-ジヒドロシクロペンタフルオレン環、シクロペンタフェナントレン環、6,7-ジヒドロシクロペンタフェナントレン環が挙げられる。

【0102】

本発明のオレフィン重合用触媒を構成する遷移金属化合物[A]は、前記一般式(A-2)で表される化合物であることが好ましい。

一般式(A-2)中、M、X、n、Q、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ はそれぞれ、一般式(A-1)におけるM、X、n、Q、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ と同じ意味を示す。

【0103】

$R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の炭化水素基(G2)、ハロゲン原子(X1)、ハロゲン含有基(H2)、ケイ素含有基(Si2)、酸素含有基(O2)、窒素含有基(N2)、イオウ含有基(S2)、またはリン含有基(P2)を示し、これらは同一でも異なってもよい。

【0104】

前記炭素数1~20の炭化水素基(G2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ハロゲン原子(X1)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0105】

前記ハロゲン含有基(H2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ケイ素含有基(Si2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0106】

前記酸素含有基(O2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記窒素含有基(N2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0107】

前記イオウ含有基(S2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記リン含有基(P2)の、例示および好ましい例としては前記 $R^1 \sim R^6$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0108】

$R^7 \sim R^9$ までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよく、例えば、互いに結合して芳香環部分に縮環する置換基を有していてもよい5~8員環の飽和または不飽和炭化水素基を形成してもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは5又は6員環であり、この場合、母核のシクロペンタジエニル部分および芳香環部分と併せた構造として、例えば、置換テトラヒドロインダセン環、置換シクロペンタテトラヒドロナフタレンが挙げられ、前記 $R^1 \sim R^4$ 部分の縮環構造も併せた例として、置換フルオレン環が挙げられ、置換テトラヒドロインダセン環であることが好ましい。

【0109】

R^7 と R^{a1} または R^{a4} は、互いに結合して環を形成してもよく、例えば、互いに結合して芳香環部分に縮環する置換基を有していてもよい5~8員環の飽和または不飽和炭化水

10

20

30

40

50

素基を形成してもよい。本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、好ましくは5又は6員環であり、この場合、母核のシクロペンタジエニル部分および芳香環部分と併せた構造として、例えば、3, 6-ジヒドロシクロペンタフルオレン環、シクロペンタフェナントレン環、6, 7-ジヒドロシクロペンタフェナントレン環が挙げられる。

【0110】

$R^7 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基（G2）、または酸素含有基（O2）であることが好ましい。

前記炭化水素基（G2）のうち、好ましい例としては、前記 $R^{a1} \sim R^{a4}$ で挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0111】

前記酸素含有基（O2）のうち、好ましい例としては、前記 R^{a5} で挙げたアルコキシ基と同様のものが挙げられる。

$R^7 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子または前記炭素数1～20の炭化水素基であることがより好ましい。

【0112】

前記炭素数1～20の炭化水素基のうち、特に好ましい例としては、メチル基、isopropyl基、tert-butyl（2-メチルプロパン-2-イル）基である。

$R^7 \sim R^9$ は、全て水素原子であることが特に好ましい。

【0113】

一般式（A-2）においては、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^{a2} および R^{a3} が炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^6 、 R^{a1} および R^{a4} が水素原子であり、 R^{a5} がアルコキシ基、ジアルキルアミノ基あるいはピロリジニル基であることが、特に好ましい。

【0114】

〔遷移金属化合物〔A〕の製造方法〕

本発明の遷移金属化合物〔A〕は公知の方法によって製造可能であり、代表的な合成経路の一例を以下に示すが、特に製造法が限定されるわけではない。

【0115】

まず、出発物質である、4位にヘテロ原子含有電子供与性置換基を有し、近傍3, 5位に置換基が導入された、3, 4, 5-置換芳香族化合物は、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、「J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16486.」、「Eur. J. Org. Chem. 2008, 1767.」、「Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 4239.」、「Org. Process. Res. Dev. 2011, 15, 1178.」、「Eur. J. Org. Chem. 2006, 2727.」、WO2007/034975号公報、「J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 10166.」、「Eur. J. Org. Chem. 2011, 6100.」、WO2013/011956号公報などが挙げられる。

【0116】

また、芳香族置換シクロペンタジエン化合物は、前記3, 4, 5-置換芳香族化合物を原料として用いて、クロスカップリング反応等、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、「Organometallics 2004, 23, 3267.」、WO1998/040331号公報、WO1998/046547号公報、特開2004-2259号公報、「Organometallics 2006, 25, 1217.」、米国特許第7910783号、特表2011-500800号公報、「Organometallics 2011, 30, 5744.」、「Chem. Eur. J. 2012, 18, 4174.」、「Organometallics 2012, 31, 4962.」、特開2014-201519号公報、本出願人による特開平7-286005号公報、WO2001/027124号公報、WO2004/029062号公報、WO2006/126608号公報などが挙げられる。

【0117】

一方、各種シクロペンタジエン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として、例えば、特開2000-136195号公報、特開2009-24019号公報、特許第3674509号、WO1998/015510号公報、WO2000/049029号公報、「J. Organomet. Chem. 1999, 577, 211.」、「J. Organomet. Chem. 2003, 677, 133.」、「Organometallics 1988, 7, 1828.」、「Organometallics 1996, 15, 4857.」、「Organometallics 1997, 16, 2503.」、「Organometallics 2004, 23, 4693.」、「J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 2089.」、「Macromol. Chem. Phys. 2004, 205, 2275.」、「Org. Lett. 2008, 10, 2545.」、「Chem. Rev. 1992, 92, 965.」、「Science 2012, 338, 504.」などが挙げられる。

10

【0118】

また、遷移金属化合物[A]の前駆体化合物（配位子）は、前記芳香族置換シクロペンタジエン化合物および前記シクロペンタジエン化合物を原料として用いて、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、前記芳香族置換シクロペンタジエン化合物および前記シクロペンタジエン化合物の製造方法として挙げたものに加え、特開2013-227271号公報、特開2014-70029号公報、特開2015-63515号公報、特許第3607615号、特許第5205726号、特許第5387325号、特許第5633991号、「Organometallics 2003, 22, 2790.」、「Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 2924.」、「Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 330.」、「Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 1184.」、「New J. Chem. 1990, 14, 499」、「Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 2273.」、「J. Organomet. Chem. 1997, 530, 75.」、「J. Organomet. Chem. 2001, 619, 280.」などが挙げられる。

20

【0119】

また、目的とする遷移金属化合物[A]は、前記前駆体化合物（配位子）を用いて、公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、前記前駆体化合物（配位子）の製造方法として挙げたものに加え、特開平10-109996号公報、特開2002-88092号公報、特開2003-048893号公報、特開2011-246373号公報、特開2015-83631、特許第4128306号、特許第4214792号、特許第4834964号、特許第4834965号、特許第5271465号、特許第5393098号、米国特許第5972822号、「J. Organomet. Chem. 1997, 527, 297.」、「Organometallics 2012, 31, 4340.」、本出願人によるWO2004/029062号公報などが挙げられる。

30

40

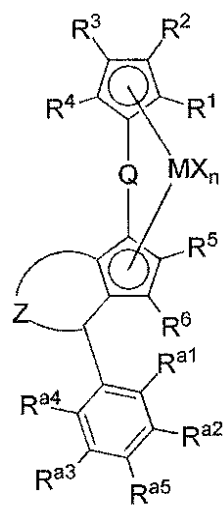
【0120】

また、本発明の製造方法により得られる遷移金属化合物[A]は、架橋部分を挟んで中心金属と結合するシクロペンタジエニル環部分の面が2方向存在する（表面と裏面）。故に、架橋部分を挟んで中心金属と結合している2つのシクロペンタジエニル環部分の相対的な関係性の違いによって、疑似ラセミ体と疑似メソ体の、2種類の構造異性体が存在する。前記一般式(A-1)あるいは(A-2)において、シクロペンタジエニル環部分に結合する環状置換基が紙面右側にある場合を疑似ラセミ体とすると、左側にある場合は疑似メソ体となり、一般式(A-1)の疑似メソ体は、下記一般式(A-3)で示される構造のものである。

【0121】

50

【化 5】



10

これら構造異性体混合物の精製、疑似ラセミ体の分取、あるいは疑似ラセミ体の選択的な製造は、公知の方法によって可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法としては、前記遷移金属化合物 [A] の製造方法として挙げたものである。

【0122】

以下に本発明の製造方法により得られる遷移金属化合物 [A] の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、本発明において遷移金属化合物 [A] は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよく、疑似ラセミ体または疑似メソ体を用いてもよく、構造異性体混合物を用いてもよく、これら上記の組み合わせで用いてもよい。

20

【0123】

便宜上、本発明の遷移金属化合物 [A] の MX_n (金属部分) を除いたリガンド構造を、シクロペンタジエニル環 (1) 部分、架橋部、シクロペンタジエニル環 (2) 部分、シクロペンタジエニル環 (2) 部分芳香族置換基 (Ar)、シクロペンタジエニル環 (2) 部分芳香族置換基中 3, 5 位の置換基 (T)、シクロペンタジエニル環 (2) 部分芳香族置換基中 4 位の置換基 (U)、シクロペンタジエニル環 (2) 部分架橋部隣接位の置換基 (R)、シクロペンタジエニル環 (2) 部分酸素原子結合アルキル置換基 (Alk) の 8 つに分ける。シクロペンタジエニル環 (1) 部分の略称を α 、架橋部の略称を β 、シクロペンタジエニル環 (2) 部分を γ 、シクロペンタジエニル環 (2) 部分芳香族置換基 (Ar) の略称を δ 、シクロペンタジエニル環 (2) 部分芳香族置換基中 3, 5 位の置換基 (T) の略称を ϵ 、シクロペンタジエニル環 (2) 部分芳香族置換基中 4 位の置換基 (U) の略称を ζ 、シクロペンタジエニル環 (2) 部分架橋部隣接位の置換基 (R) の略称を η 、シクロペンタジエニル環 (2) 部分酸素原子結合アルキル置換基 (Alk) の略称を θ とし、各置換基の略称を [表 1] ~ [表 8] に示す。

30

【0124】

【表 1】

【表1】

シクロペンタジエニル環(1)部分

$\alpha-1$	シクロペンタジエニル
$\alpha-2$	3-メチルシクロペンタジエニル
$\alpha-3$	2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル
$\alpha-4$	2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル
$\alpha-5$	3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル
$\alpha-6$	2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル
$\alpha-7$	2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル
$\alpha-8$	3-n-プロピルシクロペンタジエニル
$\alpha-9$	2-メチル-4-n-プロピルシクロペンタジエニル
$\alpha-10$	3-iso-プロピルシクロペンタジエニル
$\alpha-11$	2-メチル-4-iso-プロピルシクロペンタジエニル
$\alpha-12$	3-n-ブチルシクロペンタジエニル
$\alpha-13$	2-メチル-4-n-ブチルシクロペンタジエニル
$\alpha-14$	3-tert-ブチルシクロペンタジエニル
$\alpha-15$	4-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル
$\alpha-16$	3-(1-アダマンチル)シクロペンタジエニル
$\alpha-17$	4-(1-アダマンチル)-2-メチルシクロペンタジエニル
$\alpha-18$	4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデン
$\alpha-19$	4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-インデン
$\alpha-20$	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレン

10

【0 1 2 5】

【表 2】

【表2】

架橋部分

$\beta-1$	メチレン	$\beta-18$	ジ(4-メトキシフェニル)メチレン
$\beta-2$	1, 2-エチレン	$\beta-19$	ジ(4-ジメチルアミノフェニル)メチレン
$\beta-3$	1, 1'-エチレン	$\beta-20$	ジ(4-ピロリジニルフェニル)メチレン
$\beta-4$	ベンジル (フェニルメチレン)	$\beta-21$	ジ(4-フルオロフェニル)メチレン
$\beta-5$	4-メチルベンジル (4-メチルフェニルメチレン)	$\beta-22$	ジ(4-クロロフェニル)メチレン
$\beta-6$	4-メトキシベンジル (4-メトキシフェニルメチレン)	$\beta-23$	1, 1'-シクロブチレン
$\beta-7$	ジメチルメチレン (イソプロピリデン)	$\beta-24$	1, 1'-シクロペンチレン
$\beta-8$	メチルエチルメチレン (sec-ブチリデン)	$\beta-25$	1, 1'-シクロヘキシレン
$\beta-9$	ジエチルメチレン (3-ペンチリデン)	$\beta-26$	ジメチルシリレン
$\beta-10$	ジ-n-プロピルメチレン (4-ヘプチリデン)	$\beta-27$	ジエチルシリレン
$\beta-11$	ジ-n-ブチルメチレン (5-ノニリデン)	$\beta-28$	ジ-n-プロピルシリレン
$\beta-12$	ジベンジルメチレン	$\beta-29$	ジ-n-ブチルシリレン
$\beta-13$	(メチル)(フェニル)メチレン (1-フェネチリデン)	$\beta-30$	ジフェニルシリレン
$\beta-14$	(メチル)(4-メチルフェニル)メチレン	$\beta-31$	ジ(4-メチルフェニル)シリレン
$\beta-15$	(メチル)(4-メトキシフェニル)メチレン	$\beta-32$	1, 1'-シラシクロブチレン (トリメチレンシリレン)
$\beta-16$	ジフェニルメチレン	$\beta-33$	1, 1'-シラシクロペンチレン (テトラメチレンシリレン)
$\beta-17$	ジ(4-メチルフェニル)メチレン	$\beta-34$	1, 1'-シラシクロヘキシレン (ペンタメチレンシリレン)

20

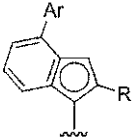
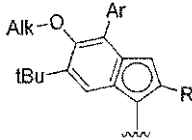
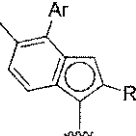
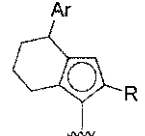
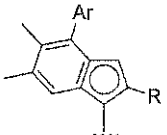
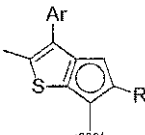
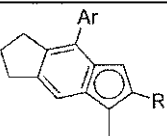
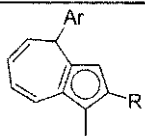
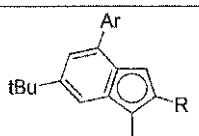
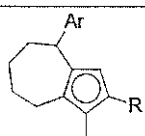
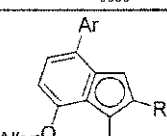
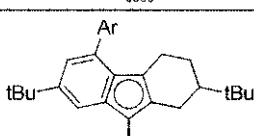
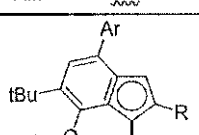
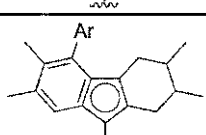
30

【0 1 2 6】

【表 3】

[表3]

シクロペンタジエニル環(2)部分

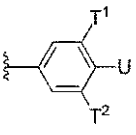
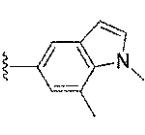
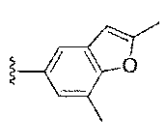
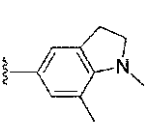
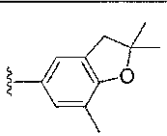
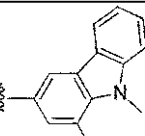
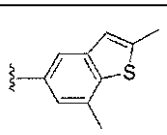
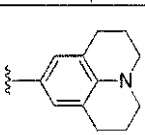
	γ-1		γ-8
	γ-2		γ-9
	γ-3		γ-10
	γ-4		γ-11
	γ-5		γ-12
	γ-6		γ-13
	γ-7		γ-14

【 0 1 2 7 】

【表 4】

[表4]

シクロペンタジエニル環(2) Ar置換基

	δ-1		δ-5
	δ-2		δ-6
	δ-3		δ-7
	δ-4		δ-8

10

20

30

40

50

【0128】

【表5】

[表5]

 $\delta-1$ Ar環 T置換基

$\varepsilon-1$	メチル
$\varepsilon-2$	エチル
$\varepsilon-3$	n-プロピル
$\varepsilon-4$	iso-プロピル
$\varepsilon-5$	n-ブチル
$\varepsilon-6$	iso-ブチル
$\varepsilon-7$	sec-ブチル
$\varepsilon-8$	tert-ブチル
$\varepsilon-9$	シクロヘキシル
$\varepsilon-10$	フェニル
$\varepsilon-11$	2-トリル
$\varepsilon-12$	1-ナフチル
$\varepsilon-13$	トリメチルシリル
$\varepsilon-14$	トリエチルシリル
$\varepsilon-15$	トリ-iso-プロピルシリル
$\varepsilon-16$	tert-ブチル-ジメチルシリル

10

【0129】

【表6】

[表6]

 $\delta-1$ Ar環 U置換基

$\zeta-1$	ヒドロキシ	$\zeta-19$	N-ベンジルアミノ
$\zeta-2$	メキシ	$\zeta-20$	ジメチルアミノ
$\zeta-3$	エトキシ	$\zeta-21$	N-エチル-N-メチルアミノ
$\zeta-4$	n-プロポキシ	$\zeta-22$	N-ベンジル-N-メチルアミノ
$\zeta-5$	iso-プロポキシ	$\zeta-23$	ジエチルアミノ
$\zeta-6$	n-ブトキシ	$\zeta-24$	ジアリルアミノ
$\zeta-7$	iso-ブトキシ	$\zeta-25$	ジベンジルアミノ
$\zeta-8$	tert-ブチルメトキシ	$\zeta-26$	ピロリジニル
$\zeta-9$	シクロヘキシルメトキシ	$\zeta-27$	ピペリジニル
$\zeta-10$	1-アダマンチルメトキシ	$\zeta-28$	モルフォリニル
$\zeta-11$	アリロキシ	$\zeta-29$	N-メチル-ピペラジニル
$\zeta-12$	ベンジロキシ	$\zeta-30$	2-フリル
$\zeta-13$	メチルチオ	$\zeta-31$	5-メチル-2-フリル
$\zeta-14$	エチルチオ	$\zeta-32$	2-チエニル
$\zeta-15$	プロピルチオ	$\zeta-33$	5-メチル-2-チエニル
$\zeta-16$	アミノ	$\zeta-34$	N-ピロリル
$\zeta-17$	N-メチルアミノ	$\zeta-35$	N-カルバゾリル

20

30

【0130】

【表7】

[表7]

シクロペンタジエニル環(2) R置換基

$\eta-1$	水素
$\eta-2$	メチル
$\eta-3$	エチル
$\eta-4$	n-プロピル
$\eta-5$	iso-プロピル
$\eta-6$	n-ブチル
$\eta-7$	iso-ブチル
$\eta-8$	ネオペンチル
$\eta-9$	シクロヘキシルメチル
$\eta-10$	1-アダマンチルメチル
$\eta-11$	トリメチルシリルメチル
$\eta-12$	2-フリル
$\eta-13$	5-メチル-2-フリル
$\eta-14$	2-チエニル
$\eta-15$	5-メチル-2-チエニル

40

【0131】

【表 8】

[表8]

シクロペンタジエニル環(2) Alk置換基

θ-1	メチル
θ-2	エチル
θ-3	n-プロピル
θ-4	iso-プロピル
θ-5	n-ブチル
θ-6	iso-ブチル
θ-7	ネオペンチル
θ-8	シクロヘキシルメチル
θ-9	1-アダマンチルメチル
θ-10	アリル
θ-11	ベンジル

10

【0132】

金属部分 MX_n の具体的な例示としては、 TiF_2 、 $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 TiI_2 、 $Ti(Me)_2$ 、 $Ti(Bn)_2$ 、 $Ti(Allyl)_2$ 、 $Ti(CH_2-tBu)_2$ 、 $Ti(\eta^4-1, 3-ブタジエニル)$ 、 $Ti(\eta^4-1, 3-ペンタジエニル)$ 、 $Ti(\eta^4-2, 4-ヘキサジエニル)$ 、 $Ti(\eta^4-1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエニル)$ 、 $Ti(CH_2-Si(Me)_3)_2$ 、 $Ti(OMe)_2$ 、 $Ti(OiPr)_2$ 、 $Ti(NMe_2)_2$ 、 $Ti(OMs)_2$ 、 $Ti(OTs)_2$ 、 $Ti(OTf)_2$ 、 ZrF_2 、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_2$ 、 ZrI_2 、 $Zr(Me)_2$ 、 $Zr(Bn)_2$ 、 $Zr(Allyl)_2$ 、 $Zr(CH_2-tBu)_2$ 、 $Zr(\eta^4-1, 3-ブタジエニル)$ 、 $Zr(\eta^4-1, 3-ペンタジエニル)$ 、 $Zr(\eta^4-2, 4-ヘキサジエニル)$ 、 $Zr(\eta^4-1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエニル)$ 、 $Zr(CH_2-Si(Me)_3)_2$ 、 $Zr(OMe)_2$ 、 $Zr(OiPr)_2$ 、 $Zr(NMe_2)_2$ 、 $Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、 HfF_2 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 HfI_2 、 $Hf(Me)_2$ 、 $Hf(Bn)_2$ 、 $Hf(Allyl)_2$ 、 $Hf(CH_2-tBu)_2$ 、 $Hf(\eta^4-1, 3-ブタジエニル)$ 、 $Hf(\eta^4-1, 3-ペンタジエニル)$ 、 $Hf(\eta^4-2, 4-ヘキサジエニル)$ 、 $Hf(\eta^4-1, 4-ジフェニル-1, 3-ペンタジエニル)$ 、 $Hf(CH_2-Si(Me)_3)_2$ 、 $Hf(OMe)_2$ 、 $Hf(OiPr)_2$ 、 $Hf(NMe_2)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OTf)_2$ などが挙げられる。Meはメチル基、Bnはベンジル基、tBuはtert-ブチル基、 $Si(Me)_3$ はトリメチルシリル基、OMeはメトキシ基、OiPrはiso-プロポキシ基、 NMe_2 はジメチルアミノ基、OMsはメタンスルホナート基、OTsはp-トルエンスルホナート基、OTfはトリフルオロメタンスルホナート基である。

20

30

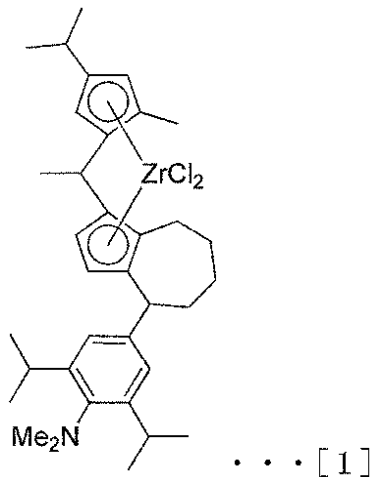
【0133】

上記の表記に従えば、シクロペンタジエニル環(1)部分が[表1]中の $\alpha-11$ 、架橋部分が[表2]中の $\beta-3$ 、シクロペンタジエニル環(2)部分が[表3]中の $\gamma-12$ 、シクロペンタジエニル環(2)部分芳香族置換基(Ar)が[表4]中の $\delta-1$ 、シクロペンタジエニル環(2)部分芳香族置換基中3, 5位の置換基(T)が[表5]中の $\varepsilon-4$ 、シクロペンタジエニル環(2)部分芳香族置換基中4位の置換基(U)が[表6]中の $\zeta-20$ 、シクロペンタジエニル環(2)部分架橋部隣接位の置換基(R)が[表7]中の $\eta-1$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が $ZrCl_2$ の場合は、下記化合物[1]を例示している。

40

【0134】

【化 6】



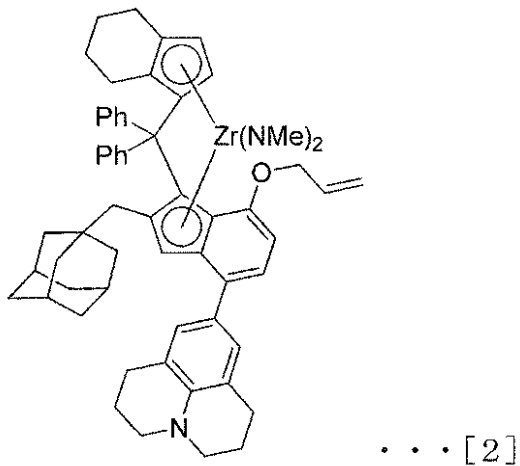
10

シクロペンタジエニル環（１）部分が〔表１〕中の $\alpha-18$ 、架橋部分が〔表２〕中の $\beta-16$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分が〔表３〕中の $\gamma-6$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分芳香族置換基（Ar）が〔表４〕中の $\delta-8$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分架橋部隣接位の置換基（R）が〔表７〕中の $\eta-10$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分酸素原子結合アルキル置換基（Alk）が〔表８〕中の $\theta-10$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が $Zr(NMe)_2$ の場合は、下記化合物〔２〕を例示している。

20

【 0 1 3 5 】

【化 7】



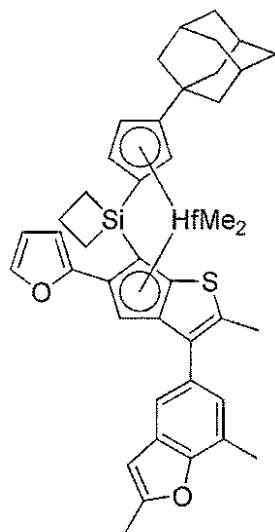
30

また、シクロペンタジエニル環（１）部分が〔表１〕中の $\alpha-16$ 、架橋部分が〔表２〕中の $\beta-32$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分が〔表３〕中の $\gamma-10$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分芳香族置換基（Ar）が〔表４〕中の $\delta-2$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分架橋部隣接位の置換基（R）が〔表７〕中の $\eta-12$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n が $HfMe_2$ の場合は、下記化合物〔３〕を例示している。

40

【 0 1 3 6 】

【化 8】

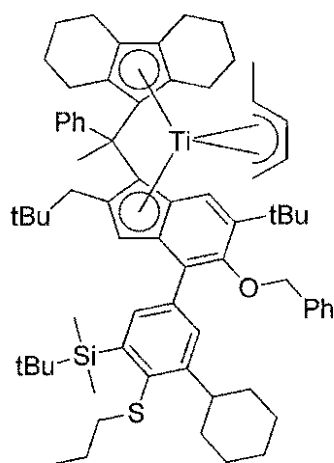


・・・[3]

また、シクロペンタジエニル環（１）部分が〔表１〕中の $\alpha-20$ 、架橋部分が〔表２〕中の $\beta-13$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分が〔表３〕中の $\gamma-8$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分芳香族置換基（Ar）が〔表４〕中の $\delta-1$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分芳香族置換基中３，５位の置換基（T）が〔表５〕中の $\varepsilon-9$ および $\varepsilon-16$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分芳香族置換基中４位の置換基（U）が〔表６〕中の $\zeta-15$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分架橋部隣接位の置換基（R）が〔表７〕中の $\eta-8$ 、シクロペンタジエニル環（２）部分酸素原子結合アルキル置換基（Alk）が〔表８〕中の $\theta-11$ の組み合わせで構成され、金属部分の MX_n がTi（ $\eta^4-1,3$ -ペンタジエニル）の場合は、下記化合物〔４〕を例示している。

【0137】

【化 9】



・・・[4]

上記の遷移金属化合物が特異な性能を示す理由は現時点では明らかではないが、本願発明者は下記の様に推測している。

【0138】

本発明の遷移金属化合物は、（i）メタロセン特定部位へのヘテロ原子含有電子供与性置換基を有することを特徴とする。これは、共役系を介した中心金属付近への電子の流れ込みよると考えられる、 α -オレフィン、特に炭素数の多い高級 α -オレフィンとの反応性の向上などのポテンシャルを与えられと考えられる。一方、（ii）電子供与性置換基近傍の置換基は、前記電子供与性置換基と後述する有機金属化合物などのルイス酸性化合物や、遷移金属化合物の中心金属との相互作用を低減すると考えられるので、前記の電子供与性置換基導入による性能向上効果のみを選択的に発現できるのではないかと考えられる

。

【0139】

((B-1) 有機金属化合物)

本発明で用いられる有機金属化合物 (B-1) として、具体的には下記の一般式 (B-1 a) ~ (B-1 c) で表される周期律表第 1、2、12、13 族の少なくとも 1 種の原子を含む化合物が挙げられる：



(一般式 (B-1 a) 中、 R^a および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、Y はハロゲン原子を示し、 p は $0 < p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ 、 r は $0 \leq r < 3$ 、 s は $0 \leq s < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物；



(一般式 (B-1 b) 中、 M^3 は Li、Na または K を示し、 R^c は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。) で表される周期律表第 1 族のアルカリ金属とアルミニウムとの錯アルキル化物；



(一般式 (B-1 c) 中、 R^d および R^e は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 M^4 は Mg、Zn または Cd である。) で表される周期律表第 2 族のアルカリ土類金属または第 12 族の金属とのジアルキル化合物。

【0140】

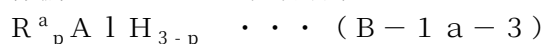
前記一般式 (B-1 a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



(式 (B-1 a-1) 中、 R^a および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 p は好ましくは $1 \leq p \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式 (B-1 a-2) 中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、Y はハロゲン原子を示し、 p は好ましくは $0 < p < 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式 (B-1 a-3) 中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 p は好ましくは $2 \leq p < 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式 (B-1 a-4) 中、 R^a および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、Y はハロゲン原子を示し、 p は $0 < p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ 、 s は $0 \leq s < 3$ の数であり、かつ $p + q + s = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0141】

一般式 (B-1 a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ *sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアル

ミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a2.5} Al (OR^{b1})_{0.5}$ で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム (式中、 R^a および R^{b1} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す)；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0142】

また (B-1a) に類似する化合物も本発明に使用することができ、そのような化合物としてたとえば、窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0143】

前記一般式 (B-1b) に属する化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

前記一般式 (B-1c) に属する化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジ-*n*-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-*n*-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ビス (ペンタフルオロフェニル) 亜鉛、ジメチルカドミウム、

10

20

30

40

50

ジエチルカドミウムなどを挙げるができる。

【0144】

またその他にも、有機金属化合物（B-1）としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリドなどを使用することもできる。

【0145】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを、前記有機金属化合物（B-1）として使用することもできる。

【0146】

有機金属化合物（B-1）のなかでは、触媒活性の点から有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような有機金属化合物（B-1）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0147】

（（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物）

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0148】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

（1）吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

【0149】

（2）ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

【0150】

（3）デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0151】

なお前記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルミノキサンを溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0152】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式（B-1a）に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げるができる。

【0153】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0154】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で、または混合して用いることができる。

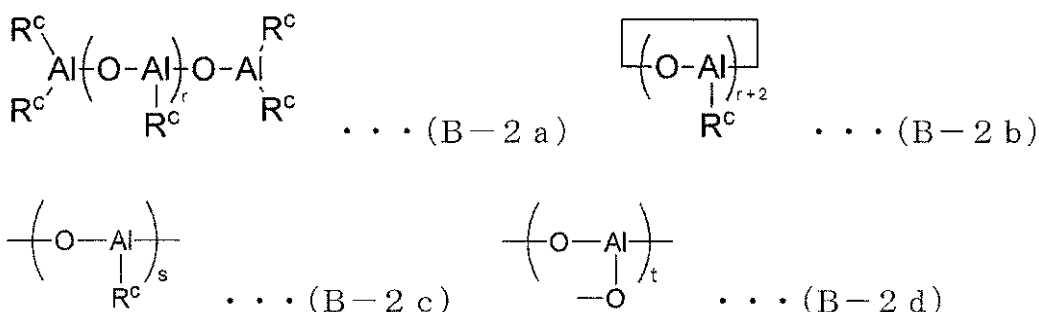
10

【0155】

本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）としては、下記一般式（B-2 a）または（B-2 b）で表される構造のアルミノキサン、および下記一般式（B-2 c）で表される繰り返し単位と下記一般式（B-2 d）で表される繰り返し単位とを構造として有するアルミノキサンの少なくとも1種から選ばれるアルミノキサンが挙げられる。

【0156】

【化10】



20

（一般式中、 R^c は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10、好ましくは1～4の炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基などの炭化水素基を例示することができる。これら例示したものの中で、メチル基、エチル基、イソブチル基が好ましく、特にメチル基が好ましく、前記一般式（B-2 a）、（B-2 b）および（B-2 c）中、 R^c の一部が塩素、臭素などのハロゲン原子で置換され、かつハロゲン含有率が40重量%以下であってもよい。（B-2 c）および（B-2 d）中の、片方が原子と繋がっていない直線は、図示していない別の原子との結合を示す。

30

【0157】

前記一般式（B-2 a）および（B-2 b）中、 r は2～500の整数を示し、好ましくは6～300、特に好ましくは10～100の範囲にある。

40

前記一般式（B-2 c）および（B-2 d）中、 s 、 t はそれぞれ1以上の整数を示す。

【0158】

前記一般式（B-2 c）で表される繰り返し単位と前記一般式（B-2 d）で表される繰り返し単位とを有するアルミノキサンは、ベンゼンの凝固点降下法により測定した分子量が200～2000の範囲内にあることが好ましい。

【0159】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃の

50

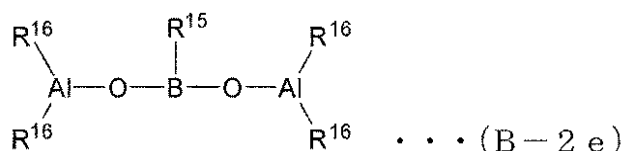
ベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であることが好ましい。)

【0160】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)としては、下記一般式(B-2e)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0161】

【化11】



10

(一般式(B-2e)中、R¹⁵は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、4つのR¹⁶は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。)

【0162】

前記一般式(B-2e)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(B-2f)で表されるアルキルボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

20



(一般式(B-2f)中、R¹⁵は前記一般式(B-2e)におけるR¹⁵と同じ基を示す。)

【0163】

前記一般式(B-2f)で表されるアルキルボロン酸の具体的な例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

30

【0164】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記一般式(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0165】

前記有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

【0166】

遷移金属化合物[A]に加えて、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)を併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

上記のような有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0167】

50

((B-3) 遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物)

本発明で用いられる、遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

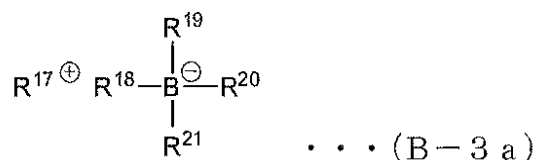
【0168】

具体的には、前記ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ボロンなどである。

前記イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (B-3a) で表される化合物が挙げられる。

【0169】

【化12】



(一般式 [B-3a] 中、 R^{17} は H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオンまたは遷移金属を有するフェロセニウムカチオンであり、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。)

【0170】

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0171】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、ジ(n-オクタデシル)メチルアンモニウムカチオンなどの低級アルキルから高級アルキルのトリアルキルアンモニウムカチオン; N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0172】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0173】

R^{17} としては、カルボニウムカチオンおよびアンモニウムカチオンが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0174】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N，N－ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0175】

前記トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p－トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o－トリル）ホウ素、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o，p－ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラ（m，m－ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラ（p－トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラ（3，5－ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n－ブチル）アンモニウムテトラ（o－トリル）ホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラフェニルホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（p－トリル）ホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（o－トリル）ホウ素、ジ（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）ホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（2，4－ジメチルフェニル）ホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（3，5－ジメチルフェニル）ホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（4－トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、ジ（オクタデシル）メチルアンモニウムテトラキス（3，5－ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素等のジ（オクタデシル）メチルアンモニウムと言った低級から高級アルキルを有するがアルキルアンモニウム塩を例示することが出来る。

【0176】

前記N，N－ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN，N－ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N，N－ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N，N，2，4，6－ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0177】

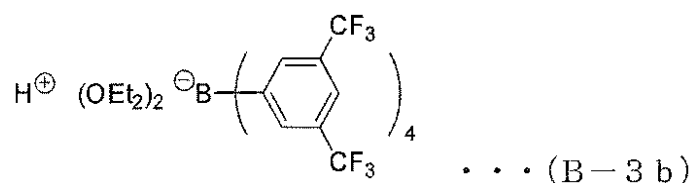
前記ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1－プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0178】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N，N－ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（B－3 b）または（B－3 c）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0179】

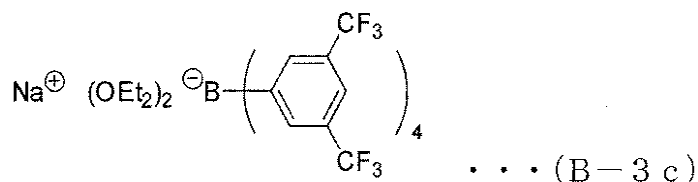
【化13】



（式（B－3 b）中、Etはエチル基を示す。）

【0180】

【化 1 4】



(式 (B-3c) 中、Et はエチル基を示す。)

【0181】

イオン化イオン性化合物 (化合物 (B-3)) の例であるボラン化合物として具体的には、例えば、デカボラン；

ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0182】

イオン化イオン性化合物の例であるカルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン、1, 3-ジカルバノナボラン、6, 9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン、2, 7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム2, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム

10

20

30

40

50

ムビス（ウンデカハイドライドー7，8－ジカルバウンデカボレート）銅酸塩（ⅠⅠⅠ）、トリ（*n*－ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハイドライドー7，8－ジカルバウンデカボレート）金酸塩（ⅠⅠⅠ）、トリ（*n*－ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライドー7，8－ジメチルー7，8－ジカルバウンデカボレート）鉄酸塩（ⅠⅠⅠ）、トリ（*n*－ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライドー7，8－ジメチルー7，8－ジカルバウンデカボレート）クロム酸塩（ⅠⅠⅠ）、トリ（*n*－ブチル）アンモニウムビス（トリブロモオクタハイドライドー7，8－ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（ⅠⅠⅠ）、トリス〔トリ（*n*－ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライドー7－カルバウンデカボレート）クロム酸塩（ⅠⅠⅠ）、ビス〔トリ（*n*－ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライドー7－カルバウンデカボレート）マンガン酸塩（ⅠⅤ）、ビス〔トリ（*n*－ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライドー7－カルバウンデカボレート）コバルト酸塩（ⅠⅠⅠ）、ビス〔トリ（*n*－ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライドー7－カルバウンデカボレート）ニッケル酸塩（ⅠⅤ）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

10

【0183】

イオン化イオン性化合物の例であるヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子とを含む化合物である。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の、例えば周期律表第1族のアルカリ金属または2族のアルカリ土類金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、およびトリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

20

【0184】

イオン化イオン性化合物の例であるイソポリ化合物は、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種の原子の金属イオンから構成される化合物であり、金属酸化物の分子状イオン種であるとみなすことができる。具体的には、バナジン酸、ニオブ酸、モリブデン酸、タングステン酸、およびこれらの酸の塩が挙げられるが、この限りではない。また、前記塩としては、前記酸の、例えば周期律表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等の有機塩が挙げられる。

30

【0185】

上記のようなイオン化イオン性化合物（遷移金属化合物〔A〕と反応してイオン対を形成する化合物（B－3））は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

40

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物〔A〕と、有機金属化合物（B－1）、有機アルミニウムオキシ化合物（B－2）、およびイオン化イオン性化合物（B－3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物〔B〕とともに、必要に応じて下記の担体〔C〕を含んでもよい。

【0186】

〔〔C〕担体〕

本発明で用いられる担体〔C〕は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。担体〔C〕に上記遷移金属化合物〔A〕および化合物〔B〕を担持させることで、良好なモルフォロジーのポリマーが得られる。

50

【0187】

前記無機化合物としては、多孔質酸化物、固体状アルミノキサン化合物、無機ハロゲン化合物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

前記多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用することができ、さらに、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{--MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--MgO}$ などを使用することができる。これらのうち多孔質酸化物としては、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【0188】

なお、上記多孔質酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

【0189】

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる多孔質酸化物は、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような多孔質酸化物は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0190】

前記固体状アルミノキサン化合物としては、前記(B-2a)～(B-2d)で示したアルミノキサンの少なくとも1種から選ばれるアルミノキサンが挙げられる。

本発明で用いられる前記固体状アルミノキサンは、従来公知のオレフィン重合触媒用担体と異なり、シリカやアルミナなどの無機固体成分やポリエチレン、ポリスチレンなどの有機系ポリマー成分を含まず、アルキルアルミニウム化合物を主たる成分として固体化したものを示す。本発明中で用いる「固体状」の意味は、アルミノキサン成分(B-2)が用いられる反応環境下において、実質的に固体状態を維持することである。より具体的には、例えば後述のように成分[A]と成分[B]とを接触させてオレフィン重合用固体触媒成分を調製する際、反応に用いられるヘキサンやトルエンなどの不活性炭化水素溶媒中、特定の温度・圧力環境下において成分[B]が固体状態であることを表す。また、例えば後述のように成分[B]を用いて調製されるオレフィン重合用固体触媒成分を用いて懸濁重合を行う場合にヘキサンやヘプタン、トルエンなどの炭化水素溶媒中、特定の温度・圧力環境下において触媒成分中に含まれる成分[B]が固体状態であることも必要な要件である。溶媒の代わりに液化モノマー中で重合を行うバルク重合や、モノマーガス中で重合を行う気相重合でも同様である。

【0191】

上記の環境下において成分[B]が固体状態であるかどうかは、目視による確認が最も簡便な方法であるが、例えば重合時などは目視による確認が困難である場合が多い。その場合は、例えば重合後に得られた重合体パウダーの性状や反応器への付着状態などから判断することが可能である。逆に、重合体パウダーの性状が良好で、反応器への付着が少なければ、重合環境下において成分[B]の一部が多少溶出したとしても本発明の趣旨を逸脱することはない。重合体パウダーの性状を判断する指標としては、嵩密度、粒子形状、表面形状、不定形ポリマーの存在度合いなどが挙げられるが、定量性の観点からポリマー嵩密度が好ましい。本発明における嵩密度は通常 $0.01\sim0.9$ であり、好ましくは $0.05\sim0.6$ 、より好ましくは $0.1\sim0.5$ の範囲内である。

【0192】

本発明で用いられる固体状アルミノキサンは、 25°C の温度に保持されたn-ヘキサンに対し溶解する割合が、通常 $0\sim40$ モル%、好ましくは $0\sim20$ モル%、特に好ましく

10

20

30

40

50

は0～10モル%の範囲を満足する。

【0193】

本発明で用いられる固体状アルミノキサンは、n-ヘキサンに対する溶解割合は、25℃に保持された50mlのn-ヘキサンに固体状アルミノキサン担体2gを加えた後2時間の攪拌を行ない、次いでG-4ガラス製フィルターを用いて溶液部を分離して、この濾液中のアルミニウム濃度を測定することにより求めた。従って、溶解割合は用いたアルミノキサン2gに相当するアルミニウム原子の量に対する前記濾液中に存在するアルミニウム原子の割合として決定する。

【0194】

本発明に係る固体状アルミノキサンとしては、公知の固体状アルミノキサンを際限なく用いることができる。公知の製造方法として例えば、特公平7-42301号公報、特開平6-220126号公報、特開平6-220128号公報、特開平11-140113号公報、特開平11-310607号公報、特開2000-38410号公報、特開2000-95810号公報、WO201055652号公報などが挙げられる。

【0195】

本発明に係る固体状アルミノキサンの平均粒子径は、一般に0.01～50000μm、好ましくは1～1000μm、特に好ましくは1～200μmの範囲にある。

固体状アルミノキサンの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡により粒子を観察し、100個以上の粒子の粒径を測定し、重量平均化することにより求められる。固体状アルミノキサンの粒径は、ピタゴラス法最大長を粒子像より測定した。即ち、水平方向、垂直方向それぞれに、粒子像を2本の平行線ではさんだ長さを測り、下式をもって計算で求められる。

$$\text{粒径} = ((\text{水平方向長さ})^2 + (\text{垂直方向長さ})^2)^{0.5}$$

【0196】

固体状アルミノキサンの重量平均粒子径は、上記で求めた粒径を用いて下式により求められる。

$$\text{平均粒径} = \Sigma n d^4 / \Sigma n d^3 \quad (\text{ここで } n ; \text{ 粒子個数, } d ; \text{ 粒径})$$

【0197】

本発明に好ましく用いられる固体状アルミノキサンは、比表面積が50～1000m²/g、好ましくは100～800m²/gであり、細孔容積が0.1～2.5cm³/gであることが望ましい。

【0198】

前記無機ハロゲン化物としては、MgCl₂、MgBr₂、MnCl₂、MnBr₂等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0199】

前記粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、上記イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0200】

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl₂型、CdI₂型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0201】

さらに、粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッ

10

20

30

40

50

カイト、ハロイサイトなどが挙げられ、

イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0202】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 $20 \text{ \AA}$ 以上の細孔容積が 0.1 cc/g 以上であることが好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$ であることが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20 \sim 30000 \text{ \AA}$ の範囲について測定される。

半径 $20 \text{ \AA}$ 以上の細孔容積が 0.1 cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0203】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al 、 Fe 、 Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0204】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド (R は炭化水素基など)、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド (R は炭化水素基などを示す) などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物なども挙げられる。

【0205】

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0206】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

前述のように担体 $[\text{C}]$ は無機または有機の化合物であるが、有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の α -オレフィンを中心成分として生成される重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを中心成分として生成される重合体、およびそれらの変成体を例示する

ことができる。

【0207】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物〔A〕、上記化合物〔B〕、必要に応じて担体〔C〕と共に、必要に応じてさらに下記の特定の有機化合物成分〔D〕を含むこともできる。

【0208】

〔〔D〕有機化合物成分〕

本発明において有機化合物成分〔D〕は、必要に応じて、本発明のオレフィン重合用触媒の重合性能および生成ポリマーの物性（たとえば生成ポリマーの分子量）を向上（分子量であれば、高分子量化）させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0209】

前記アルコール類および前記フェノール性化合物としては、通常、 $R^{22}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{22} は炭素原子数1～50の炭化水素基（フェノール類の場合は炭素原子数は6～50）または炭素原子数1～50（フェノール類の場合は炭素原子数は6～50）のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0210】

アルコール類としては、 R^{22} がハロゲン化炭化水素基のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の α 、 α' 一位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0211】

上記カルボン酸としては、通常、 $R^{23}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{23} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

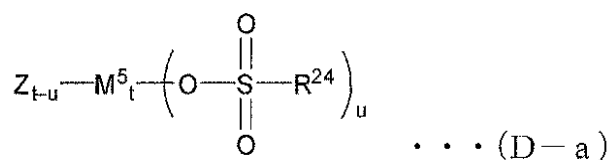
【0212】

上記リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

上記スルホン酸塩としては、下記一般式（D-a）で表されるものが挙げられる。

【0213】

【化15】



（一般式（D-a）中、 M^5 は周期律表第1～14族の原子であり、 R^{24} は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、 Z は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基または炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基であり、 t は1～7の整数であり、 u は1～7の整数であり、また、 $t-u \geq 1$ である。）

【0214】

＜ポリオレフィンの製造方法＞

本発明に係るポリオレフィンの製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合（単独重合または共重合）する工程を含むことによりポリオレフィンを得る。なお、前述のように、本明細書においてオレフィンとは、重合性二重結合を有するあらゆる化合物を指す。

【0215】

重合における、本発明の触媒を構成する各成分の使用法、重合器への添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 遷移金属化合物 [A] を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 遷移金属化合物 [A] および化合物 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 遷移金属化合物 [A] を担体 [C] に担持した触媒成分、化合物 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 化合物 [B] を担体 [C] に担持した触媒成分、遷移金属化合物 [A] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] とを担体 [C] に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。
- (6) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] とを担体 [C] に担持した触媒成分、および化合物 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、担体 [C] に担持された化合物 [B] と単独で添加される化合物 [B] とは、同一でも異なってもよい。
- (7) 化合物 [B] を担体 [C] に担持した触媒成分、および遷移金属化合物 [A] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (8) 化合物 [B] を担体 [C] に担持した触媒成分、遷移金属化合物 [A] 、および化合物 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、担体 [C] に担持された化合物 [B] と単独で添加される化合物 [B] とは、同一でも異なってもよい。
- (9) 遷移金属化合物 [A] を担体 [C] に担持した成分、および化合物 [B] を担体 [C] に担持した成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (10) 遷移金属化合物 [A] を担体 [C] に担持した成分、化合物 [B] を担体 [C] に担持した成分、および化合物 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、担体 [C] に担持された化合物 [B] と単独で添加される化合物 [B] とは、同一でも異なってもよい。
- (11) 遷移金属化合物 [A] 、化合物 [B] 、および有機化合物成分 [D] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (12) 化合物 [B] と有機化合物成分 [D] をあらかじめ接触させた成分、および遷移金属化合物 [A] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (13) 化合物 [B] と有機化合物成分 [D] を担体 [C] に担持した成分、および遷移金属化合物 [A] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (14) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] を予め接触させた触媒成分、および有機化合物成分 [D] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (15) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] を予め接触させた触媒成分、および化合物 [B] 、有機化合物成分 [D] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (16) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] を予め接触させた触媒成分、および化合物 [B] と有機化合物成分 [D] をあらかじめ接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、遷移金属化合物 [A] と接触させられる化合物 [B] と、有機化合物成分 [D] と接触させられる化合物 [B] とは、同一でも異なってもよい。
- (17) 遷移金属化合物 [A] を担体 [C] に担持した成分、化合物 [B] 、および有機化合物成分 [D] を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (18) 遷移金属化合物 [A] を担体 [C] に担持した成分、および化合物 [B] と有機化合物成分 [D] をあらかじめ接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (19) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] と有機化合物成分 [D] を予め任意の順序で接触させた触媒成分を重合器に添加する方法。
- (20) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] と有機化合物成分 [D] を予め接触させた触媒成分、および化合物 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、遷移金属化合物 [A] および有機化合物成分 [D] と接触させられる化合物 [B] と、単独で添加される化合物 [B] とは、同一でも異なってもよい。
- (21) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] と有機化合物成分 [D] を担体 [C] に担持した触媒を重合器に添加方法。
- (22) 遷移金属化合物 [A] と化合物 [B] と有機化合物成分 [D] を担体 [C] に

担持した触媒成分、および成分 [B] を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、担体 [C] に担持された化合物 [B] と単独で添加される化合物 [B] とは、同一でも異なってもよい。

【0216】

上記の担体 [C] に遷移金属化合物 [A] が担持された固体触媒成分、担体 [C] に遷移金属化合物 [A] および化合物 [B] が担持された固体触媒成分には、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0217】

本発明では、重合（単独重合または共重合）は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、また重合（単独重合または共重合）に供するオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0218】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、遷移金属化合物 [A] は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

【0219】

有機金属化合物 (B-1) は、有機金属化合物 (B-1) と、遷移金属化合物 [A] 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常 0.01 ~ 100000、好ましくは 0.05 ~ 50000 となるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) 中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物 [A] 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 10 ~ 500000、好ましくは 20 ~ 100000 となるような量で用いられる。遷移金属化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物（イオン化イオン性化合物）(B-3) は、イオン化イオン性化合物 (B-3) と、遷移金属化合物 [A] 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 となるような量で用いられる。

【0220】

有機化合物成分 [D] は、有機金属化合物 (B-1) とのモル比 $[D]/(B-1)$ が、通常 0.01 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5 となるような量で用いられる。有機化合物成分 [D] は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とのモル比 $[D]/(B-2)$ が、通常 0.001 ~ 2、好ましくは 0.005 ~ 1 となるような量で用いられる。有機化合物成分 [D] は、イオン化イオン性化合物 (B-3) とのモル比 $[D]/(B-3)$ が、通常 0.01 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5 となるような量で用いられる。

【0221】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50 ~ +200 °C、好ましくは 0 ~ 170 °C の範囲である。重合圧力は、通常常圧 ~ 100 kg/cm²-G、好ましくは常圧 ~ 50 kg/cm²-G の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

【0222】

得られるポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する化合物 [B] の量により調節することもできる。

【0223】

このような本発明のオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、重合性二重結合を有すれば特に限定されないが、炭素原子数が2～30、好ましくは2～20、より好ましくは2～10の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；

炭素原子数が3～30、好ましくは3～20、より好ましくは3～10の環状オレフィン、たとえば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどが挙げられる。

10

【0224】

本発明のオレフィン重合用触媒は、エチレンの単独重合、またはエチレンと炭素数3～20のオレフィン、好ましくは炭素数3～10の直鎖状または分岐状の α -オレフィンとの共重合に用いることがより好ましい。 α -オレフィンは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0225】

エチレンと炭素数3～20、好ましくは炭素数3～10の α -オレフィンとの共重合の場合、 α -オレフィン（以下、オレフィンAとも称す）としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独でも2種以上を併用してもよい。これら中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンから選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

20

【0226】

エチレンを用い、かつ上記オレフィンAを用いる場合、エチレンと上記オレフィンAとの使用量比は、エチレン：上記オレフィンA（モル比）で、通常1：10～5000：1、好ましくは1：5～1000：1である。

【0227】

30

本発明のオレフィン重合用触媒は、極性基（たとえば、カルボニル基、水酸基、エーテル結合基など）を有する鎖状の不飽和炭化水素を重合させてもよく、該不飽和炭化水素として具体的には、例えばアクリル酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸、12-トリデセン酸、13-テトラデセン酸、14-ペンタデセン酸、15-ヘキサデセン酸、16-ヘプタデセン酸、17-オクタデセン酸、18-ノナデセン酸、19-エイコセン酸、20-ヘニコセン酸、21-ドコセン酸、22-トリコセン酸、メタクリル酸、2-メチルペンテン酸、2, 2-ジメチル-3-ブテン酸、2, 2-ジメチル-4-ペンテン酸、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、2, 6-ヘプタジエン酸、2-（4-イソプロピルベンジリデン）-4-ペンテン酸、アリルマロン酸、2-（10-ウンデセニル）マロン酸、フマル酸、イタコン酸、ビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、ビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩類、およびこれら不飽和カルボン酸類のメチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、イソプロピルエステル、n-ブチルエステル、イソブチルエステル、（5-ノルボルネン-2-イル）エステルなどの不飽和カルボン酸エステル類（該不飽和カルボン酸がジカルボン酸である場合にはモノエステルであってもジエステルであってもよい）、およびこれら不飽和カルボン酸類のアミド、N, N-ジメチルアミド等の不飽和カルボン酸アミド類（該不飽和カルボン酸がジカルボン酸である場合にはモノアミドであってもジアミドであってもよい）

40

50

;

無水マレイン酸、無水イタコン酸、アリルコハク酸無水物、イソブテニルコハク酸無水物、(2,7-オクタジエン-1-イル)コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸無水物類;

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのビニルエステル類;

酢酸アリル、プロピオン酸アリル、カプロン酸アリル、カプリン酸アリル、ラウリン酸アリル、ステアリン酸アリルなどのアリルエステル類;

塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、臭化アリル、塩化アリル、フッ化アリル、臭化アリルなどのハロゲン化オレフィン類;

o-クロロスチレン、p-クロロスチレンなどのハロゲン化スチレン類;

アリルトリメチルシラン、ジアリルジメチルシラン、3-ブテニルトリメチルシラン、アリルトリイソプロピルシラン、アリルトリフェニルシラン等のシリル化オレフィン類;

アクリロニトリル、2-シアノビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン、2,3-ジシアノビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン等の不飽和ニトリル類;

アリルアルコール、3-ブテノール、4-ペンテノール、5-ヘキセノール、6-ヘプテノール、7-オクテノール、8-ノネノール、9-デセノール、10-ウンデセノール、11-ドデセノール、12-トリデセノール等の不飽和アルコール化合物、およびこれらの酢酸エステル、安息香酸エステル、プロピオン酸エステル、カプロン酸エステル、カプリン酸エステル、ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル等の不飽和エステル類;

ビニルフェノール、アリルフェノール等の置換フェノール類、およびこれらの酢酸エステル、安息香酸エステル、プロピオン酸エステル、カプロン酸エステル、カプリン酸エステル、ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル等の不飽和エステル類;

ビニルベンジルアルコール、アリルベンジルアルコール等の置換ベンジルアルコール類、およびこれらの酢酸エステル、安息香酸エステル、プロピオン酸エステル、カプロン酸エステル、カプリン酸エステル、ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル等の不飽和エステル類;

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アリルメチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、アリルメタリルエーテル、メトキシスチレン、エトキシスチレン、アリルアニソール等の不飽和エーテル類;

ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-7-オクテン、3-ビニル7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン等の不飽和エポキシド類;

アクロレイン、ウンデセナール等の不飽和アルデヒド類、およびこれらのジメチルアセタール、ジエチルアセタールなどの不飽和アセタール類;

メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、アリルメチルケトン、アリルエチルケトン、アリルプロピルケトン、アリルブチルケトン、アリルベンジルケトン等の不飽和ケトン類、およびこれらのジメチルアセタール、ジエチルアセタールなどの不飽和アセタール類;

アリルメチルスルフィド、アリルフェニルスルフィド、アリルイソプロピルスルフィド、アリルn-プロピルスルフィド、4-ペンテニルフェニルスルフィド等の不飽和チオエーテル類;

アリルフェニルスルホキシド等の不飽和スルホキシド類;

アリルフェニルスルホン等の不飽和スルホン類;

アリルジフェニルホスフィン等の不飽和ホスフィン類;

アリルジフェニルホスフィンオキシドのような不飽和ホスフィンオキシド類などが挙げられる。

【0228】

さらに、以上に挙げた極性基を2個以上併せて有する不飽和炭化水素、例えばトリフルオロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸アリル、4-(3-ブテニロキシ)安息香酸メチル、

10

20

30

40

50

アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、(2H-ペルフルオロプロピル)-2-プロペニルエーテル、リナロールオキシド、3-アリロキシ-1,2-プロパンジオール、2-(アリロキシ)エタノール、N-アリルモルホリン、アリルグリシン、N-ビニルピロリドン、アリルトリクロロシラン、アクリルトリメチルシラン、アリルジメチル(ジイソプロピルアミノ)シラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、アリロキシトリメチルシラン、アリロキシトリフェニルシランなども、本発明のオレフィン重合用触媒によって重合(単独重合または共重合)させてもよい。

また本発明のオレフィン重合用触媒は、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを重合(単独重合または共重合)させてもよい。

【0229】

前記ジエンまたは前記ポリエンとしては、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が挙げられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；

7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；

さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；

メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；

および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0230】

本発明の遷移金属化合物[A]は、上記に説明したようにメタロセン骨格の特定の位置に特定の置換基を導入した新規な構造を有し、該化合物[A]を含む本発明のオレフィン重合用触媒は、従来のメタロセン骨格(特定の位置に特定の置換基を有さない)を有する遷移金属化合物よりも、特に優れた α -オレフィンの共重合性を有し、良好なオレフィン重合活性で十分な分子量の低密度のエチレン系共重合体を製造することができる。

【0231】

当該効果は、前記一般式(A-1)あるいは(A-2)で表わされる遷移金属化合物[A]における、(i)メタロセン特定部位へのヘテロ原子含有電子供与性置換基導入効果による、顕著な α -オレフィン共重合性向上、および(ii)ヘテロ原子導入による活性低下現象を、近傍への置換基導入効果によって阻害する効果、に起因すると考えられる。

【0232】

〔オレフィン重合体〕

本発明によれば、上述した特定の構造を有する有用かつ新規な遷移金属化合物[A]を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、1種または2種以上の炭素数2~30の α -オレフィンを重合することで；好ましくは、エチレンの単独重合、またはエチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンから選択される少なくとも1種のオレフィンAとを共重合することにより、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。

【0233】

本発明のオレフィン重合体の一態様としては、エチレン由来の構成単位を好ましくは90~100モル%、より好ましくは92~100モル%、さらに好ましくは95~100モル%の範囲で含むエチレン系重合体が挙げられる。前記エチレン系重合体は、前記オレフィンA由来の構成単位を好ましくは合計0~10モル%、より好ましくは0~8モル%

、さらに好ましくは0～5モル%の範囲で含む。ただし、エチレン由来の構成単位の含量と前記オレフィンA由来の構成単位の含量との合計を100モル%とする。前記オレフィンA由来の構成単位が前記範囲にあるエチレン系重合体は、成型加工性に優れる。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、その他の構成単位を含んでいてもよい。これらの含量は、核磁気共鳴分光法や、基準となる物質がある場合には赤外分光法等により測定することができる。

【0234】

これらの重合体の中でも、エチレン単独重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/1-ブテン共重合体、エチレン/1-オクテン重合体、エチレン/1-ヘキセン重合体、エチレン/4-メチル-1-ペンテン重合体、エチレン/プロピレン/1-オクテン重合体、エチレン/プロピレン/1-ヘキセン重合体、エチレン/プロピレン/4-メチル-1-ペンテン重合体が特に好ましい。また、これらの重合体から選択される2種以上を混合または連続的に製造することによって得られる、いわゆるブロック共重合体（インパクトコポリマー）でもよい。

10

【0235】

本発明のエチレン系重合体は、上記で述べた構成単位を有する重合体の中でも、実質的に炭素数2～20の α -オレフィン由来の構成単位のみからなる α -オレフィン重合体が好ましい。「実質的に」とは、全構成単位に対して、炭素数2～20の α -オレフィン由来の構成単位の割合が95重量%以上であることを意味する。

【0236】

本発明のオレフィン重合体において、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定される重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは10,000～5,000,000、より好ましくは10,000～2,000,000、特に好ましくは20,000～1,000,000である。重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比である分子量分布（Mw/Mn）は、特に限定されないが、好ましくは1～10、より好ましくは1～7、特に好ましくは1～5である。

20

【0237】

本発明のオレフィン重合体において、密度は、特に限定されないが、875 kg/m³以上975 kg/m³以下であることが好ましい。

本発明のオレフィン重合体において、135℃デカリン中における極限粘度 $[\eta]$ は、特に限定されないが、好ましくは0.1～40 dl/g、より好ましくは0.5～15 dl/g、特に好ましくは1～10 dl/gである。

30

【0238】

本発明のオレフィン重合体において、ASTM D1238-89に従って190℃、2.16 kg荷重の条件下にて測定したメルトマスフローレイト（MFR；単位はg/10分）は、特に限定されないが、好ましくは0.001 g/10分以上300 g/10分以下で、より好ましくは0.001 g/10分以上200 g/10分以下である。

【0239】

また、ASTM D1238-89に従い、190℃、10 kg荷重の条件下で測定したMFR値を前記190℃、2.16 kg荷重の条件下にて測定したMFR値で除した値（I10/I2）が5.0以上300未満であることが好ましい。

40

以上の物性値の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

【実施例】

【0240】

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

なお、合成例に記載した化合物は270 MHz、¹H-NMR（日本電子；GSH-270）、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）（島津製作所；GCMS-QP5050Aおよび島津製作所；GCMS-QP2010Ultra）、FD-質量分析（日本電子 SX-102A）を用いて同定した。

50

また、本発明の遷移金属化合物を含む触媒の存在下、オレフィンの重合によって得られる重合体の物性・性状を測定する方法を下記した。

【0241】

・密度 (kg/m^3)

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100 kg/cm^2 の圧力で0.5 mm厚のシートを成形し（スパーサー形状：240×240×0.5 (mm) 厚の板に45×45×0.5 (mm)、9個取り）、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100 kg/cm^2 の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5 mm厚のSUS板を用いた。

このプレスシートを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

10

【0242】

・重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)

オレフィン重合体の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた。Waters社製「Alliance GPC 2000」ゲル浸透クロマトグラフ（高温サイズ排除クロマトグラフ）により得られる分子量分布曲線から計算したものであり、操作条件は、下記の通りである：

【0243】

〔使用装置および条件〕

測定装置；ゲル浸透クロマトグラフ alliance GPC 2000型 (Waters社)

20

解析ソフト；クロマトグラフィデータシステム Empower (商標、Waters社)

カラム；TSK gel GMH6-HT×2 + TSK gel GMH6-HT×2
(内径7.5 mm×長さ30 cm, 東ソー社)

移動相；o-ジクロロベンゼン [=ODCB] (和光純薬 特級試薬)

検出器；示差屈折計 (装置内蔵)

カラム温度；140℃

流速；1.0 mL/min

注入量；500 μL

30

サンプリング時間間隔；1秒

試料濃度；0.15% (w/v)

分子量校正 単分散ポリスチレン (東ソー社) / 分子量495から分子量2060万

分子量分布および各種平均分子量は、J. Polym. Sci., B5, 753. (1967) に記載された汎用校正の手順に従い、ポリエチレン分子量換算として計算した。

【0244】

・モノマー含量

共重合体のモノマーの含量は、FT-IR (日本分光製FT-IR 410型赤外分光光度計) によって測定した。FT-IRは、実施例で得られた共重合体生成ポリマーを、135℃に加熱したホットプレスにて溶解延伸後、室温下加圧冷却することで得られたフィルムを測定サンプルとして用い、光源波長5000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 間で測定した。ヘキセン含量は、ヘキセンに基づくC-CH₂CH₂CH₂CH₃骨格振動 (1378 cm^{-1}) をキーバンドとし、キーバンドの吸光度 (D1378) と内部標準バンド (4321 cm^{-1} : C-H伸縮振動とメチレン、メチル変角振動の結合音) の吸光度 (D4321) との比 [D1378 / D4321] により求めた。

40

【0245】

なお、モノマー含量と前記 [D1378 / D4321] との関係を特定した検量線が、モノマー含量の特定に使用される。前記検量線は、13C NMRによってモノマー含量が特定された種々の組成のエチレン系共重合体を、上記の方法でFT-IR測定し

50

前記〔D 1 3 7 8 / D 4 3 2 1〕結果により予め作成される。

【0 2 4 6】

< (1) 遷移金属化合物の合成 >

〔実施例 1〕

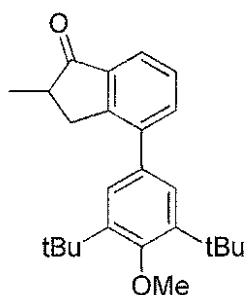
〔実施例 1-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 200 mL の反応器に、マグネシウム片 0.42 g (17.2 mmol) を仕込み、減圧下加熱しながら 30 分激しく攪拌した。室温まで冷却した後、ヨウ素一片とテトラヒドロフラン 15 mL を仕込み攪拌した。この溶液へ、J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16486. 記載の方法によって合成した 1-ブロモ-3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシベンゼン 4.67 g (15.6 mmol) のテトラヒドロフラン 25 mL 希釈溶液をゆっくりと加え、オイルバス中で 1 時間加熱還流した。この反応液を -78℃ に冷却した後、トリメトキシボラン 2.00 mL (18.0 mmol) をゆっくりと加え、ゆっくりと室温まで戻しながら 21 時間攪拌を続けた。1.0 M 塩酸水溶液を加え、ジエチルエーテルで可溶分を抽出し、得られた分画を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した 4-ブロモ-2-メチル-1-インダノン 2.70 g (12.0 mmol)、リン酸三カリウム 6.69 g (31.5 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (0.13 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) 0.08 g (0.18 mmol)、テトラヒドロフラン 30 mL、蒸留水 6 mL を仕込み、オイルバス中で 2 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (1a) で示した目的物 (以下化合物 (1a) という) が 4.09 g (収率 93%) 得られた。

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (1H, dd, J = 7.5 and 1.2 Hz, Ar-H), 7.61 (1H, dd, J = 7.5 and 1.2 Hz, Ar-H), 7.45 (1H, t, J = 7.5 Hz, Ar-H), 7.33 (2H, s, Ar-H), 3.76 (3H, s, -OCH₃), 3.56-3.39 (1H, m, CH-CH₃), 2.85-2.65 (2H, m, Ar-CH₂-C), 1.48 (18H, s, -C(CH₃)₃), 1.33 (3H, d, J = 7.3 Hz, CH-CH₃) ppm

【0 2 4 7】

【化 1 6】



... (1a)

【0 2 4 8】

〔実施例 1-2〕

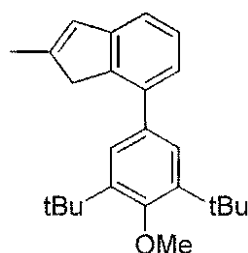
十分に乾燥、アルゴン置換した 200 mL の反応器に、実施例 1-1 で得られた化合物 (1a) 4.07 g (11.2 mmol)、テトラヒドロフラン 15 mL、メタノール 5 mL を仕込み攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、ヒドロホウ酸ナトリウム 0.85 g (22.6 mmol) をゆっくりと少量ずつ加え、室温にて 2 時間攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、1.0 M 塩酸水溶液をゆっくりと加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得ら

れた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に、トルエン20 mL、p-トルエンスルホン酸一水和物0.05 g (0.24 mmol)を加え、オイルバス中で1時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(1b)で示した目的物(以下化合物(1b)という)が3.51 g (収率90%)得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (2H, s, Ar-H), 7.35–7.17 (2H, m, Ar-H), 7.12 (1H, dd, $J=7.4$ and 1.3 Hz, Ar-H), 6.53 (1H, dd, $J=2.9$ and 1.4 Hz, Ar-CH=C), 3.75 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.38 (2H, s, Ar- CH_2 -C), 2.15 (3H, s, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.47 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm

【0249】

【化17】



... (1b)

【0250】

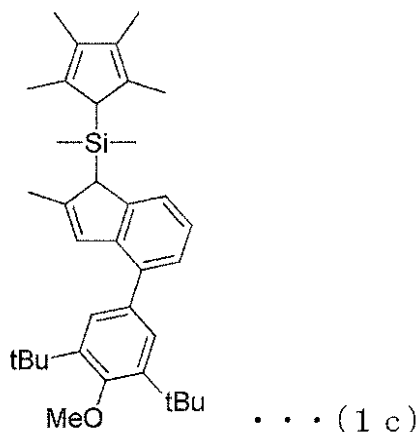
〔実施例1-3〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100 mLの反応器に、実施例1-2で得られた化合物(1b)1.05 g (3.00 mmol)、テトラヒドロフラン15 mLを仕込み攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液2.00 mL (ヘキサン溶液、1.55 M、3.10 mmol)をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液へ1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン0.30 mL (3.19 mmol)を加えた後-78℃に冷却し、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン0.67 mL (3.03 mmol)を加え、ゆっくりと室温まで戻しながら18時間攪拌を続けた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、得られた残渣をメタノールで洗浄すると、下記式(1c)で示した目的物(以下化合物(1c)という)が0.91 g (収率58%)の異性体混合物として得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (2H, s, Ar-H), 7.36 (1H, d, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 7.23 (1H, d, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 7.13 (1H, t, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 6.77 (1H, s, Ar-CH=C), 3.75 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.70 (1H, s, $\text{CH}-\text{Si}-\text{CH}$), 3.26 (1H, s, $\text{CH}-\text{Si}-\text{CH}$), 2.24 (3H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.02 (3H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.99 (3H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.84 (6H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.48 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.25 (3H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$), -0.28 (3H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$) ppm

【0251】

【化 18】



10

【0252】

〔実施例 1-4〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、実施例1-3で得られた化合物(1c) 0.26g (0.50mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液へ、n-ブチルリチウム溶液0.65mL (ヘキサン溶液、1.63M、1.06mmol)を室温下加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12g (0.51mmol)を加え、室温にて19時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、n-ヘキサンを加えることで懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより、下記式(1)で示される黄色粉末状の化合物(以下メタロセン化合物(1)という)を0.17g (収率64%)得た。

20

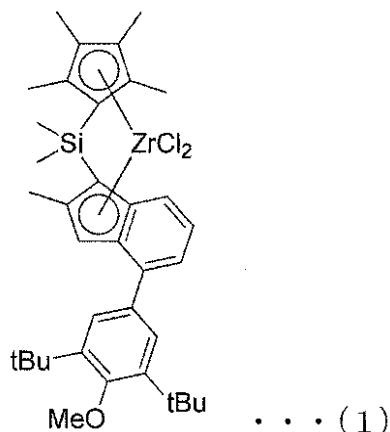
^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.56 (2H, s, Ar-H), 7.54 (1H, d, $J=8.7\text{ Hz}$, Ar-H), 7.29 (1H, dd, $J=7.0$ and 0.8 Hz, Ar-H), 7.04 (1H, dd, $J=8.7$ and 7.0 Hz, Ar-H), 7.01 (1H, s, Ar-H), 3.74 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.29 (3H, s, Ar- CH_3), 2.09 (3H, s, Ar- CH_3), 2.01 (3H, s, Ar- CH_3), 1.93 (3H, s, Ar- CH_3), 1.91 (3H, s, Ar- CH_3), 1.48 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (3H, s, Si- CH_3), 1.10 (3H, s, Si- CH_3) ppm

30

FD-質量分析 (M^+) : 686

【0253】

【化 19】



10

【0254】

〔実施例 2〕

〔実施例 2-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 200 mL の反応器に、マグネシウム片 0.53 g (2.0 mmol) を仕込み、減圧下加熱しながら 30 分激しく攪拌した。室温まで冷却した後、ヨウ素一片とテトラヒドロフラン 22 mL を仕込み攪拌した。この溶液へ、Eur. J. Org. Chem. 2006, 2727. および WO 2007/034975 号公報記載の方法によって合成した 4-ブロモ-2,6-ジ-*i*so-プロピル-N, N-ジメチルアニリン 5.69 g (20.0 mmol) のテトラヒドロフラン 30 mL 希釈溶液をゆっくりと加え、80℃のオイルバス中で 1 時間加熱還流した。この反応液を -78℃に冷却した後、トリメトキシボラン 2.50 mL (22.5 mmol) をゆっくりと加え、ゆっくりと室温まで戻しながら 18 時間攪拌を続けた。この反応溶液に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した 7-ブロモ-2-メチルインデン 3.71 g (17.7 mmol)、リン酸三カリウム 8.42 g (39.7 mmol)、酢酸パラジウム 0.08 g (0.36 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) 0.22 g (0.53 mmol)、蒸留水 10 mL を仕込み、オイルバス中で 2 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、1.0 M 塩酸水溶液を加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に、メタノールを加えて懸濁液を調製し、不溶物を濾別し、残渣を減圧乾燥することにより、下記式 (2a) で示した目的物 (以下化合物 (2a) という) が 4.52 g (収率 76%) 得られた。

20

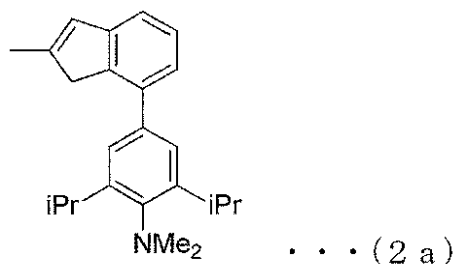
30

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.35–7.19 (4H, m, Ar-H), 7.14 (1H, dd, $J=7.4$ and 1.3 Hz, Ar-H), 6.58–6.50 (1H, m, Ar-CH=C), 3.49–3.31 (4H, m, Ar-CH₂-C and -CH(CH₃)₂), 2.89 (6H, s, -NC(CH₃)₂), 2.15 (3H, s, CH-CH₃), 1.25 (12H, d, $J=6.9$ Hz, -CH(CH₃)₂) ppm

40

【0255】

【化 20】



【0256】

10

〔実施例 2-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、実施例2-1で得られた化合物(2a) 1.01g (3.02mmol)、テトラヒドロフラン15mLを仕込み攪拌した。氷冷下この溶液へ、n-ブチルリチウム溶液1.85mL (ヘキサン溶液、1.63M、3.02mmol)をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液へ1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン0.30mL (3.19mmol)を加えた後-30℃に冷却し、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン0.67mL (3.03mmol)を加え、ゆっくりと室温まで戻しながら17時間攪拌を続けた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(2b)で示した目的物(以下化合物(2b)という)が0.91g (収率59%)の異性体混合物として得られた。

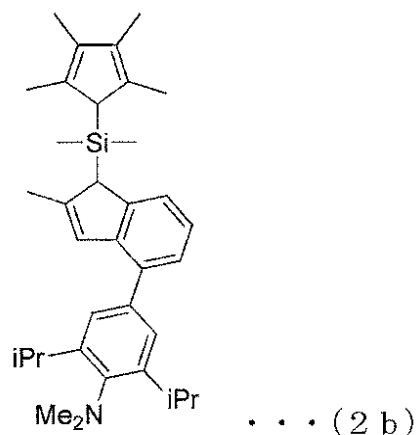
20

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.43-7.10 (5H, m, Ar-H), 6.78 (1H, s, Ar-CH=C), 3.69 (1H, s, CH-Si-CH), 3.40 (2H, sep, $J=6.9\text{ Hz}$, -CH(CH₃)₂), 3.26 (1H, s, CH-Si-CH), 2.90 (6H, s, -NC(CH₃)₂), 2.24 (3H, s, C-CH₃), 2.02 (3H, s, C-CH₃), 1.99 (3H, s, C-CH₃), 1.85 (6H, s, C-CH₃), 1.26 (12H, dd, $J=6.9$ and 4.2 Hz , -CH(CH₃)₂), -0.25 (3H, s, Si-CH₃), -0.28 (3H, s, Si-CH₃) ppm

30

【0257】

【化 21】



40

【0258】

〔実施例 2-3〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、実施例2-2で得られた化合物(2b) 0.26g (0.50mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.

50

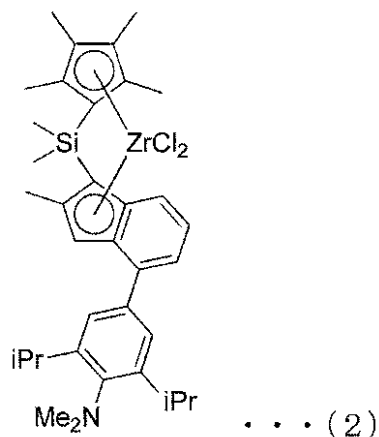
1 mLを仕込み攪拌した。この溶液へ、*n*-ブチルリチウム溶液0.65 mL（ヘキサン溶液、1.63 M、1.06 mmol）を室温下加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10 mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12 g（0.51 mmol）を加え、室温にて15時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、*n*-ヘキサンを加えることで懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより、下記式（2）で示される黄色粉末状の化合物（以下メタロセン化合物（2）という）を0.13 g（収率38%）得た。

^1H NMR（270 MHz, CDCl_3 ） δ 7.53（1H, d, $J=8.6$ Hz, Ar-H）, 7.42（2H, s, Ar-H）, 7.32（1H, d, $J=6.9$ Hz, Ar-H）, 7.04（2H, m, Ar-H）, 3.38（2H, sep, $J=6.9$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）, 2.89（6H, s, $-\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ）, 2.29（3H, s, Ar- CH_3 ）, 2.09（3H, s, Ar- CH_3 ）, 2.02（3H, s, Ar- CH_3 ）, 1.93（3H, s, Ar- CH_3 ）, 1.92（3H, s, Ar- CH_3 ）, 1.32（6H, d, $J=6.9$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）, 1.22（6H, d, $J=6.9$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ）, 1.21（3H, s, Si- CH_3 ）, 1.10（3H, s, Si- CH_3 ） ppm

FD-質量分析（ M^+ ）： 671

【0259】

【化22】



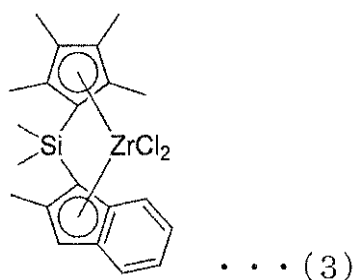
【0260】

〔比較例1〕

ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド（メタロセン化合物（3））は、Organometallics 2003, 22, 2790. 記載の方法によって合成した。

【0261】

【化23】



【0262】

〔比較例 2〕

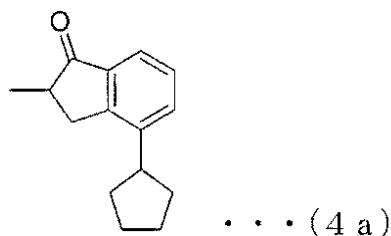
〔比較例 2-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 200 mL の反応器に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した 4-ブロモ-2-メチル-1-インダノン 6.76 g (30.0 mmol)、シクロペンチルボロン酸 5.00 g (43.9 mmol)、フッ化セシウム 18.2 g (120 mmol)、酢酸パラジウム 0.67 g (3.0 mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩 1.7 g (6.0 mmol)、トルエン 60 mL、蒸留水 12 mL を仕込み、オイルバス中で 2 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、不溶成分をセライトでろ過し酢酸エチルで十分に洗浄した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (4a) で示した目的物 (以下化合物 (4a) という) が 1.44 g (収率 22%) 得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (1H, d, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 7.50 (1H, d, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 7.34 (1H, t, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 3.45-3.35 (1H, m, C(O)CH), 3.23-3.14 (1H, m, ArCH), 2.78-2.63 (2H, m, ArCH₂), 2.10-1.58 (8H, m, (CH₂)₄), 1.32 (3H, d, $J=7.3$ Hz, CH₃) ppm

【0263】

【化 24】



【0264】

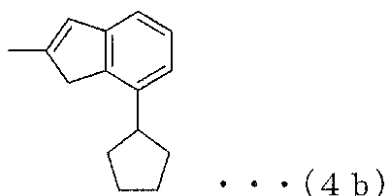
〔比較例 2-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 50 mL の反応器に、比較例 2-1 で得られた化合物 (4a) 1.44 g (6.73 mmol)、テトラヒドロフラン 8 mL、メタノール 4 mL を仕込み攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、ヒドロホウ酸ナトリウム 0.87 g (23 mmol) をゆっくりと少量ずつ加え、室温にて 2 時間攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、1.0 M 塩酸水溶液をゆっくりと加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に、トルエン 20 mL、p-トルエンスルホン酸一水和物 40 mg (0.21 mmol) を加え、オイルバス中で 1 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (4b) で示した目的物 (以下化合物 (4b) という) が 1.07 g (収率 80%) 得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.19 (1H, t, $J=7.6$ Hz, Ar-H), 7.09 (1H, d, $J=7.6$ Hz, Ar-H), 7.02 (1H, d, $J=7.6$ Hz, Ar-H), 6.49-6.48 (1H, m, Ar-CH=C), 3.28 (2H, s, Ar-CH₂-C), 3.21-3.09 (1H, m, Ar-CH), 2.16 (3H, s, CH₃), 2.09-2.02 (2H, m, CH₂), 1.86-1.60 (6H, m, CH₂) ppm

【0265】

【化25】



【0266】

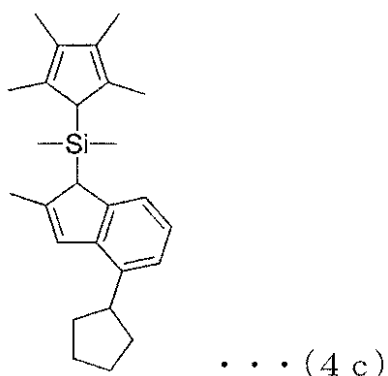
〔比較例2-3〕

十分に乾燥、アルゴン置換した30mLの反応器に、比較例2-2で得られた化合物(4b) 0.67g (3.4mmol)、テトラヒドロフラン8mLを仕込み攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液2.1mL (ヘキサン溶液、1.60M、3.4mmol)をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン0.44mL (4.0mmol)、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン0.89mL (4.0mmol)混合物のテトラヒドロフラン8mL希釈溶液に、-78℃冷却下ゆっくりと加え、室温で19時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(4c)で示した目的物(以下化合物(4c)という)が0.57g (収率45%)の異性体混合物として得られた。

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.02 (3H, m, Ar-H), 6.74 (1H, s, Ar-CH=C), 3.87 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.63 (1H, s, Si-CH), 3.30-3.23 (2H, m, Ar-CH, Si-CH), 2.25-1.70 (23H, m, $(\text{CH}_2)_4$, C-CH₃), -0.31 (3H, s, Si-CH₃), -0.36 (3H, s, Si-CH₃) ppm

【0267】

【化26】



【0268】

〔比較例2-4〕

十分に乾燥、アルゴン置換した30mLの反応器に、比較例2-3で得られた化合物(4c) 0.19g (0.50mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液へ、n-ブチルリチウム溶液0.69mL (ヘキサン溶液、1.60M、1.1mmol)を室温下加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12g (0.50mmol)を加え、室温にて19時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。

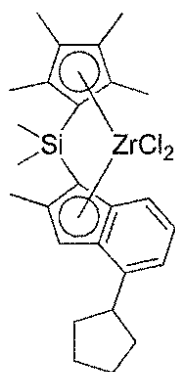
得られた溶液を減圧下濃縮した後、*n*-ヘキサンを加えることで析出した成分をガラスフィルターで回収、減圧乾燥することにより、下記式(4)で示される黄色粉末状の化合物(以下メタロセン化合物(4)という)を0.13g(収率48%)得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (1H, d, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 7.15 (1H, d, $J=7.1$ Hz, Ar-H), 7.00 (1H, s, Ar-H), 6.93 (1H, dd, $J=8.4$ and 7.1 Hz, Ar-H), 3.33–3.21 (1H, m, Ar-CH), 2.32 (3H, s, Ar-CH₃), 2.16–2.07 (5H, m, CH₂, Ar-CH₃), 1.97–1.62 (15H, m, CH₂, Ar-CH₃), 1.18 (3H, s, Si-CH₃), 1.09 (3H, s, Si-CH₃) ppm

FD-質量分析 (M^+): 536

【0269】

【化27】



... (4)

【0270】

〔比較例3〕

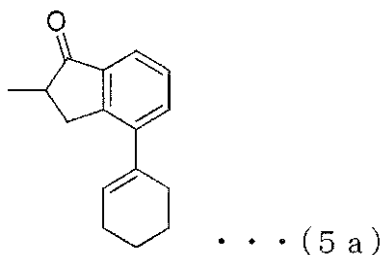
〔比較例3-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した4-ブromo-2-メチル-1-インダノン3.60g (16.0 mmol)、2-(1-シクロヘキセニル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン5.00g (24.0 mmol)、リン酸三カリウム6.79g (32.0 mmol)、酢酸パラジウム0.37g (0.16 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) 0.13g (0.32 mmol)、テトラヒドロフラン30mL、蒸留水7.5mLを仕込み、オイルバス中で11時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、不溶成分をセライトでろ過しジクロロメタンで十分に洗浄した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ジクロロメタンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(5a)で示した目的物(以下化合物(5a)という)が定量的に得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.64 (1H, dd, $J=7.5$ and 1.3 Hz, Ar-H), 7.42 (1H, dd, $J=7.5$ and 1.3 Hz, Ar-H), 7.33 (1H, t, $J=7.5$ Hz, Ar-H), 5.83–5.80 (1H, m, Ar-C=CH), 3.46–3.36 (1H, m, CH-CH₃), 2.75–2.64 (2H, m, Ar-CH₂-C), 2.34–1.58 (8H, m, (CH₂)₂), 1.31 (3H, d, $J=7.3$ Hz, CH-CH₃) ppm

【0271】

【化 2 8】



【0 2 7 2】

10

〔比較例 3-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 100 mL の反応器に、比較例 3-1 で得られた化合物 (5a) 2.27 g (10.0 mmol)、テトラヒドロフラン 10 mL、メタノール 5 mL を仕込み攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、ヒドロホウ酸ナトリウム 0.40 g (11 mmol) をゆっくりと少量ずつ加え、室温にて 3 時間攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、1.0 M 塩酸水溶液をゆっくりと加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に、トルエン 20 mL、p-トルエンスルホン酸一水和物 40 mg (0.20 mmol) を加え、オイルバス中で 1 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (5b) で示した目的物 (以下化合物 (5b) という) が 1.40 g (収率 66%) 得られた。

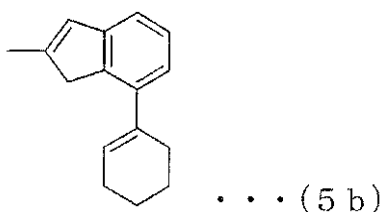
20

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.21–7.10 (2H, m, Ar-H), 6.98–6.94 (1H, m, Ar-H), 6.48–6.46 (1H, m, Ar-CH=C), 5.89–5.86 (1H, m, Ar-C=CH), 3.32 (2H, s, Ar-CH₂-C), 2.37–2.19 (4H, m, CH₂-C=C-CH₂), 2.14 (3H, s, CH₃), 1.82–1.65 (4H, m, (CH₂)₂) ppm

【0 2 7 3】

30

【化 2 9】



【0 2 7 4】

〔比較例 3-3〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 30 mL の反応器に、比較例 3-2 で得られた化合物 (5b) 0.42 g (2.0 mmol)、テトラヒドロフラン 4 mL を仕込み攪拌した。この溶液を -78℃ に冷却し、n-ブチルリチウム溶液 1.2 mL (ヘキサン溶液、1.63 M、2.0 mmol) をこの溶液へ加え、室温で 3 時間攪拌した。この溶液を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 0.18 mL (2.4 mmol)、Aldrich 社より購入したクロロジメチル (2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル) シラン 0.53 mL (2.4 mmol) 混合物のテトラヒドロフラン 4 mL 希釈溶液に、-78℃ 冷却下ゆっくりと加え、室温で 18 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (5c)

40

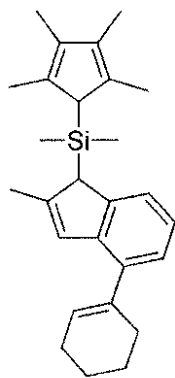
50

で示した目的物（以下化合物（5c）という）が0.46g（収率58%）の異性体混合物として得られた。

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.04–7.02 (2H, m, Ar-H), 6.73 (1H, s, Ar-CH=C), 5.81 (1H, s, Ar-C=CH), 3.64 (1H, s, Si-CH), 3.23 (1H, s, Si-CH), 2.33–1.71 (23H, m, $(\text{CH}_2)_4$, C-CH₃), -0.30 (3H, s, Si-CH₃), -0.34 (3H, s, Si-CH₃) ppm

【0275】

【化30】



... (5c)

【0276】

〔比較例3-4〕

十分に乾燥、アルゴン置換した50mLの反応器に、比較例3-3で得られた化合物（5c）0.19g（0.50mmol）、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液へ、n-ブチルリチウム溶液0.67mL（ヘキサン溶液、1.63M、1.1mmol）を室温下加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12g（0.50mmol）を加え、室温にて18時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、n-ヘキサンを加えることで析出した成分をガラスフィルターで回収、減圧乾燥することにより、下記式（5）で示される黄色粉末状の化合物（以下メタロセン化合物（5）という）を0.14g（収率50%）得た。

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.43 (1H, d, $J=8.7\text{ Hz}$, Ar-H), 7.13 (1H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, Ar-H), 7.04 (1H, s, Ar-H), 6.93 (1H, dd, $J=8.7\text{ and }7.0\text{ Hz}$, Ar-H), 6.12–6.09 (1H, m, Ar-C=CH), 2.62–2.23 (7H, m, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C-CH}_2$, Ar-CH₃), 2.07 (3H, s, Ar-CH₃), 1.98 (3H, s, Ar-CH₃), 1.89 (3H, s, Ar-CH₃), 1.88 (3H, s, Ar-CH₃), 1.84–1.65 (4H, m, CH₂), 1.18 (3H, s, Si-CH₃), 1.09 (3H, s, Si-CH₃) ppm

FD-質量分析 (M^+) : 548

【0277】

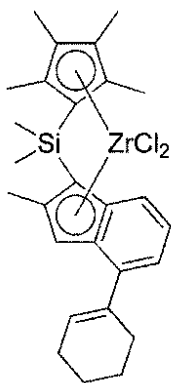
10

20

30

40

【化 3 1】



10

【0 2 7 8】

〔比較例 4〕

〔比較例 4-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した2-メチル-4-フェニルインデン1.04g (5.02mmol)、テトラヒドロフラン15mLを仕込み攪拌した。この溶液を0℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液3.20mL (ヘキサン溶液、1.60M、5.12mmol)をこの溶液へ加え、室温で3時間攪拌した。この溶液を、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン1.20mL (5.43mmol)のテトラヒドロフラン8mL希釈溶液に、-78℃冷却下ゆっくりと加え、室温で16時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(6a)で示した目的物(以下化合物(6a)という)が0.65g (収率34%)の異性体混合物として得られた。

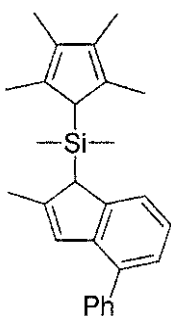
20

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.57-7.11 (8H, m, Ar-H), 6.79-6.67 (1H, m, Ar-CH=C), 3.78-3.17 (2H, m, CH-Si-CH), 2.26-2.18 (3H, m, C-CH₃), 2.02 (3H, s, C-CH₃), 1.99 (3H, s, C-CH₃), 1.89 (6H, s, C-CH₃), -0.25 (3H, s, Si-CH₃), -0.29 (3H, s, Si-CH₃) ppm

30

【0 2 7 9】

【化 3 2】



40

【0 2 8 0】

〔比較例 4-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、比較例4-1で得られた化合物(6a)0.19g (0.50mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液を0℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液0.63m

50

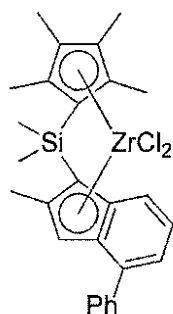
L (ヘキサン溶液、1.60 M、1.01 mmol) を加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10 mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12 g (0.50 mmol)を加え、室温にて18時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタン10 mLを加え懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルター上のセライトで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、n-ヘキサン5 mLを加えることで懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより、下記式(6)で示される黄色粉末状の化合物(以下メタロセン化合物(6)という)を0.17 g (収率63%)を得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.72–7.63 (2H, m, Ar-H), 7.56 (1H, d, $J=8.7$ Hz, Ar-H), 7.51–7.27 (4H, m, Ar-H), 7.10–7.00 (2H, m, Ar-H), 2.29 (3H, s, Ar-CH₃), 2.09 (3H, s, Ar-CH₃), 2.00 (3H, s, Ar-CH₃), 1.93 (3H, s, Ar-CH₃), 1.90 (3H, s, Ar-CH₃), 1.22 (3H, s, Si-CH₃), 1.11 (3H, s, Si-CH₃) ppm

FD-質量分析 (M^+): 544

【0281】

【化33】



... (6)

【0282】

〔比較例5〕

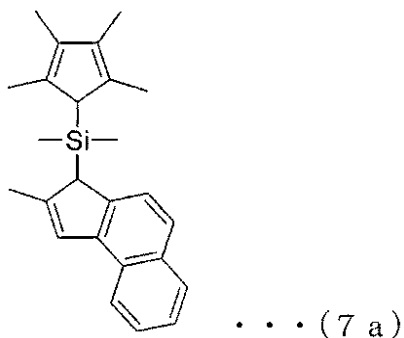
〔比較例5-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100 mLの反応器に、東京化成工業より購入した2-メチルーベンゾ[e]インデン異性体混合物1.00 g (5.56 mmol)、テトラヒドロフラン15 mLを仕込み攪拌した。この溶液を0℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液3.50 mL (ヘキサン溶液、1.60 M、5.60 mmol)をこの溶液へ加え、室温で3時間攪拌した。この溶液を、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン1.20 mL (5.43 mmol)のテトラヒドロフラン10 mL希釈溶液に、-78℃冷却下ゆっくりと加え、室温で15時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(7a)で示した目的物(以下化合物(7a)という)が1.13 g (収率57%)の異性体混合物として得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 8.20–6.56 (7H, m, Ar-H and Ar-CH=C), 3.94–3.20 (2H, m, CH-Si-CH), 2.42–2.21 (3H, m, C-CH₃), 2.11–1.67 (12H, s, C-CH₃), -0.29 (3H, s, Si-CH₃), -0.35 (3H, s, Si-CH₃) ppm

【0283】

【化 3 4】



10

【0 2 8 4】

〔比較例 5-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、比較例5-1で得られた化合物(7a) 0.18g (0.51mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液を0℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液0.63mL (ヘキサン溶液、1.60M、1.01mmol)を加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12g (0.50mmol)を加え、室温にて18時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタン10mLを加え懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルター上のセライトで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、n-ヘキサン5mLを加えることで懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより、下記式(7)で示される黄色粉末状の化合物(以下メタロセン化合物(7)という)を0.09g (収率34%)得た。

20

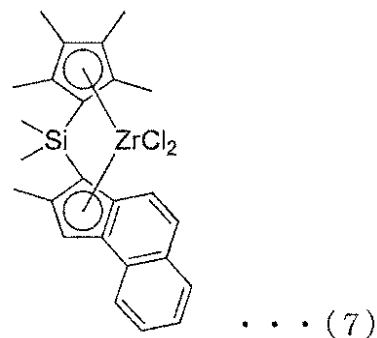
^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 8.11 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, Ar-H), 7.75 (1H, d, $J=8.1\text{Hz}$, Ar-H), 7.60 (1H, dt, $J=7.5$ and 1.3Hz , Ar-H), 7.55-7.43 (2H, m, Ar-H), 7.41 (1H, s, Ar-H), 7.28 (1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, Ar-H), 2.39 (3H, s, Ar- CH_3), 2.10 (3H, s, Ar- CH_3), 1.96 (3H, s, Ar- CH_3), 1.93 (3H, s, Ar- CH_3), 1.81 (3H, s, Ar- CH_3), 1.22 (3H, s, Si- CH_3), 1.11 (3H, s, Si- CH_3) ppm

30

FD-質量分析 (M^+) : 518

【0 2 8 5】

【化 3 5】



40

【0 2 8 6】

〔比較例 6〕

〔比較例 6-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した30mLの反応器に、特表2004-502699号公報記載の方法によって合成した4-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2-メチルインデン1.27g (4.00mmol)、テトラヒドロフラン8mLを仕込み攪拌

50

した。この溶液を -78°C に冷却し、 n -ブチルリチウム溶液 2.5 mL （ヘキサン溶液、 1.60 M 、 4.0 mmol ）をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 0.35 mL （ 4.8 mmol ）、Aldrich社より購入したクロロジメチル（2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル）シラン 1.1 mL （ 4.8 mmol ）混合物のテトラヒドロフラン 8 mL 希釈溶液に、 -78°C 冷却下ゆっくりと加え、室温で16時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、 n -ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に n -ヘキサンを加え、析出した成分を回収、減圧乾燥すると、下記式（8a）で示した目的物（以下化合物（8a）という）が 0.64 g （収率 32% ）の異性体混合物として得られた。

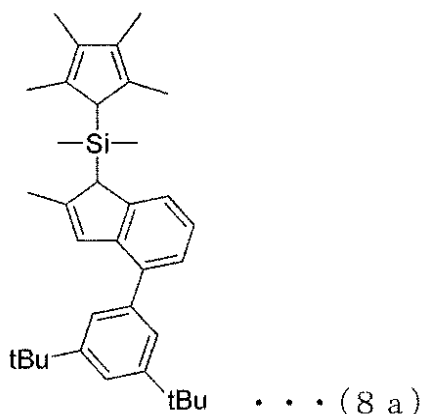
10

^1H NMR（ 270 MHz , CDCl_3 ） δ 7.41–7.37（4H, m, Ar-H）, 7.28（1H, s, Ar-H）, 7.15（1H, t, $J=7.6\text{ Hz}$, Ar-H）, 6.76（1H, s, Ar-CH=C）, 3.70（1H, s, Si-CH）, 3.26（1H, s, Si-CH）, 2.24（3H, s, C-CH₃）, 2.02（3H, s, C-CH₃）, 1.99（3H, s, C-CH₃）, 1.85（6H, s, C-CH₃）, 1.38（18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ）, -0.25 （3H, s, Si-CH₃）, -0.28 （3H, s, Si-CH₃） ppm

【0287】

【化36】

20



30

【0288】

〔比較例6-2〕

充分に乾燥、アルゴン置換した 50 mL の反応器に、比較例6-1で得られた化合物（8a） 0.25 g （ 0.50 mmol ）、トルエン 10 mL 、テトラヒドロフラン 0.1 mL を仕込み攪拌した。この溶液へ、 n -ブチルリチウム溶液 0.69 mL （ヘキサン溶液、 1.60 M 、 1.1 mmol ）を室温下加えた後、 40°C のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル 10 mL を加えた。この溶液を 0°C に冷却し、四塩化ジルコニウム 0.12 g （ 0.50 mmol ）を加え、室温にて18時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、 n -ヘキサンを加えることで析出した成分をガラスフィルターで回収、減圧乾燥することにより、下記式（8）で示される黄色粉末状の化合物（以下メタロセン化合物（8）という）を 0.14 g （収率 42% ）得た。

40

^1H NMR（ 270 MHz , CDCl_3 ） δ 7.57–7.54（3H, m, Ar-H）, 7.44（1H, t, $J=1.8\text{ Hz}$, Ar-H）, 7.35–7.32（1H, m, Ar-H）, 7.08–7.02（2H, m, Ar-H）, 2.29（3H, s, Ar-CH₃）, 2.09（3H, s, Ar-CH₃）, 2.01（3H, s, Ar-CH₃）, 1.94（3H, s, Ar-CH₃）, 1.92（3H, s, Ar-CH₃）, 1.38

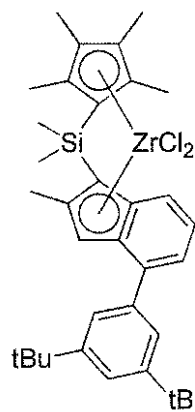
50

(18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (3H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$), 1.10 (3H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$) ppm

FD-質量分析 (M^+): 656

【0289】

【化37】



... (8)

【0290】

〔比較例7〕

〔比較例7-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した30mLの反応器に、特表2004-502699号公報記載の方法によって合成した4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2-メチルインデン0.69g (2.0mmol)、テトラヒドロフラン4mLを仕込み攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液1.3mL (ヘキサン溶液、1.55M、2.0mmol)をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン0.18mL (2.4mmol)、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン0.53mL (2.4mmol)混合物のテトラヒドロフラン4mL希釈溶液に、-78℃冷却下ゆっくりと加え、室温で18時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(9a)で示した目的物(以下化合物(9a)という)が0.37g (収率36%)の異性体混合物として得られた。

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.95 (2H, s, Ar-H), 7.85 (1H, s, Ar-H), 7.45 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, Ar-H), 7.22-1.9 (2H, m, Ar-H), 6.62 (1H, s, Ar-CH=C), 3.73 (1H, s, $\text{Si}-\text{CH}$), 3.23 (1H, s, $\text{Si}-\text{CH}$), 2.25-1.82 (15H, m, $\text{C}-\text{CH}_3$), -0.22 (3H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$), -0.28 (3H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3$) ppm

【0291】

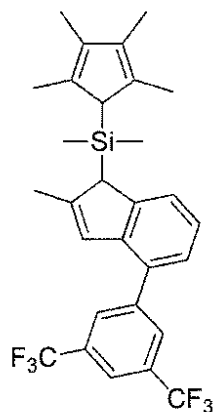
10

20

30

40

【化 3 8】



... (9 a)

10

【0 2 9 2】

〔比較例 7-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 50 mL の反応器に、比較例 7-1 で得られた化合物 (9 a) 0.37 g (0.72 mmol)、トルエン 10 mL、テトラヒドロフラン 0.13 mL を仕込み攪拌した。この溶液へ、*n*-ブチルリチウム溶液 1.02 mL (ヘキサン溶液、1.55 M、1.58 mmol) を室温下加えた後、40 °C のオイルバス中で 3 時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル 10 mL を加えた。この溶液を 0 °C に冷却し、四塩化ジルコニウム 0.17 g (0.72 mmol) を加え、室温にて 18 時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、*n*-ヘキサンを加えることで析出した成分をガラスフィルターで回収、減圧乾燥することにより、下記式 (9) で示される黄色粉末状の化合物 (以下メタロセン化合物 (9) という) を 0.23 g (収率 47%) 得た。

20

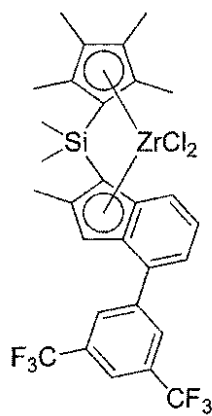
^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 8.14 (2H, s, Ar-H), 7.88 (1H, s, Ar-H), 7.66 (1H, d, $J=8.8$ Hz, Ar-H), 7.33 (1H, d, $J=7.0$ Hz, Ar-H), 7.08 (1H, dd, $J=8.8$ and 7.0 Hz, Ar-H), 6.89 (1H, s, Ar-H), 2.33 (3H, s, Ar- CH_3), 2.10 (3H, s, Ar- CH_3), 2.01 (3H, s, Ar- CH_3), 1.92 (3H, s, Ar- CH_3), 1.91 (3H, s, Ar- CH_3), 1.24 (3H, s, Si- CH_3), 1.13 (3H, s, Si- CH_3) ppm

30

FD-質量分析 (M^+): 680

【0 2 9 3】

【化 3 9】



... (9)

40

【0 2 9 4】

〔比較例 8〕

50

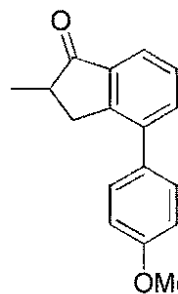
〔比較例 8-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 200 mL の反応器に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した 4-ブロモ-2-メチル-1-インダノン 2.70 g (12.0 mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸 2.19 g (14.4 mmol)、リン酸三カリウム 6.14 g (28.9 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (0.13 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) 0.08 g (0.18 mmol)、テトラヒドロフラン 30 mL、蒸留水 6 mL を仕込み、オイルバス中で 2 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式 (10a) で示した目的物 (以下化合物 (10a) という) が 2.93 g (収率 97%) 得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (1H, dd, $J=7.5$ and 1.2 Hz, Ar-H), 7.58 (1H, dd, $J=7.5$ and 1.2 Hz, Ar-H), 7.49-7.35 (3H, m, Ar-H), 7.06-6.96 (2H, m, Ar-H), 3.87 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.50-3.34 (1H, m, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.84-2.62 (2H, m, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}$), 1.31 (3H, d, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}-\text{CH}_3$) ppm

【0295】

【化 40】



... (10a)

【0296】

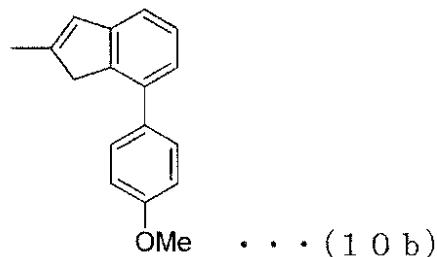
〔比較例 8-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した 200 mL の反応器に、比較例 8-1 で得られた化合物 (10a) 2.93 g (11.6 mmol)、テトラヒドロフラン 15 mL、メタノール 5 mL を仕込み攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、ヒドロホウ酸ナトリウム 0.88 g (23.4 mmol) をゆっくりと少量ずつ加え、室温にて 1 時間攪拌した。この溶液を 0℃ に冷却し、1.0 M 塩酸水溶液をゆっくりと加え、酢酸エチルで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣に、トルエン 20 mL、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.06 g (0.30 mmol) を加え、オイルバス中で 1 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去すると、下記式 (10b) で示した目的物 (以下化合物 (10b) という) が 2.65 g (収率 97%) 得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.52-7.40 (2H, m, Ar-H), 7.34-7.06 (3H, m, Ar-H), 7.03-6.93 (2H, m, Ar-H), 6.52 (1H, dd, $J=3.0$ and 1.5 Hz, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}$), 3.85 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.36 (2H, s, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}$), 2.13 (3H, s, $\text{CH}-\text{CH}_3$) ppm

【0297】

【化 4 1】



【0298】

10

〔比較例 8-3〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、比較例8-2で得られた化合物(10b) 0.71g (3.01mmol)、テトラヒドロフラン15mLを仕込み攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液1.90mL (ヘキサン溶液、1.63M、3.10mmol)をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液へ1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン0.30mL (3.19mmol)を加えた後-20℃に冷却し、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン0.67mL (3.03mmol)を加え、室温で16時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(10c)で示した目的物(以下化合物(10c)という)が1.03g (収率83%)の異性体混合物として得られた。

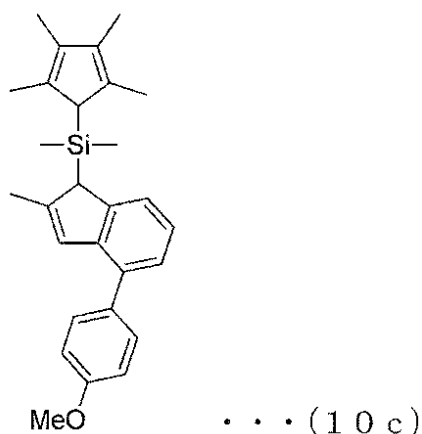
20

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.54-6.93 (7H, m, Ar-H), 6.80-6.70 (1H, m, Ar-CH=C), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.74-3.12 (2H, m, CH-Si-CH), 2.32-1.64 (15H, m, C-CH₃), -0.26 (3H, s, Si-CH₃), -0.29 (3H, s, Si-CH₃) ppm

【0299】

【化 4 2】

30



40

【0300】

〔比較例 8-4〕

十分に乾燥、アルゴン置換した100mLの反応器に、比較例8-3で得られた化合物(10c) 0.21g (0.50mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液へ、n-ブチルリチウム溶液0.65mL (ヘキサン溶液、1.63M、1.06mmol)を室温下加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12g (0.51mmol)

50

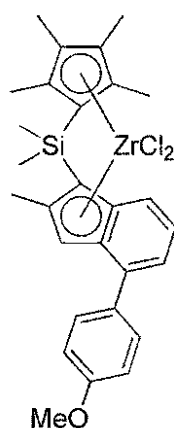
1)を加え、室温にて18時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、n-ヘキサンを加えることで懸濁液を調製し、不溶物をガラスフィルターで濾別し、残渣を減圧乾燥することにより、下記式(10)で示される黄色粉末状の化合物(以下メタロセン化合物(10)という)を0.19g(収率65%)得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.66–7.58 (2H, m, Ar–H), 7.53 (1H, d, $J=8.7$ Hz, Ar–H), 7.26 (1H, dd, $J=7.0$ and 0.8 Hz, Ar–H), 7.08–6.94 (4H, m, Ar–H), 3.85 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.29 (3H, s, Ar– CH_3), 2.09 (3H, s, Ar– CH_3), 2.00 (3H, s, Ar– CH_3), 1.92 (3H, s, Ar– CH_3), 1.90 (3H, s, Ar– CH_3), 1.22 (3H, s, Si– CH_3), 1.11 (3H, s, Si– CH_3) ppm

FD-質量分析 (M^+): 574

【0301】

【化43】



... (10)

【0302】

〔比較例9〕

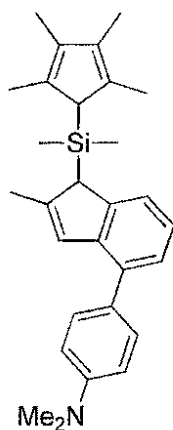
〔比較例9-1〕

十分に乾燥、アルゴン置換した30mLの反応器に、Organometallics 2006, 25, 1217. 記載の方法によって合成した4-(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-2-メチルインデン0.50g (2.0mmol)、テトラヒドロフラン4mLを仕込み攪拌した。この溶液を-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム溶液1.4mL (ヘキサン溶液、1.63M、2.2mmol)をこの溶液へ加え、室温で2時間攪拌した。この溶液を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン0.18mL (2.4mmol)、Aldrich社より購入したクロロジメチル(2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)シラン0.53mL (2.4mmol)混合物のテトラヒドロフラン4mL希釈溶液に、-78℃冷却下ゆっくりと加え、室温で18時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、n-ヘキサンで可溶分を抽出し、得られた分画を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過した後、ろ液を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、下記式(11a)で示した目的物(以下化合物(11a)という)が異性体混合物として定量的に得られた。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 7.45–7.42 (2H, m, Ar–H), 7.42–7.09 (3H, m, Ar–H), 6.85–6.80 (3H, m, Ar–H, Ar– $\text{CH}=\text{C}$), 3.69 (1H, s, Si–CH), 3.26 (1H, s, Si–CH), 2.23–1.82 (15H, m, C– CH_3), -0.27 (3H, s, Si– CH_3), -0.30 (3H, s, Si– CH_3) ppm

【0303】

【化44】



... (11a)

10

【0304】

〔比較例9-2〕

十分に乾燥、アルゴン置換した50mLの反応器に、比較例9-1で得られた化合物(11a) 0.21g (0.50mmol)、トルエン10mL、テトラヒドロフラン0.1mLを仕込み攪拌した。この溶液へ、n-ブチルリチウム溶液0.67mL (ヘキサン溶液、1.63M、1.1mmol)を室温下加えた後、40℃のオイルバス中で3時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジエチルエーテル10mLを加えた。この溶液を0℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.12g (0.50mmol)を加え、室温にて16時間攪拌を続けた。反応液の溶媒を留去した後、得られた固体にジクロロメタンを加え懸濁液を調製し、不溶物をメンブレンシリンジフィルターで除去した。得られた溶液を減圧下濃縮した後、n-ヘキサンを加えることで析出した成分をガラスフィルターで回収、減圧乾燥することにより、下記式(11)で示される橙色粉末状の化合物(以下メタロセン化合物(11)という)を91mg (収率31%)得た。

20

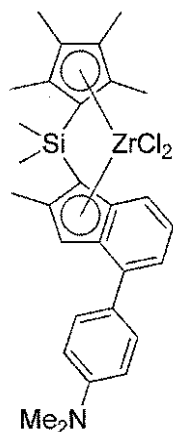
^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 7.61–7.47 (2H, m, Ar-H), 7.25 (1H, d, $J=4.3\text{ Hz}$, Ar-H), 7.08–6.99 (2H, m, Ar-H), 6.83 (2H, d, $J=8.6\text{ Hz}$, Ar-H), 2.99 (6H, s, $-\text{NCH}_3$), 2.29 (3H, s, Ar- CH_3), 2.09 (3H, s, Ar- CH_3), 2.00 (3H, s, Ar- CH_3), 1.92 (3H, s, Ar- CH_3), 1.90 (3H, s, Ar- CH_3), 1.21 (3H, s, Si- CH_3), 1.10 (3H, s, Si- CH_3) ppm

30

FD-質量分析 (M^+): 587

【0305】

【化45】



... (11)

40

【0306】

50

〔実施例 3〕

< (2) 固体状担体の調製 >

〔実施例 3-1〕

内容積 270 L の攪拌機付き反応器を用い、窒素雰囲気下、シリカゲル（富士シリシア化学株式会社製：レーザー光回折散乱法の体積分布の累積 50 % 粒径 70 μm 、比表面積 340 m^2/g 、細孔容積 1.3 cm^3/g 、250 $^{\circ}\text{C}$ で 10 時間乾燥）10 kg を 77 L のトルエンに懸濁させた後、0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した。この懸濁液にメチルアルミノキサンのトルエン溶液（Al 原子換算で 3.5 mol/L ）19.4 リットルを 30 分間かけて滴下した。この際、系内温度を 0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$ に保った。

【0307】

次いで、0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間接触させた後、1.5 時間かけて系内温度を 95 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温して、引き続き 95 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間接触させた。その後、常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで 2 回洗浄した後、全量 115 リットルの固体状担体のトルエンスラリーを調製した。

得られたスラリー成分の一部を採取し分析したところ、固体分濃度は 122.6 g/L であった。

【0308】

< (3) オレフィン重合用固体触媒成分の調製 >

〔実施例 3-2〕

十分に窒素置換した内容積 200 mL の攪拌機付き反応器に、トルエン 30 mL、および実施例 3-1 で得られた固体状担体スラリー 8.2 mL（固体分重量 1.0 g）を装入した。次いで、実施例 1 で得られたメタロセン化合物 1（0.025 mmol ）のトルエン溶液を加え、系内温度 20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間接触させた後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにヘプタンを用いて 2 回洗浄した後、全量 50 ミリリットルのオレフィン重合用固体触媒成分（1）スラリーを調製した。

【0309】

〔実施例 4〕

実施例 2 で得られたメタロセン化合物 2 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分（2）スラリーを調製した。

【0310】

〔比較例 10〕

比較例 1 で得られたメタロセン化合物 3 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分（3）スラリーを調製した。

【0311】

〔比較例 11〕

比較例 2 で得られたメタロセン化合物 4 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分（4）スラリーを調製した。

【0312】

〔比較例 12〕

比較例 3 で得られたメタロセン化合物 5 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分（5）スラリーを調製した。

【0313】

〔比較例 13〕

比較例 4 で得られたメタロセン化合物 6 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分（6）スラリーを調製した。

【0314】

〔比較例 14〕

比較例 5 で得られたメタロセン化合物 7 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分（7）スラリーを調製した。

【0315】

〔比較例 15〕

比較例 6 で得られたメタロセン化合物 8 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分 (8) スラリーを調製した。

【0316】

〔比較例 16〕

比較例 7 で得られたメタロセン化合物 9 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分 (9) スラリーを調製した。

【0317】

〔比較例 17〕

比較例 8 で得られたメタロセン化合物 10 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にて
オレフィン重合用固体触媒成分 (10) スラリーを調製した。 10

【0318】

〔比較例 18〕

比較例 9 で得られたメタロセン化合物 11 を用いた以外は、実施例 3 と同様な方法にてオレフィン重合用固体触媒成分 (11) スラリーを調製した。

【0319】

< (4) オレフィン重合 >

〔実施例 5〕

充分に窒素置換した内容積 1 L のステンレス製オートクレーブに、ヘプタン 500 mL を装入し、系内をエチレン置換した後、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol、1-ヘキセン 10 mL および固体触媒成分 (1) を固体分として 20 mg 加え、系内の温度を 80 °C に昇温した。次いで、エチレンを連続的に導入することにより全圧 0.8 MPa G、80 °C の条件で 90 分間重合反応を行った。濾過によりポリマーを回収し、減圧下、80 °C で 10 時間乾燥することにより、エチレン系重合体 52.1 g を得た。 20

得られたエチレン系重合体の分析結果を〔表 9〕に示す。

【0320】

〔実施例 6〕

固体触媒成分 (2) を用いた以外は、実施例 5 と同様な方法にてエチレン系重合体を得た。

得られたエチレン系重合体の分析結果を〔表 9〕に示す。 30

【0321】

〔比較例 19 ~ 27〕

固体触媒成分として比較例 10 ~ 18 で得られた固体触媒成分 (3) ~ (11) を用いた以外は、実施例 5 と同様な方法にてエチレン系重合体を得た。

得られたエチレン系重合体の収量ならびに分析結果を〔表 9〕に示す。

【0322】

【表 9】

【表9】	実施例5		実施例6		比較例19		比較例20		比較例21		比較例22		比較例23		比較例24		比較例25		比較例26		比較例27	
	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11
固体触媒成分																						
メタロセン化合物	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11
固体触媒成分投入量	20	20	20	20	16	16	60	60	20	20	16	16	8	8	20	20	16	16	16	16	40	40
重合体収量	52.1	51.7	51.7	51.7	57.8	57.8	16.4	16.4	104.8	104.8	51.5	51.5	66.6	66.6	78.3	78.3	36.1	36.1	11.6	11.6	31.8	31.8
重合活性	2,605	2,584	2,584	2,584	3,614	3,614	273	273	5,239	5,239	3,219	3,219	8,323	8,323	3,913	3,913	2,255	2,255	724	724	795	795
D	908	914	914	914	919	919	925	925	917	917	915	915	918	918	915	915	917	917	922	922	923	923
ヘキセン含量	3.6	2.4	2.4	2.4	1.7	1.7	1.8	1.8	1.6	1.6	2.3	2.3	1.5	1.5	2.3	2.3	2.2	2.2	1.8	1.8	1.6	1.6
GPC																						
Mn	59,000	75,400	75,400	75,400	41,400	41,400	50,800	50,800	71,300	71,300	60,000	60,000	63,100	63,100	71,800	71,800	42,500	42,500	57,500	57,500	44,000	44,000
Mw	207,700	244,800	244,800	244,800	137,500	137,500	158,400	158,400	25,800	25,800	234,100	234,100	208,300	208,300	284,600	284,600	154,400	154,400	159,300	159,300	152,000	152,000
Mw/Mn	3.5	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.1	3.1	3.6	3.6	3.9	3.9	3.3	3.3	4.0	4.0	3.6	3.6	2.8	2.8	3.5	3.5

【0323】

本特許請求の範囲に含まれる実施例1に記載のメタロセン化合物（1）および実施例2に記載のメタロセン化合物（2）を用いた実施例5、6においては、良好な重合活性を示し、かつ高いヘキセン含量のポリマーを得られ、それに伴う生成ポリマーの低密度化が認

10

20

30

40

50

められた。一方、比較例 4 に記載のメタロセン化合物 (6) および比較例 6 に記載の (8) を用いた比較例 2 2 および 2 4 においては、良好な重合活性は発現するものの、共重合性は本発明のメタロセン化合物を用いた場合に比して低い。これは、本発明の効果を発現させるためには、電子供与性置換基の必要性を示唆している。

【0324】

しかし、電子供与性置換基近傍に特定の置換基を持たない比較例 8 に記載のメタロセン化合物 (10) および比較例 9 に記載のメタロセン化合物 ((11)) を用いた比較例 2 6 および 2 7 においては、重合活性と共重合性に著しい低下が認められた。したがって、本発明の効果を発現させるためには、電子供与性置換基とその近傍にかさ高い置換基が必要であることを示唆している。これは、該効果が、重合環境下においてアルミニウム化合物などの助触媒や、遷移金属化合物の中心金属と電子供与性置換基との相互作用をかさ高い置換基の立体的効果で抑制し、その結果、金属中心に対する電子的効果のみが発現するものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0325】

本発明に係る特定の置換基を導入した新規な遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒を使用することで、エチレンと α -オレフィンとの共重合を行った際に、良好なオレフィン重合活性で分子量の向上および高いモノマー含量のポリエチレンを高い生産性で製造することができる。得られたポリオレフィンは、耐衝撃性、軽量性、透明性バランス等に優れ、様々な用途に適用可能なことが期待されるため、本発明には工業的に極めて高い価値があるといえる。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 金子 英之
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2014-070029 (JP, A)
特開2013-227271 (JP, A)
特開2015-063515 (JP, A)
特表2002-544296 (JP, A)
国際公開第2015/095188 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 19/00
C08F 4/00
C08F 10/00
C07F 7/00
C07F 17/00
CAplus/REGISTRY (STN)