

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-503243

(P2009-503243A)

(43) 公表日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/54 (2006.01)	CO8F 4/54	4J011
CO8F 4/40 (2006.01)	CO8F 4/40	4J015
CO8F 2/04 (2006.01)	CO8F 2/04	4J100
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00	
CO8F 30/06 (2006.01)	CO8F 30/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2008-525230 (P2008-525230)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月4日 (2006.8.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年4月4日 (2008.4.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/030470
 (87) 国際公開番号 W02007/016700
 (87) 国際公開日 平成19年2月8日 (2007.2.8)
 (31) 優先権主張番号 60/705,648
 (32) 優先日 平成17年8月4日 (2005.8.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/743,896
 (32) 優先日 平成18年3月29日 (2006.3.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508035779
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニヴァー
 シティー オブ コロラド, ア ボディ
 ー コーポレイト
 アメリカ合衆国, コロラド州, ボール
 ダー, スイート 390, ディスカバ
 ャリー ドライブ 4001
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人

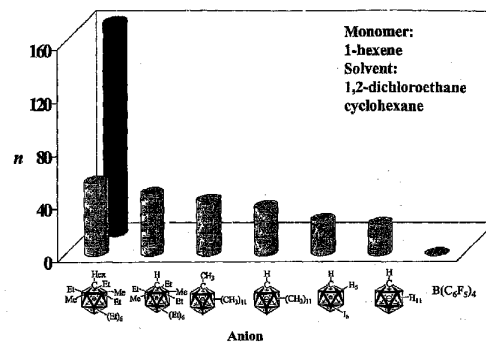
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラジカル重合用触媒

(57) 【要約】

ポリマー前駆体と、リチウムカルボラン触媒、及び開始剤とを、重合条件下で接触させるステップを含む、ポリマー前駆体を重合するための方法が提供される。反応溶媒を使用してもよいが、必ずしも必要ではない。末端アルケニル又はアルキニル基を有するリチウムカルボランポリマー前駆体と、開始剤、及び任意選択の反応溶媒とを、重合条件下で接触させるステップを含む、リチウムカルボランポリマーを調製する方法も提供される。官能化カルボラン陰イオンも提供される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー前駆体と、陰イオン性ボラン又は陰イオン性ヘテロボランのリチウム塩である触媒、及び開始剤、並びに任意選択の反応溶媒とを、重合条件下で接触させるステップを含む、ポリマー前駆体を重合するための方法。

【請求項 2】

重合条件が低分子量生成重合条件であり、低分子量ポリマーが形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

重合条件が高分子量生成重合条件であり、高分子量ポリマーが形成される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

溶媒が超臨界である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ポリマー前駆体が超臨界である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ポリマー前駆体が、2 から 4 個の炭素原子を有する末端アルケンである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ポリマー前駆体が、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})(\text{CR}_2)_n - \text{CR}_3$ 、ジエン、末端アルキン、末端アルケン、 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; $\text{MeCH} = \text{CH}_2$; $\text{Me}_2\text{C} = \text{CH}_2$; $\text{EtCH} = \text{CH}_2$; $\text{PrCH} = \text{CH}_2$; $\text{BuCH} = \text{CH}_2$; 及び $\text{Me}_3\text{SiCH} = \text{CH}_2$ からなる群から選択され、式中、 n は整数であり、 R は、同じ又は異なり、 H 、アルキル、ハロゲン化アルキル、シリル化アルキル、及び F 、 Cl 、 Br を含むハロゲンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 8】

リチウムカルボラン触媒が、下記の陰イオン： $(\text{CB}_q\text{R}_m)^-$ を含有し、式中、 R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R は、同じでも異なってもよく、 q は 5 から 11 の整数であり、 m は 5 から 16 の整数である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

陰イオンが、下記の式： $\text{RC}(\text{BR})_9^-$ を有し、式中、 R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、 R は同じでも異なってもよい、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

陰イオンが、下記の式： $\text{RC}(\text{BR})_{11}^-$ を有し、式中、 R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、 R は同じでも異なってもよい、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

陰イオンが、下記の式： $\text{B}_{12}\text{R}_{12}^-$ を有し、式中、 R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、 R は同じでも異なってもよい、請求項 8 に記載の方法。

40

【請求項 12】

陰イオンが、下記の式： $\text{B}_{10}\text{R}_{10}^-$ を有し、式中、 R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、 R は同じでも異なってもよい、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

リチウムカルボラン触媒が、 $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$; $\text{HCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2^-$; $\text{CB}_{11}\text{H}_x\text{Et}_9\text{Me}_2^-$; $\text{HCB}_{11}\text{Me}_{11}^-$; $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6^-$; 及び $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ からなる群から選択される陰イオンを含む、請求項 8 に記載の方法。

50

【請求項 14】

反応溶媒が、1 から 10 個の炭素原子を有するアルカン、シクロアルカン、又はこれらの混合物である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

調製されたリチウムカルボランポリマーが、末端 - CH₂OH 基を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

リチウムカルボランポリマー前駆体、リチウムボランポリマー前駆体、又はリチウムヘテロボランポリマー前駆体と、開始剤、及び任意選択の反応溶媒とを、重合条件下で接触させるステップ、を含む、リチウムカルボランポリマー、リチウムボランポリマー、又はリチウムヘテロボランポリマーを調製する方法。

10

【請求項 17】

調製されたリチウムカルボランポリマー、リチウムボランポリマー、又はリチウムヘテロボランポリマーが、末端 - CH₂OH 又はアミノ基を有する、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

末端基が、ヒドロキシ又はアミノである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

リチウムポリマー前駆体が、式： $\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}(\text{B}_q\text{R}_{m'})^- \text{Li}^+$ を有するリチウムカルボランポリマー前駆体であり、式中、R は水素、又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、R は同じでも異なってもよく；n は 2 よりも大きい整数であり；q は 5 から 11 の整数であり；m' は 5 から 16 の整数である、請求項 16 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 20】

リチウムカルボランポリマー前駆体において $n = 5 \sim 7$ である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

リチウムポリマー前駆体が、式： $(\text{CB}_q\text{R}_{m'})^-$ を有するリチウムカルボランポリマー前駆体であり、式中、R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、R は同じでも異なってもよく、q は 5 から 11 の整数であり、m' は 5 ~ 16 の整数である、請求項 16 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 22】

カルボラン陰イオンが $\text{RC}(\text{BR})_9^-$ であり、式中、R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、R は同じでも異なってもよい、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

カルボラン陰イオンが $\text{RC}(\text{BR})_{11}^-$ であり、式中、R は水素、又は 1 から 10 個の炭素原子を有する小アルキル基であり、R は同じでも異なってもよい、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

反応溶媒が、1 から 10 個の炭素原子を有するアルカン、シクロアルカン、又はこれらの混合物である、請求項 16 ~ 23 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 25】

重合条件が、室温及び大気圧である、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

重合条件が、周囲圧力で 50 ~ 100 の温度である、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

ポリマー前駆体が末端二重結合を有する、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 28】

ポリマー前駆体が末端三重結合を有する、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

開始剤が、空気、酸素、AIBN及びその他のアゾ化合物、過酸化ジ-*t*-ブチル及びその他の過氧化物、NO、及びNO₂からなる群から選択される、請求項 1 ~ 28 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

反応溶媒が、1,2-ジクロロエタン；芳香族又は脂肪族炭化水素、及び1から6個のアルキル基、又は塩素及びフッ素を含むハロゲン若しくはハロアルキル基で置換された芳香族炭化水素若しくは脂肪族炭化水素；トルエン；アルカン、シクロアルカン、ハロゲン化アルカン及びシクロアルカン；シクロヘキサン；スルホン；及びこれらの混合物からなる群から選択され、置換基は同じでも異なってもよい、請求項 1 ~ 29 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

重量平均分子量が10000よりも高く、多分散性が2~3である、ポリ(イソブチレン)；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリヘキセン；及びその他のポリアルケン又はポリアルキンからなる群から選択される高分子量ポリマー。

【請求項 32】

重量平均分子量が100000よりも高く、多分散性が2~3である、ポリ(イソブチレン)；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリヘキセン；及びその他のポリアルケン又はポリアルキンからなる群から選択される高分子量ポリマー。

【請求項 33】

ポリマー前駆体と、リチウムカルボラン触媒及び開始剤とを、任意選択の反応溶媒中で、重合条件下で接触させるステップを含む方法によって生成された、請求項 31 又は 32 に記載の高分子量ポリマー。

【請求項 34】

ポリマーがポリイソブチレンである、請求項 31 又は 32 に記載の高分子量ポリマー。

【請求項 35】

ポリマーがポリエチレンである、請求項 31 又は 32 に記載の高分子量ポリマー。

【請求項 36】

ポリマーがポリプロピレンである、請求項 31 又は 32 に記載の高分子量ポリマー。

【請求項 37】

ポリマーが、10個よりも多い炭素原子を有する末端アルケンである、請求項 31 又は 32 に記載の高分子量ポリマー。

【請求項 38】

ポリマーがポリ(1-ドデセン)であり、鎖末端の末端基がヒドロキシルである、請求項 31 又は 32 に記載の高分子量ポリマー。

【請求項 39】

重量平均分子量が10000よりも低く、多分散性が2~3であり、鎖末端の一方又は両方に任意選択の官能基を有する低分子量ポリマー。

【請求項 40】

重量平均分子量が5000よりも低く、多分散性が2~3であり、鎖末端の一方又は両方に任意選択の官能基を有する低分子量ポリマー。

【請求項 41】

ポリマー前駆体と、リチウムカルボラン触媒及び開始剤とを、任意選択の反応溶媒中で、重合条件下で接触させるステップを含む方法で調製した、請求項 39 又は 40 に記載の低分子量ポリマー。

【請求項 42】

ポリマーがポリイソブチレンであり、鎖末端の末端基がヒドロキシルである、請求項 3

10

20

30

40

50

9又は40に記載の低分子量ポリマー。

【請求項43】

ポリマーがポリエチレンであり、鎖末端の末端基がヒドロキシルである、請求項39又は40に記載の低分子量ポリマー。

【請求項44】

ポリマーがポリプロペンであり、鎖末端の末端基がヒドロキシルである、請求項39又は40に記載の低分子量ポリマー。

【請求項45】

ポリマーが、10個よりも多い炭素原子を有する末端アルケンであり、鎖末端の末端基がヒドロキシルである、請求項39又は40に記載の低分子量ポリマー。

10

【請求項46】

ポリマーがポリドデセンであり、鎖末端の末端基がヒドロキシルである、請求項39又は40に記載の低分子量ポリマー。

【請求項47】

2つ以上の不活性化末端アルケン又はアルキンからなるポリマー前駆体の群から形成された、2個以上のモノマーからのコポリマー。

【請求項48】

不活性化末端基が、エチレン、プロペン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドセン、トリメチルビニルシラン、及び末端アルキンからなる群から選択される、請求項47に記載のコポリマー。

20

【請求項49】

極性又は無極性であることができる、1つ又は複数の不活性化末端アルケン又はアルキン、及び1つ又は複数の活性化アルケン又はアルキンからなるポリマー前駆体の群から形成された、2個以上のモノマーからのコポリマー。

【請求項50】

活性化アルケン又はアルキンが、酢酸ビニル；アクリル酸エチル；メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、1,3-ブタジエン、及びイソブレンからなる群から選択される、請求項49に記載のコポリマー。

【請求項51】

1つ又は複数の不活性化末端アルケン又はアルキン及び1つ又は複数のアルケニル置換型カルボラン陰イオンからなるポリマー前駆体の群から形成された、2個以上のモノマーからのコポリマー。

30

【請求項52】

ポリマー前駆体の1つがイソブチレンである、請求項47、49、又は51のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項53】

ポリマー前駆体の1つがエチレンである、請求項47、49、又は51のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項54】

ポリマー前駆体の1つがプロペンである、請求項47、49、又は51のいずれか一項に記載のコポリマー。

40

【請求項55】

ポリマー前駆体の1つが、10個よりも多い炭素原子を有する末端アルケンである、請求項47、49、又は51のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項56】

ポリマー前駆体の1つがドデセンである、請求項47、49、又は51のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項57】

式： $L_i(+)$ RC(BR)₁₁(-)(式中、Rは水素、ハロゲン、1から10個の炭素原子を有するアルキル基であり、アルキル基の1個又は複数は、1個若しくは複数の

50

ハロゲンで、又は1個若しくは複数のアルキルシリル基で置換することができ、Rは同じでも異なってもよい)を有する、末端アルケン基を有するカルボランを含有するリチウム塩。

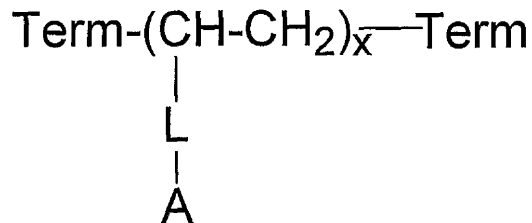
【請求項58】

2つ以上の共有結合したボラン陰イオン、ヘテロボラン陰イオン、又はカルボラン陰イオン、又はこれらの塩を有するポリマー又はコポリマー。

【請求項59】

下式を有する請求項58に記載のコポリマー。

【化1】



10

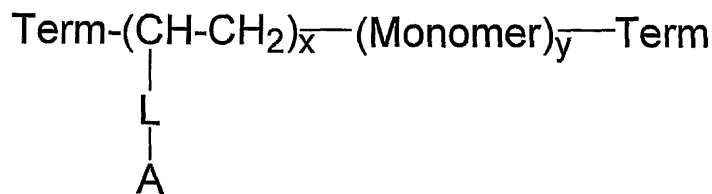
(式中、Termは、H、OH、OR(但し、Rはアルキル又はアシル基である)から選択される末端基を表し; Aは、カルボラン陰イオン、ボラン陰イオン、又はヘテロボラン陰イオン、又はこれらの塩であり; Lは、重合される末端アルケンと陰イオンとの間のリンカーであり、xは、ポリマー中の反復単位の数である)

20

【請求項60】

下式を有する請求項58に記載のポリマー。

【化2】



30

(式中、Termは、H、OH、NH₂、又はNR₂、OR(但し、Rはアルキル基又はアシル基である)から選択される末端基を表し; Aは、カルボラン陰イオン、ボラン陰イオン、又はヘテロボラン陰イオン、又はこれらの塩であり; Lは、重合される末端アルケンと陰イオンとの間のリンカーであり、Monomerは、重合性モノマーから形成された反復単位であり、x及びyは、コポリマー中の反復単位の数である)

【請求項61】

Monomerが、末端アルケン、末端アルキン、アルケニルアセテート、酢酸エチル、又はメタクリル酸メチルから形成された反復単位である、請求項60に記載のコポリマー。

40

【請求項62】

x及びyが独立に、2~200の範囲である、請求項60又は61に記載のコポリマー。

【請求項63】

2個以上のカルボラン陰イオン又はこれらの塩を含む、請求項59~62のいずれか一項に記載のポリマー又はコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

[関連出願の相互参照]

[0001]本出願は、本明細書の開示と矛盾しない程度まで、本明細書に参照により組み込まれている2005年8月4日に出願された米国仮出願第60/705648号及び2006年3月29日に出願された米国仮出願第60/743896号の、優先権を主張するものである。

【0002】

[連邦政府による資金提供を受けた研究開発の記載]

[0002]本発明は、少なくとも一部が、グラント番号CHE-0446688及びCHE-0140478の下で国立科学財団からの資金提供によってなされた。したがって米国政府は、本発明に関してある一定の権利を有することができる。

10

【0003】

[発明の背景]

[0003]二重結合付近で-O-アルキル、アリール(スチレン中のフェニルなど)、シアノ、カルボン酸エステル、又はアミドなどの活性化置換基を含有しない末端アルケンは、重合するのが困難である。これらの不活性化末端アルケンは、通常は空気中においていつまでも安定である。不活性化末端アルケンの重合の改善に向けて、配位不飽和遷移金属触媒の使用(McKnight及びWaymouth 1998; Gibson及びSpitzmesser 2003)や高圧及び高温の使用、場合によっては低温カチオン重合の使用(Cheradame 1984; Sangalov他 2001)など、多くの努力がなされてきた。しかし、これらの方法は実施するのが難しく、しばしば低分子量ポリマーを生成する(Moad及びSolomon 1995)。

20

【0004】

[0004]不活性化アルケンを重合する、改善された方法が求められている。

【0005】

[発明の概要]

[0005]重合条件の下、開始剤の存在下でポリマー前駆体をリチウム塩触媒に接触させるステップを含む、ポリマー前駆体を重合するための方法が提供される。反応溶媒を使用してもよいが、必ずしも必要ではない。より詳細には、重合条件の下、開始剤の存在下及び任意選択で反応溶媒中で、ポリマー前駆体を陰イオン性ボラン又は陰イオン性ヘテロボラン(例えばカルボラン)リチウム塩である触媒に接触させるステップを含む、ポリマー前駆体を重合するための方法が提供される。特定の実施形態では、ポリマー前駆体は、不活性化末端アルケン又はアルキンである。

30

【0006】

[0006]低分子量生成重合条件の下、開始剤の存在下及び任意選択で反応溶媒中で、1つ又は複数のポリマー前駆体を陰イオン性ボラン又は陰イオン性ヘテロボランのリチウム塩である触媒に接触させるステップを含む、低分子量ポリマーを形成するための方法も提供される。特定の実施形態では、この方法は、2つ以上の異なるポリマー前駆体を共重合させることによって、低分子量コポリマーを形成するのに用いられる。

【0007】

[0007]高分子量生成重合条件下で、1つ又は複数のポリマー前駆体を、陰イオン性ボラン又は陰イオン性ヘテロボランのリチウム塩である触媒、及び開始剤、及び任意選択の反応溶媒に接触させるステップを含む、高分子量ポリマーを形成するための方法も提供される。特定の実施形態では、この方法は、2つ以上の異なるポリマー前駆体を共重合することによって、高分子量コポリマーを形成するのに用いられる。

40

【0008】

[0008]重合条件の下、開始剤の存在下及び任意選択で反応溶媒中で、不活性化末端アルケン又はアルキンを低溶媒和リチウム陽イオンに接触させるステップを含む、ポリマー前駆体を重合するための方法も提供される。

【0009】

[0009]より詳細には、重合条件下、任意選択で反応溶媒中で、末端アルケニル又はアル

50

キニル基を有するリチウムカルボランポリマー前駆体を開始剤に接触させるステップを含む、共有結合したリチウムカルボランを含有するポリマーを調製するための方法が提供される。いかなる特定の理論にも拘泥するものではないが、リチウムカルボランポリマー前駆体中のリチウム陽イオンは、リチウムカルボランポリマー前駆体を自己重合させる触媒として働くと考えられる。したがってリチウムカルボラン触媒は、同じ分子内にポリマー前駆体を含むことができる。例えばリチウムカルボラン触媒は、末端二重又は三重結合を含有することができる。

【0010】

[0010]本発明はさらに、本発明の方法によって調製された、重量平均分子量が10000よりも大きく(100000よりも大きい分子量を含む)また多分散性が2~3である、高分子量ポリマーを提供する。特定の実施形態では、本発明は、本発明の方法によって調製された、重量平均分子量が10000よりも大きく(100000よりも大きい分子量を含む)また多分散性が2~3である、高分子量コポリマーを提供する。本発明は、重量平均分子量が10000よりも小さい(5000よりも小さい分子量を含む)低分子量ポリマーも提供し、2~3の多分散性も提供される。特定の実施形態では、本発明は、本発明の方法によって調製された、重量平均分子量が10000よりも小さく(5000よりも小さい分子量を含む)また多分散性が2~3である、低分子量コポリマーを提供する。

10

【0011】

[0011]本発明のポリマー及びコポリマーは、様々な末端基、例えばヒドロキシル、-C₂H₂OH、又はアミノ末端基と共に調製することができる。末端基は、当技術分野で知られている方法及び本明細書に記述される方法を使用して、化学的に官能化させることができる。例えば、末端ヒドロペルオキシは、ヨウ素によってヒドロキシに変換することができる。一方又は両方の末端基を官能化することができ、この官能化は、同じにすることができ又は異ならせることができる。両方の末端基を官能化する場合、これらの末端基の一方は連鎖開始剤からもたらされ、他方の末端基は連鎖停止剤からもたらされる。

20

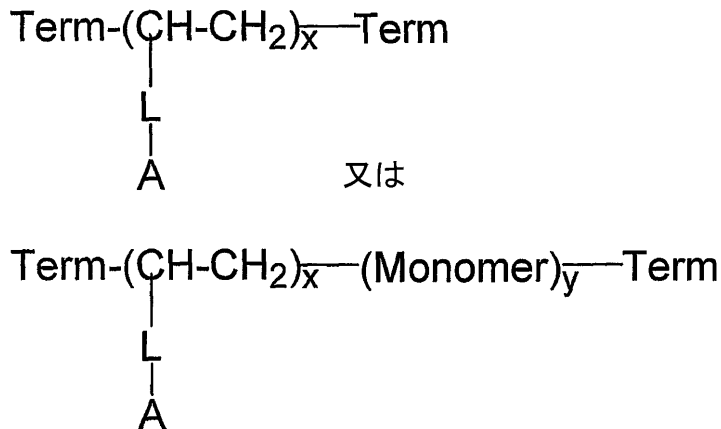
【0012】

[0012]特定の実施形態では、本発明は、本発明の方法によって形成される、共有結合したカルボラン陰イオン、ボラン陰イオン、又はヘテロボラン陰イオン、又はこれらの塩を含有するポリマーを提供する。本発明は、2つ以上の共有結合したボラン陰イオン、ヘテロボラン陰イオン、又はカルボラン陰イオン、又はこれらの塩を有するポリマー又はコポリマーを提供する。これらのポリマーは、末端アルケン又はアルキン基を有するリチウムカルボラン前駆体、リチウムボラン前駆体、又はリチウムヘテロボラン前駆体の自己重合によって生成される。コポリマーは、リチウムカルボラン前駆体、リチウムボラン前駆体、又はリチウムヘテロボラン前駆体、及び1つ又は複数の重合性モノマーの重合によって、或いは2つ以上のリチウムカルボラン前駆体、リチウムボラン前駆体、又はリチウムヘテロボラン前駆体の重合によって形成され、これらのコポリマーも提供される。特定の実施形態では、本発明は、下式のポリマー及びコポリマーを提供する

30

【0013】

【化 1】



10

(式中、Termは、本明細書に示される末端基(例えばH、OH、NR₂、OR(但し、Rはアルキル又はアリアル基である))又はこれらの末端基と反応した官能基を含む末端基を表し; Aは、カルボラン陰イオン、ボラン陰イオン、又はヘテロカルボラン陰イオン(又はその塩であって、Li塩、及びNa⁺、K⁺、Cs⁺塩を含めた非Li塩、又はアンモニウム陽イオン塩などを含む)であり; Lは、重合される末端アルケンと陰イオンとのリンカーであり、典型的にはアルキレン、例えば-(CH₂)_n-、又はアルケニレン(リンカー内にC=C二重結合を有する)ジラジカルであり; x及びyは、ポリマー又はコポリマー内の反復単位の数である)。特定の実施形態では、Monomerは、末端アルケン、末端アルキン、アルケニルアセテート、エチルアセテート又はメチルメタクリレートの共重合から形成された反復単位である。

20

【0014】

[0013]コポリマーは、これらの用語が当技術分野で理解されるように、ランダム又はブロックコポリマーにすることができる。ポリマー及びコポリマーは、x及びyが独立に、2~50、2~20、2~10、10~50、及びこれらのその他の部分範囲の範囲で、比較的短くてよい。ポリマー及びコポリマーは、x及びyが独立に、50~数百、10~200、50~200、25~200、及びこれらのその他の部分範囲の範囲で、一般により長くてよい。

30

【0015】

[0014]特定の実施形態では、本発明の方法は、1つ又は複数の不活性化アルケンとアルケニルアセテート(例えば酢酸ビニル)又はアルキルアクリレート(例えばアクリル酸エチル)との共重合など、1つ又は複数の不活性化アルケンと活性化基を有するモノマーとを共重合させるのに用いることができる。本発明の共重合は、本明細書に列挙されるポリマー前駆体のすべて、並びに本発明の方法によって重合される任意のその他のモノマーを用いて実施することができる。コポリマーの例には、分枝状又は直鎖状末端アルケン、活性化末端アルケン、分枝状又は直鎖状末端アルキン、及び末端アルケン又はアルキンを保有するアルキルシランからなるポリマー前駆体の群から形成されたコポリマーが含まれる。コポリマーの形成に有用なポリマー前駆体の特定の例には、イソブチレン、1-ヘキセン、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、及びビニルトリメチルシランが含まれる。本明細書で調製されたコポリマーは、任意の所望の比のポリマー前駆体を含むことができる。コポリマー生成物中の、所望の比のポリマー成分は、当技術分野で知られるように、使用されるポリマーのパーセンテージを変化させることによって得られる。ランダム及びブロックコポリマーは、本明細書に記述される方法を使用して形成することができる。ブロックコポリマーは、当技術分野で知られるように、リビングラジカル重合を使用して形成することができる。

40

【0016】

50

[0015]本発明の特徴は、現在可能な条件よりも穏やかな反応条件下、例えば高圧又は著しく低い温度を使用することなく、末端アルケン及びアルキンからポリマー及びコポリマー（高又は低分子量ポリマー又はコポリマー）を調製できることである。一実施形態では、周囲圧力を使用することができる。一実施形態では、周囲温度を使用してもよい。別の実施形態では、約50～100の温度を使用することができる。

【0017】

[0016]特定の実施形態では、本明細書の方法は、式 $(CB_qR_m)^-$ のカルボラン陰イオンを有するものを含む、リチウムカルボラン触媒を用いる（式中、Rは水素又は1から10個の炭素原子を有するアルキル基であり、各Rは、カルボラン中のその他のRとは独立に、同じでも異なってもよく、qは、5から11の整数であり、m'は、5～16の整数である）。Rは、1から6個の炭素原子を有する小さいアルキル基にすることができる。リチウムカルボラン触媒中に存在することができるその他の有用なカルボラン陰イオンには、 $-C(BR)_9^-$ 又は $RC(BR)_{12}^-$ が含まれる（式中、Rは、水素又は1から10個の炭素原子を有するアルキル基であり、各Rは、その他のRとは独立に、同じでも異なってもよい）。リチウムカルボラン触媒中に存在することができるカルボラン陰イオンの特定の例は、 $CB_{11}R_{12}^-$ 、 $CB_{11}Me_{12}^-$ 、 $HCB_{11}R'_{11-x}R''_x^-$ （式中、xは1～11であり、R'及びR''は、水素及びアルキル基から選択されて異なっている）、 $HCB_{11}Et_9Me_2^-$ 、 $CB_{11}R''_1R'_{11-x}R''_x^-$ （式中、xは1～11であり、R''、R'、及びR''は、水素及びアルキル基から選択されて異なっている）、 $CB_{11}H_xEt_9Me_2^-$ （式中、Hxはn-ヘキシルを表す）、 $HCB_{11}Me_{11}^-$ 、 $CB_{11}H_6I_6^-$ 、及び $CB_{11}H_{12}^-$ からなる群から選択されるものである。

10

20

【0018】

[0017]その他の特定の実施形態では、本明細書の方法は、陰イオン性ボランのリチウム塩を触媒として用い、この陰イオン性ボランはラジカル陰イオン（例えばアルキル化ホウ素陰イオン）であり、開殻を有している。

【0019】

[0018]本明細書の方法で有用なポリマー前駆体には、とりわけ、少なくとも1つの末端二重結合を有する分子、少なくとも1つの二重結合を含有しこの二重結合付近の活性化基を含有しないアルケン（不活性化末端アルケン）、末端二重結合を備え2～40個の炭素原子を有するアルケン、末端二重結合を備え2～20個の炭素原子を有するアルケン、末端二重結合を備え2～10個の炭素原子を有するアルケン、末端二重結合を備え1～40個の炭素原子を有する直鎖状アルケン（「単純アルケン」）が含まれる。ポリマー前駆体のいくつかの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、及び末端二重結合を備え2～40個の炭素原子（又は1～20個の炭素原子）を有する直鎖状又は分枝状アルキル鎖を含有するその他のものである。さらに有用なポリマー前駆体は、アセチレン、例えば1-ヘキシンなどの、末端三重結合を有する直鎖状アルキンである。有用なアルキンには、2～40個の炭素原子を有するもの、2～20個の炭素原子を有するもの、及び2～10個の炭素原子を有するものが含まれる。有用なポリマー前駆体の、いくつかの特定の例は、 $CH_2=CH_2$ 、 $MeCH=CH_2$ 、 $Me_2C=CH_2$ 、 $EtCH=CH_2$ 、 $PrCH=CH_2$ 、 $n-BuCH=CH_2$ 、 $Me_3SiCH=CH_2$ である。別の種類の有用なポリマー前駆体は、式 $CH_2=CR-(CR_2)_n-CR_3$ を有するものである（式中、nは整数であり、各Rは、分子中のその他のR'とは独立に、同じ又は異なっており、H、アルキル、シリルアルキル（例えば $-SiR'_3$ （但し、各R'は独立にアルキル基である））、及びF、Cl、Brを含めたハロゲンからなる群から選択される）。ポリマー前駆体のその他の例には、イソブチレンやイソブレンなどの末端二重結合を有する分枝状アルケン、及びスチレンなどの末端二重結合を有する環含有構造が含まれる。さらに別の種類の有用なポリマー前駆体は、ジエンである。

30

40

【0020】

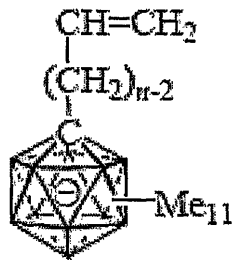
[0019]本発明は、末端アルケン又はアルキンを含有する、リチウムカルボランポリマー

50

前駆体、リチウムボランポリマー前駆体、又はリチウムヘテロボランポリマー前駆体と共に用いることもできる。リチウムカルボランポリマー前駆体の特定の例には、化合物 [n] 2 が含まれる

【 0 0 2 1 】

【 化 2 】

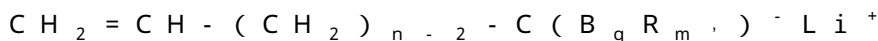


[n]2

10

(式中、nは2よりも大きい整数である)。リチウムカルボランポリマー前駆体のある群では、n = 2 ~ 7である。リチウムカルボランポリマー前駆体のある群では、nが12未満である。リチウムカルボランポリマー前駆体のある群では、nが30まで及び30を含めた整数である。リチウムカルボランポリマー前駆体の一例は、

20



である(式中、Rは、水素又は1から10個の炭素原子を有するアルキル基であり、各Rは、その他のRとは独立に、同じでも異なってもよく、nは2よりも大きい整数であり、qは5から11の整数であり、m'は、5~16の整数である)。一実施形態では、nが5~7である。リチウムボラン前駆体又はリチウムヘテロボラン前駆体は、本明細書の重合反応で使用されるLi⁺触媒の調製に有用であるので、本明細書に記述されるボラン陰イオン又はヘテロボラン陰イオンを含むことになる。

【 0 0 2 2 】

[0020]本発明は、上記にて定義される $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{n-2} - \text{C}(\text{B}_q\text{R}_{m'}) \cdot \text{Li}^+$ などの、末端アルケン又はアルキンを含有するリチウムカルボランポリマー前駆体を形成するための、改善された方法を提供する。

30

【 0 0 2 3 】

[0021]本発明の方法は、単一成分溶媒又は成分の混合物にすることができる反応溶媒を用いて実施することができる。反応溶媒は、かなりのリチウム塩との錯体を形成することなく、またリチウム塩を不活性化することなく、かなりの程度までリチウム塩を溶解する。反応媒体中でのリチウム塩の溶解度は、首尾良く行われる触媒反応で重要と考えられる。好ましくは反応溶媒は、溶媒和してアルケンと競合するように、リチウム陽イオンと結合しない。テトラヒドロフラン(THF)やその他のエーテルなどのLi⁺錯化剤は、Li⁺を不活性化し、好ましい溶媒ではない。ラジカル阻害剤も、ラジカルを除去するので、溶媒成分としては好ましくない。分極性系を有する反応溶媒は、Li⁺塩の非常に弱い安定化をもたらし、これは、反応性に著しい悪影響を与えることなく溶解させるのに望ましい。溶媒は、典型的には反応条件で液体である。溶媒は、シリコン油を含めた油を含んでもよい。

40

【 0 0 2 4 】

[0022]ポリマー前駆体は、適切な反応器内で、溶媒と共に又は溶媒なしで固体リチウム塩及び開始剤と接触させて置き、大気圧よりも高く加圧して、ポリマーを形成することもできる。

【 0 0 2 5 】

[0023]本明細書に記述されるリチウムカルボラン含有ポリマーは、数ある用途の中でも、Liイオン電池で有用である。本発明の方法を使用して調製されたポリマーのいくつか

50

について試験をし、これらのポリマーは、数マイクロメートル／cmの範囲内の電気伝導率を有する。

【0026】

[0024]本発明のその他の態様及び実施形態は、本明細書のさらなる記述、実施例、及び図から明らかにされよう。

【0027】

[発明の詳細な説明]

[0037]本発明は、一般に、重合反応を実施するための方法及び試薬に関する。

【0028】

定義：

[0038]本明細書で使用される「ポリマー」という用語は、少なくとも2つの反復単位を有する様々なサイズの分子を含む。ほとんどの一般的なポリマーはコポリマーを含み、これにはランダム又はブロックコポリマーを含めてもよい。特に「ポリマー」は、オリゴマー（2～10個の反復単位を有する分子）を含む。本発明を使用して形成されたポリマーは、様々な重合度（一緒に結合されたモノマー単位の数）を有し、例えば2～10；11～25；26～100；101～250；251～500；501～750；751～1000；1000～2000；これらに含まれる個々の値のすべて及び範囲及び部分範囲と、その他の重合度である。当技術分野で知られるように、重合度は、重合条件を変化させることによって変えることができる。

【0029】

[0039]当技術分野で知られるように、ポリマーの分子量には種々の尺度があり、即ち平均分子量（ M_w 、重量平均分子量又は M_n 、数平均分子量）、及び分子量分布（ M_w / M_n 、 M_w がより重い鎖に重点を置くのに対し、 M_n はより軽い鎖に重点をおくことから、これは分散性の尺度である）である。数平均分子量は、サンプル中の個々のポリマーの分子量の平均である。数平均分子量は、 n 個のポリマー分子の分子量を測定し、その重量を合計し、 n で割ることによって決定される。重量平均分子量（ M_w ）は、下式によって計算される。

【0030】

【数1】

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

【0031】

[0040]上式で、 N_i は、分子量 M_i の分子の数である。多分散指数（PDI）は、ポリマーの分子量の分布の尺度であり、重量平均分子量を数平均分子量で割った値である。鎖が均一な鎖長に近づくにつれ、PDIは1に近づく。重合度は、ポリマーの全分子量をモノマーの分子量で割った値であり、平均ポリマー鎖における反復単位の数の尺度である。本明細書の他の箇所で記述されるように、生成されたポリマーの平均分子量は、当技術分野で知られるように、重合条件、及びその他の要因に応じて変えることができる。

【0032】

[0041]本明細書で使用される「リチウム塩」は、リチウム陽イオン及び陰イオンを含む化合物である。一実施形態では、陰イオンがカルボラン陰イオンである。カルボラン陰イオンは、本明細書で示されるように変えることができる。本明細書で使用される「陰イオン性ボラン又は陰イオン性ヘテロボランのリチウム塩」は、カルボランも含めて、陰イオンがボラン又はヘテロボランであるリチウム塩である。ヘテロボランは、ボラン中の1原子又は複数の原子がホウ素以外の原子で置換された、特にC、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、又はBiで置換されたボランである。好ましいヘテロボランは、ボランの1つのホウ素が非ホウ素原子で置換されたモノヘテロボランである。ホウ素を置換するのに使用される原子に応じて、置換された原子は置換基であるR基（カルボラン中に

10

20

30

40

50

あるような)に結合することができる。好ましいモノヘテロボランはカルボランである。カルボラン陰イオンがリチウム塩中に存在する場合、「リチウム塩」という用語は、「リチウムカルボラン塩」と均等であるものとする。本発明で使用されるリチウム塩は、溶媒を使用する場合、少なくとも部分的にその反応溶媒に可溶であるべきである。有用なリチウム塩には、カルボラン、ヘテロボラン、及びボランを含めた弱く配位している親油性の陰イオンのリチウム塩、並びに弱く配位している親油性の陰イオンのその他のリチウム塩が含まれる。

【0033】

[0042]一般に、「裸の」 Li^+ は、本明細書の方法では、触媒として機能すると考えられる。「裸の」 Li^+ を生成するために、陽イオンと、非常に親油性が高く比較的非配位の陰イオン、例えば本明細書に記述されるボランイオン、ヘテロボランイオン、及びカルボランイオンと組み合わせ、このようにすることによって、 Li^+ を不活性化せず、また Li^+ を、無極性溶媒も含めた適切な非配位溶媒中にも溶解させ、ここでは「裸の」ままであるが、その意味では、溶媒と配位していない。リチウム塩は、一般に極性(配位)溶媒に容易に溶解するが、このタイプの配位溶媒中では、 Li^+ はもはや「裸」ではなく、溶媒和によって安定化し、したがって、その触媒活性は低下する。

10

【0034】

[0043]本発明で使用されるリチウム塩の陰イオン成分は、リチウム陽イオンを非活性化して不活性にするほど求核性にすべきではない。有用なリチウム塩は、非求核性陰イオンを有するリチウム塩である、いくつかの有用な非求核性陰イオンが、Strauss, S. H., Chem. Rev. 93: 927~942, 1993; Reed, C. A., Acc. Chem. Res. 31: 133~139, 1998; Krossing, I. 他、Angew. Chem. Int. Ed. 43: 2066~2090, 2004に列挙されている。リチウム塩の1つの群は、ホウ素含有非求核陰イオンを含有する群である。リチウム塩の1つの群は、カルボラン陰イオンを含有するものである。いくつかの有用なカルボラン及びボラン陰イオンには、米国特許第5731470号及びPCT国際公開第02/079210号パンフレットに記載されるものが含まれ、基(CB_qR_m)⁻が含まれる(但し、Rは、水素、及び1から10個の炭素原子を有するアルキル基であり、qは5から11の整数であり、m'は5~16の整数である)。カルボラン陰イオンの特定の例には、 $RC(BR)_{11}^-$; $RC(BR)_9^-$ が含まれる(但し、Rは水素及びアルキル基であり、Rは同じでも異なってもよい)。好ましいRは、メチル、エチル、及びプロピルを含めた1~10個の炭素原子を有するアルキル基である。本発明の有用なボラン陰イオン及びカルボラン陰イオン中のRは、さらに、ハロゲン化物(F、Cl、Br、及びI)及びハロゲン化(塩素化及びフッ素化を含む)アルキル基を含み、トリハロメチル基、特にトリフルオロメチル基が含まれる。

20

30

【0035】

[0044]米国特許第6130357号及び第6180829号は、本明細書の方法において、 Li^+ 陽イオン触媒に向けた陰イオンとして使用することができる、ある弱配位モノヘテロボラン陰イオンについて報告しており、但し、得られる Li^+ 塩は、非配位溶媒中又はニートモノマー(例えばベンゼン、1,2-ジクロロエタン、シクロヘキサン、アルケンなど)中で十分な溶解度を示し、それによってこれらの条件下で触媒活性を示すものであることを条件とする。

40

【0036】

[0045]BARF(テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート)及びBARF(テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)を、本発明のリチウム塩の陰イオンとして使用することができるが、これらは好ましくない。有用なリチウム塩の1つの群は、遷移金属を含有しない。

【0037】

[0046]本明細書で触媒に使用される所与の陰イオンの選択では、得られた Li^+ 塩が、所望の重合反応に適合した温度で、即ち Li^+ イオンが、本明細書の方法で重合触媒とし

50

ての活性が保持されるように十分に非配位のままにすることができる温度で、比較的非配位の溶媒に対して適切な溶解度を示すべきであることを、考慮すべきである。所与の非配位溶媒中の所与の Li^+ 塩の溶解度は、重合反応に適合した周囲（室温）又は周囲よりも上又は下の温度で、容易に評価することができる。

【0038】

[0047]本発明の Li^+ 塩触媒は、分子内に活性化置換基を保持しないラジカル重合用のアルケンさえも、活性化することができる触媒である。

【0039】

[0048]「リチウム塩」という用語は、リチウム陽イオンが陰イオンに結合しているが、特定の結晶構造が形成されているのではないことを指すものとする。

10

【0040】

[0049]本明細書で使用される「リチウムカルボラン触媒」は、リチウム陽イオン及びカルボラン陰イオンの両方を含有する分子である。「触媒」という用語を使用するが、出願人は、リチウムカルボランの機能を古典的な触媒反応メカニズムに限定することを意図していない。リチウムカルボラン触媒の任意の機能が、触媒的であろうとなかろうと含まれるものとする。リチウムカルボラン触媒の例には、カルボラン陰イオン： $(CB_qR_m)^-$ を有するものが含まれる（但し、Rは、水素又は1から10個の炭素原子を有する小アルキル基であり、Rは同じでも異なってもよく、qは5から11の整数であり、mは5～16の整数である）。小アルキル基の1つの群は、1から6個の炭素原子を有する。リチウムカルボラン触媒中に存在することができるカルボラン陰イオンのその他の例には、 $-C(BR)_9^-$ 又は $RC(BR)_{12}^-$ が含まれる（但し、Rは、水素又は1から10個の炭素原子を有する小アルキル基であり、Rは同じでも異なってもよい）。リチウムカルボラン触媒中に存在することができるカルボラン陰イオンの特定の例は、 $CB_{11}Me_{12}^-$; $HCB_{11}Et_9Me_2^-$; $CB_{11}HxEt_9Me_2^-$; $HCB_{11}Me_{11}^-$; $CB_{11}H_6I_6^-$; 及び $CB_{11}H_{12}^-$ からなる群から選択されるものである。通常は閉殻種であるカルボラン陰イオン（例えばアルキル化カルボラン陰イオン）は、開殻性のラジカル陰イオン（例えばアルキル化ホウ素陰イオン）であってもよい。

20

【0041】

[0050]本明細書で使用される「ポリマー前駆体」は、少なくとも1つの炭素間多重結合（二重結合や三重結合など）を含有する分子である。ポリマー前駆体の1つの群は、少なくとも1つの末端二重結合を有する分子である。ポリマー前駆体の1つの群は、少なくとも1つの末端二重結合を含有し、この二重結合の近くに活性化基を含有しないアルケンである。ポリマー前駆体のいくつかの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、及び1から40個の炭素原子及び末端二重結合を有する直鎖状又は分子鎖状のアルキル鎖を含有するその他のものである。ポリマー前駆体の1つの群は、末端二重結合を有し1～40個の炭素原子を有する直鎖状アルケン（「単純アルケン」）である。ポリマー前駆体の1つの群は、アセチレンなどの末端三重結合を有する直鎖状アルキンであり、例えば1-ヘキシンである。ポリマー前駆体のいくつかの特定の例は、 $CH_2=CH_2$; $MeCH=CH_2$; $Me_2C=CH_2$; $EtCH=CH_2$; $PrCH=CH_2$; $n-BuCH=CH_2$; $Me_3SiCH=CH_2$ である。ポリマー前駆体の1つの種類は、式： $CH_2=CR-(CR_2)_n-CR_3$ のものである（但し、nは整数であり、Rは同じか又は異なっており、H、アルキル、及びF、Cl、Brを含めたハロゲンからなる群から選択される）。ポリマー前駆体のその他の例には、イソブチレンやイソプレンなどの末端二重結合を有する分枝状アルキル基、及びスチレンなどの末端二重結合を有する環含有構造が含まれる。ポリマー前駆体の1つの種類は、ジエンである。

30

40

【0042】

[0051]本発明の Li^+ 触媒は、活性化アルケンの他に、不活性化アルケンの重合のために機能する。活性化及び不活性化という用語は、（アルキル）ラジカル付加のための活性化を指し、即ちアルケンラジカル重合の伝播ステップに向けた活性化を指す。例えばアル

50

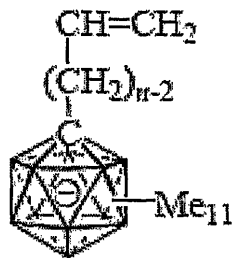
ケン上のアルキル置換基は、そのような活性化をもたらさない。数ある中でも、 $-COOR$ 、 $-OCOR$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ などの置換基は、そのような活性化のために機能する。

【0043】

[0052]本明細書で使用される「リチウムカルボランポリマー前駆体」は、同じ分子内に末端アルケン又はアルキンも含有するリチウムカルボランである。リチウムカルボランポリマー前駆体のいくつかの例には、下記の化合物[n]2が含まれる

【0044】

【化3】



[n]2

10

20

(式中、 n は2よりも大きい整数である)。リチウムカルボランポリマー前駆体の1つの群では、 $n = 2 \sim 7$ である。リチウムカルボランポリマー前駆体の1つの群では、 n が12未満である。リチウムカルボランポリマー前駆体の1つの群では、 n が30までであり30も含めた整数である。リチウムカルボランポリマー前駆体の1つの例は、 $CH=CH_2 - (CH_2)_{n-2} C(B_q R_{m'}) \cdot Li^+$ である(但し、 R は水素又は1から10個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R は同じでも異なってもよく、 n は2よりも大きい整数であり、 q は5から11の整数であり、 m' は5~16の整数である)。一実施形態では、 n は5~7である。

【0045】

[0053]本明細書で使用される「反応溶媒」は、認め得るほどにリチウム塩と錯化せず、また認め得るほどにリチウム塩を不活性化しない適切な程度まで、リチウム塩を溶解する溶媒又は溶媒の混合物である。 Li^+ は、本明細書の重合での触媒になると考えられる。陽イオンの利用可能性を高め、またその錯化を低下させる、陰イオン及び溶媒条件が好ましい。反応媒体中のリチウム塩の溶解度は、首尾良く行われる触媒作用に重要であると考えられる。本明細書の考察によって明らかにされるように、反応溶媒は、反応において反応物であるべきではない。例えば反応溶媒は、溶媒和してアルケンと競合するように、リチウム陽イオンに結合すべきではない。反応溶媒は、重合反応の効率が低下する可能性があるので、ラジカルとはかなりの程度まで反応しないことが好ましい。THF錯体や Li^+ を不活性化するような配位溶媒は、好ましい溶媒ではない。一般に、配位溶媒には、とりわけエーテル、アルコール、アミン、及び酸が含まれる。非配位溶媒には、無極性のものが含まれる。一般に、より極性が高い溶媒は、それほど好ましくない。より無極性の溶媒が、一般に好ましい(十分な陰イオン及びモノマー溶解度がある限り)。

30

40

【0046】

[0054]本発明の重合反応は、 CO_2 やアルケン(例えば、1~4個の炭素原子を有するアルケン、及び重合されることになる末端アルケン)などの、超臨界流体中で実施することができる。超臨界流体(SCF)は、その臨界温度(T_c)及び臨界圧力(P_c)よりも高い物質と定義される。臨界点は、物質が平衡状態で蒸気及び液体として存在することができる、最高温度及び圧力を表す。超臨界条件下にある溶媒は、非超臨界条件下の溶媒と比較して異なる可溶化特性を示すことができる。

【0047】

50

[0055]ヒドロキノンなどのラジカル阻害剤も、ラジカルを捕捉するので望ましくない。適切な反応溶媒には、1, 2 - ジクロロエタン；芳香族又は脂肪族炭化水素、及び1個又は複数のアルキル基又は塩素及びフッ素を含めたハロゲンで置換された芳香族又は脂肪族炭化水素；ベンゼンやトルエンなど；及びアルカン（ヘキサンやシクロヘキサンなど）、及びこれらの混合物が含まれる。分極性系を有する反応溶媒は、溶解に望ましい、 Li^+ 塩の非常に弱い安定化をもたらす。適切な反応溶媒の1つの例は、シリコン油である。分子中に酸素を含有する溶媒は、一般に有用でない溶媒の種類である。

【0048】

[0056]本明細書で使用される「開始剤」は、自発的に作用し、又は光若しくは熱によって活性化されて、ポリマー前駆体の重合を開始することのできる物質である。開始剤の例には、空気、酸素、AIBN（アゾ - ビスイソブチロニトリル）、及びその他のアゾ化合物、過酸化ベンゾイルや過酸化ジ - t - ブチルなどの過酸化物が含まれる。いくつかの開始剤は、 Li^+ によって活性化され、熱又は光を加える必要がない。いくつかの開始剤は、光の照射によって活性化される。本発明で使用される光は、重合を開始することが可能な任意の波長及び出力を含む。好ましい光の波長には、紫外線又は可視光が含まれる。レーザー源も含め、任意の適切な供給源を使用することができる。供給源は、ブロードバンドでもナローバンドでもよく、又は組合せでもよい。光源は、プロセス中に連続光又はパルス光を提供することができる。

10

【0049】

[0057]「重合条件」は、検出可能なポリマー形成の量をもたらす、温度、圧力、及び開始剤の存在である。重合に有用な温度は、本明細書の記述をさらに考慮して、過度な実験を行うことなく、当業者によって容易に決定される。周囲温度を使用してもよい。工業的用途では、反応熱を容易に除去できるので、約50 ~ 100 の温度が特に有用である。この温度で、有用な速度で分解する開始剤が選択される場合、触媒は、開始剤の分解を促進させると考えられるので、本明細書で記述される触媒は、これらの温度で作用する。重合条件の1つの例は、開始剤が通常分解する温度よりも低い温度である。例えば、AIBNは、約60 でラジカルを生成することが知られている。本発明では、AIBNを室温よりも低い温度、室温、及び室温よりも高い温度で使用することができる。過酸化ジ - t - ブチルは、一般に、約100 よりも高い温度でラジカルを生成する。本発明では、過酸化ジ - t - ブチルを、約80 の温度で使用することができる。重合に有用な圧力は、本明細書の記述をさらに考慮することにより、過度の実験を行うことなく当業者によって容易に決定される。周囲の大気圧を使用してもよい。重合条件は、所望の生成物に応じて変えることができることが知られている。検出可能なポリマーの量を生成する圧力及び温度の組合せを、本明細書に記述される方法で使用することができる。例えば一般に、温度が低下するにつれて、生成されたポリマーの平均分子量は変化する。

20

30

【0050】

[0058]本明細書で使用される「低分子量生成重合条件」は、低分子量ポリマーが生成される触媒や溶媒、温度などの重合条件である。本発明において、低分子量ポリマーは、10000未満の重量平均分子量を示すものである。そのような条件は、当技術分野で知られている。本明細書で使用される「高分子量生成重合条件」は、高分子量ポリマーが生成される触媒や溶媒、温度などの重合条件である。本明細書において、低分子量ポリマーは、10000よりも大きい重量平均分子量を示すものである。そのような条件は、当技術分野で知られている。

40

【0051】

[0059]以下の記述は、本発明の例示的な実施形態のいくつかの、非限定的な実施例を提供し、本発明をさらに例示するものとする。出願人は、本明細書に示されるいかなる理論にも拘泥するものではない。

【0052】

単純末端アルケンの Li^+ 触媒ラジカル重合

[0060] V y a k a r a n a m , K ; B a r b o u r , J . B . , 及び M i c h l , J .

50

Li^+ -Catalyzed Radical Polymerization of Simple Terminal Alkenes, J. Am. Chem. Soc. 2006; 128(17); 5610~5611、及び米国化学会から入手可能なこの文献に関する支持情報は、本発明の詳細を提供する。この論文、及びこの文献に関する米国化学会に提出された支持情報の全体を、参照により本明細書に組み込み、それによって、触媒の作製、重合反応の実施、及びポリマーの特徴付けに関する追加の実験的詳細を提供する。

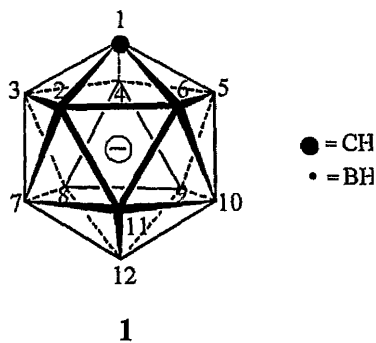
【0053】

[0061]非置換アルケンの非触媒ラジカル重合は、高圧及び高温でエチレンに対してのみ有効であり、その他のアルケンの低分子量オリゴマーのみを生成し、触媒された遷移金属によって覆われている（又はカチオン重合（Cheradame 1984; Sangallov他、2001））。意外にも、周囲条件下で弱く結合している溶媒では、モノカルバドデカボレート陰イオン¹の、高度にアルキル化された誘導体の Li^+ 塩が、ラジカルメカニズムによって末端アルケンの容易な重合を引き起こす。

10

【0054】

【化4】



20

【0055】

[0062]単純アルケンの重合を促進させるには、 Li^+ が不十分に溶媒和した（「裸の」）形をとることが好ましい。 Li^+ 陽イオンは、ベンゼンに溶かした $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ の溶液中に存在し（Pospisil他、1998）、1,2-ジクロロエタンは、エーテルに溶かした LiClO_4 の溶液よりもはるかにペリ環状転位を加速させる（Braun及びSauer 1986; Grieco 1993; Saito 2000）。ニートな固体 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}(\text{BMe})_{11}^-\text{Li}^+$ を、ベンチトップ上で自発的に重合させる（下記参照）。空気又は別の開始剤の存在下、この塩および関連する塩も、12-クラウン-4が添加されない限り、ベンゼン中でラジカル重合させる。この自発的な重合は、THF、即ち配位溶媒中では観察されない。

30

【0056】

[0063]1,2-ジクロロエタンに溶かした10%（重量） $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ の溶液中、不活性化アルケンを約18時間重合させる（液体アルケンは1M濃度であり、気体は大気圧で飽和状態である）。この実験で研究された開始形態は、(i)実験室の空気25、(ii)アゾイソブチロニトリル(AIBN)25、(iii)過酸化ジ-t-ブチル(DTBP)80であった。両方の1,3-ジエン、及び両方の末端アセチレンに関して試験をした8つの末端アルケンのうち7つが、ポリマーをもたらした（表1）。3,3,3-トリフルオロプロペンは反応せず、テトラメチルエチレン又は2-ブテンのZ及びE異性体も反応しなかった。

40

【0057】

[0064]アルケンポリマーは、ポリスチレン標準物質に対するSECと、公表された¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルとの比較によって特徴付けられた（Brandolini及びHills 2000; Asakura他 1991）。ジエンは、シス1,4-ポリマーをもたらした（NMR（Brandolini及びHills 2000; Asakura他 1991; Chen 1962; Grossman他 1981; 50

50

Tanaka 1989) 及び m. p. (Yen 1959; Ricci 他 2003))。アルケン及びアルカジエンの空気開始重合では、末端基の1つが $-CH_2OH$ であり、イソシアン酸トリクロロアセチル付加物として定量し (Goodlett 1965)、重合度の独立した決定を可能にした。ポリアセチレンは、シス及びトランス二重結合の両方を含有し (1H NMR、Simionescu 他 1977; Katz 及び Lee 1980)、予測された UV-vis スペクトルを有していた (Cataldo 1996; Petit 他 1999、図示せず)。

【0058】

[0065] アタクチック構造を提示する、ポリマーの多分散性、ラジカル開始剤の必要性、空気開始ポリマーの末端基の性質、及び 1H NMR スペクトルは、すべて、ラジカルメカニズムに適合している。「アタクチック」ポリマーは、キラル中心からキラル中心まで規則性がなく、フリーラジカルメカニズムによって形成されたポリマーは、通常「アタクチック」である。1つの末端基は、ラジカル源から生ずる。

10

【0059】

[0066] 裸の Li^+ の必要性を試験するために、また Li^+ 誘導カチオン重合の可能性が低いことを除外するために、追加の対照実験を 1-ヘキセンで行った。空気は、1,2-クロロエタンを THF (配位溶媒) で置換した場合、又は 1,2-ジクロロエタンを THF (配位溶媒) で置換した場合に、その重合を開始しなかった。脱気した 1-ヘキセンは、(i) 開始剤がない状態での $LiCB_{11}(CH_3)_{12}$ 、又は照射しない状態での 25 での DTBP と、(ii) $LiCB_{11}(CH_3)_{12}$ が存在しない状態での 25 又は 65 での AIBN と、また (iii) 25 又は 50 で 1,2-ジクロロエタンに溶かした AIBN と共に 0.1 M ヒドロキノンの存在下で、重合しなかった。1-ヘキセンは、0.1 M $t-BuOLi$ の存在下で重合するのに時間がかかり (26 時間)、おそらくは $LiCB_{11}(CH_3)_{12}$ の場合よりも $t-BuOLi_2^+$ として部分的に Li^+ と結合すると考えられる。CHD (0.85 ppm、 2D NMR において) を、 CH_3OD ではなく 1% CD_3OD の存在下でポリマーに組み込んだ。

20

【0060】

[0067] 使用された温度では、AIBN 及び DTBP は、通常、暗所で有用な速度でラジカルをもたらさない。しかし、その他のルイス酸のように、 $LiCB_{11}Me_{12}$ は、両方の開始剤の熱分解を触媒する。本発明者等は、25 でのベンゼン- d_6 中の AIBN の減衰が、AIBN 及び $LiCB_{11}Me_{12}$ 中では一次反応になり、観察された速度定数は $k_{obs} = 0.49 [LiCB_{11}Me_{12}] / L \text{モル}^{-1} \text{秒}^{-1}$ であることを見出した。80 での、1,2-ジクロロエタン- d_4 中の DTBP (初期濃度 0.015 M) の分解速度は、DTBP 及び $LiCB_{11}Me_{12}$ 中で一次反応であり、 $k_{obs} = 0.63 [LiCB_{11}Me_{12}] / L \text{モル}^{-1} \text{秒}^{-1}$ であった。

30

【0061】

[0068] 1-ヘキセン及びトリメチルビニルシランは、酢酸ビニル (VAc) 及びメタクリル酸メチル (Meth) と共重合する (表 2 参照)。

【0062】

40

【表 1】

表 1. 1, 2-ジクロロエタン中のLiCB₁₁(CH₃)₁₂触媒重合^a

モノマー	AIBN 25°C				DTBP 80°C				DTBP/UV 25°C								
	M _w /10 ³	M _n /10 ³	n ^b	Y (%)	M _w /10 ³	M _n /10 ³	n ^b	Y (%)	M _w /10 ³	M _n /10 ³	n ^b	Y (%)	M _w /10 ³	M _n /10 ³	n ^b	Y (%)	
CH ₂ =CH ₂	3.00	1.15	41	40	75	3.40	1.20	43	82	6.20	2.00	71	88	1.40	0.53	19	88
MeCH=CH ₂	8.85	3.45	82	80	83	9.15	3.60	90	88	20.4	7.15	170	92	4.45	2.30	55	93
Me ₂ C=CH ₂	4.90	1.70	30	27	70	5.25	2.10	37	78	7.75	2.70	47	90	2.75	1.70	30	95
EtCH=CH ₂	6.60	2.35	42	41	80	9.60	3.10	55	84	33.5	11.9	212	92	3.25	1.90	34	98
t-BuCH=CH ₂ ^d	3.50	1.25	15	13	68	9.05	2.60	31	79	12.2	3.40	40	85	2.28	1.49	18	85
n-BuCH=CH ₂	2.50	1.15	14	14	65	10.3	4.90	53	75	23.8	9.50	110	85	8.10	2.90	35	94
Me ₃ SiCH=CH ₂	9.80	4.00	38	35	75	24.1	10.5	100	78	35.2	11.4	109	86	10.8	4.25	43	98
CH ₂ =CMeCH=CH ₂	8.00	3.50	51	50	82	13.2	4.90	72	86	18.5	6.40	94	90	12.4	4.59	68	99
CH ₂ =CMeCMe=CH ₂	10.2	4.40	53	50	75	18.5	6.10	74	85	22.2	7.20	87	89	9.55	3.98	48	99
C ₆ H ₅ -C≡CH ^e	9.00	2.70	26		82	14.0	6.00	76	85	28.9	9.05	88	94	13.5	5.25	51	90
n-Bu-C≡CH ^f	12.4	4.10	48		88	16.2	5.50	67	90	24.0	7.05	85	95	15.9	5.59	68	94

^a 商用アルケンに関する最適化されていない結果。10重量%でのLiCB₁₁(CH₃)₁₂、AIBN、及びDTBP。空気接触による開始以外、脱気したサンプルは、周囲空気中で行った。ポリマーをCH₃OHで沈殿させ、触媒を、濾過後にほとんど量的に回収し、溶媒を蒸発させ、活性の顕著な損失はなかった。触媒なしでは、ポリマーは形成されなかった。

^b 平均重合度 (ポリスチレン標準物質を用いたTHFにおけるSEC)。

^c ¹H NMRスペクトルから; イソシアン酸トリクロロアセチルでポリマーを処理した後に定量した。-CH₂O-CH-NHCO-CCl₃プロトンは、3.77~4.03 ppm (J=6.1~6.3 Hz) でダブレットであり、-NHプロトンは、10.42~10.47 ppmでブロードシングレットであった。5.15~5.22 ppmで予測される-CRHO-CO-NH-CO-CCl₃基のプロトンは、検出できなかった。ビニル系領域でのピークは、極めて弱く又は存在しなかった。

^d このポリマーは、CH₂基を含有せず、その構造は調査中である。

^e UV-Vis (ジクロロメタン): λ_{max}=248 nm (ε=6100 M⁻¹ cm⁻¹)、328 nm (ε=3100 M⁻¹ cm⁻¹)、380 nm (ε=2900 M⁻¹ cm⁻¹)。

^f UV-Vis (ヘキサン) λ_{max}=285 nm (ε=1900 M⁻¹ cm⁻¹)、330 nm (ε=1700 M⁻¹ cm⁻¹)。吸収係数は、モノマー当たりのものである。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

表 2. $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ 触媒共重合^a

モノマー ^b	M_w	M_n	比 ^c	n^d	Y%
n-BuCH=CH ₂ /ViAc	5100	2100	30/70	7/17	88
n-BuCH=CH ₂ /Meth	8150	2500	27/73	8/18	90
Me ₃ SiCH=CH ₂ /ViAc	6800	3000	37/63	11/22	85
Me ₃ SiCH=CH ₂ /Meth	8500	2700	40/60	10/16	92

^a AIBN、25°C、SEC、ポリスチレンに対する。

^b 等モル比のモノマー。

^c 質量比、¹H NMRによって定量した。

^d 各成分毎の重合度。

10

【0064】

[0069]表 2 に示される 4 つの共重合では、ホモポリマーが形成されない。しかし、これは常にそのようになるとは限らず、イソブチレンが同じ極性モノマー、ViAc 及び Meth と共重合する場合には、コポリマーの他にも両方のホモポリマーが生成される。

【0065】

[0070]一定の開始速度で伝播ステップを促進させる際の、様々な陰イオンの Li^+ 塩の有効性を比較するために、1, 2 - ジクロロエタン中に脱気した 1 - ヘキセン、10% DTBP、及び 10% Li^+ 塩（共に重量による）を含有するサンプルを、この開始剤が暗所で不活性である 25 の回転式装置内で、同じ UV 光子束（Pyrex フィルタを備えた 450 W 中圧 Hg 灯）に曝した。 $\text{Li}(1\text{-Hx-CB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2)$ 、 $\text{Li}(1\text{-H-CB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2)$ 、 $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ 、 $\text{Li}(1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_{11})$ 、 $\text{Li}[(7\text{-}12)\text{-I}_6\text{-CB}_{11}\text{H}_6]$ 、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ （本質的に、触媒とはまったく同じではない）で得られた M_w (n 、多分散性) は、それぞれ、13500 (55、2.9)、11200 (46、2.9)、9500 (41、2.8)、8600 (36、2.8)、6700 (26、3.1)、5600 (23、2.9) でありまたポリマーが存在しなかった（SEC、ポリスチレン標準物質）。これらの結果を図 1 に示す。このように、 Li^+ は、開始及び伝播の両方を触媒し、この後者はおそらく、計算によって提示されるようにアルケンを錯化することによる。

20

30

【0066】

ポリマーの特徴付け

[0071]サイズ排除クロマトグラフィ（SEC）：ポリマーの分子量及び多分散性を、周囲温度で、SEC により THF 溶液中で決定し、Aldrich ポリスチレン標準物質に対して校正した。3 カラム床（ビーズサイズが 5 μm の、Styragel HR 4.6 \times 300 mm カラムであり、分子量範囲が 100 ~ 5000、500 ~ 30000、及び 5000 ~ 600000 である）及び流量 0.3 mL / 分と共に、Waters ゲル透過クロマトグラフ、示差屈折計、屈折率検出器（RI 2414）、及び EMPOWER ソフトウェアを使用した。結果は、粗製ポリマー及びメタノールから沈殿させたものと同じであった。

40

【0067】

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}(\text{BMe})_{11}^- \text{Li}^+$ のリチウム塩のラジカル重合

[0072]アルケニルカルボレート陰イオンのリチウム塩、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}(\text{BMe})_{11}^- \text{Li}^+$ の固体サンプル（ $[n]_2$ 、 $n = 5, 6, 7$ ）は、周囲条件下で、1 日に満たない保存時間で自発的に重合するのに対し、セシウム塩は完全に安定であることが発見された。リチウム塩 $[n]_2$ ($n > 2$) の効率的な合成について記述され；その室温「自発」（実際に、酸素誘発）重合の生成物が特徴付けられており、この重合が

50

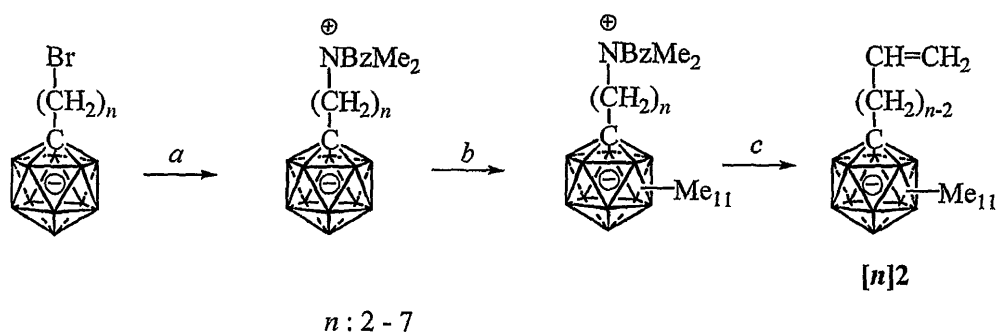
イオンメカニズムではなくラジカルメカニズムによって進行するという証拠が提示されている。

【0068】

[0073] 末端アルケン $[n]2$ 、 $(n > 2)$ の改善された合成。塩 $[n]2$ ($n = 2 \sim 7$) の当初の合成 (Vyakaranan 他 2004) は、陰イオン中の弱酸性 CH の頂点の、知られている脱プロトン化 (Jelinek 他 1993) 及びアルキル化に依拠していた (スキーム 1 参照)。アルケニル鎖をマスク形態 (即ち、保護された形態) で導入したが、これは、後続のメチルトリフレートとのカルボランケージのパーメチル化の条件が (King 他 1996、及び米国特許第 5731470 号)、分子内のどこかでの多重結合、芳香環、又は孤立電子対の存在に適合しないからである。最後に、二重結合の脱マスク化 (脱保護) を行った。

【0069】

【化5】



スキーム1: a. $C_6H_5CH_2NMe_2$ 、メタノール、還流、3~5日。

b. MeOTf、 CaH_2 、スルホラン。c. MeLi、 $-10^\circ C$ 、エーテル。

【0070】

[0074] 1の1 - ハロ誘導体のウンデカメチル化を可能にし、4及び5を容易に得ることのできる反応条件が、発見された。これは、合成戦略を根本的に変化させた。下記の反応スキームは、 $[n]2$ 、 $n > 2$ を調製するための最良の経路を表す ($n = 2$ の場合、スキーム 1 の手順を使用した)。

【0071】

[0075] 厳密な乾燥条件下、THF、トルエン、又はDME (1, 2 - ジメトキシエタン) 中で $n - BuLi$ 又は $t - BuLi$ による4又は5のハロゲン - リチウム交換を、定量する。リチウム化陰イオンは、極めて強力な塩基であり、室温で数時間後にTHFを脱プロトン化する。プロモアルケン $CH_2 = CH - (CH_2)_{n-2} - Br$ による後続の反応は、15 ~ 72時間を必要とし、所望の生成物が58 ~ 77%の収率で得られた。副産物は3であり、リチウム化された3からC - Br結合への電子移動によって可能な干渉があることを示唆している。そのような移動は、溶媒又はアルキルラジカルから水素を引き抜いて3をもたらすことが予測される、ラジカル陰イオン $C(BMe)_{11}^-$ を生成すると考えられる。アリル化 ($n = 3$) についてより詳細に試験をし、その結果は、疑いを抱いた通りであった。アリルヨウ化物は、 $[3]2$ を提供せず、3を適量生成した。アリル臭化物及びアリル塩化物は、非常にゆっくりと反応したが、 $[3]2$ がそれぞれ69及び52%得られた。干渉を回避するために、トリレート $CH_2 = CH - (CH_2)_{n-2} - OTos$ を使用し、生成物 $[n]2$ 、 $n > 2$ が、10 ~ 15時間でほぼ定量的な収率で生成されることがわかった。

【0072】

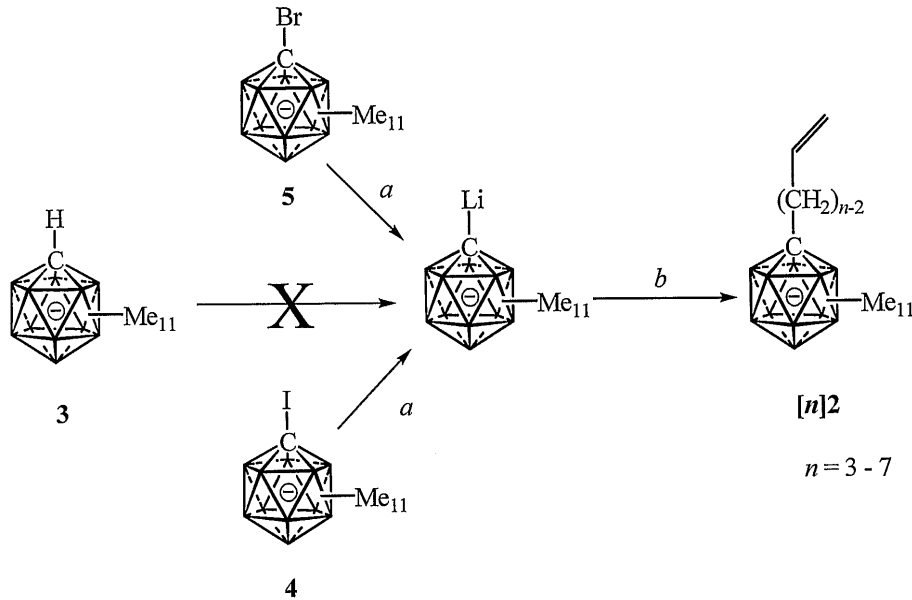
10

20

30

40

【化6】



10

スキーム2:a.n-BuLi、-78°C b.TosO-(CH₂)_{n-2}-CH=CH₂、10~15時間

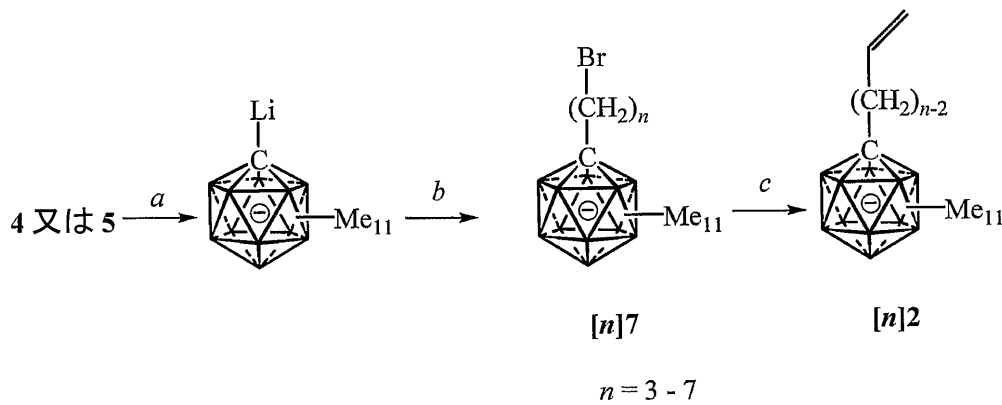
【0073】

20

[0076] [n]2、n > 2の代替の合成では、4又は5でのハロゲン-リチウム交換の後、ジブromoアルカン、Br-(CH₂)_n-Brによるアルキル化が行われて、ジブromoアルキル誘導体[n]7が65~85%の収率で得られ、その後、LiTMPによる脱臭化水素によって、87~98%の収率が得られた。この試薬は、より通常の反応条件下で、第1級アルキル臭化物を保有するC(BMe)₁₁⁻の脱ハルゲン水素処理によって先に経験した困難さを克服する。

【0074】

【化7】



30

スキーム3:a.n-BuLi、-78°C b.Br-(CH₂)_n-Br、6~18時間 c.LiTMP。

【0075】

[0077] 静置した状態で自発的に[n]2の固体Li⁺塩から形成されたオリゴマー。空気又は周囲の水分から保護するためのいかなる試みもせず、室温で、密閉又は開放バイアル内で数週間保存した後に、固体微結晶質リチウム塩[n]2、n = 5、6、又は7が、トルエンなどの無極性溶媒中でその溶解性を部分的に失ったことが観察された。[5]2及び[6]2のGPC試験では、10個までのモノマー単位からなるオリゴマーの存在が明らかにされた。

40

50

【0076】

[0078]この珍しい現象についてより詳細に試験をし、周囲条件下での $[n]_2$ 、 $n = 5$ 、6、又は7の自発的なオリゴマー化が、1日で完了したことがわかった(表3)。同じ条件下で、より短いアルケニル鎖を有するリチウム塩、 $n = 2 \sim 4$ は、任意の長さの鎖を有するナトリウム又はセシウム塩のように、いつまでも安定である。10%のリチウム及び90%のセシウム塩の混合物 $[5]_2$ は、全体がオリゴマー化する。精製したオリゴマーのNMRスペクトルは、ポリアルケンに関して予測されたものであり、最高倍率であっても二重結合の存在に関する証拠は示されていない。これらは、1つの鎖の端部が $-CH_2OH$ 基で終端していることを示しており、 $-CHROH$ 基は検出できていない。

【0077】

[0079]溶液中での $[n]_2$ の Li^+ 塩の自発的重合。 $[5]_2$ 、 $[6]_2$ 、及び $[7]_2$ のリチウム塩であって、そのナトリウム又はセシウム塩ではない塩も、空气中、ベンゼンに溶かした飽和溶液中で室温で保持した場合に、約1日で重合する(表3)。NMR分析によれば、1つの鎖の端部が、やはり $-CH_2OH$ 基で終端しており、 $-CHROH$ 基は存在しない。 $[5]_2$ のリチウム塩の反応も、1,2-ジクロロエタン中で試みられ、この場合は円滑に進行したが、テトラヒドロフラン中では、2日後であっても反応が生じない。 Li^+ 金属イオン封鎖剤、12-クラウン-4も、 $[5]_2$ のリチウム塩の1,2-ジクロロエタン溶液中に存在する場合、4日後には反応が観察されない。ヒドロキノン又はTEMPOが、 $[5]_2$ のリチウム塩の1,2-ジクロロエタン溶液中に存在する場合、高温であってもポリマーは形成されない。 $[5]_2$ のリチウム塩の新鮮なベンゼン溶液から酸素除去し、室温で放置した場合、室温で3日過ぎた後に2日間還流した後であっても、ポリマーは形成されない。

【0078】

[0080]脱気した溶液中での $[n]_2$ の Li^+ 塩の開始剤誘導重合。空気が存在しない状態で、モノマーのリチウム塩の純粋なベンゼン溶液は、いつまでも安定であるが、ラジカル開始剤が存在する場合は、重合は、開始剤が通常は安定である比較的低い温度であっても生ずる。10重量%のアゾイソブチロニトリル(AIBN)存在下、ベンゼン中での $[5]_2$ 、 $[6]_2$ 、及び $[7]_2$ のリチウム塩の室温重合は、8時間で完了する(表3)。 $-CMe_2CN$ 末端基を、 ^{13}C NMRにより検出した。1%AIBNで、 $[5]_2$ の反応はかなり遅くなるが、60で生ずる。室温で、1%AIBNの存在下、 $[6]_2$ と等モル量の1-ヘキセンとの共重合では、 1H 及び ^{13}C NMRによって、比が60:40の $[6]_2$ /ヘキセンを含有するコポリマーが生成される。長時間後、及び高温であっても、 $[2]_2$ 、 $[3]_2$ 、及び $[4]_2$ のリチウム塩の重合は観察されない。

【0079】

10

20

30

【表 3】

表 3. [n] 2 の Li⁺塩の室温重合生成物

モノマー	M _w	M _n	n (GPC) ^a	n (NMR) ^{b,c}	収率 (%)
固相、空气中で自発的に					
[5]2	5800	2300	約6	約5	83
[6]2	8600	3200	約8	約8	91
[7]2	10400	3900	約10	約9	87
ベンゼン溶液、空气中で自発的に					
[5]2	24700	9500	約25	約22	80
[6]2	27900	12700	約32	約30	89
[7]2	33600	14600	約36	約33	85
ベンゼン溶液、AIBNで開始、無酸素で					
[5]2	34700	18500	約48		80
[6]2	34800	16600	約42		90
[7]2	33400	20900	約51		78
[6]2/C ₆ H ₁₂ ^{d,e}	29200	15400	約24/72		75
1,2-ジクロロエタン溶液、過酸化ジ-t-ブチル/UVで開始、無酸素で					
[5]2	4930	1700	約4		95
[6]2	7060	2550	約7		89
[7]2	9120	3200	約8		90

^a ポリスチレン標準物質に基づいた、GPC分析による平均重合度。

^b ¹H及び¹³C NMRスペクトル(スペクトルは図示せず)は、ポリアルケンに関する文献のスペクトルに基づいた予測に十分匹敵する:¹³C NMR:Asakura,T.;Demura,M.;Nishiyama,Y. Macromolecules, 1991, 24, 2334;¹H NMR;Brandolini,A.J.;Hills,D.D. NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives;Marcel Denker;New York, 2000.

^c ¹H NMRスペクトルにおける末端基シグナル積分からの平均重合度。空気開始ポリマーでは、ヒドロキシ末端基を、イソシアン酸トリクロロアセチルで処理した後に定量した: Goodlett,V.W. Anal.Chem.1965, 37, 431. -CHR-CH₂O-CO-NH-CO-CCl₃プロトンは、3.60~4.15ppm(J=6.0~6.2Hz)でダブルレットとして観察され、-NH-プロトンは、10.46~10.49ppmでブロードシングルレットとして観察された。5.15~5.22ppmで予測される-CHRO-CO-NH-CO-CCl₃プロトンも任意のビニル系プロトンも、検出できなかった。AIBN開始ポリマーでは、¹³C NMRによって、末端-CMe₂CN基(δ122.4~124.8ppm, Moad,G.;Solomon,D.H.;Johns,S.R.;Willing,R.I. Macromolecules, 1984, 17, 1094)のニトリル炭素が明らかにされたが、メチルプロトンは不明であった。

^d 1-ヘキセンと等モル比。

^e 60:40コポリマー(質量による、¹H NMRにより定量した)[6]2:1-ヘキセン。

【0080】

[0081] 1, 2-ジクロロエタンに溶かした10%(重量で)の過酸化ジ-t-ブチルの存在下、[5]2、[6]2、及び[7]2は、室温の暗所で重合しないが、80℃で12時間後又は室温でUV照射することにより、上述のような10%AIBNで得られたものと非常に類似しているポリマーが得られる。照射実験では、オリゴマーのみ形成され、1,2-クラウン-4を添加した場合、重合反応はすっかり抑制された。

【0081】

10

20

30

40

50

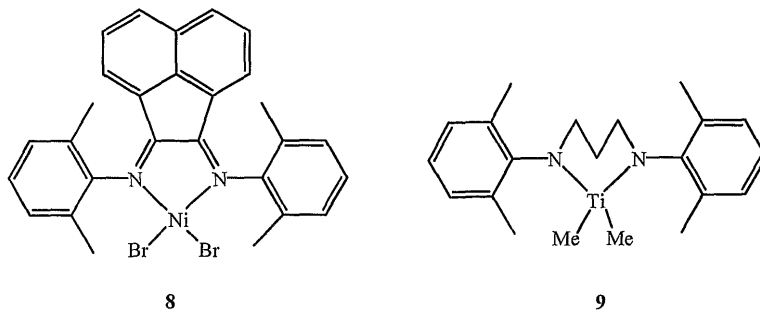
[0082]実験のいくつかを、捕捉剤の存在下で繰り返した。80 のベンゼンに溶かした 1 M $t\text{-BuOLi}$ (0.1 mL) 及び 10% AIBN を用いることにより、[5] 2 からのポリマー形成は依然として生ずるが、遅くなる。完全な変換には、18 時間を要した。25 でベンゼンに溶かした 1% CH_3OD 及び 10% AIBN を用いることにより、ポリマーが 8 時間で形成され、このポリマーは、組み込まれた重水素を含有していない。25 でベンゼンに溶かした 1% CD_3OD 及び 10% AIBN を用いることにより、ポリマーが 10 時間で形成され、このポリマーは、組み込まれた重水素を CHD (0.82 ppm、 ^2D NMR において) として含有する。

【0082】

[0083]様々な濃度の $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ を含有する C_6D_6 溶液中の AIBN (0.015 M) の消失は、室温 (25) で、一次速度式に従った。見かけの速度定数 k は、方程式 $k = 0.49 [\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}] / \text{Lモル}^{-1} \text{秒}^{-1}$ に従った。リチウム塩が存在しない場合、数日後でも反応は観察できなかった。

【0083】

【化8】



【0084】

[0084]試みられた $[n]_2$ の遷移金属触媒重合。カチオン重合を、第4族メタロセンをベースにした古典的な触媒 (Gibson 及び Spitzmesser 1995) よりも活性のある、最近開発された非メタロセン遷移金属触媒 (Gibson 及び Spitzmesser 2003; Johnson 他 1995; Scollard 他 1996) を使用して試みた。ジイミンニッケル触媒 8 を調製し (Johnson 他 1995)、助触媒として MAO と共に使用し、チタンのジアミド錯体 9 を調製し (Scollard 他 1996)、助触媒として $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ と共に使用した (Scollard 及び McConville JACS 1996)。両方の触媒は、1-ヘキセンを高分子量ポリマーに重合することが立証されたが、 $[n]_2$ 、 $n = 5$ 及び 6 を重合する試みのすべては、 $[n]_2$ の固体サンプルを 1 日だけベンチトップに静置させることによって得られたものよりも M_w が 1700~2600 と小さい、低分子量オリゴマーしかもたらさなかった。2 日までの長い反応時間は、分子量の上昇に繋がらなかった。

【0085】

[0085]その外観及びコンシステンシーによって提示されるように、また GPC 分析及び NMR 分光法によって証明されるように、 $[n]_2$ の Li^+ 触媒反応の生成物は、ポリマーであり飽和している。出願人は理論に拘泥するものではないが、不十分に溶媒和した (「裸の」) Li^+ 陽イオンは、開始形態に関わらず、重合を引き起こすのに不可欠であるように見えることに留意されたい。これらのイオンが、より大きいアルカリ金属陽イオンにより置換され、又は 12-クラウン-4 若しくはテトラヒドロフランと錯化することにより不活性化した場合、反応は進行しない。 $t\text{-BuOLi}$ の不活性化作用は、その塩基度を原因とすることができ、それによって、おそらくは Li^+ 陽イオンを $t\text{-BuOLi}_2^+$ の形に結合することが可能である。

【0086】

[0086] Li^+ 陽イオンを「裸に」するための要件は、 Li^+ が重合プロセスにおいて Lewis 酸の役割を演ずることを強く示唆する。重合メカニズムの個々のステップに対するそ

10

20

30

40

50

の作用は、観察結果のほとんどにおいて完全に切り離されておらず、開始（ラジカル形成）及び連鎖伝播の両方が明らかに触媒される：(i)裸の Li^+ の存在下、AIBNは、有用な速度で既に25で分解し、過酸化ジ-t-ブチルは80で分解するが、これは、それぞれ通常必要とされる約60及び100を超える温度よりも十分に低い。 Li^+ イオンが2倍過剰な場合でも観察される、 Li^+ 濃度に対するAIBN分解速度定数の線形従属は、少量のAIBNが、高速の前平衡で Li^+ と錯化すること、及びこの錯体がゆっくりと Li^+ 、 N_2 、及びラジカルに分解することを示唆している。(ii)室温での光開始により、重合は、裸の Li^+ が存在する場合のみ生じ、重合は、12-クラウン-4の添加によって抑制される。これは、伝播も触媒されることを実証している。 Li^+ によるラジカル伝播ステップを促進させるための、最も簡単なメカニズムは、ラジカル又は末端二重結合との錯化と考えられる。

10

【0087】

[0087]両方のタイプのプロセスに関し、ルイス酸として働く Li^+ イオンの触媒作用についてかなり過去の類例がある。AIBNからラジカルへの分解は、 $AgClO_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 BCl_3 、 $AlEt_3$ 、及びその他のルイス酸によって促進される(Barton及びBorsig 1988a)。アクリロニトリルの重合の伝播速度定数は、 $LiCl$ を添加すると増大し(Bamford他 1957)、非常に数多くの類似する触媒金属塩の効果が、ルイス酸と効率的に錯化することが可能な官能基によって強力に活性化された様々なモノマーに関して報告されている(Barton及びBorsig 1988b)。そのようなメタクリレート及びその他の活性化二重結合との錯化は、共重合でモノマーの反応性を変化させるために、またポリマーの立体規則性に影響を及ぼすために、しばしば使用されてきた(Renaud及びGerster 1988; Ray他 2003; Lutz他 2003; Lutz他 2004)。

20

【0088】

[0088]本明細書には、 Li^+ 陽イオンがかなり不完全に溶媒和していることを条件として、不活性化アルケンのラジカル重合でさえも Li^+ 触媒作用を受けることができるという発見が、提示されている。 $LiMeC(BMe)_2$ をベンゼンに溶かした溶液及び同様の領域における、これら陽イオンの驚くべきルイス酸活性は、通常使用される溶液及びそれ自体は実に活性な、十分溶媒和した Li^+ イオンを含有する $LiClO_4$ のエーテル(Braun及びSauer 1986; Grieco 1993; Saito 2000; Kumar 2001)溶液に対して、ペリ環反応のルイス酸触媒作用が大幅に増強すること(Moss他 2001)、及び高温でメチル化カルボラン陰イオンからメチド陰イオンを引き抜くことができること(Janousek他 2004)の両方によって、十分に例示されている。

30

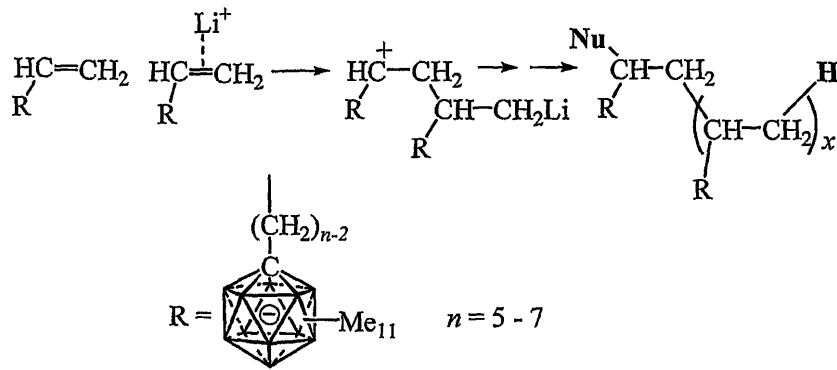
【0089】

[0089]多くの金属塩(しかしリチウム塩ではない)及びその他のルイス酸は、不活性化アルケンのカチオン重合を開始することが知られているので(Cheradame 1984)、観察された生成物へのこの経路を、基本的に考慮する必要がある。 Li^+ がその他の金属陽イオンのように働いた場合、最初のステップは、二重結合との錯化、及び別のアルケニルカルボラン陰イオンの二重結合上での、活性化した二重結合による求電子攻撃の開始になると考えられる(スキーム4)。連鎖成長は、結晶化用の溶媒として使用された、空気からの水やメタノールなど、外来の求核試薬Nuによって終わると考えられる。またどちらか一方が、最初に形成された CLi 結合を CH 結合に変換すると考えられる。

40

【0090】

【化9】



10

スキーム4:[n]2、n=5~7のカチオン重合に関する仮説上のメカニズム

【0091】

[0090]このメカニズムの中心となるアルキルリチウム化合物の仲介は、特に重合が周囲雰囲気においてさえも促進することを思い起こす場合、まったくありそうもなく、空気を除去することで抑制され、AIBNなどのラジカル開始剤を添加することによって再活性化される。CH₃ODの存在下で形成されるオリゴマーは、組み込まれた重水素を含有しないのに対し、CD₃ODの存在下で形成されるオリゴマーは含有するので、示される陽イオンメカニズム、及び現在はリチウム陽イオンに起因するとされる役割をプロトンが演ずると考えられるその他の陽イオンメカニズムも、実際には安全に排除できると考えられる。

20

【0092】

[0091]また、活性金属ベース触媒が、単純末端アルケンの重合を触媒する一方で末端アルケン[n]2の著しい重合を引き起こすことができないことは、陽イオンメカニズムに反論する内容である。この珍しい触媒活性の損失に関する同様の理由は、金属中心とアルケニルカルボラン陰イオンとの分子内結合による触媒アルケン錯体の不活性化である。そのような、様々な金属ベース陽イオンとメチル化カルボラン陰イオンのメチド系（メチル陰イオン様）メチル基との結合は、十分に特徴付けられている（Clark他 2004；King他 1999；Zharov他 2000；Zharov他 2004；Ingleson他 2005）。MeC(BMe)₁₁⁻陰イオンからのt-ブチル陽イオンによるメチド陰イオンの明らかに容易な引抜きに基づいて、考慮中のメカニズムに関与する鎖末端カルボカチオンは、C(BMe)₁₁⁻陰イオンと結合するだけではなく、実際にそこからメチル基を引き抜くことが予測される。このように、[n]2の観察される重合では、実現可能な連鎖伝播中間体になるようには見えない。

30

【0093】

[0092]重合がラジカルメカニズムによって進行する場合、Li⁺陽イオンは、開始剤からのラジカルの生成を促進させること、及び二重結合へラジカル攻撃を促進させて二次アルキルラジカルを生成することの両方によって作用する。連鎖成長は、おそらく、アリル水素の引抜きに起因した連鎖移動によって終端する。

40

【0094】

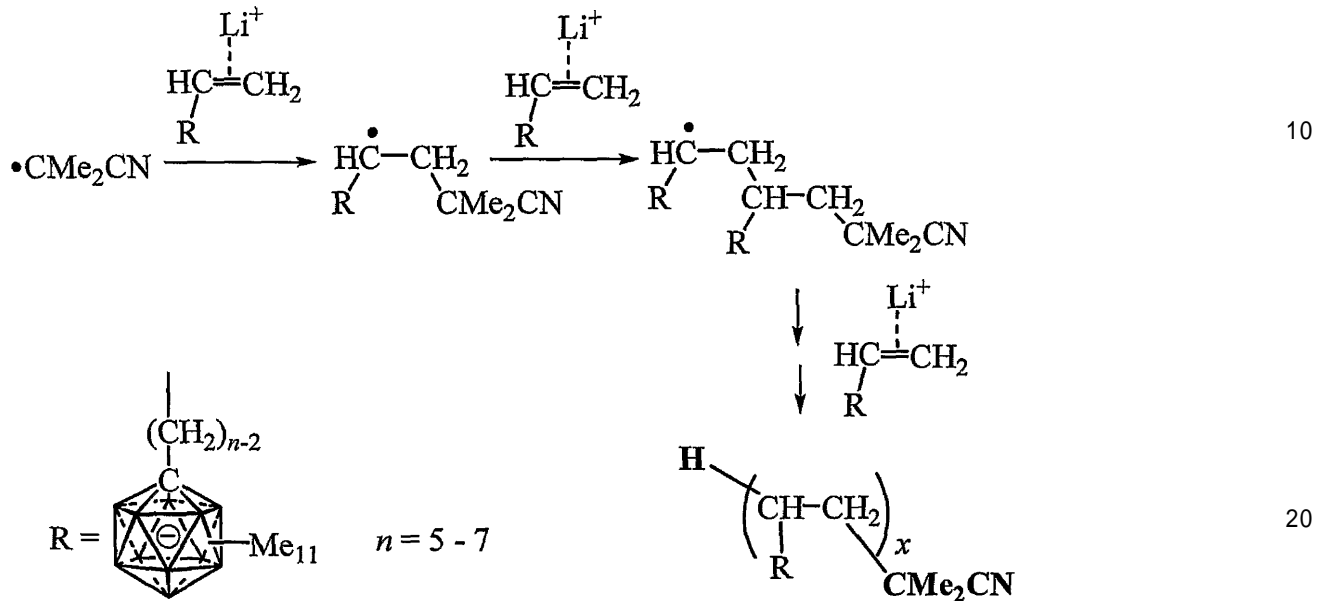
[0093]Li⁺がラジカル伝播ステップを促進させることのできる、2つの簡単な方法は、ラジカルとの錯化及びアルケンとの錯化である。20年前、ab initio計算（Clark 1986）によれば、メチルラジカルをエチレンに添加する際の活性化障壁は、後者がLi⁺と錯化した場合に半分未満に低下することが予測され、Li⁺陽イオンがラジカルよりもアルケンから移動しやすくなることを示すものは何も報告されなかった。より最近の計算（Horn及びClark 2003）では、そのような錯化による二重結合の活性化は一般的であり、エチレンに限定されないことが予測された。非常に弱い配位溶媒中で孤立した二重結合を錯化することが可能な「裸の」Li⁺陽イオンの供給源

50

として働くと考えられる、可溶性の塩は、入手可能ではなく、また陰イオン $[n]^-$ はこの点に関して極めて珍しいので、本発明者等が承知する限り、これらの計算結果の実験的検証がなされなかったことは、おそらく意外なことではない。本発明者等が、計算結果を額面通りに解釈する場合、スキーム 5 に示されるメカニズムが得られる。

【0095】

【化10】



スキーム5:[n]2, n=5~7のラジカル重合に関して提案されたメカニズム。
鎖末端水素の引抜きは、明確に示されていない。

【0096】

[0094]カルボラン陰イオン置換基 R が存在しない、単純な不活性アルケンのリチウム陽イオン触媒ラジカル重合に関するメカニズムは、本明細書に記述されるものと同じであることが示される。

30

【0097】

[0095]この挙動も、活性化置換基が存在しない末端アルケンの重合では前例がないが、演繹的によりもっともらしく見え、上述の証拠すべてがこれに矛盾しない。酸素は、開始剤として明らかに働くことができ、末端水素基が存在する一因となっている。その除去により、ラジカル捕捉剤を添加した場合と同様に、反応が抑制される。酸素誘導開始のメカニズムは、調査されていない。酸素は、 Li^+ と $C=C$ 又は O_2 との錯化による二重結合への付加に向けて活性化され、また電子移動プロセスを誘導することによって、炭素上にラジカル中心も生成することができる。パーアルキル化カルボラン陰イオンの一電子酸化は困難であるが、おそらくは妨げられているとも考えられる。標準的なラジカル開始剤、AIBN又は過酸化ジ-t-ブチルの存在下で、酸素は必要ではなく、鎖末端基は、これらのラジカル開始剤から求められたものである。

40

【0098】

[0096]生成物の多分散性は、ラジカル重合で予測されたように高い。1-ヘキセンの存在下、共オリゴマー化が観察される。陰イオンと短アルケニル鎖、 $[n]^-$, $n=2\sim 4$ との広く知られている反応性は、おそらく、バルク状の $-C(BMe)_{11}^-$ 陰イオン置換基による立体障害に起因する。

【0099】

[0097] Li^+ 塩は、その他のラジカル反応も同様に触媒する。確かに、 $[n]^-$ のオリゴマーの分子量が決して非常に高くはないという観察結果は、連鎖移動をもたらすアリル水素の引抜きが、ラジカル付加プロセスそのものとほぼ同じように触媒されることを示唆

50

している。

【0100】

[0098]官能化カルボラン陰イオン $[n]2$ の、さらに改善された合成が発見されている。ウンデカメチル化陰イオン 3 の 1 -リチウム化誘導体の利用可能性は、珍しい $-C(BMe)_{11}^-$ 置換基を含有する化合物の調製に、幅広い意味合いを持つ。開始剤としてAIBNを用いた室温重合により得られた $[n]2$ のポリマーは、ナトリウムリチウム陽イオン伝導体として可能な用途、並びにその他の用途に適した分子量を有する。

【0101】

[0099]収集された証拠に基づき、 $[n]2$ の「自発的な」 Li^+ 触媒オリゴマー化は、ラジカルメカニズムによって進行すると考えられ、周囲酸素によって開始される。

10

【0102】

[0100]リチウム塩 $[n]2$ の場合、重合基質は、それ自体の触媒を保持する点がいづらが特殊である。しかし、 $Li^+MeC(BMe)_{11}^-$ などの弱配位溶媒に可溶なその他のリチウム塩は、ラジカル付加及びその他の反応のために、さらに単純なアルケンをも活性化することになるので、本発明の結果にはさらに広い意味合いがある。

【0103】

実施例1：Li塩触媒重合及び共重合

[0100]記号の定義：PIB = ポリ(イソブチレン)、PVAc = ポリ(酢酸ビニル)、PEA = ポリ(アクリル酸エチル)、PE = ポリエチレン、PP = ポリプロピレン、Meth = メタクリル酸メチル、AIBN = アゾイソブチロニトリル、Hx = 1-ヘキシル。

20

【0104】

[0101]リチウムカルボラン触媒： $LiCB_{11}Me_{12}$ は、PCT公開出願である国際公開第02/079210号パンフレットに記載されるように、またMoss他2001；King他1996；及びPospisil他1998により記述されるように調製する。本発明で有用な、リチウムカルボラン及びボラン塩を調製するための追加の方法は、米国特許第5731470号に示されている。

【0105】

[0102] $[Cs^+][1-ヘキシル-CB_{11}Et_9H_2^-]$ ： $[Cs^+][1-ヘキシル-CB_{11}H_{11}]$ (0.5g)を、攪拌棒を備えた丸底フラスコ(250ml)内で、 CaH_2 (5.0g、124mmol)及びスルホラン(30mL)と組み合わせた。 $EtOTf$ (6.0mL、38mmol)を、シリンジポンプを使用して15日間にわたり添加し、その内容物を室温で攪拌した。15日後、混合物を、 CH_2Cl_2 (300mL)で希釈し、粗いフリットに通して濾過した。濾液を、27% NH_4OH 40mLで急冷し、 CH_2Cl_2 を、ロータリーエバポレーターを使用して除去した。水(200mL)を添加することにより、二重層が形成され、水溶液を、 3×100 mlの $EtOEt$ で抽出し、20%の $CsCl$ 水溶液で対向流抽出(2×2)した。有機層を収集し、減圧下で濃縮することにより、生成物の濃厚な油及びスルホランが得られた。スルホランを、クーゲルロール装置を用いて300mmHg/150で除去し、粗製生成物を、50mLの水及び100mLのアセトン中で再結晶した。収量：0.60g。

30

【0106】

[0103] $[Cs^+][1-ヘキシル-CB_{11}Et_9Me_2^-]$ ： $[Cs^+][1-ヘキシル-CB_{11}Et_9H_2^-]$ (0.25g)を、攪拌棒を備えた丸底フラスコ(100ml)内で、 CaH_2 (4g)及びスルホラン(20mL)と組み合わせた。 $MeOTf$ (5mL)を、シリンジポンプを使用して4日間にわたり添加し、その内容物を室温で攪拌した。4日後、混合物を、 CH_2Cl_2 (300mL)で希釈し、粗いフリットに通して濾過した。濾液を、27% NH_4OH 20mLで急冷し、 CH_2Cl_2 を、ロータリーエバポレーターを使用して除去した。水(100mL)を添加することにより、二重層が形成され、水溶液を、 3×20 mlの $EtOEt$ で抽出し、20%の $CsCl$ 水溶液で対向流抽出(2×2)した。有機層を収集し、減圧下で濃縮することにより、生成物の濃厚な油及びスルホランが得られた。スルホランを、クーゲルロール装置を用いて300m

40

50

mHg / 150 で除去し、粗製生成物を、10 mLの水及び50 mLのアセトン中で再結晶した。

【0107】

[0104]テトラフェニルホスホニウム3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 - ノナエチルカルバ - c l o s o - ドデカルボレート [P P h ₄⁺] [3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 - E t ₉ C B ₁₁ H ₃⁻] : C s ⁺ C B ₁₁ H ₁₂⁻ (1.00 g、3.62 mmol) を、攪拌棒を備えた丸底フラスコ (250 mL) 内で、CaH₂ (10.0 g、250 mmol) 及びスルホラン (30 mL) と組み合わせた。EtOTf (8.0 mL、50 mmol) を、シリンジポンプを使用して6日間にわたり添加し、その内容物を室温で攪拌した。6日後、混合物を、CH₂Cl₂ (300 mL) で希釈し、粗いフリットに通して濾過した。濾液を、27% NH₄OH 40 mLで急冷し、CH₂Cl₂ を、ロータリーエバポレーターを使用して除去した。水 (200 mL) を添加することにより、二重層が形成され、水溶液を、3 × 100 mLのEtOEtで抽出し、20%のCsCl水溶液で対向流抽出 (2 × 2) した。有機層を収集し、減圧下で濃縮することにより、生成物の濃厚な油及びスルホランが得られた。スルホランを、クーゲルロール装置を用いて300 mmHg / 150 で除去し、粗製生成物を、50 mLの水及び100 mLのアセトン中で再結晶した。収量 : 1.60 g (C s ⁺ 塩 83%) 。 { ¹ B } ¹ H NMR (P h ₄ P ⁺) 8.05 [m, 1 H, P C ₆ H ₅]、7.82 [m, 4 H, P C ₆ H ₅]、1.73 [s, 1 H, C (1)]、0.97 [s, 1 H, B (2)]、0.95 [s, 1 H, B (4)]、0.86 [t, 15 H, C H ₃ (7 - 11)]、0.69 [t, 3 H, C H ₃ (12)]、0.45 [q, 10 H, C H ₂ (7 - 11)]、0.32 [m, 6 H, C H ₂ (3, 5, 6)]、0.25 [q, 2 H, C H ₂ (12)] ; ¹ B NMR 2.06 [s, B (12)]、- 5.03 [s, 5 B, B (7 - 11)]、- 10.4 [b r, 3 B, B (3, 5, 6)]、- 19.45 [b r, 2 B, B (2, 4)] ; { ¹ H } ¹ ³ C NMR 7.34 [s, C H ₂ (7 - 11)]、60.88 [s, C (1)]、118.98 [d, P C ₆ H ₅]、132.45 [d, P C ₆ H ₅]、135.21 [d, P C ₆ H ₅]、136.77 [d, P C ₆ H ₅] ; E S I M S (-) m / z 397、予測された同位体分布。I R (K B r) 2890、2810、1482、1365、1295、1170、915 c m ⁻¹。元素分析 C ₄₃ H ₆₈ B ₁₁ P の計算値 : C, 70.28 ; H, 9.33。実測値 : C, 70.30 ; H, 9.30。

10

20

30

【0108】

[0105] [C s ⁺] [1 - H - C B ₁₁ E t ₉ M e ₂⁻] : [C s ⁺] [1 - H - C B ₁₁ E t ₉ H ₂⁻] を、攪拌棒を備えた丸底フラスコ (100 mL) 内で、CaH₂ 及びスルホランと組み合わせた。MeOTfを、シリンジポンプを使用して4日間にわたり添加し、その内容物を室温で攪拌した。4日後、混合物を、CH₂Cl₂ で希釈し、粗いフリットに通して濾過した。濾液を、27% NH₄OHで急冷し、CH₂Cl₂ を、ロータリーエバポレーターを使用して除去した。水を添加することにより、二重層が形成され、水溶液をEtOEtで抽出し、20%のCsCl水溶液で対向流抽出した。有機層を収集し、減圧下で濃縮することにより、生成物の濃厚な油及びスルホランが得られた。スルホランを、クーゲルロール装置を用いて300 mmHg / 150 で除去し、粗製生成物を、水 / アセトン (1 : 9) 中で再結晶した。

40

【0109】

[0106] C s ⁺ 塩を、下記のように L i ⁺ 塩に変換した : C s ⁺ 塩をジエチルエーテルに溶解し (3 × 10 mL)、エーテル層を、20%のLiCl水溶液で3回抽出し、LiCl溶液をエーテルで2回抽出した。組み合わせた有機層の溶媒を減圧下で除去することにより、固体が得られ、これを減圧下で、100 で一晩乾燥した。

【0110】

様々な L i ⁺ 塩を使用した、ポリマー前駆体、例えば末端アルケンのラジカル重合 :

[0107]基本手順 : 指定されるような、暗所の空気中若しくはUV照射によって、又は三重凍結ポンプ解凍脱気によって、記述される重量パーセンテージの開始剤 (10%) を含

50

有する、1, 2 - ジクロロエタンに溶かしたモノマーの Li^+ 塩の約 10% 溶液を、モノマー（即ち、ポリマー前駆体）（気状モノマーに関しては 1 気圧、又は液体モノマーに関しては 1 M 溶液）に添加し、指定された時間だけ、室温で攪拌し（空気又は AIBN 開始）又は 80 に加熱した（DTBP 開始）。Pyrex フィルタを備えた 450 W 中圧水銀灯を使用して、Rayonet 回転式装置内で、室温で照射を行った。溶媒のほとんどを蒸発させ、SEC 分析のために THF 中に少量のサンプルを取り出し、メタノール（約 5 mL）を添加し、沈殿したポリマー（230 ~ 470 mg）を濾過し乾燥した。濾液を蒸発させることにより、ほぼ定量的に触媒が得られた。これらの ^1H 及び ^{13}C NMR スペクトルが得られ、文献中のスペクトルと比較した。

【0111】

[0108] 1 - ヘキセンの重合に適用される基本手順：記述される重量パーセンテージの開始剤（10%）を含有する、1, 2 - ジクロロエタン（又はシクロヘキサン）に溶かした Li^+ 塩の 10% 溶液を、1 - ヘキセンに添加し、Pyrex フィルタを備えた 450 W 中圧水銀灯を使用して、Rayonet 回転式装置内で、室温で照射を行った。10 時間後、溶媒のほとんどが蒸発し、SEC 分析用に THF 中に少量サンプルを取り出し、メタノール（約 5 mL）を添加し、沈殿したポリマー（230 ~ 470 mg）を濾過し乾燥した。濾液を蒸発させることによって、ほぼ定量的に触媒が得られた。

【0112】

様々な Li^+ 塩から調製されたポリヘキセンを、 ^1H 、 ^{13}C NMR、及び SEC により分析した。 $\text{Li}^+ \text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$ を使用したモノマーのラジカル重合。

[0109] 1 - ヘキセンの $\text{Li}^+ \text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$ 触媒重合のための代表的な手順：1 - ヘキセン（420 mg）の 1, 2 - ジクロロエタン（5 mL）溶液に、 $\text{Li}^+ \text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$ （42 mg）を添加し、その内容物を、周囲条件下で室温で攪拌した。18 時間後、メタノール 5 mL を添加することによって、ポリ - 1 - ヘキセンを沈殿させた。ポリマーを濾過し、一晚真空乾燥した。濾液を蒸発させることにより、 $\text{Li}^+ \text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$ が 40 mg 得られた。図 12 は、本明細書に記述される方法を使用して調製されたポリマーの、代表的な ^1H NMR スペクトルを示す。末端のヒドロキシル末端基を、イソシアン酸トリクロロアセチルで処理した後に定量した。その他のスペクトルが得られたが、ここに図示していない（データは既に示してある）。

【0113】

触媒として $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ を使用して、高分子量 PIB を調製するための手順：

[0110] シクロヘキサン（50 mL）に溶かしたイソブチレン（5.0 g）の飽和脱気溶液に、 $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ （50 mg）及び過酸化ジ - t - ブチル（0.6 mL）を添加し、その内容物を 80 に加熱した。16 時間後、メタノール 100 mL を添加することによって、ポリ（イソブチレン）を沈殿させた。ポリマー（3.9 g、78%）を、濾過によって回収した。これを 200 ミリトルで一晩乾燥した。濾液を蒸発させることにより、触媒（488 mg）を回収した。

【0114】

触媒として $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ を使用して、高分子量 PE を調製するための手順：

[0111] シクロヘキサン（25 mL）にエチレン（2.5 g）を溶かした飽和脱気溶液に、 $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ （25 mg）及び過酸化ジ - t - ブチル（0.3 mL）を添加し、その内容物を 80 に加熱した。19 時間後、メタノール 50 mL を添加することによって、ポリエチレンを沈殿させた。ポリマー（1.9 g、75%）を、濾過によって回収した。これを 200 ミリトルで一晩乾燥した。濾液を蒸発させることにより、触媒（240 mg）を回収した。

【0115】

触媒として $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ を使用して、高分子量 PP を調製するための手順：

10

20

30

40

50

[0112]シクロヘキサン(25 mL)にプロピレン(2.5 g)を溶かした飽和脱気溶液に、 $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ (25 mg)及び過酸化ジ-t-ブチル(0.3 mL)を添加し、その内容物を80 に加熱した。15時間後、メタノール50 mLを添加することによって、ポリポリプロピレンを沈殿させた。ポリマー(1.7 g、70%)を、濾過によって回収した。これを200ミリトルで一晩乾燥した。濾液を蒸発させることにより、触媒(245 mg)を回収した。

【0116】

触媒として $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ を使用して、高分子量ポリヘキセンを調製するための手順：

[0113]1-ヘキセン(420 mg)の脱気シクロヘキサン(5 mL)溶液に、 $\text{LiHxCB}_{11}\text{Et}_9\text{Me}_2$ (4.2 mg)及び過酸化ジ-t-ブチル(0.06 mL)を添加し、その内容物を80 に加熱した。18時間後、メタノール10 mLを添加することによって、ポリヘキセンを沈殿させた。ポリマー(340 mg、80%)を、濾過によって回収した。これを200ミリトルで一晩乾燥した。濾液を蒸発させることにより、触媒(38 mg)を回収した。

【0117】

[0114]触媒として LiBARF を使用して、ポリヘキセンを調製する試み：1-ヘキセン(420 mg)の1,2-ジクロロエタン(5 mL)溶液に、 LiBARF (溶媒なし、42 mg)を添加し、その内容物を、周囲条件下、空气中で室温で攪拌した。42時間後、ポリマーは得られなかった。

【0118】

[0115]1-ヘキセン(420 mg)の脱気1,2-ジクロロエタン(5 mL)溶液に、 LiBARF (溶媒なし、42 mg)及び AIBN (10 mg)を添加し、その内容物を室温で攪拌した。50時間後、ポリマーは得られなかった。

【0119】

[0116]1-ヘキセン(420 mg)の脱気1,2-ジクロロエタン(5 mL)溶液に、 LiBARF (溶媒なし、42 mg)及び過酸化ジ-t-ブチル(0.06 mL)を添加し、その内容物を、80 に加熱した。50時間後、ポリマーは得られなかった。

【0120】

[0117]触媒として $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ を使用して、 PIB-co-PVAc を調製するための手順：1,2-ジクロロエタン(50 mL)にイソブチレン(4.8 g)を溶かした飽和脱気溶液に、 $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ (480 mg)、酢酸ビニル(新たに蒸留したもの、7.4 g)、及び過酸化ジ-t-ブチル(0.5 mL)を添加し、その内容物を、80 に加熱した。18時間後、揮発性物質が除去され、メタノール50 mLを添加することによって粗製コポリマー混合物を沈殿させた。ポリ(イソブチレン)を、12時間かけて石油エーテルを用いたソックスレー抽出により除去し、ポリ(酢酸ビニル)はアセトン抽出で除去した。残留コポリマー(0.72 g、22%)を、200ミリトルで一晩乾燥した。アセトン抽出の濾液を蒸発させることによって、触媒(472 mg)を回収した。図3は、コポリマーに関するGPCの結果を示し、ホモポリマーが同様に存在することを示している。図4は、生成されたIB(下部)とVAc(上部)又はEA(上部)とのポリマーの比を示す。図5は、IB及びEAのコポリマーの ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを示す。図6は、IB及びVAcのコポリマーの ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを示す。図7は、IB/VAc及びIB/EAのコポリマーのDSCスキャンを示す。

【0121】

[0118]触媒として $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ を使用して、 PIB-co-PEA を調製するための手順：イソブチレン(4.9 g)を1,2-ジクロロエタン(50 mL)に溶かした飽和脱気溶液に、 $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ (490 mg)、アクリル酸エチル(新たに蒸留したもの、8.6 g)、及び過酸化ジ-t-ブチル(0.5 mL)を添加し、その内容物を80 に加熱した。18時間後、揮発性物質が除去され、粗製コポリマー混合物を、

10

20

30

40

50

メタノール50 mLを添加することによって沈殿させた。ポリ(イソブチレン)を、ヘキサンで抽出することによって除去し、ポリ(アクリル酸エチル)をアセトン抽出によって除去した。残留コポリマー(0.65 mg、17%)を、200ミリトルで一晩乾燥した。触媒(485 mg)を、アセトン抽出の濾液を蒸発させることによって回収した。図3は、コポリマーのGPC結果を示し、両方のホモポリマーが同様に存在することを示している。

【0122】

[0119]触媒としてLiCB₁₁Me₁₂を使用して、ヘキセン-co-PVAcを調製するための手順：1-ヘキセン(420 mg)を1,2-ジクロロエタン(5 mL)に溶かした脱気溶液に、LiCB₁₁Me₁₂(42 mg)、酢酸ビニル(新たに蒸留したもの、430 mg)、及びAIBN(10 mg)を添加し、その内容物をRTで攪拌した。18時間後、揮発性物質が除去され、粗製コポリマー混合物を、メタノール10 mLを添加することによって沈殿させた。コポリマー(0.820 g、88%)を、200ミリトルで一晩乾燥した。触媒(35 mg)を、濾液を蒸発させることによって回収した。

10

【0123】

[0120]触媒としてLiCB₁₁Me₁₂を使用して、ヘキセン-co-methを調製するための手順：1-ヘキセン(420 mg)を1,2-ジクロロエタン(5 mL)に溶かした脱気溶液に、LiCB₁₁Me₁₂(42 mg)、メタクリル酸メチル(新たに蒸留したもの、500 mg)、及びAIBN(10 mg)を添加し、その内容物をRTで攪拌した。18時間後、揮発性物質が除去され、粗製コポリマー混合物を、メタノール10 mLを添加することによって沈殿させた。コポリマー(0.890 g、90%)を、200ミリトルで一晩乾燥した。触媒(38 mg)を、濾液を蒸発させることによって回収した。

20

【0124】

[0121]触媒としてLiCB₁₁Me₁₂を使用して、Me₃SiCH=CH₂-co-VAcを調製するための手順：ビニルトリメチルシラン(420 mg)を1,2-ジクロロエタン(5 mL)に溶かした脱気溶液に、LiCB₁₁Me₁₂(42 mg)、酢酸ビニル(新たに蒸留したもの、370 mg)、及びAIBN(10 mg)を添加し、その内容物をRTで攪拌した。18時間後、揮発性物質が除去され、粗製コポリマー混合物を、メタノール10 mLを添加することによって沈殿させた。コポリマー(0.78 g、85%)を、200ミリトルで一晩乾燥した。触媒(40 mg)を、濾液を蒸発させることによって回収した。

30

【0125】

[0122]触媒としてLiCB₁₁Me₁₂を使用して、Me₃SiCH=CH₂-co-methを調製するための手順：ビニルトリメチルシラン(420 mg)を1,2-ジクロロエタン(5 mL)に溶かした脱気溶液に、LiCB₁₁Me₁₂(42 mg)、メタクリル酸メチル(新たに蒸留したもの、410 mg)、及びAIBN(10 mg)を添加し、その内容物をRTで攪拌した。18時間後、揮発性物質が除去され、粗製コポリマー混合物を、メタノール10 mLを添加することによって沈殿させた。コポリマー(0.81 g、92%)を、200ミリトルで一晩乾燥した。触媒(40 mg)を、濾液を蒸発させることによって回収した。

40

【0126】

実施例2：リチウムカルボランポリマー前駆体のラジカル重合

[00101]標準的な真空及び不活性雰囲気技法を使用して、実験操作を実施した。化学物質は試薬級であり(Aldrich)；ある1は合成し、いくつかはKatchem, Ltd.、Elisky Kranohorske 6、11000 Prague 1、チェコ共和国から購入した。THFをナトリウム上で乾燥し、使用前に蒸留した。ニッケル触媒8、チタン触媒9、及びB(C₆F₅)₃を、文献に記載されているように(それぞれJohnson他 1995；Scollard他 1996；Masse y及びPark 1964)調製した。MAOをトルエン(Aldrich)に溶かした10%溶

50

液を使用した。BHプロトンのプロトン移動を、ホウ素デカップリングにより測定した。化学シフトはppm(スケール)で得られる(正のシフト、低磁場):すべての ^1H 化学シフトは、ロック溶液からの内部残留プロトンを基準とし、 ^{11}B シフトは $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}[\text{B}(\text{OMe})_3, 18.1\text{ppm}]$ を基準とした。外部参照物質を、同じチューブ内の毛管に入れた。NMR溶媒は、他に特に指示しない限り、 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ であった。エレクトロスプレー陰及び陽イオン質量スペクトルを、メタノール(モノマー)又はTHF(ポリマー)中で測定した。すべてのクロマトグラフィ分離は、Sor bent Technologies C18(60、 $40\mu\text{m}$)逆相カラムで行った。TLCを、C18シリカTLC Plates w/UV254アルミニウムバック付き($150\mu\text{m}$)で行い、メタノール/水(1:1)中でローダミン6G(エタノール溶液)により検出した。すべてのモノマーを、3回の凍結ポンプ解凍サイクルによって脱気し、Schlenk試験管内で保存した。

10

【0127】

[00102]図11は、本明細書に記述される方法を使用して調製されたポリマーの、代表的な ^1H NMRスペクトルを示す。その他のスペクトルが得られたが、ここに図示していない。

【0128】

[00103]ゲル透過クロマトグラフィ(GPC):ポリマーの分子量及び多分散性を、周囲温度でGPCによりTHF溶液中で決定し、Watersポリスチレン標準物質に対して校正した。Watersゲル透過クロマトグラフ、示差屈折計、屈折率検出器(RI 2414)、及びEMPOWERソフトウェアを、3カラム床(ビーズサイズが $5\mu\text{m}$ の、Styragel HR 4.6 \times 300mmカラムであり、分子量範囲が100~10000、500~30000、及び5000~60000である)及び流量0.3mL/分と共に、使用した。結果は、粗製ポリマー及びメタノールから沈殿させたものと同じであった。

20

【0129】

[00104]AIBN分解の速度論。 ^1H NMRによってモニタされた、 C_6D_6 溶液中のAIBN(0.015M)の消失は、室温(25)で一次速度式に従った。見かけの速度定数 $k \times 10^5 \text{秒}^{-1}$ は:0Mの Li^+ の場合 < 0.005 、0.007Mの Li^+ の場合(3.39 \pm 0.03)、0.015Mの Li^+ の場合(7.15 \pm 0.10)、0.023Mの Li^+ の場合(11.27 \pm 0.14)、及び0.031Mの Li^+ の場合(15.15 \pm 0.07)であった。示される誤差は、3回の独立した動態実験における最大偏差である。

30

【0130】

[00105]基本合成手順。リチウム塩への変換、手順P1。 Me_3NH^+ 又は Cs^+ 塩を、ジエチルエーテルに溶解し($3 \times 10\text{mL}$)、エーテル層を、20%の LiCl 水溶液で3回抽出し、 LiCl 溶液をエーテルで2回抽出した。組み合わせた有機層の溶媒を、減圧下で除去することによって固体が得られ、これを減圧下で、100で一晚乾燥した。

40

【0131】

[00106]1-LiC(BMe) $_{1,1}^-$ 及び $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-2\text{C}(\text{BMe})_{1,1}^- \text{Cs}^+$ ([n]2)の調製、手順P2(表4)。アルゴン中、-78で、4又は5(1当量)を50mLのTHF又はトルエンに溶かしたものを、1.6Mのt-BuLi(ペンタンに溶かした1.6M溶液、2.2当量)で処理し、その温度で15分間攪拌した。得られた溶液を、-20で、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ (2.5当量)のTHF又はトルエン溶液中にカニューレで投入し、次いで室温で又は50の還流下で維持した。約15~72時間後、水を添加することによって反応を停止させた。溶媒を蒸発させ、[n]2をジエチルエーテル中に抽出し($3 \times 20\text{mL}$)、その後、20% CsCl 水溶液で抽出した($3 \times 15\text{mL}$)。溶媒を蒸発させた後、得られた固体を、緩衝させた水/メタノール溶離剤(50%のメタノール、50%の水、それぞれ Et_3N 0.7%

50

及び AcOH 1% を含有する) を使用して逆相カラムクロマトグラフィにより精製した。化合物 4 及び 5 の調製については、Vyakarana 2006 に記載されている。

【0132】

【表4】

表4. 基本手順P2における生成物 [n] 2 の収率

n	4	t-BuLi	CH ₂ =CH-(CH ₂) _{n-2} -Br	時間	T	[n]2
	g, mmol	mL, mmol	g, mmol	(時)	°C	g, %
3	0.100, 0.18	0.25, 0.40	0.055, 0.45	72	50	0.058, 69
4	0.075, 0.13	0.20, 0.29	0.045, 0.33	28	RT	0.042, 64
5	0.100, 0.18	0.25, 0.40	0.067, 0.45	20	RT	0.053, 58
6	0.050, 0.09	0.15, 0.20	0.036, 0.23	32	RT	0.030, 65
7	0.135, 0.24	0.35, 0.53	0.106, 0.60	15	RT	0.098, 77

10

【0133】

[00107] Br(CH₂)_nC(BMe)_{1,1}-Cs⁺ ([n] 7) の調製、手順 P 3 (表 5)。アルゴン中、-78 で、4 又は 5 (1 当量) を 50 mL の THF 又はトルエンに溶かしたものを、t-BuLi (ペンタンに溶かした 1.6 M 溶液、2.5 当量) で処理し、その温度で 15 分間攪拌した。得られた溶液を、-20 で、Br(CH₂)_nBr (2.5 当量) の THF 又はトルエン溶液中にカニューレで投入し、次いで室温で維持した。6 ~ 18 時間後、水を添加することによって反応を停止させた。溶媒を蒸発させ、生成物をジエチルエーテル中に抽出し (3 × 20 mL)、その後、20% CsCl 水溶液で抽出した (3 × 15 mL)。溶媒を蒸発させた後、得られた固体を、緩衝させた水/メタノール溶離剤 (50% のメタノール、50% の水、それぞれ Et₃N 0.7% 及び AcOH 1% を含有する) を使用して逆相カラムクロマトグラフィにより精製した。

20

【0134】

[00108] [n] 7 から Cs⁺ [n] 2 の調製、手順 P 4 (表 6)。0 で、20 mL のベンゼンに溶かした TMP (6.31 mL、37.2 mmol) に、1.6 M n-BuLi (23.2 mL、37.2 mmol) を滴下した。5 分後、得られた LiTMP 溶液 (5.0 当量) を、50 で、攪拌した Cs⁺ [n] 7 (1 当量) のベンゼン溶液にカニューレで投入した。45 分後に、100 mL の 25% CsCl (aq) を用いて反応を停止させ、THF を減圧下で蒸発させた。粗製生成物を、得られた水性混合物から、3 × 100 mL の EtOEt で抽出し、減圧下で濃縮した。これをクロマトグラフィによって精製し、さらにアセトン (100 mL) 及び水 (30 mL) から再結晶させることにより、[n] 7 が白色結晶として得られた。

30

【0135】

【表5】

表5. 基本手順P3における生成物 [n] 7 の収率

n	4	t-BuLi	Br-(CH ₂) _n -Br	時間	[n]7
	g, mmol	mL, mmol	g, mmol	(時)	g, %
3	0.150, 0.27	0.45, 0.68	0.140, 0.68	6	0.112, 75
4	0.500, 0.90	1.50, 2.25	0.500, 2.25	9.5	0.410, 81
5	0.500, 0.90	1.50, 2.25	0.520, 2.25	15	0.340, 65
6	0.220, 0.40	0.65, 1.00	0.250, 1.00	12	0.200, 85
7	0.100, 0.18	0.25, 0.40	0.110, 0.40	18	0.086, 79

40

50

【 0 1 3 6 】

【 表 6 】

表 6. 基本手順 P 4 における生成物 [n] 2 の収率

n	[n]7 g, mmol	LiTMP g, mmol	[n]2 g, %
3	0.250, 0.45	0.34, 2.25	0.200, 93
4	0.340, 0.60	0.45, 3.00	0.280, 96
5	0.100, 0.17	0.13, 0.85	0.078, 91
6	0.100, 0.18	0.14, 0.90	0.075, 87
7	0.390, 0.64	0.48, 3.20	0.330, 98

10

【 0 1 3 7 】

【00109】アルケニルトシレートを使用した Cs^+ [n] 2 の調製、手順 P 5 (表 7)。
アルゴン中、 $-78^\circ C$ で、50 mL の THF 又はトルエンに溶かした 4 又は 5 (1 当量) を、1.6 M n-BuLi (ペンタンに溶かした 1.7 M 溶液、2.2 当量) で処理し、その温度で 15 分間攪拌した。得られた溶液を、 $-20^\circ C$ で、 $CH_2=CH(CH_2)_nOTos$ (2.5 当量) の THF 又はトルエン溶液にカニューレで投入し、次いで室温で維持した。約 10 ~ 15 分後、水を添加することによって反応を停止させた。溶媒を蒸発させ、[n] 2 をジエチルエーテルで抽出し (3 x 20 mL)、その後、20% の CS_2 水溶液で抽出した (3 x 15 mL)。溶媒を蒸発させた後、得られた固体を、MeOH / 水 (1 : 9) を使用して再結晶させた。

20

【 0 1 3 8 】

【 表 7 】

表 7. 基本手順 P 5 における生成物 [n] 2 の収率

n	4	t-BuLi	$CH_2=CH-(CH_2)_{n-2}-OTos$	時間	[n]2
	g, mmol	mL, mmol	g, mmol	(時)	g, %
3	0.075, 0.13	0.20, 0.29	0.070, 0.33	10	0.060, 95
4	0.050, 0.09	0.15, 0.20	0.052, 0.23	12	0.041, 92
5	0.100, 0.18	0.25, 0.40	0.108, 0.45	15	0.088, 98
6	0.100, 0.18	0.25, 0.40	0.115, 0.46	9	0.082, 89
7	0.050, 0.09	0.15, 0.20	0.062, 0.23	6	0.043, 91

30

【 0 1 3 9 】

【00110】[n] 2 の Li^+ 塩のラジカル重合。指示されるように、暗所の空気中若しくは UV 照射によって、又は三重凍結ポンプ解凍脱気によって、記述される重量パーセントの開始剤を含有する、ベンゼン (約 15 mL) に溶かしたモノマーの Li^+ 塩の約 10% 溶液を、指定された時間だけ室温で静置した。照射を、Pyrex フィルタを備えた 450 W 中圧水銀灯を使用して、Rayonet 回転式装置内で室温で行った。

40

【 0 1 4 0 】

【00111】溶媒のほとんどを蒸発させ、GPC 分析用の少量のサンプルを THF 中に取り出し、メタノール (約 5 mL) を添加し、沈殿したポリマーを濾過し乾燥した。ポリマーは、THF、ベンゼン、アセトニトリル、及びアセトンに可溶である。これら 1H 及び ^{13}C NMR スペクトルは、モノマーの場合と非常によく類似していたが、ビニルの共鳴は存在しなかった。

【 0 1 4 1 】

50

[00112] 空気中での固体 Li^+ 塩からのポリマー (スペクトルは図示せず)。[5] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 2.74 ~ 0.90 (m)、-0.60 ~ 0.20 (m, BCH_3)、3.21 (m); ^{13}C NMR (100 MHz) 52.80、32.51、27.55、23.50、-3.26 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.12、-8.23、-10.20; IR (KBr ペレット) 566、668、730、764、832、871、900、1026、1084、1103、1142、1253、1268、1287、1302、1379、1408、1147、1631、2338、2357、2827、2890、2924 cm^{-1} 。[6] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 2.90 ~ 0.88 (m)、-0.16 ~ 0.55 (m, BCH_3)、3.32 (m); ^{13}C NMR (100 MHz) 53.01、35.20、33.22、32.91、27.80、-3.66 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.15、-8.34、-10.39。IR (KBr ペレット) 595、704、742、915、1035、1149、1257、1312、1377、1388、1426、1480、1502、1632、2360、2827、2897、2924 cm^{-1} 。[7] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 3.15 ~ 0.92 (m)、-0.18 ~ 0.49 (m, BCH_3)、3.46 (m); ^{13}C NMR (100 MHz) 55.05、53.09、51.24、32.84、31.25、28.77、27.50、25.39、22.24、-2.99 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.23、-8.80、-11.25; IR (KBr ペレット) 562、638、644、785、834、877、937、1040、1122、1295、1377、1458、1480、1627、2349、2533、2827、2859、2930 cm^{-1} 。

10

20

【0142】

[00113] 空気中での Li^+ 塩のベンゼン溶液からのポリマー (スペクトルは図示せず)。[5] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 2.90 ~ 1.05 (m)、-0.50 ~ 0.15 (m, BCH_3)、3.35 (m); ^{13}C NMR (100 MHz) 53.25、33.24、28.09、23.99、-3.51 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.15、-8.44、-10.15; IR (KBr ペレット) 534、685、696、810、871、900、1004、1056、1390、1466、1487、1577、1622、2550、2593、2872、2897、2920 cm^{-1} 。[6] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 3.05 ~ 0.95 (m)、-0.10 ~ 0.49 (m, BCH_3)、3.44 (m); ^{13}C NMR (100 MHz) 51.05、38.88、35.80、33.10、27.10、-3.10 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.10、-8.10、-10.25; IR (KBr ペレット) 754、923、1275、1344、1409、1678、2839、2950 cm^{-1} 。[7] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 3.22 ~ 1.05 (m)、-0.05 ~ 0.50 (m, BCH_3)、3.55 (m); ^{13}C NMR (100 MHz) 58.46、50.25、36.77、34.60、32.11、28.08、23.50、-3.55 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.31、-8.55、-11.01; IR (KBr ペレット) 698、723、762、1008、1049、1160、1231、1367、1404、1487、1707、2541、2808、2890 cm^{-1} 。

30

40

【0143】

[00114] AIBN によるベンゼン中の Li^+ 塩からのポリマー (スペクトルは図示せず)。[5] 2 : ^1H NMR (300 MHz) 3.05 ~ 0.1.10 (m)、-0.52 ~ 0.20 (m, BCH_3); ^{13}C NMR (100 MHz) 68.34、53.45、32.36、31.06、28.49、-2.52 ($\text{B}-\text{CH}_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (96 MHz) 0.12、-9.11、-10.50; IR (KBr ペレット) 754、824、845、1155、1240、1390、1603、2588、2844、2960 cm^{-1} 。[6] 2 : AIBN を含むベンゼン中。 ^1H NMR (3

50

00 MHz) 3.30 ~ 1.15 (m)、-0.21 ~ 0.50 (m, B-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz) 63.88、53.55、35.81、32.78、30.66、27.65、25.50、-1.90 (B-CH₃); ¹¹B {¹H} NMR (96 MHz) 0.18、-8.66、-11.05; IR (KBr ペレット) 480、546、625、709、758、814、1088、1128、1247、1393、1600、2601、2953 cm⁻¹。 [7] 2: ¹H NMR (300 MHz) 3.40 ~ 1.30 (m)、-0.40 ~ 0.16 (m, B-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz) 72.34、55.50、53.88、34.10、33.92、31.09、28.32、27.41、-2.55 (B-CH₃); ¹¹B {¹H} NMR (96 MHz) 0.19、-8.15、-10.56; IR (KBr ペレット) 519、559、621、677、718、754、812、837、1114、1249、2604、2952 cm⁻¹。

10

【0144】

[00115] (t-BuO)₂ を用いた 1, 2 - ジクロロエタン中で照射された Li⁺ 塩からのポリマー (特性スペクトルは図示せず)。 [5] 2: ¹H NMR (300 MHz) 3.27 ~ 1.60 (m)、-0.55 ~ 0.28 (m, B-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz) 60.09、55.65、52.34、45.09、38.22、24.22、18.39、-3.08 (B-CH₃); ¹¹B {¹H} NMR (96 MHz) 0.18、-8.80、-10.22; IR (KBr ペレット) 492、503、557、660、725、883、910、1013、1051、1089、1382、1464、1600、2506、2577、2859、2914、2941 cm⁻¹。

20

[6] 2: ¹H NMR (300 MHz) 3.50 ~ 1.22 (m)、-0.62 ~ 0.01 (m, B-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz) 64.75、53.20、50.39、34.15、32.10、28.85、22.05、-3.85 (B-CH₃); ¹¹B {¹H} NMR (96 MHz) 0.11、-8.70、-10.50; IR (KBr ペレット) 611、736、780、921、970、1095、1143、1301、1388、1426、1627、2468、2533、2827、2892、2919 cm⁻¹。 [7] 2: ¹H NMR (300 MHz) 3.44 ~ 1.51 (m)、-0.60 ~ 0.00 (m, B-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz) 61.01、57.83、53.90、43.75、33.58、31.87、27.60、26.40、-3.50 (B-CH₃); ¹¹B {¹H} NMR (96 MHz) 0.10、-8.05、-10.20; IR (KBr ペレット) 655、736、866、1008、1138、1306、1377、1594、1632、2501、2827、2903、2935 cm⁻¹。

30

【0145】

[00116] その他の重合実験。 [5] 2 の Li⁺ 塩の約 10% の 1, 2 - ジクロロエタン溶液 (約 15 mL) に、化学量論量のヒドロキノン又は TEMPO を添加し、その内容物を加熱還流した。 16 時間後、サンプルを、¹H NMR 分光法及び GPC によって分析し、ポリマーは検出されなかった。 THF 溶媒での同様の実験では、ラジカルトラップがなくても、ポリマーは形成されなかった。

40

【0146】

[00117] [5] 2 の Li⁺ 塩の約 10% の 1, 2 - ジクロロエタン溶液 (約 15 mL) に、化学量論量の 1,2 - クラウン - 4 を添加し、その内容物を、室温で 4 日間攪拌した。¹H NMR 分光法では、ポリマーの形成が観察されなかった。

【0147】

[0123] [5] 2 の Na⁺ 又は Cs⁺ 塩の、約 10% のベンゼン溶液を、RT で 2 日間放置し、反応の進行を ¹H NMR 分光法によりモニタした。ポリマーの形成は観察されなかった。 [5] 2 の Li⁺ 塩の、約 10% のベンゼン溶液 (約 15 mL) に、10 重量% の AIBN 及び 0.1 mL の t-BuOLi (ヘキサンに溶かした 1 M 溶液) を添加した。内容物を加熱還流し、18 時間後、形成されたポリマーをメタノールから沈殿させ、¹

50

H NMR分光法によって特徴付けた。同様の実験を、1重量%の CH_3OD 及び10重量%のAIBNと1重量%の CD_3OD 及び10重量%のAIBNで、室温で実施した。ポリマーが、それぞれ8時間及び10時間後に得られ、NMR分光法によって特徴付けた。

【0148】

[0124] [n] 2のニッケル触媒重合。アルゴン雰囲気中で、ニッケル触媒8 (5 mg) を無水ジクロロエタン (40 mL) に溶解し、室温で30分間攪拌した。次いでジクロロエタン (5 mL) に溶かしたモノマー [n] 2の Cs^+ 塩 (100 mg) を添加し、攪拌を続けた。18 (n = 5) 又は2 (n = 6) 時間後、水を添加することによって反応を停止させた。有機層を分離し、溶媒を減圧下で除去した。残留物をTHFに溶解し、濾過した。THFを除去し、得られた固体を減圧下で乾燥した。収率は約50%であり、分子量 (M_w) は1700 ~ 1800であった。

10

【0149】

[0125] [n] 2のチタン触媒重合。アルゴン雰囲気中で、チタン触媒9 (7 mg)、B (C_6F_5)₃ (10 mg)、及びモノマー [5] 2の Cs^+ 塩 (100 mg) を無水 CH_2Cl_2 (5 mL) に溶解した。反応混合物を、0.5又は48時間攪拌し (同一の結果)、次いでHClの1M溶液 (3 mL) を添加することによって反応を停止させた。混合物をヘキサンで抽出し、溶媒を除去し、得られた固体を減圧下で乾燥した。分子量 (M_w) は1900 ~ 2600であった。9を2 mg、B (C_6F_5)₃ を3 mg、[6] 2の Cs^+ 塩を20 mg、及び反応時間18時間を用いた同じプロセスによって、 M_w = 約2400のオリゴマーが得られた。

20

【0150】

[0126] 置換基の群が本明細書に開示される場合、その群のメンバーの任意の異性体及び鏡像異性体を含めたその群及びすべてのサブグループの個々のメンバーのすべてと、これらの置換基を使用して形成することができる化合物の種類は、別々に開示されると理解される。化合物について特許請求の範囲に記載される場合、本明細書に開示される文献に開示された化合物を含む、当技術分野で知られている化合物は、含まないものと理解すべきである。Markushグループ又はその他のグループ分けを本明細書で使用する場合、グループの個々のメンバーすべてとグループで可能な組合せ及び下位組合せのすべては、個々にこの開示に含まれるものとする。

30

【0151】

[0127] 本明細書で使用される「含む (comprising)」は、「含む (including)」、「含む (containing)」、又は「特徴とする (characterized by)」と同義であり、包括的又は開放的であり、追加の列挙されていない要素又は方法ステップを排除しない。本明細書で使用される「からなる (consisting of)」は、クレーム要素に指定されていない任意の要素、ステップ、又は構成成分を除外する。本明細書で使用される「本質的に~からなる (consisting essentially of ~)」は、クレームの基本的及び新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない材料又はステップを排除しない。特に、組成物の成分に関する記述又は装置の要素に関する記述での、「含む (comprising)」という用語に関する本明細書での任意の列挙は、本質的に列挙された成分又は要素からなりまたこれらの成分又は要素からなる組成物及び方法を包含することが理解される。本明細書で例示的に記述される本発明は、適切には、本明細書に具体的に開示されていない任意の1つ又は複数の要素、1つ又は複数の限定が存在しない状態で実施することができる。

40

【0152】

[0128] 用いられてきた用語及び表現は、説明のためであり限定されない用語として使用され、そのような用語及び表現を使用する際には、図示され記述される特徴又はその一部のいかなる均等物も排除しようとするものではなく、様々な変更が、クレームに記述される本発明の範囲内で可能であることが理解される。このように、本発明を、好ましい実施形態及び任意選択の特徴によって具体的に開示してきたが、当業者なら、開示された本明

50

細書の変更及び変形を行うことができ、そのような変更及び変形は、添付されたクレームによって定義される本発明の範囲内にあると見なされることを、理解すべきである。

【0153】

[0129] 一般に、本明細書で使用される用語及び文言は、標準的なテキスト、学術誌、及び当業者に知られている文脈を参照することによって見出すことができる、それらの当技術分野で認められている意味を有する。示される定義は、本発明の文脈におけるそれらの特定の用途を明らかにするものである。

【0154】

[0130] 提供される記述は多くの特異性を含むが、これらは、本発明の範囲を限定するのではなく、単に本発明の好ましい実施形態のいくつかの例示を提供すると解釈すべきである。例えば、過度の実験を行うことなく当業者に知られているような、本明細書に具体的に例示されるもの以外の陰イオン、モノマー、溶媒、及び重合条件を使用してもよい。追加の実施形態は、本発明の範囲内にある。提供された、当業者に知られている情報を使用して、すべての成分を調製する化学合成方法が、当業者に知られている。追加の実施形態及び実施例は含まれるものとする。

10

【0155】

[0131] 他に特に指示しない限り、記述され又は例示される成分のあらゆる配合物又は組合せを、本発明を実施するのに使用することができる。分子の特定の名称は、当業者が同じ分子を異なるように命名することが知られているように、例示を目的とする。分子の特定の異性体又は鏡像異性体が、例えば式又は化学名で指定されないように本明細書で分子が記述される場合には、その記述は、記述される分子の各異性体及び鏡像異性体を、個々に又は任意の組合せで含むものとする。当業者なら、具体的に例示されたもの以外の方法、装置、要素、出発材料、合成方法、及び重合方法を、過度の実験に頼ることなく本発明の実施の際に用いることができることが理解されよう。そのような任意の方法、出発材料、合成方法、及び重合方法の、当技術分野で知られている機能的均等物のすべては、本発明に含まれるものとする。ある範囲、例えば温度範囲、圧力範囲、重合度範囲、時間範囲、又は組成範囲が本明細書に示される場合はいつでも、すべての中間範囲及び部分範囲、並びにこれらの範囲に含まれるすべての個々の値は、この開示に含まれるものとする。

20

【0156】

[0132] 本明細書に記述されるすべての特許及び刊行物は、本発明に関する当業者のレベルを示す。当業者なら、目的を遂行するのに、また記述される結果及び利点、並びにこれらに固有のものを得るのに、本発明が十分適用されることが、容易に理解されよう。現在、好ましい実施形態の代表例として本明細書に記述される、分子及び方法と付属の方法は、例示的なものであり、本発明の範囲を限定するものではない。本発明の精神及び範囲内に包含される、その中での変更及びその他の用途を、当業者なら思い浮かべるであろう。

30

【0157】

[0133] 本明細書で引用されるすべての参考文献は、本明細書の開示と矛盾が無い程度まで、参照により本明細書に組み込まれる。本明細書で示されるいくつかの参考文献は、追加の出発材料、追加の合成方法、追加の分析方法、追加の陰イオンの例、及び追加の本発明の用途に関する詳細を提供するために、本明細書に参照により組み込まれる。

40

【0158】

(参考文献)

Vyakaranam, K.; Barbour, J. B.; Michl, J. J. *Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5610.

Clark, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 1774-1776, 1986

Denisov, E. T., *Russian Chem. Rev.* 69(2): 153-164, 2000

Fischer, H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 40: 1340-1371, 2001

Flemmig, B. et al., *J. Phys. Chem. A* 108: 2972-2981, 2004

Fu, Y. et al., *Res. Chem. Intermed.* 30(3): 279-286, 2004

50

- Korchowiec, J. et al., *J. Phys. Chem. A* 102: 6682-6689, 1998
- Krossing, I. et al., *Angew. Chem. int. Ed.* 43: 2066-2090, 2004
- Olleta, A. C. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6: 5362-5369, 2004
- Reed, C. A., *Acc. Chem. Res.* 31: 133-139, 1998
- Schurer, G. et al., *Chem. Commun.*, pp. 257-258, 1998
- Sekusak, S. et al., *J. Phys. Chem. A* 102: 1583-1594, 1998
- Shaik, S. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 207-226, 2004
- Strauss, S. H., *Chem. Rev.* 93: 927-942, 1993
- Van Speybroeck, V. et al. *ChemPhysChem* 2005, 6, 180-189
- Vyakaranam, K.; Korbe, S.; Divisova, H.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15795-15801. 10
- Wong, M. W. et al., *J. Phys. Chem. A* 1998 102, 2237-2245.
- US patents 5,504,048; 5,173,464; 6,800,705; 5,739,073; 4,129,558; 4,046,745; 6,828,268.
- Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*; Pergamon: Oxford, 1995.
- McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* 1998, 98, 2587.
- Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* 2003, 103, 283.
- Cheradame, H. In *Cationic Polymerization and Related Processes*, Goethals, E. J., Ed., Academic Press: New York, 1984, pp 49-67, 20
- Sangalov, Yu, A.; Minsker, K. S.; Zaikov, G. E. *Polymers Derived from Isobutylene. Synthesis, Properties, Applications*. VSP: Utrecht, The Netherlands, 2001.
- Bamford, C. H.; Jenkins, A. D.; Johnston, R. *Proc. Roy. Soc. (London)* 1957, A241, 364.
- Barton, J.; Borsig, E. *Complexes in Free Radical Polymerization*, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, 1988, (a) pp 148-165; (b) pp 127-129.
- Renaud, P.; Gerster, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2562.
- Ray, B.; Isobe, Y.; Morioka, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2003, 36, 543. 30
- Lutz, J.-F.; Kirci, B.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2003, 36, 3136.
- Lutz, J.-F.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromol Rapid. Commun.* 2004, 25, 486.
- Moss, S.; King, B. T.; de Meijere, A.; Kozhushkov, S. I.; Eaton, P. E.; Michl, J. *Org. Lett.* 2001, 3, 2375.
- King, B. T.; Janousek, Z.; Gruner, B.; Trammel, M.; Noll, B. C.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3313.
- Pospisil, L.; King, B. T.; Michl, J. *Electrochim. Acta* 1998, 44, 103. 40
- Braun, R.; Sauer, J. *Chem. Ber.* 1986, 119, 1269.
- Grieco, P. A. In *Organic Chemistry: Its Language and its State of the Art*; Kisakulrek, M. V., Ed.; VCH: New York, 1993; p 133.
- Saito, S. In *Lewis Acids in Organic Synthesis*; Yamamoto, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000; Vol. 1, p 9.
- Kumar, A. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1.
- Vyakaranam, K.; Korbe, S.; Divisova, H.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15795.
- Vyakaranam, K.; Korbe, S.; Michl, J., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5680. 50

- Brandolini, A. J.; Hills, D. D. *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*; Marcel Dekker: New York, 2000.
- Asakura, T.; Demura, M.; Nishiyama, Y. *Macromolecules*, 1991, 24, 2334
- Chen, H. Y. *Anal. Chem.* 1962, 34, 1793.
- Grossman, G.; Yamada, A.; Vogl, O. J. *Macromoleculiar Sci., Chemistry*, 1981, A16, 897.
- Tanaka, Y., J. *Appl. Polym. Sci. Appl Polym. Symp.* 1989, 44, 1.
- Yen, T. F. *J. Poly. Sci.*, 1959, 35, 533.
- Ricci, G.; Morganti, D.; Sommazzi, A.; Santi, R.; Masi, F. *J. Mol. Cat. A: Chemical.* 2003, 204-205, 287. 10
- Goodlett, V. W. *Anal. Chem.* 1965, 37, 431.
- Simionescu, C. I.; Percec, V.; Dumitrescu, S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977, 15, 2497.
- Katz, T. J.; Lee, S. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 422.
- Cataldo, F. *Polym. Mt.* 1996, 39, 91.
- Petit, A.; Moulay, S.; Aouak, T. *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 953.
- Clayton, J. R., M.S. Thesis, University of Colorado, Boulder, 1999.
- Tsang, C.-W., Xie, Z. *Chem. Commun.* 2000, 19, 1839.
- Clarke, A. J.; Ingleson, M. J.; Kociok-Kohn, G.; Mahon, M. F.; Patmore, N. J.; Rourke, J. P.; Ruggiero, G. D.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1503. 20
- King, B. T.; Zharov, L; Michl, J. *Chem. Inrllov.* 2001, 31, 23.
- Jelinek, T.; Baldwin, P.; Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1982.
- Michl, J.; King, B. T.; Janousek, Z. U.S. Patent No. 5,731,470, March 24, 1998.
- Tsang, C.-W., Xie, Z., *Chem. Common.* 2000, 19, 1839.
- Clarke, A. J.; Ingleson, M. J.; Kociok-Kohn, G.; Mahon, M. F.; Patmore, N. J.; Rourke, J. P.; Ruggiero, G. D.; Weller, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1503. 30
- Johnson, L. K; Killian, C. M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414.
- Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Payne, N. C.; Vittal, J. J., *Macromolecules* 1996, 29, 5241.
- Scollard, J. D.; McConville, D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10008.
- Janousek, Z.; Lehmann, U.; Castulik, J.; Cisarova, I.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 4060.
- King, B. T.; Noll, B. C.; Michl, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1999, 64, 1001. Zharov, I.; King, B. T.; Havlas, Z.; Pardi, A.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10253. 40
- Zharov, I.; Weng, T.; Orendt, A. M.; Barich, D. H.; Penner-Hahn, J.; Grant, D. M.; Havlas, Z.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 12033.
- Ingleson, M. J.; Kociok Kohn, G.; Weller, A. S. *Inorg Chim Acta* 2005, 358, 1571.
- Zharov, I.; Havlas, Z.; Orendt, A. M.; Barich, D. H.; Grant, D. M.; Fete, M. G.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6089.
- Horn, A. H. C.; Clark, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2809. 50

King, B. T.; Noll, B. C.; McKinley, A. J.; Michl, J. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10902.

Yates, B. F.; Bouma, W. J.; MacLeod, J. K.; Radom, L. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 204.

Griller, D.; Ingold, K. U. Acc. Chem. Res. 1980, 13, 317.

Martin, N. Tetrahedron 1993, 49, 1151.

Chen, J.; Xia, C.; Xin, J.; Cui, J.; Li, S. Progr. Chem. 2001, 13, 376.

Franken, A.; King, B. T.; Rudolph, J.; Rao, P.; Noll, B. C.; Michl, J. Collect. Czech. Chem. Commun. 2001, 66, 1238.

Massey, A. G.; Park, A. J. J. Organomet. Chem. 1964, 2, 245.

Vyakaranam K., Janousek Z., Eriksson L. and Michl J., "Preparation of Undecamethylated and Hexamethylated 1-Halocarba-closo-dodecaborate Anions" Heteroatom Chemistry, 2006, 17, 217.

【図面の簡単な説明】

【0159】

【図1】リチウム陽イオン及び図の下方に示される陰イオンを含む、リチウムカルボラン触媒からの、2種の溶媒（前方が1, 2-ジクロロエタン、後方がシクロヘキサン）中の1-ヘキセンの重合度（ n ）を示す図である。

【図2】2種の異なる触媒/溶媒系：1, 2-ジクロロエタン中 $LiCB_{11}Me_{12}$ （前方）；及びシクロヘキサン中 $LiH_xCB_{11}Et_9Me_2$ （後方）を使用して、4種のアルケンから調製されたポリマーに関する重合度を示す図である。重合は、開始剤としてDTBPを用い、実施例1に記述される通り実施した。

【図3】コポリマーに関するGPCの結果を示す図であり、コポリマーの他に両方のホモポリマーの存在が示されている。

【図4】生成されたイソブチレン（下部）と、酢酸ビニル（上部）又はアクリル酸エチル（上部）とのポリマーの比を示す図である。

【図5】イソブチレン及びアクリル酸エチルのコポリマーに関する、 1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

【図6】イソブチレン及び酢酸ビニルのコポリマーに関する、 1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

【図7】イソブチレン/酢酸ビニル及びイソブチレン/アクリル酸エチルのコポリマーに関する、DSCスキャンを示す図である。

【図8】 C_6D_6 中の $LiH_xCB_{11}Et_9Me_2$ 触媒により調製された、ポリイソブチレンの 1H NMRスペクトルを示す図である。

【図9】 C_6D_6 中の $LiH_xCB_{11}Et_9Me_2$ 触媒により調製された、ポリイソブチレンの ^{13}C NMRスペクトルを示す図である（溶媒としてベンゼンを用いる実施例を参照）。

【図10】 $LiH_xCB_{11}Et_9Me_2$ 触媒により調製されたポリイソブチレンのGPCを示す図である。

【図11】本明細書に記述される方法を使用して調製されたコポリマーの、代表的な 1H NMRスペクトルを示す図である。

【図12】本明細書に記述される方法を使用して調製されたコポリマーの、代表的な 1H NMRスペクトルを示す図である。

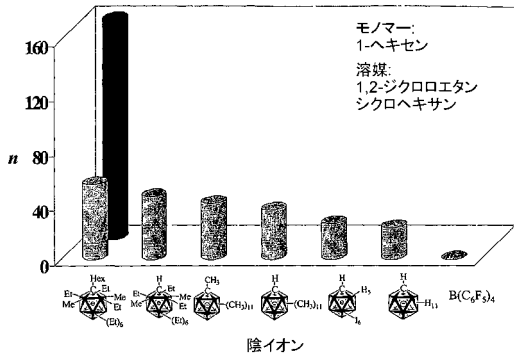
10

20

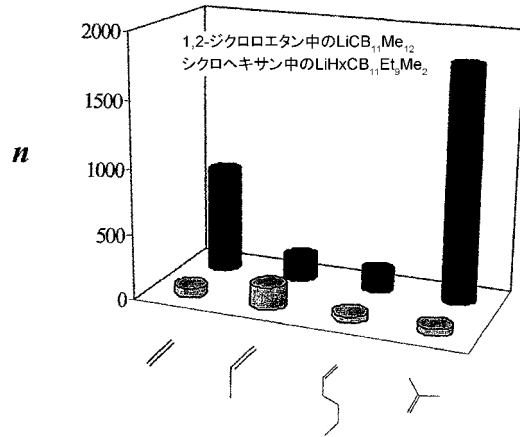
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

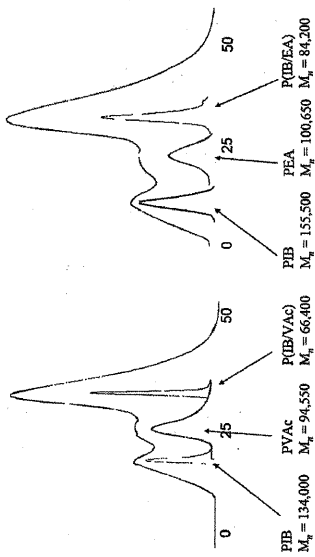
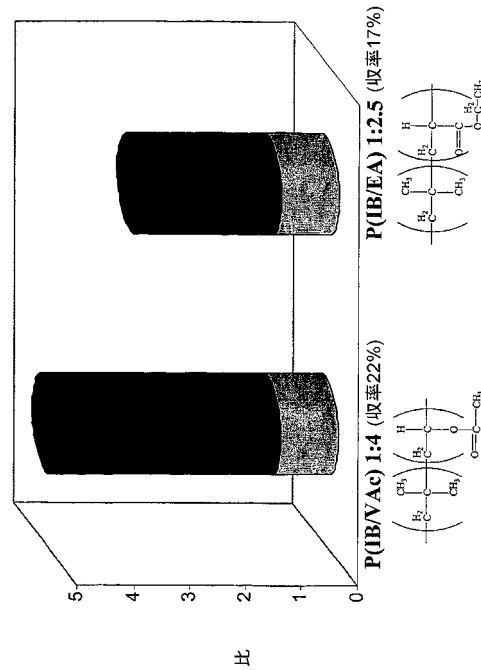
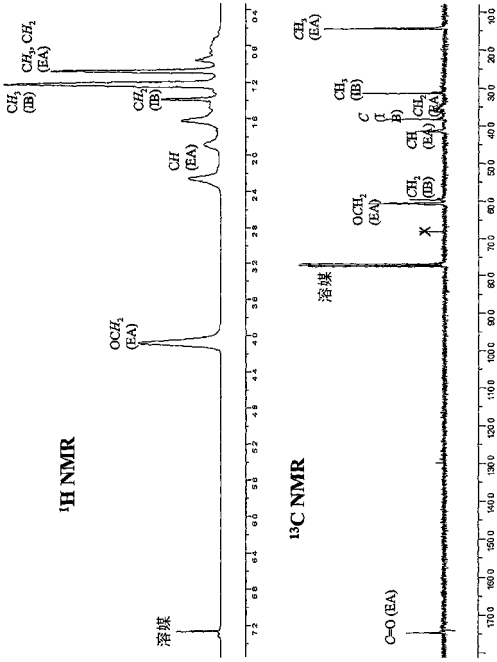


FIG. 3

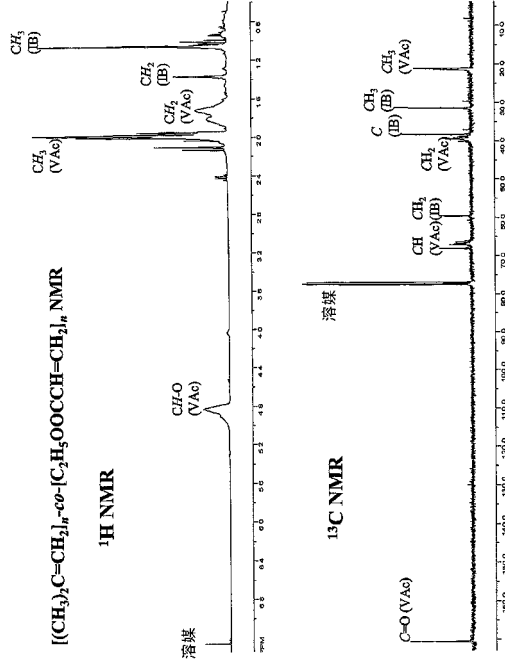
【 図 4 】



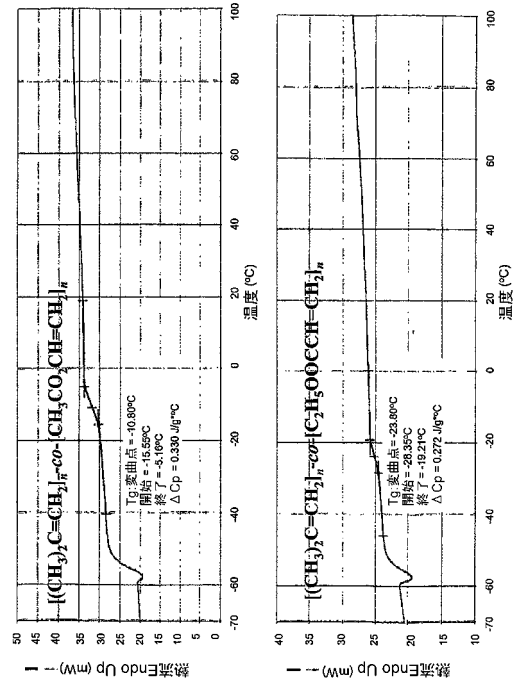
【 図 5 】



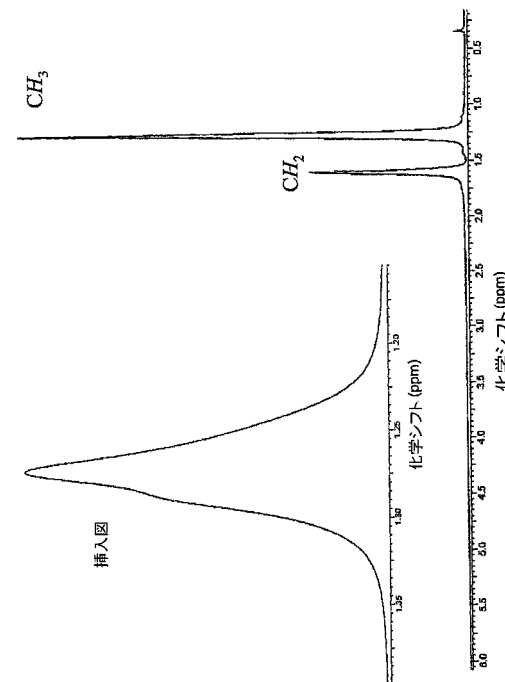
【 図 6 】



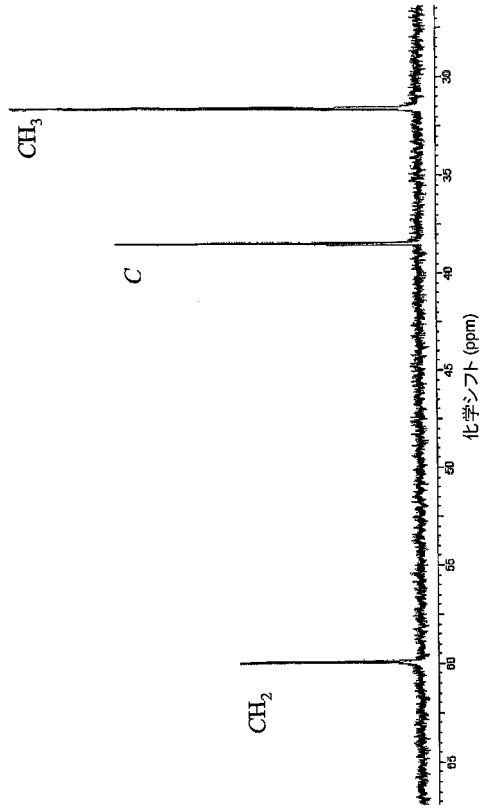
【 図 7 】



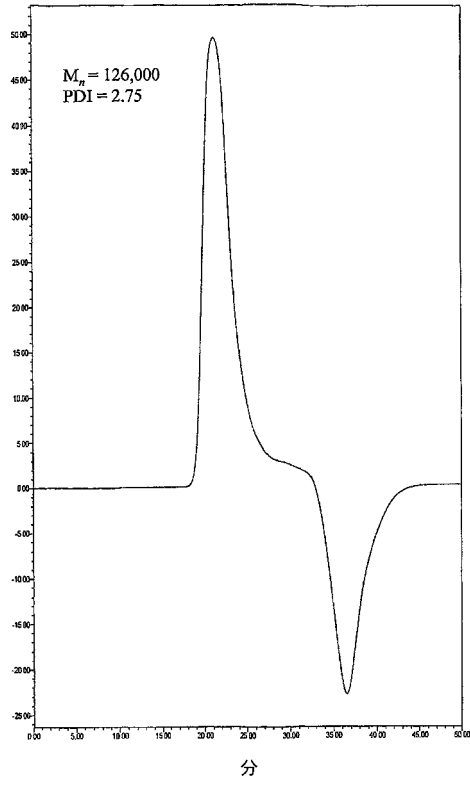
【 図 8 】



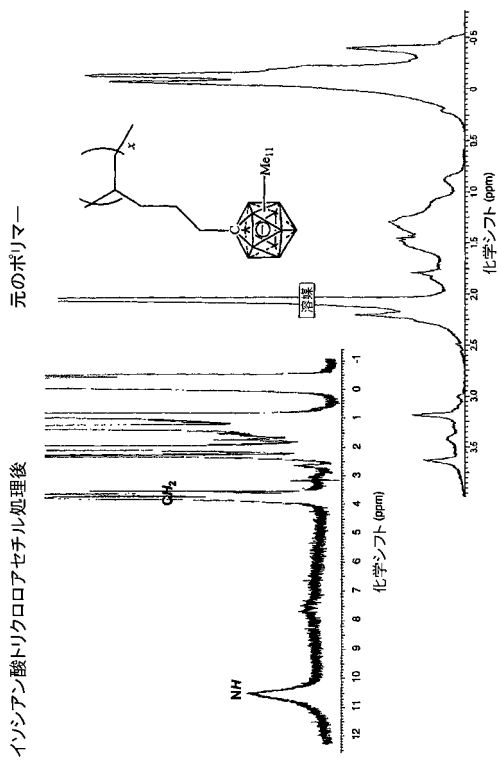
【 図 9 】



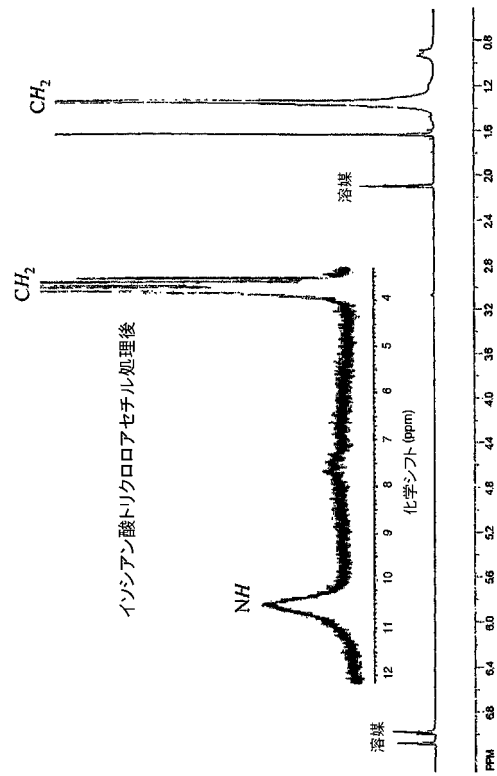
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . P Y R E X

(72)発明者 マイケル, ジョセフ
アメリカ合衆国, コロラド州, ボールダー, オーロラ アヴェニュー 501

(72)発明者 ヴァカラナム, カメシュ
アメリカ合衆国, コロラド州, ボールダー, ビー - 16, トゥエンティース ストリート
1350

(72)発明者 コルベ, ステファニー
チェコ共和国, プラグー

Fターム(参考) 4J011 HA01 HA03 HB14 HB22
4J015 CA02 CA05 CA06 DA04 EA08
4J100 AA02P AA03P AA06P AA16P AP12P AP12Q CA01 CA04 FA03 FA19
JA43 JA45