(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/111779 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/645 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053730

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-033821 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011) JP
特願 2011-176421 2011 年 8 月 11 日(11.08.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP). 国立大学法人埼玉大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SAITAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3388570 埼玉県さいたま市桜区下大久保２５５ Saitama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 正行(HASEGAWA, Masayuki). 並河 正明(NABIKA, Masaaki). ▲高▼野 正人(TAKANO, Masato). 伊藤 和幸(ITO, Kazuyuki). 石井 昭彦(ISHII, Akihiko). 中田 憲男(NAKATA, Norio). 伊久間 啓太(IKUMA, Keita). 戸田 智之(TODA, Tomoyuki). 河内 史彦(KAWAUCHI, Fumihiko).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル Osaka (JP).

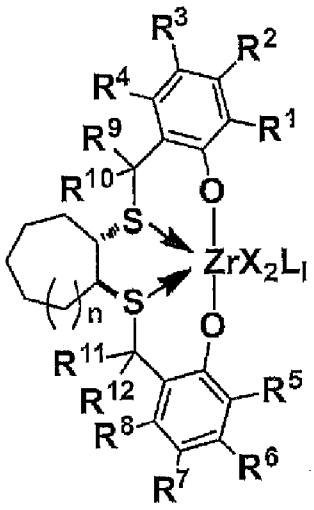
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING ETHYLENIC POLYMER

(54) 発明の名称 : エチレン系重合用触媒及びエチレン系重合体の製造方法



(1)

(57) **Abstract**: The invention provides a polymerization catalyst comprising a post-metallocene complex with which it is possible to produce, with high activity, an ethylenic polymer having sufficient long-chain branching. Also provided is a method for producing an ethylenic polymer using this catalyst. The invention is a catalyst for ethylene homopolymerization or a catalyst for ethylene/α-olefin copolymerization comprising a complex represented by formula (1). The invention is also a method for producing an ethylenic polymer whereby ethylene is subjected to homopolymerization or ethylene and an α-olefin are subjected to copolymerization in the presence of the catalyst.

(57) 要約: 十分な量の長鎖分岐を有するエチレン系重合体を、高活性で製造し得るポストメタロセン錯体を含む重合触媒およびこの触媒を用いるエチレン系重合体の製造方法を提供するため、本発明は、下記式（１）で示される錯体を含む、エチレン単独重合用触媒またはエチレン／α－オレフィン共重合用触媒、および該触媒の存在下にエチレンと単独で重合させるか、またはエチレンとα－オレフィンとを共重合させる、エチレン系重合体の製造方法である。

WO 2012/111779 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

エチレン系重合用触媒及びエチレン系重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニウム錯体を用いたエチレン単独またはエチレンとα－オレフィンとの共重合用触媒及びエチレン系重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレン系重合体の重合分野においては、メタロセン触媒を用いることで組成分布が狭いエチレン系重合体を得ることができ、機械物性を飛躍的に高めることができる。また、錯体の構造を制御することで、分子鎖中に長鎖分岐の導入の有無を制御することが可能である。長鎖分岐を分子鎖中に導入することにより、溶融張力、せん断時の非ニュートン性に代表される溶融特性を制御することができ、エチレン系重合体の加工特性を高めることが可能である。

[0003] 例えば、非特許文献１では、幾何拘束型シングルサイト錯体と有機アルミニウムオキシ化合物とを組み合わせることにより、長鎖分岐を含有するエチレン－α－オレフィン共重合体が得られることが示されており、少量の長鎖分岐を導入するだけでも、溶融特性をある程度向上させられることが示されている。

[0004] しかし、従来のメタロセン型重合触媒は、十分な量の長鎖分岐を有するエチレン系重合体を得る、という観点ではいまだ十分なものではない。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Macromolecules, 2000, 33, 7489-7499

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、十分な量の長鎖分岐を含有するエチレン系重合体を製造

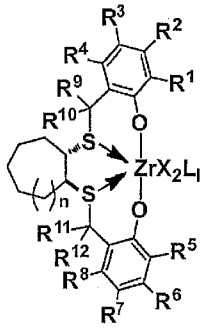
し得るポストメタロセン錯体を含む重合触媒およびこの触媒を用いるエチレン系重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、鋭意検討することにより本発明により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] 本発明は、下記式（１）で表される錯体と活性化用助触媒成分とを接触させてなる、エチレン単独重合用触媒またはエチレンとα－オレフィンとの共重合用触媒にかかるものである。

[0009] [化1]



(1)

[0010] （式中、ｎは１または２であり、

Ｒ[1]およびＲ[5]は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数２～２０のアルキニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

または、置換シリル基を表す。

R^2～R^4およびR^6～R^{12}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、
炭素原子数１～２０のアルキル基、
環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、
炭素原子数２～２０のアルケニル基、
炭素原子数２～２０のアルキニル基、
炭素原子数７～３０のアラルキル基、
炭素原子数６～３０のアリール基、
炭素原子数１～２０のアルコキシ基、
炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、
炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、
置換シリル基、
または環を構成する炭素原子数が３～２０のヘテロ環式化合物残基を表す。
R^1～R^8における上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アルキニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記ヘテロ環式化合物残基は置換基を有していてもよい。
上記R^1～R^{12}の定義に関わらず、R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、R^7とR^8、R^9とR^{10}、およびR^{11}とR^{12}とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、これらの環は置換基を有していてもよい。
Ｘは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、
炭素原子数１～２０のアルキル基、
環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、
炭素原子数２～２０のアルケニル基、
炭素原子数７～３０のアラルキル基、
炭素原子数６～３０のアリール基、
炭素原子数１～２０のアルコキシ基、
炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基、

置換アミノ基、

置換チオラート基、または

炭素原子数１～２０のカルボキシラート基を表す。

Ｘにおける上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記カルボキシラート基は置換基を有していてもよい。

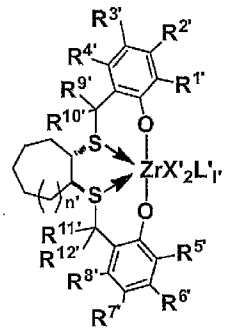
隣接するＸ同士は、相互に連結して環を形成してもよい。

Ｌは中性のルイス塩基を表す。Ｌが複数ある場合は、複数のＬは同一でも異なっていてもよい。ｌは、０、１、または２である。）

また、本発明は上記重合用触媒を用いたエチレン重合体またはエチレン－α－オレフィン共重合体の製造方法に関する。

[0011] さらに、本発明は、下記式（１’）で表される錯体に関する。

[0012] [化2]



(1')

[0013] （式中、ｎ’は１または２であり、

Ｒ^{1}’およびＲ^{5}’は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数２～２０のアルキニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

または、置換シリル基を表す。ただし、Ｒ$^{1'}$とＲ$^{5'}$は同時にｔｅｒｔ－ブチル基ではない。

Ｒ$^{2'}$～Ｒ$^{4'}$およびＲ$^{6'}$～Ｒ$^{12'}$は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数２～２０のアルキニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基、

または環を構成する炭素原子数が３～２０のヘテロ環式化合物残基を表す。

Ｒ$^{1'}$～Ｒ$^{12'}$における上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アルキニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記ヘテロ環式化合物残基は置換基を有していてもよい。

上記Ｒ$^{1'}$～Ｒ$^{12'}$の定義に関わらず、Ｒ$^{1'}$とＲ$^{2'}$、Ｒ$^{2'}$とＲ$^{3'}$、Ｒ$^{3'}$とＲ$^{4'}$、Ｒ$^{5'}$とＲ$^{6'}$、Ｒ$^{6'}$とＲ$^{7'}$、Ｒ$^{7'}$とＲ$^{8'}$、Ｒ$^{9'}$とＲ$^{10'}$、お

よびＲ^{11}’とＲ^{12}’とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、これらの環は置換基を有していてもよい。

Ｘ’は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基、

置換アミノ基、

置換チオラート基、または

炭素原子数１～２０のカルボキシラート基を表す。Ｘ’における上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記カルボキシラート基は置換基を有していてもよい。

隣接するＸ’同士は、相互に連結して環を形成してもよい。

Ｌ’は中性のルイス塩基を表す。Ｌ’が複数ある場合は、複数のＬ’は同一でも異なっていてもよい。ｌ’は、０、１、または２である。）

発明の効果

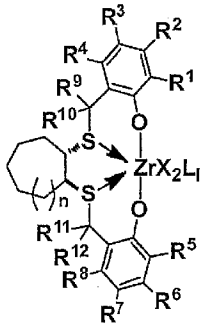
[0014] 本発明によれば、長鎖分岐含有エチレン系重合体を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 式（１）で表される錯体について説明する。

[0016]

[化3]



(1)

[0017] nは１または２であり、好ましくは２である。

[0018] R^1およびR^5として好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基または、

置換シリル基であり、

より好ましくは、それぞれ独立して

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

置換シリル基であり、

さらに好ましくは、それぞれ独立して

炭素原子数４～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

または置換シリル基である。

R^1とR^5の最も好ましい形態は、R^1とR^5が同一であって、

炭素原子数５～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

または置換シリル基である。

R^2～R^4およびR^6～R^8として好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基であり、

より好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基である。

R^2、R^4、R^6およびR^8として、さらに好ましくは、水素原子である。

R^3およびR^7としてさらに好ましくは、

炭素原子数１～２０のアルキル基

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基である。

R^3およびR^7として特に好ましい形態は、R^3とR^7が同一であって、

炭素原子数１～２０のアルキル基

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基であり、

最も好ましくは、

炭素原子数１～２０のアルキル基である。

R^9～R^{12}として好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基であり、

より好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基であり、

さらに好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基であり、

最も好ましくは、

水素原子である。

[0019] 上記した、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基は置換基を有していてもよい。

[0020] R^1～R^{12}における炭素原子数１～２０の置換または無置換のアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロ－ｎ－プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ－ｎ－ブチル基、パーフルオロ－ｓｅｃ－ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－ブチル基、パーフルオロ－ｎ－ペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－ペンチル基、パーフルオロネオペンチル基、パーフルオロ－ｎ－ヘキシル基、パーフルオロ－ｎ－ヘプチル基、パーフルオロ－ｎ－オクチル基、パーフルオロ－ｎ－デシル基、パーフルオロ－ｎ－ドデシル基、パーフルオロ－ｎ－ペンタデシル基、パーフルオロ－ｎ－エイコシル基、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、テキシル基、ネオヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－ペンタデシル基、ｎ－エイコシル基が挙げられる。

[0021] R^1およびR^5における炭素原子数１～２０の置換または無置換のアルキル基として好ましくは、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、テキシル基、ネオヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基などの炭素原子数４～１０のアルキル基であり、より好ましくは、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｔｅｒ

ｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、テキシル基、などの炭素原子数４～８のアルキル基であり、さらに好ましくは、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、テキシル基などの炭素原子数４～８の第３級アルキル基である。最も好ましくは、ｔｅｒｔ－ペンチル基、テキシル基などの炭素原子数５～８の第３級アルキル基である。

[0022] R^2～R^4およびR^6～R^{12}における炭素原子数１～２０の置換または無置換のアルキル基として好ましくは、パーフルオロメチル基、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、テキシル基、ネオヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基などの炭素原子数４～１０のアルキル基であり、より好ましくは、パーフルオロメチル基、メチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、テキシル基などの炭素原子数１～８のアルキル基であり、さらに好ましくは、パーフルオロメチル基、メチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基といった炭素原子数１～４のアルキル基である。

[0023] R^1～R^{12}における環を構成する炭素原子数が３～１０の置換または無置換のシクロアルキル基としては、例えば、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、１－メチルシクロペンチル基、１－メチルシクロヘキシル基、１－フェニルシクロヘキシル基、１－インダニル基、２－インダニル基、ノルボルニル基、ボルニル基、メンチル基、１－アダマンチル基、２－アダマンチル基、３，５－ジメチルアダマンチル基、３，５，７－トリメチルアダマンチル基、３，５－ジエチルアダマンチル基、３，５，７－トリエチルアダマンチル基、３，５－ジイソプロピルアダマンチル基、３，５，７－トリイソプロピルアダマンチル基、３，５－ジイソブチルアダマンチル基、３，５，７－トリイソブチルアダマンチル基、３，５－ジフェニルアダマンチル基、３

，５，７－トリフェニルアダマンチル基、３，５－ジ（ｐ－トルイル）アダマンチル基、３，５，７－トリ（ｐ－トルイル）アダマンチル基、３，５－ジ（３，５－キシリル）アダマンチル基、３，５，７－トリ（３，５－キシリル）アダマンチル基が挙げられ、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、１－メチルシクロペンチル基、１－メチルシクロヘキシル基、１－インダニル基、２－インダニル基、ノルボルニル基、ボルニル基、メンチル基、１－アダマンチル基、２－アダマンチル基、３，５－ジメチルアダマンチル基、３，５－ジエチルアダマンチル基、３，５－ジフェニルアダマンチル基、３，５－ジ（ｐ－トルイル）アダマンチル基、３，５－ジ（３，５－キシリル）アダマンチル基などの炭素原子数（環を構成する炭素原子以外の炭素原子も含めた数）５～２６のシクロアルキル基であり、より好ましくは、シクロヘキシル基、１－メチルシクロヘキシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、１－アダマンチル基、２－アダマンチル基、３，５－ジメチルアダマンチル基、３，５－ジエチルアダマンチル基などの炭素原子数（環を構成する炭素原子以外の炭素原子も含めた数）６～１４のシクロアルキル基である。

[0024] Ｒ[1]～Ｒ[12]における炭素原子数２～２０の置換または無置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、ホモアリル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基などが挙げられ、好ましくは炭素原子数３～６のアルケニル基であり、より好ましくはアリル基、ホモアリル基である。

[0025] Ｒ[1]～Ｒ[8]における炭素原子数２～２０の置換または無置換のアルキニル基としては、例えばエチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、３－メチル－１－ブチニル基、３，３－ジメチル－１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、４－メチル－１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基、４－メチル－１－ペンテニル基、１－ヘキシニル基、１－オクチニル基

、フェニルエチニル基が挙げられ、好ましくは炭素原子数３～８のアルキニル基であり、より好ましくは３－メチル－１－ブチニル基、３，３－ジメチル－１－ブチニル基、４－メチル－１－ペンテニル基またはフェニルエチニル基である。

[0026] Ｒ[1]～Ｒ[12]における炭素原子数７～３０の置換または無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、（２－メチルフェニル）メチル基、（３－メチルフェニル）メチル基、（４－メチルフェニル）メチル基、（２，３－ジメチルフェニル）メチル基、（２，４－ジメチルフェニル）メチル基、（２，５－ジメチルフェニル）メチル基、（２，６－ジメチルフェニル）メチル基、（３，４－ジメチルフェニル）メチル基、（３，５－ジメチルフェニル）メチル基、（２，３，４－トリメチルフェニル）メチル基、（２，３，５－トリメチルフェニル）メチル基、（２，３，６－トリメチルフェニル）メチル基、（３，４，５－トリメチルフェニル）メチル基、（２，４，６－トリメチルフェニル）メチル基、（２，３，４，５－テトラメチルフェニル）メチル基、（２，３，４，６－テトラメチルフェニル）メチル基、（２，３，５，６－テトラメチルフェニル）メチル基、（ペンタメチルフェニル）メチル基、（エチルフェニル）メチル基、（ｎ－プロピルフェニル）メチル基、（イソプロピルフェニル）メチル基、（ｎ－ブチルフェニル）メチル基、（ｓｅｃ－ブチルフェニル）メチル基、（ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）メチル基、（イソブチルフェニル）メチル基、（ｎ－ペンチルフェニル）メチル基、（ネオペンチルフェニル）メチル基、（ｎ－ヘキシルフェニル）メチル基、（ｎ－オクチルフェニル）メチル基、（ｎ－デシルフェニル）メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジメチル（フェニル）メチル基、ジメチル（４－メチルフェニル）メチル基、ジメチル（１－ナフチル）メチル基、ジメチル（２－ナフチル）メチル基、メチル（エチル）（フェニル）メチル基、メチル（ジフェニル）メチル基、メチルビス（４－メチルフェニル）メチル基、トリフェニルメチル基が挙げられ、好ましくはベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジメチル（フェニル

）メチル基、ジメチル（４－メチルフェニル）メチル基、ジメチル（１－ナフチル）メチル基、ジメチル（２－ナフチル）メチル基、メチル（ジフェニル）メチル基、メチルビス（４－メチルフェニル）メチル基、トリフェニルメチル基であり、より好ましくは、ジメチル（フェニル）メチル基、ジメチル（４－メチルフェニル）メチル基、ジメチル（１－ナフチル）メチル基、ジメチル（２－ナフチル）メチル基、メチル（ジフェニル）メチル基、メチルビス（４－メチルフェニル）メチル基、トリフェニルメチル基などの炭素原子数９～２０の第３級アラルキル基である。

[0027] Ｒ[2]～Ｒ[4]およびＲ[6]～Ｒ[12]における炭素原子数６～３０の置換または無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、２－トリル基、３－トリル基、４－トリル基、２，３－キシリル基、２，４－キシリル基、２，５－キシリル基、２，６－キシリル基、３，４－キシリル基、３，５－キシリル基、２，３，４－トリメチルフェニル基、２，３，５－トリメチルフェニル基、２，３，６－トリメチルフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、３，４，５－トリメチルフェニル基、２，３，４，５－テトラメチルフェニル基、２，３，４，６－テトラメチルフェニル基、２，３，５，６－テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、ｎ－プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ｎ－ブチルフェニル基、ｓｅｃ－ブチルフェニル基、ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、ｎ－ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、ｎ－ヘキシルフェニル基、ｎ－オクチルフェニル基、ｎ－デシルフェニル基、ｎ－ドデシルフェニル基、ｎ－テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、３，５－ジイソプロピルフェニル基、２，６－ジイソプロピルフェニル基、３，５－ジｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、２－トリフルオロメチルフェニル基、３－トリフルオロメチルフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基、２，３－ジフルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，５－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフル

オロフェニル基、２－クロロフェニル基、２，３－ジクロロフェニル基、２，４－ジクロロフェニル基、２，５－ジクロロフェニル基、２－ブロモフェニル基、３－ブロモフェニル基、４－ブロモフェニル基、２，３－ジブロモフェニル基、２，４－ジブロモフェニル基、あるいは２，５－ジブロモフェニル基が挙げられ、好ましくは、フェニル基、２－トリル基、３－トリル基、４－トリル基、２，３－キシリル基、２，４－キシリル基、２，５－キシリル基、２，６－キシリル基、３，４－キシリル基、３，５－キシリル基、２，３，４－トリメチルフェニル基、２，３，５－トリメチルフェニル基、２，３，６－トリメチルフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、３，４，５－トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ｎ－プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、３，５－ジイソプロピルフェニル基、２，６－ジイソプロピルフェニル基、３，５－ジｔｅｒｔ－ブチルフェニル基などの炭素原子数６～２０のフェニル基；２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、２，３－ジフルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，５－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基などのフッ素化フェニル基；２－トリフルオロメチルフェニル基、３－トリフルオロメチルフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基などのフッ素化アルキルフェニル基であり、より好ましくは、フェニル基、２－トリル基、３－トリル基、４－トリル基、２，６－キシリル基、３，５－キシリル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、３，５－ジイソプロピルフェニル基、２，６－ジイソプロピルフェニル基、３，５－ジｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、２－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、２，３－ジフルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，５－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基、２，４，６－トリフルオロフェニル基である。

[0028] Ｒ[1]～Ｒ[12]における置換シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ－ｎ－プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ－ｎ－ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブ

チルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、ジメチル（フェニル）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、メチルビス（トリメチルシリル）シリル基、ジメチル（トリメチルシリル）シリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基が挙げられ、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－ｎ－プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基などの炭素原子数３～２０のトリアルキルシリル基；メチルビス（トリメチルシリル）シリル基、ジメチル（トリメチルシリル）シリル基、トリス（トリメチルシリル）シリル基などの炭素原子数３～２０のハイドロカルビルシリル基を置換基として有するシリル基が挙げられる。

[0029] Ｒ[1]～Ｒ[12]における炭素原子数１～２０の置換または無置換のアルコキシ基としては、例えば、パーフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロ－ｎ－プロポキシ基、パーフルオロイソプロポキシ基、パーフルオロ－ｎ－ブトキシ基、パーフルオロ－ｓｅｃ－ブトキシ基、パーフルオロイソブトキシ基、パーフルオロ－ｎ－ペンチルオキシ基、パーフルオロネオペンチルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－ヘキシルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－ヘプチルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－オクチルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－デシルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－ドデシルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－ペンタデシルオキシ基、パーフルオロ－ｎ－エイコシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、ｎ－ドデシルオキシ基、ｎ－ペンタデシルオキシ基、ｎ－エイコシルオキシ基が挙げられ、好ましくは炭素原子数１～４のアルコキシ基であり、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基である。

[0030] Ｒ[1]～Ｒ[12]における炭素原子数６～３０の置換または無置換のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、２，３，４－トリメチルフェノキシ基

、２，３，５－トリメチルフェノキシ基、２，３，６－トリメチルフェノキシ基、２，４，６－トリメチルフェノキシ基、３，４，５－トリメチルフェノキシ基、２，３，４，５－テトラメチルフェノキシ基、２，３，４，６－テトラメチルフェノキシ基、２，３，５，６－テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、２，６－ジイソプロピルフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、３－フルオロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、２－トリフルオロメチルフェノキシ基、３－トリフルオロメチルフェノキシ基、４－トリフルオロメチルフェノキシ基、２，３－ジフルオロフェノキシ基、２，４－フルオロフェノキシ基、２，５－ジフルオロフェノキシ基、２－クロロフェノキシ基、２，３－ジクロロフェノキシ基、２，４－ジクロロフェノキシ基、２，５－ジクロロフェノキシ基、２－ブロモフェノキシ基、３－ブロモフェノキシ基、４－ブロモフェノキシ基、２，３－ジブロモフェノキシ基、２，４－ジブロモフェノキシ基、あるいは２，５－ジブロモフェノキシ基が挙げられ、好ましくは炭素原子数６～１４のアリールオキシ基であり、より好ましくは２，４，６－トリメチルフェノキシ基、３，４，５－トリメチルフェノキシ基、２，６－ジイソプロピルフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基である。

[0031] Ｒ[1]～Ｒ[12]における炭素原子数７～３０の置換または無置換のアラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、（２－メチルフェニル）メトキシ基、（３－メチルフェニル）メトキシ基、（４－メチルフェニル）メトキシ基、（２，３－ジメチルフェニル）メトキシ基、（２，４－ジメチルフェニル）メトキシ基、（２，５－ジメチルフェニル）メトキシ基、（２，６－ジメチルフェニル）メトキシ基、（３，４－ジメチルフェニル）メトキシ基、（３，５－ジメチルフェニル）メトキシ基、（２，３，４－トリメチルフェニル）メトキシ基、（２，３，５－トリメチルフェニル）メトキシ基、（２，３，６－トリメチルフェニル）メトキシ基、（２，４，５－トリメチルフェニル）メトキシ基、（２，４，６－トリメチルフェニル）メトキシ基、（３，４，５－トリメチルフェニル）メトキシ基、（２，３，４，５－テ

トラメチルフェニル）メトキシ基、（２，３，４，６－テトラメチルフェニル）メトキシ基、（２，３，５，６－テトラメチルフェニル）メトキシ基、（ペンタメチルフェニル）メトキシ基、（エチルフェニル）メトキシ基、（ｎ－プロピルフェニル）メトキシ基、（イソプロピルフェニル）メトキシ基、（ｎ－ブチルフェニル）メトキシ基、（ｓｅｃ－ブチルフェニル）メトキシ基、（ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）メトキシ基、（ｎ－ヘキシルフェニル）メトキシ基、（ｎ－オクチルフェニル）メトキシ基、（ｎ－デシルフェニル）メトキシ基、（ｎ－テトラデシルフェニル）メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基が挙げられ、好ましくは炭素原子数７～１２のアラルキルオキシ基であり、より好ましくはベンジルオキシ基である。

[0032] Ｒ[2]～Ｒ[4]およびＲ[6]～Ｒ[12]における環を構成する炭素原子数が３～２０の置換または無置換のヘテロ環式化合物残基としては、例えば、チエニル基、フリル基、１－ピロリル基、１－イミダゾリル基、１－ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、２－イソインドリル基、１－インドリル基、キノリル基、ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル基が挙げられ、好ましくはチエニル基、フリル基、１－ピロリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、２－イソインドリル基、１－インドリル基、キノリル基、ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル基である。

[0033] 上記Ｒ[1]～Ｒ[8]の定義に関わらず、Ｒ[1]とＲ[2]、Ｒ[2]とＲ[3]、Ｒ[3]とＲ[4]、Ｒ[5]とＲ[6]、Ｒ[6]とＲ[7]、およびＲ[7]とＲ[8]とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよく、好ましくは、ベンゼン環上の２つの炭素原子を含む４～１０員環のハイドロカルビル環または複素環であり、該環は置換基を有していてもよい。

[0034] 該環として具体的には、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、ベンゼン環またはナフタレン環、フラン環、２，５－ジメチルフラン環、チオフェン環、２，５－ジメチルチオフェン環、ピリジン環などが挙げられ、好

ましくは、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、より好ましくは、R^1とR^2および／またはR^5とR^6が連結したシクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ナフタレン環である。

[0035] 上記R^9～R^{12}の定義に関わらず、R^9とR^{10}、およびR^{11}とR^{12}とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよい。

[0036] Xにおける炭素原子数１～２０のアルキル基、環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数７～３０のアラルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、置換シリル基は、R^2～R^4およびR^6～R^8における前記の基と同様である。

[0037] Xにおける置換アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジｎ－ブチルアミノ基、ジｎ－プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジベンジルアミノ基またはジフェニルアミノ基といった炭素原子数２～１４のハイドロカルビルアミノ基が挙げられ、好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジｎ－プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基またはジベンジルアミノ基である。

[0038] Xにおける置換チオラート基としては、例えば、チオフェノキシ基、２，３，４－トリメチルチオフェノキシ基、２，３，５－トリメチルチオフェノキシ基、２，３，６－トリメチルチオフェノキシ基、２，４，６－トリメチルチオフェノキシ基、３，４，５－トリメチルチオフェノキシ基、２，３，４，５－テトラメチルチオフェノキシ基、２，３，４，６－テトラメチルチオフェノキシ基、２，３，５，６－テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、２－フルオロチオフェノキシ基、３－フルオロチオフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロチオフェノキシ基、２－トリフルオロメチルチオフェノキシ基、３－トリフルオロメチルチオフェ

ノキシ基、４－トリフルオロメチルチオフェノキシ基、２，３－ジフルオロチオフェノキシ基、２，４－フルオロチオフェノキシ基、２，５－ジフルオロチオフェノキシ基、２－クロロチオフェノキシ基、２，３－ジクロロチオフェノキシ基、２，４－ジクロロチオフェノキシ基、２，５－ジクロロチオフェノキシ基、２－ブロモチオフェノキシ基、３－ブロモチオフェノキシ基、４－ブロモチオフェノキシ基、２，３－ジブロモチオフェノキシ基、２，４－ジブロモチオフェノキシ基、あるいは２，５－ジブロモチオフェノキシ基といった炭素原子数６～１２のハイドロカルビルチオラート基が挙げられ、好ましくはチオフェノキシ基、２，４，６－トリメチルチオフェノキシ基、３，４，５－トリメチルチオフェノキシ基、２，３，４，５－テトラメチルチオフェノキシ基、２，３，４，６－テトラメチルチオフェノキシ基、２，３，５，６－テトラメチルチオフェノキシ基、ペンタメチルチオフェノキシ基、ペンタフルオロチオフェノキシ基である。

[0039] Ｘにおける炭素原子数１～２０の置換または無置換のカルボキシラート基としては、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ペンタネート基、ヘキサノエート基、２－エチルヘキサノエート基またはトリフルオロアセテート基が挙げられ、好ましくは炭素原子数２～１０ハイドロカルビルカルボキシラート基であり、より好ましくは、アセテート基、プロピオネート基、２－エチルヘキサノエート基またはトリフルオロアセテート基である。

[0040] Ｘは、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数７～３０のアラルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、または炭素原子数１～２０のハイドロカルビルアミノ基であり、より好ましくは、塩素原子、臭素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数７～１０のアラルキル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数６～１０のアリールオキシ基、炭素原子数２～１０のハイドロカルビルアミノ基であり、さらに好ましくは、塩素原子、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブ

チル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、フェノキシ基ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基であり、特に好ましくは、塩素原子、メチル基、ベンジル基、イソプロポキシ基、フェノキシ基、ジメチルアミノ基であり、最も好ましくは、塩素原子、ベンジル基である。

[0041] Ｒ[1]～Ｒ[12]およびＸは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、酸素原子、ケイ素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子を含む置換基を有していてもよい。

[0042] Ｌは中性のルイス塩基を表す。Ｌが複数ある場合は、複数のＬは同一でも異なっていてもよい。ｌは、０、１、または２である。

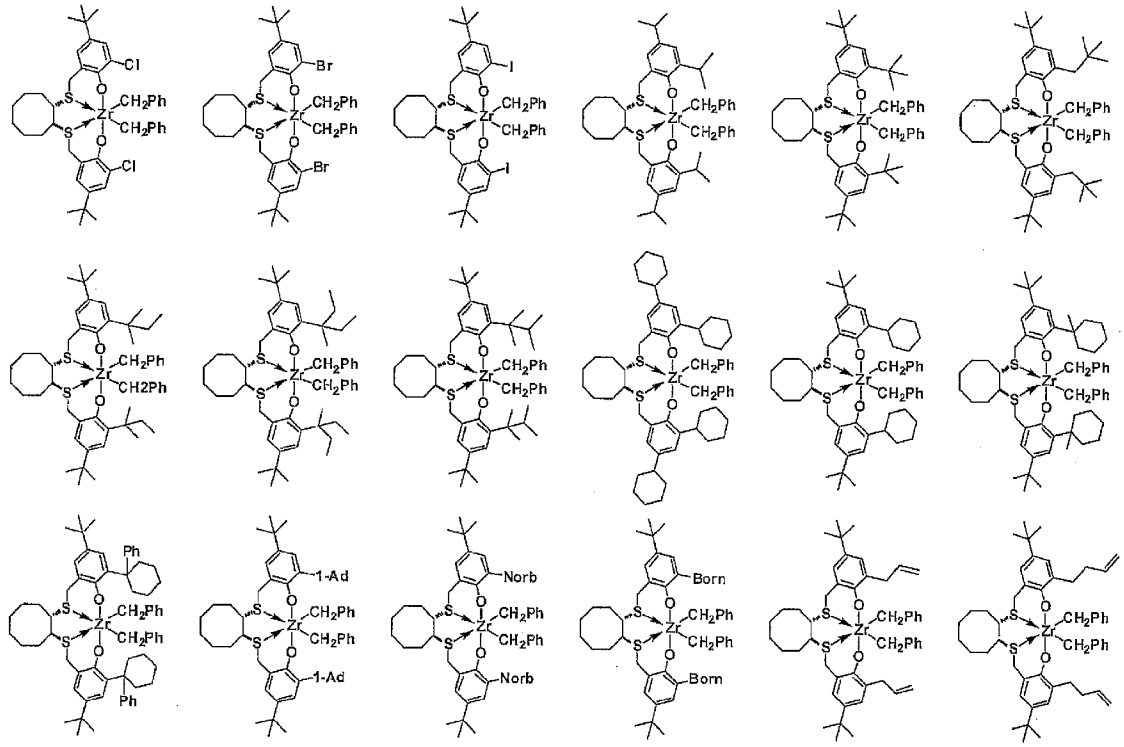
[0043] Ｌとしては、エーテル類、アミン類またはチオエーテル類などが挙げられ具体的には、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、１，４－ジオキサンまたはピリジンが挙げられる。Ｌとして好ましくは、テトラヒドロフランである。

[0044] ｌは好ましくは１または０であり、さらに好ましくは、０である。

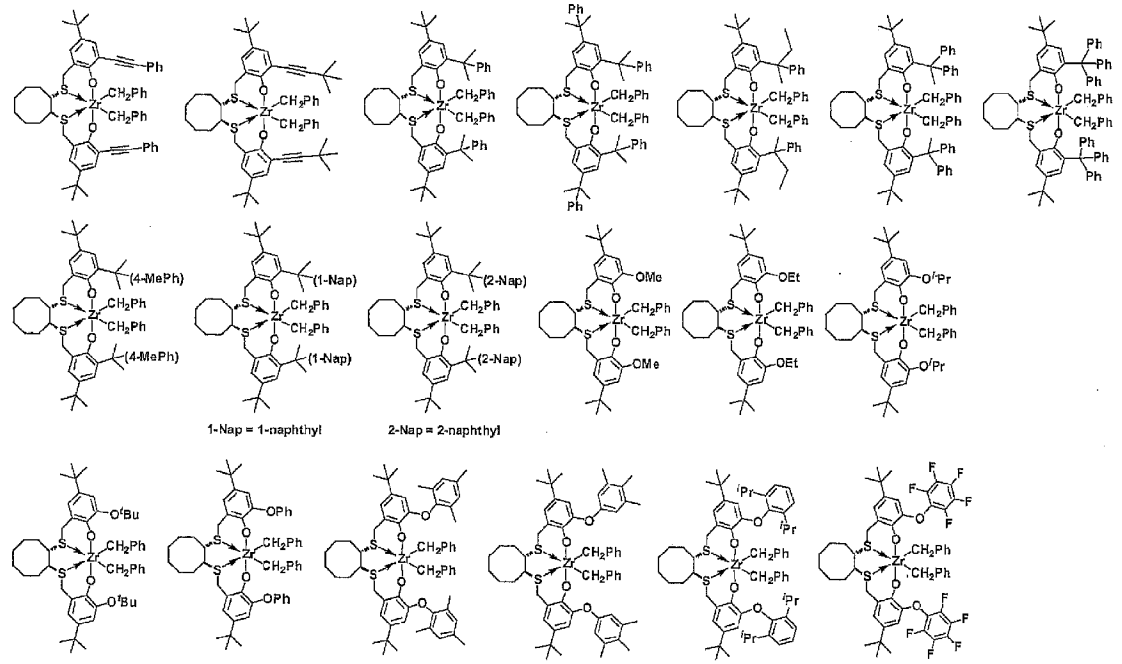
[0045] 式（１）で表される錯体の具体例としては、例えば下記の化合物が挙げられる。

[0046]

[化4]

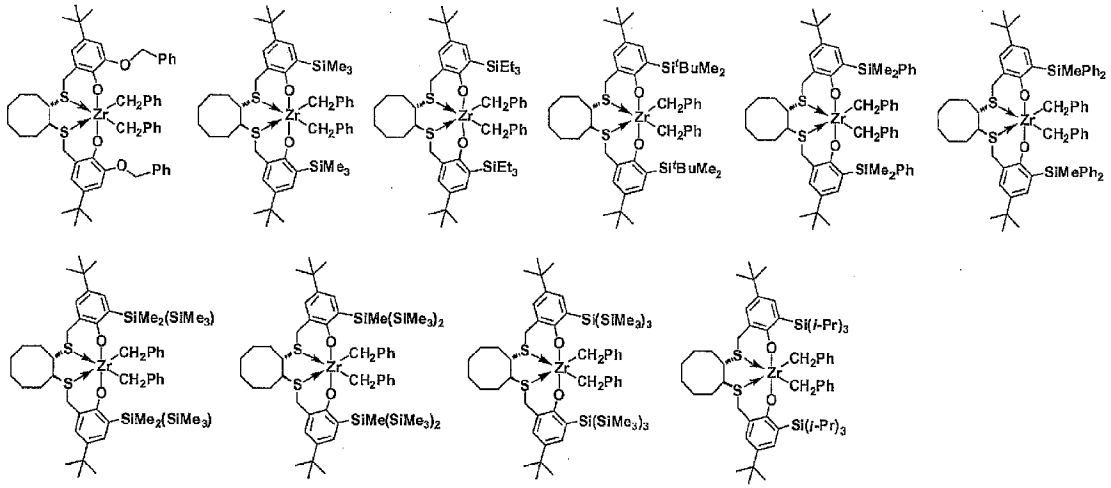


[0047] [化5]

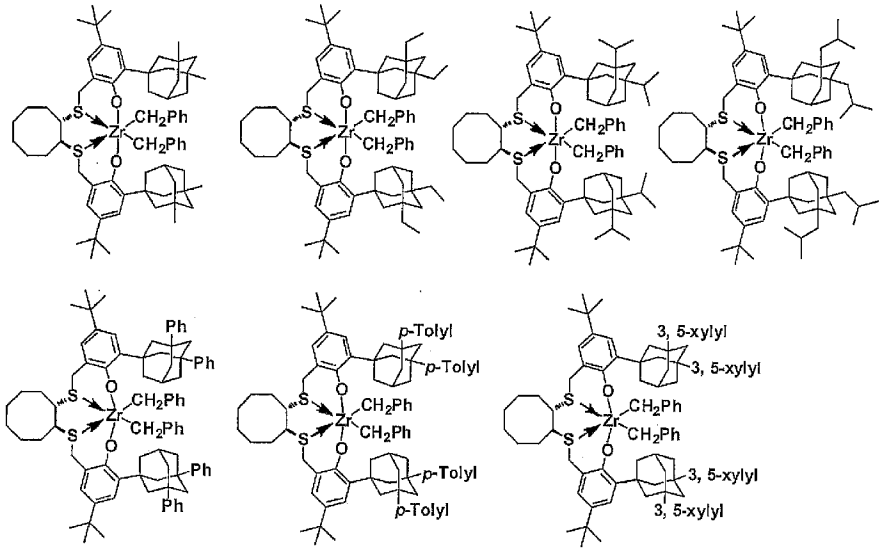


[0048]

[化6]



[0049] [化7]



[0050] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子、メチル基、ジメチルアミノ基、イソプロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、またはフェノキシ基に変更した化合物も挙げられる。

[0051] 上記それぞれの化合物におけるR^3およびR^7に相当する基を水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

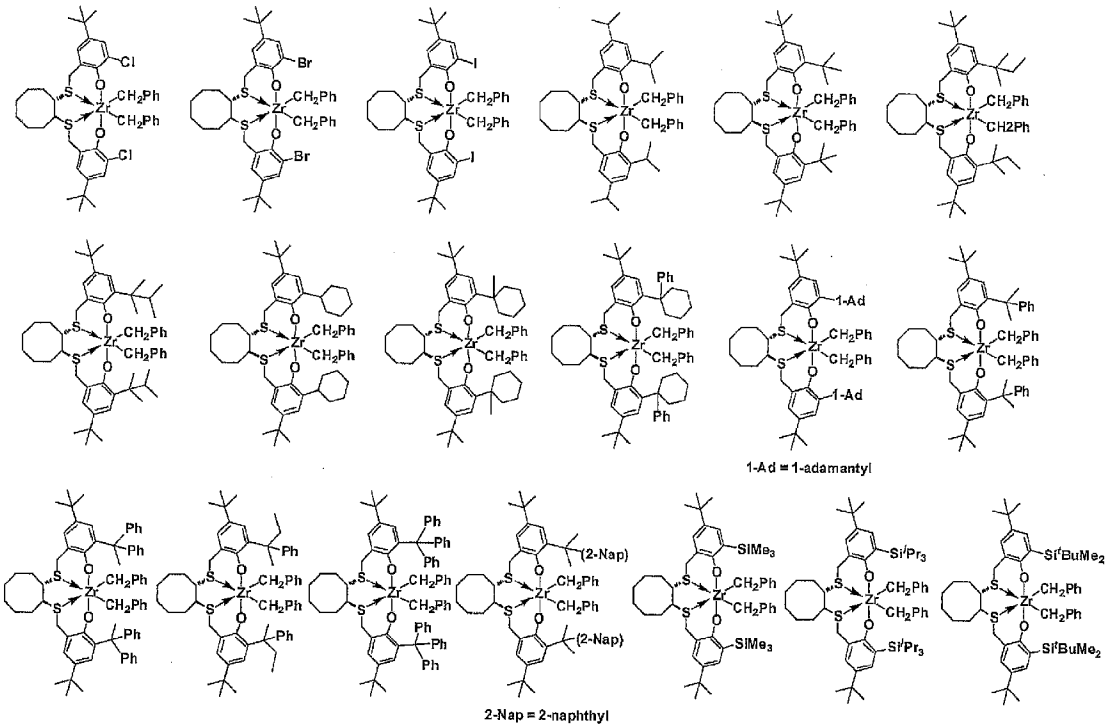
[0052] 上記それぞれの化合物の硫黄原子を架橋するシクロオクタン環をシクロヘプタン環で置換した化合物も挙げることができる。

[0053] 上記それぞれの化合物におけるR^9～R^{12}に相当する基をメチル基、または

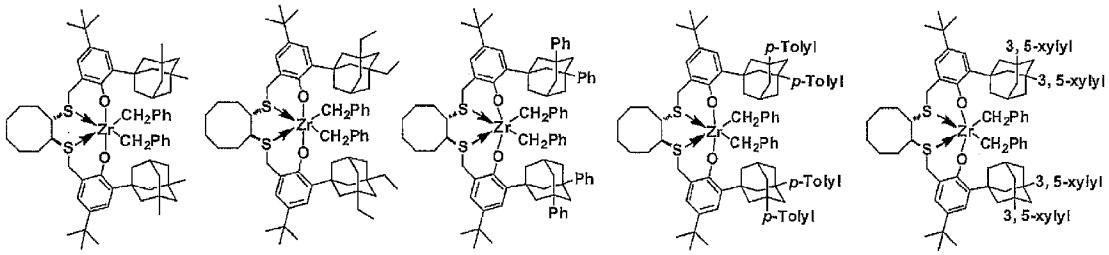
エチル基で置換した化合物も挙げることができる。

[0054] 錯体（１）として好ましくは下記の化合物が挙げられる。

[0055] [化8]



[0056] [化9]



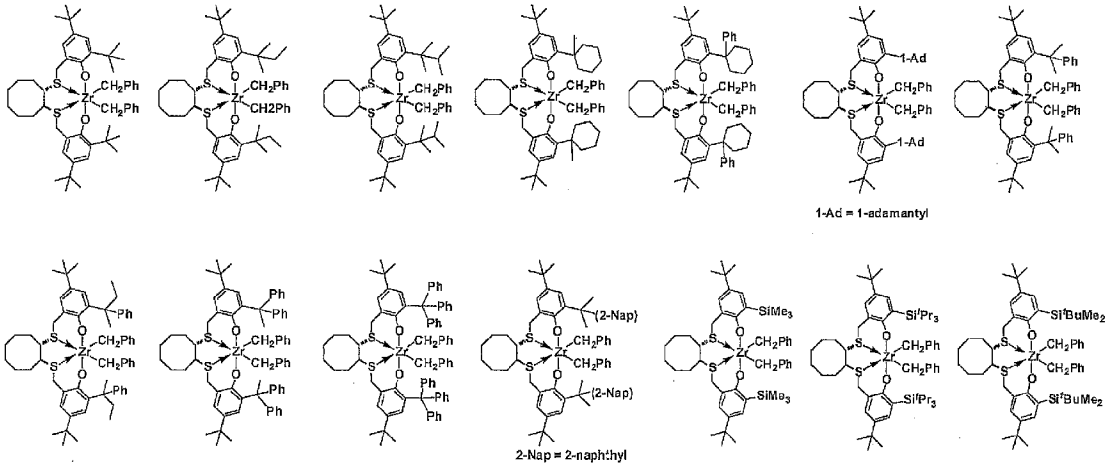
[0057] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子、またはメチル基に変更した化合物も挙げられる。

[0058] 上記それぞれの化合物のＲ^{3}およびＲ^{7}に相当する基を水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

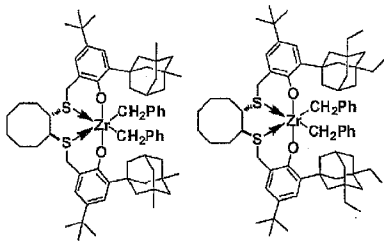
[0059] 上記それぞれの化合物の硫黄原子を架橋するシクロオクタン環をシクロヘプタン環で置換した化合物も挙げることができる。

[0060] 錯体（１）としてさらに好ましくは下記の化合物が挙げられる。

[0061] [化10]



[0062] [化11]



[0063] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子に変更した化合物も挙げられる。

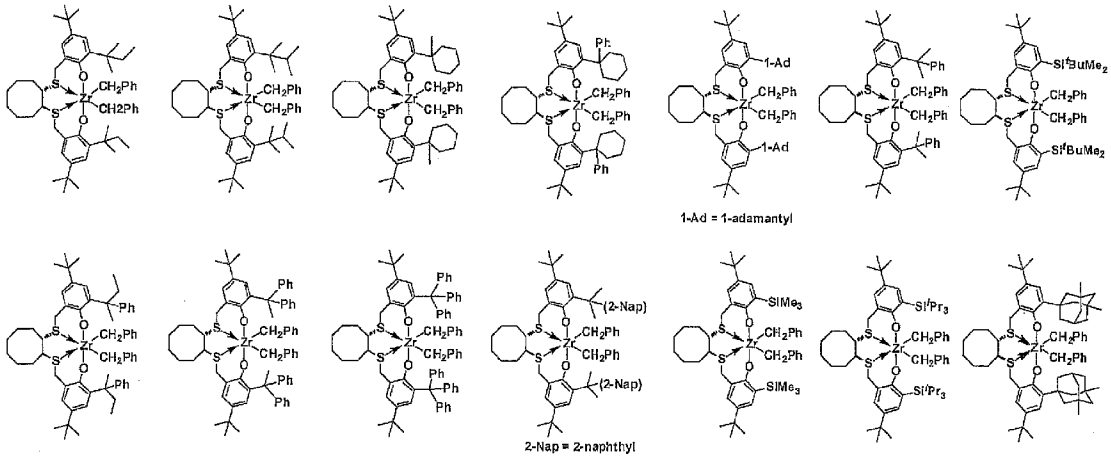
[0064] 上記それぞれの化合物のR[3]およびR[7]に相当する基をメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

[0065] 上記それぞれの化合物の硫黄原子を架橋するシクロオクタン環をシクロヘプタン環で置換した化合物も挙げることができる。

[0066] 錯体（1）として特に好ましくは下記の化合物が挙げられる。

[0067]

[化12]

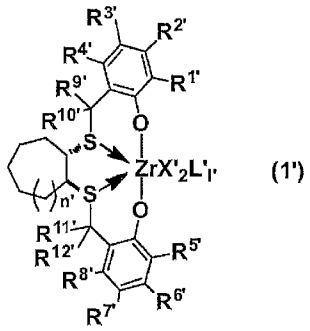


[0068] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子に変更した化合物も挙げられる。

[0069] 上記それぞれの化合物のR^{3}およびR^{7}に相当する基をメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

[0070] 式（1’）で表される錯体について説明する。

[0071] [化13]



(1')

[0072] n’は1または2であり、好ましくは2である。

[0073] R$^{1'}$およびR$^{5'}$として好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数1～20のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が3～10のシクロアルキル基、

炭素原子数7～30のアラルキル基、

炭素原子数1～20のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基または、

置換シリル基であって、Ｒ^{1}’とＲ^{5}’は同時にｔｅｒｔ－ブチル基ではなく、

より好ましくは、それぞれ独立して

ハロゲン原子、

炭素原子数５～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

置換シリル基であり、

さらに好ましくは、それぞれ独立して

炭素原子数５～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

または置換シリル基である。

Ｒ^{1}とＲ^{5}の特に好ましい形態は、Ｒ^{1}とＲ^{5}が同一であって、

炭素原子数５～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

または置換シリル基である。

Ｒ^{2}’～Ｒ^{4}’およびＲ^{6}’～Ｒ^{8}’として好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基であり、

より好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基であり、

$R^{2'}$、$R^{4'}$、$R^{6'}$および$R^{8'}$として、さらに好ましくは、水素原子である。

$R^{3'}$および$R^{7'}$としてさらに好ましくは、それぞれ独立して

炭素原子数１～２０のアルキル基

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基である。

$R^{3'}$および$R^{7'}$として特に好ましい形態は、$R^{3'}$と$R^{7'}$が同一であって、

炭素原子数１～２０のアルキル基

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基であり、

最も好ましくは、

炭素原子数１～２０のアルキル基である。

$R^{9'}$～$R^{12'}$として好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基であり、

より好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基であり、

さらに好ましくは、それぞれ独立して

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基であり、

最も好ましくは、

水素原子である。

[0074] 上記した、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、およびアリールオキシ基は置換基を有していてもよい。

[0075] Ｒ^{1}’～Ｒ^{12}’における炭素原子数１～２０のアルキル基、環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数２～２０のアルキニル基、炭素原子数７～３０のアラルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、または、置換シリル基は、一般式（１）中のＲ^{1}～Ｒ^{12}における前記の基と同様である。

[0076] $R^{2'}$～$R^{4'}$および$R^{6'}$～$R^{12'}$における炭素原子数６～３０のアリール基および環を構成する炭素原子数が３～２０のヘテロ環式化合物残基は、一般式（１）中のR^{2}～R^{4}およびR^{6}～R^{8}における前記の基と同様である。

[0077] 上記$R^{1'}$～$R^{8'}$の定義に関わらず、$R^{1'}$と$R^{2'}$、$R^{2'}$と$R^{3'}$、$R^{3'}$と$R^{4'}$、$R^{5'}$と$R^{6'}$、$R^{6'}$と$R^{7'}$、および$R^{7'}$と$R^{8'}$とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよく、好ましくは、ベンゼン環上の２つの炭素原子を含む４～１０員環のハイドロカルビル環または複素環であり、該環は置換基を有していてもよい。

[0078] 該環として具体的には、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、ベンゼン環またはナフタレン環、フラン環、２，５－ジメチルフラン環、チオフェン環、２，５－ジメチルチオフェン環、ピリジン環などが挙げられ、好ましくは、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環またはナフタレン環であり、より好ましくは、$R^{1'}$と$R^{2'}$、および$R^{5'}$と$R^{6'}$との少なくとも一方の組が連結したシクロペンテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ナフタレン環である。

[0079] 上記$R^{9'}$～$R^{12'}$の定義に関わらず、$R^{9'}$と$R^{10'}$、および$R^{11'}$と$R^{12'}$とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよい。

[0080] X’における炭素原子数１～２０のアルキル基、環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数７～３０のアラルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、置換シリル基、置換アミノ基、置換チオラート基および炭素原子数１～２０のカルボキシラート基は、一般式（１）中のＸにおける前記の基と同様である。

[0081] X’として好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数７～３０のアラルキル基、炭素原子数１～２０のアルコキシ基、炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、または炭素原子数１～２０のハイドロカルビルアミノ基であり、より好ましくは、塩素原子、臭素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数７～１０のアラルキル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数６～１０のアリールオキシ基、炭素原子数２～１０のハイドロカルビルアミノ基であり、さらに好ましくは、塩素原子、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、フェノキシ基ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基であり、特に好ましくは、塩素原子、メチル基、ベンジル基、イソプロポキシ基、フェノキシ基、ジメチルアミノ基であり、最も好ましくは、塩素原子、ベンジル基である。

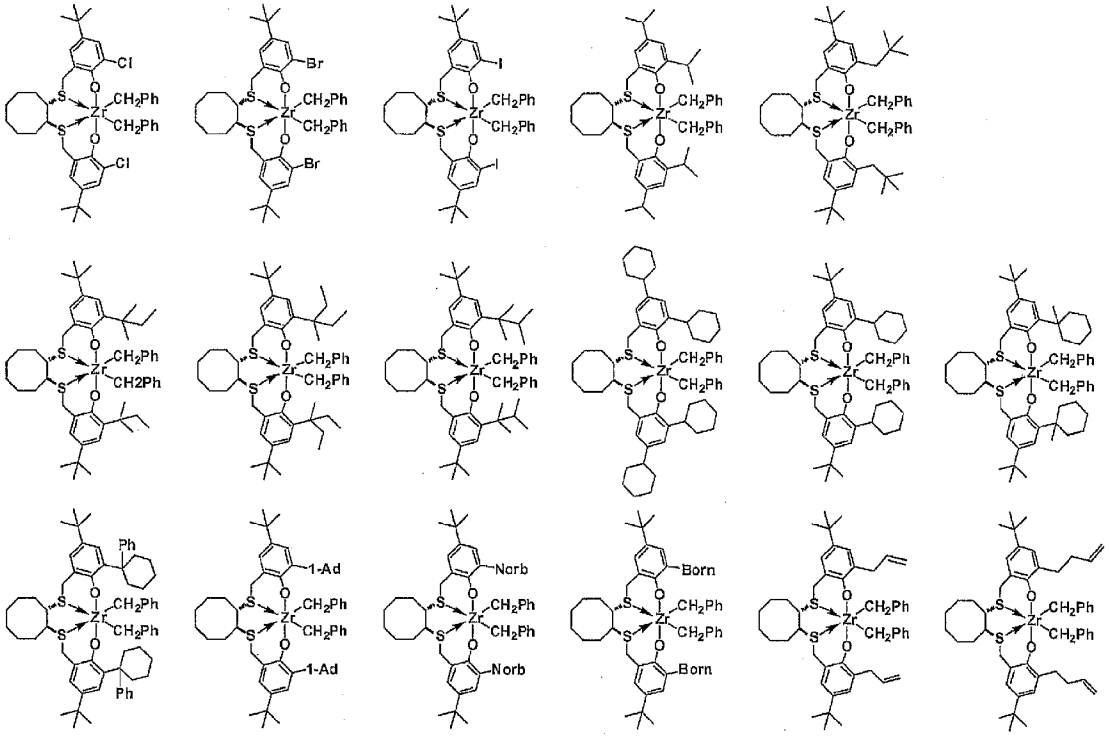
[0082] Ｒ^{1}’～Ｒ^{12}’およびX’は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、酸素原子、ケイ素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子を含む置換基を有していてもよい。

[0083] Ｌ’およびｌ’は一般式（１）中のＬおよびｌと同様である。

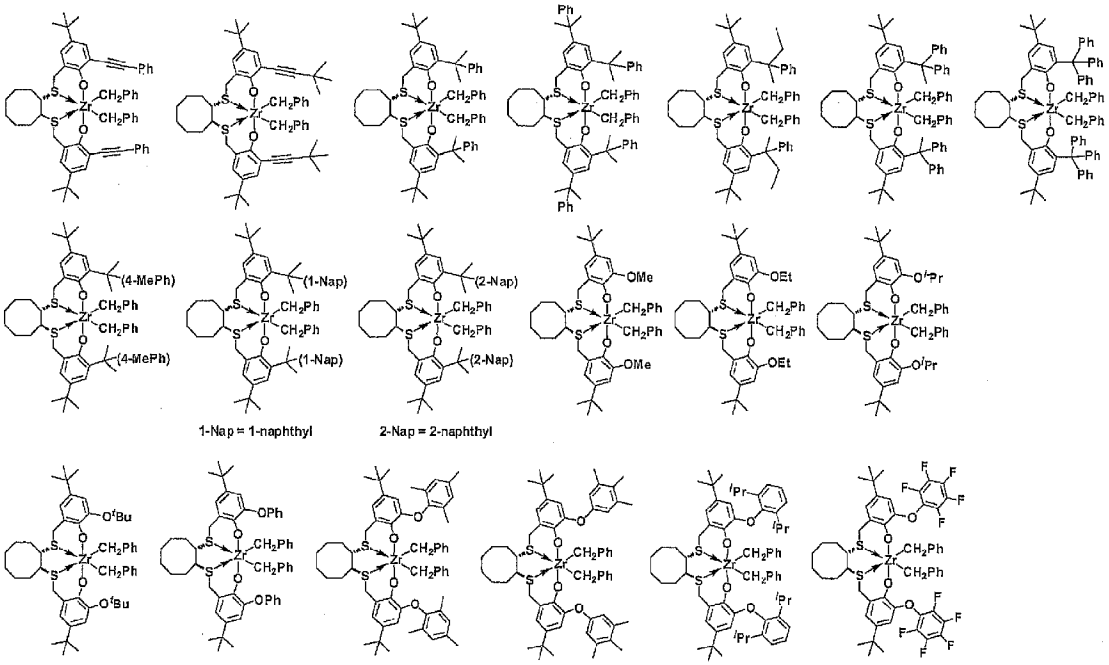
[0084] 式（１’）で表される錯体の具体例としては、例えば下記の化合物が挙げられる。

[0085]

[化14]

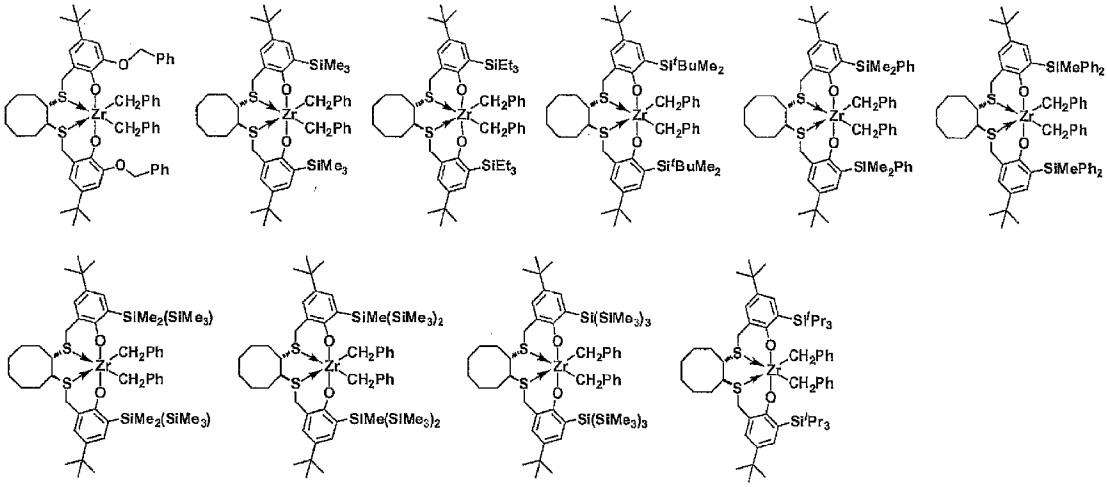


[0086] [化15]

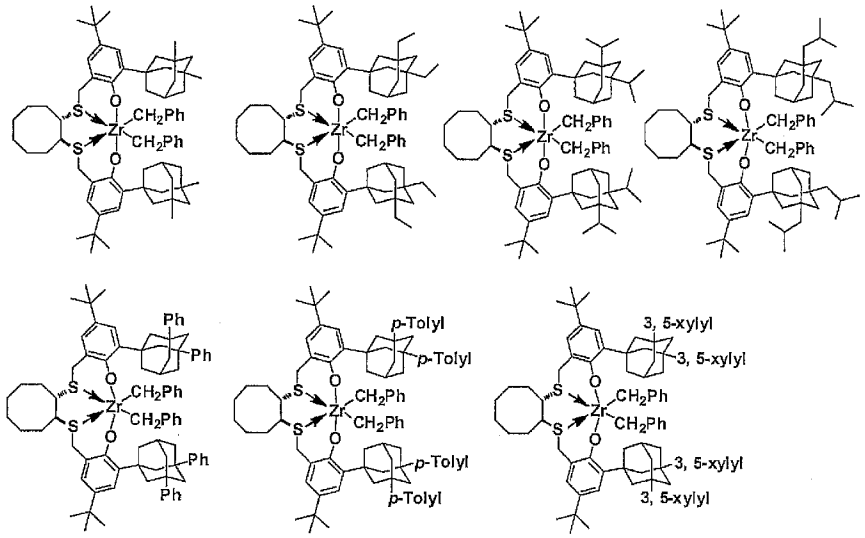


[0087]

[化16]



[0088] [化17]



[0089] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子、メチル基、ジメチルアミノ基、イソプロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、またはフェノキシ基に変更した化合物も挙げられる。

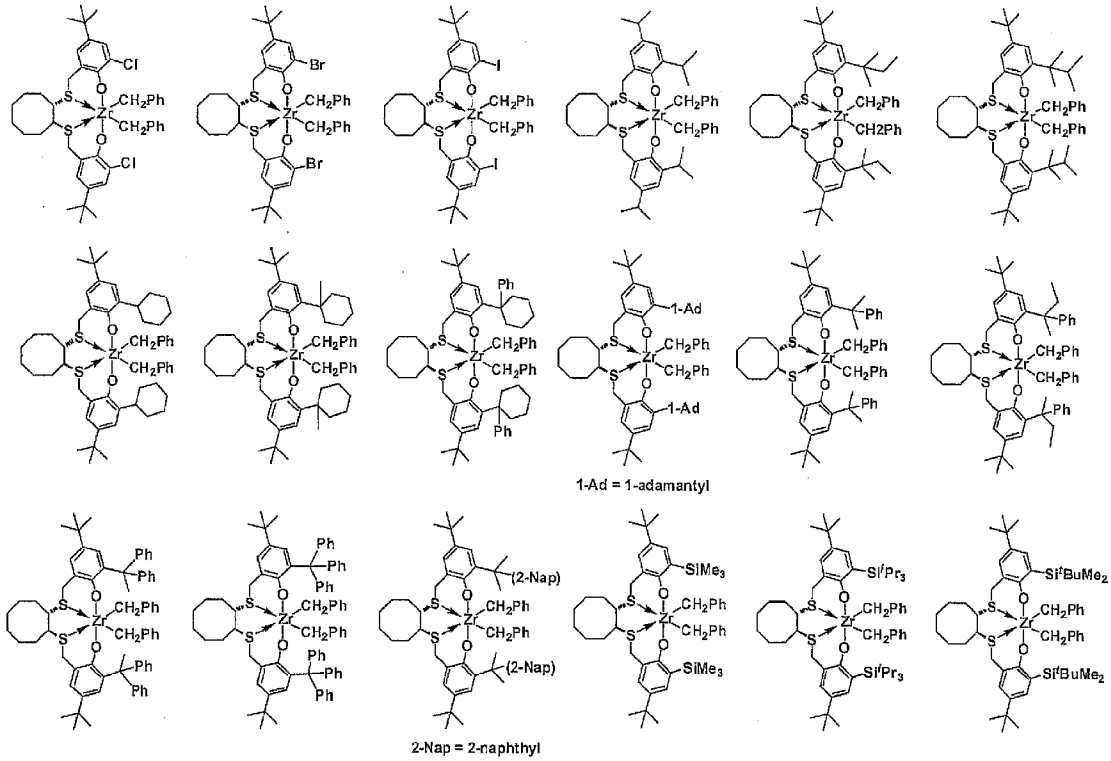
[0090] 上記それぞれの化合物における$R^{3'}$および$R^{7'}$に相当する基を水素原子、またはメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

[0091] 上記それぞれの化合物の硫黄原子を架橋するシクロオクタン環をシクロヘプタン環で置換した化合物も挙げることができる。

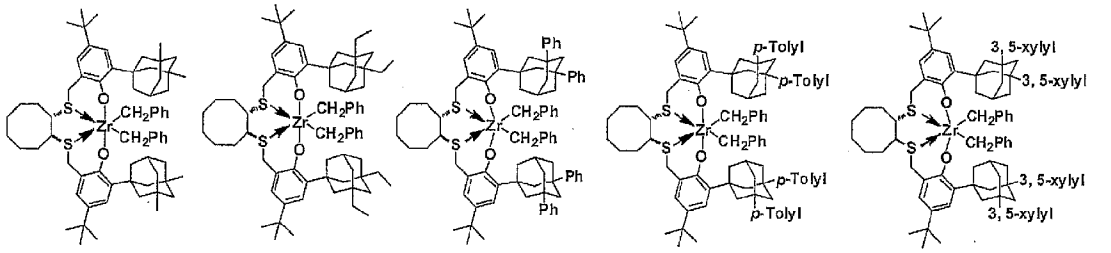
[0092] 上記それぞれの化合物における$R^{9'}$～$R^{12'}$に相当する基をメチル基、エチル基で置換した化合物も挙げることができる。

[0093] 錯体（1’）として好ましくは下記の化合物が挙げられる。

[0094] [化18]



[0095] [化19]



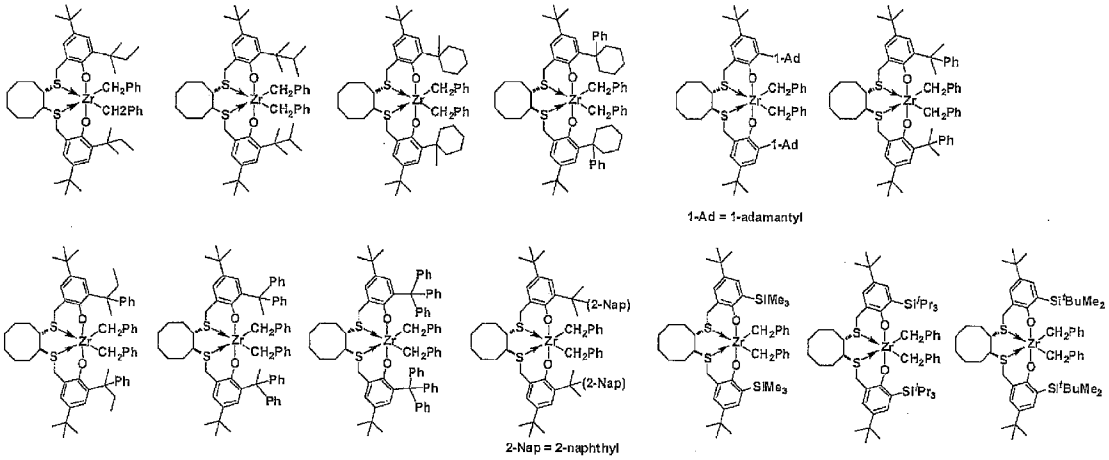
[0096] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子、またはメチル基に変更した化合物も挙げられる。

[0097] 上記それぞれの化合物のR^{3}’およびR^{7}’に相当する基を水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

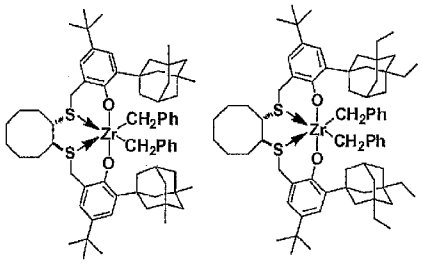
[0098] 上記それぞれの化合物の硫黄原子を架橋するシクロオクタン環をシクロヘプタン環で置換した化合物も挙げることができる。

[0099] 錯体（1’）としてさらに好ましくは下記の化合物が挙げられる。

[0100] [化20]



[0101] [化21]



[0102] また、これらの化合物のジルコニウム原子に直接結合しているベンジル基を、塩素原子に変更した化合物も挙げられる。

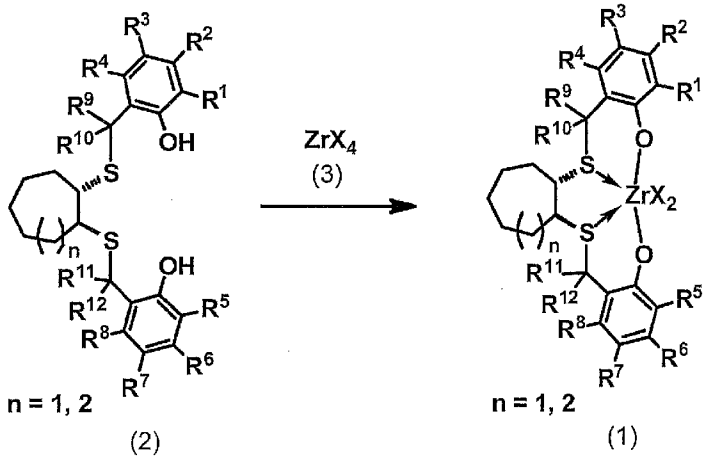
[0103] 上記それぞれの化合物のＲ^{3}’およびＲ^{7}’に相当する基をメチル基に変更した化合物も挙げることができる。

[0104] 一般式（１）で表される錯体および一般式（１’）で表される錯体は、例えば、Journal of American Chemical Society, 2009, Volume 131,13566-13567に記載の方法に準じて合成することができる。例えば錯体（１）の場合、一般式（２）および（３）で表される化合物を出発原料として下記ｓｃｈｅｍｅ１により製造することができるが、本方法に限定されるべきものではない。

[0105]

[化22]

(scheme1)



[0106] 化合物（３）中のＸは、一般式（１）と同様である。ＺｒＸ$_4$としては、例えば、Ｚｒ(ＣＨ$_2$Ｐｈ)$_4$，ＺｒＣｌ$_2$(ＣＨ$_2$Ｐｈ)$_2$，Ｚｒ(ＣＨ$_2$ＳｉＭｅ$_3$)$_4$，ＺｒＦ$_4$，ＺｒＣｌ$_4$，ＺｒＢｒ$_4$，ＺｒＩ$_4$，Ｚｒ(ＯＭｅ)$_4$，Ｚｒ(ＯＥｔ)$_4$，Ｚｒ(Ｏ－ｉ－Ｐｒ)$_4$，ＺｒＣｌ$_2$(Ｏ－ｉ－Ｐｒ)$_2$，Ｚｒ(Ｏ－ｎ－Ｂｕ)$_4$，Ｚｒ(Ｏ－ｉ－Ｂｕ)$_4$，Ｚｒ(Ｏ－ｔ－Ｂｕ)$_4$，Ｚｒ(ＯＰｈ)$_4$，Ｚｒ(ＮＭｅ$_2$)$_4$，ＺｒＣｌ$_2$(ＮＭｅ$_2$)$_2$，Ｚｒ(ＮＥｔ$_2$)$_4$が挙げられる。好ましくは、Ｚｒ(ＣＨ$_2$Ｐｈ)$_4$，ＺｒＣｌ$_2$(ＣＨ$_2$Ｐｈ)$_2$，Ｚｒ(ＣＨ$_2$ＳｉＭｅ$_3$)$_4$，ＺｒＣｌ$_4$，ＺｒＢｒ$_4$，Ｚｒ(ＯＭｅ)$_4$，Ｚｒ(ＯＥｔ)$_4$，Ｚｒ(Ｏ－ｉ－Ｐｒ)$_4$，Ｚｒ(Ｏ－ｉ－Ｂｕ)$_4$，Ｚｒ(Ｏ－ｔ－Ｂｕ)$_4$，Ｚｒ(ＯＰｈ)$_4$，Ｚｒ(ＮＭｅ$_2$)$_4$，ＺｒＣｌ$_2$(ＮＭｅ$_2$)$_2$，Ｚｒ(ＮＥｔ$_2$)$_4$である。

[0107] 錯体（１）は、化合物（２）と化合物（３）とをそのまま反応させてもよく、必要に応じて化合物（２）を塩基と反応させた後に化合物（３）を反応させてもよい。用いる塩基としては、例えば有機リチウム試薬、Ｇｒｉｇｎａｒｄ試薬、金属水素化物が挙げられ、具体的には、メチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラザン、カリウムヘキサメチルジシラザン、水素化ナトリウムまたは水素化カリウムを挙げることができ、好ましくは、ｎ－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムヘキサメチルジシラザン、水素化ナトリウムまたは水素化カ

リウムである。

[0108] 錯体（１）および化合物（３）、ならびに化合物（２）と塩基とを反応させて得られる化合物は、通常空気および湿気に対して不安定であるため、反応は脱水脱酸素下で行うことが好ましい。具体的には、乾燥窒素、乾燥アルゴン下である。

[0109] 化合物（２）の使用量は、化合物（３）に対して１モル当量以上であればよく、好ましくは、１．０～１．５モル当量の範囲で用いればよい。また、反応の過程で化合物（２）が残存する場合は、反応の途中で化合物（３）を追加してもよい。

[0110] 化合物（２）と化合物（３）とを反応させる温度は、－１００℃～１５０℃の温度範囲であり、好ましくは－８０℃～５０℃の温度範囲である。ただし、この範囲に限定される意図ではない。

[0111] 化合物（２）と化合物（３）との反応は、生成物の収率が最も高くなる時間まで行えばよく、好ましくは５分間～４８時間であり、より好ましくは１０分間～２４時間である。

[0112] 化合物（２）と塩基とを反応させる温度は－１００℃～１５０℃の温度範囲であり、好ましくは－８０℃～５０℃の温度範囲である。ただし、この範囲に限定される意図ではない。

[0113] 化合物（２）と塩基とを反応させる時間は、生成物の収率が最も高くなる時間まで行えばよく、５分間～２４時間であり、好ましくは１０分間～１２時間、より好ましくは３０分間～３時間である。

[0114] 化合物（２）と塩基とを反応させて生じた化合物と、化合物（３）とを反応させる温度は、－１００℃～１５０℃の温度範囲であり、好ましくは－８０℃～５０℃の温度範囲ある。ただし、この範囲に限定される意図ではない。

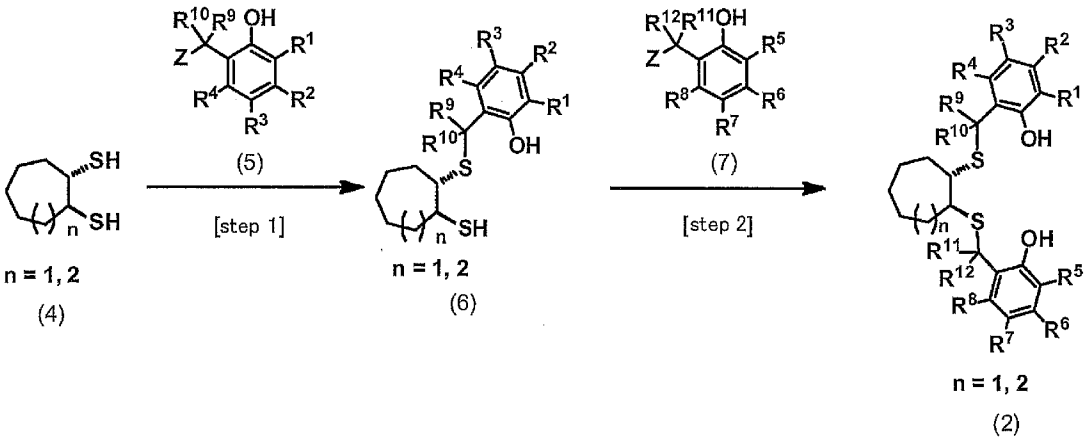
[0115] 化合物（２）と塩基とを反応させて生じた化合物と、化合物（３）とを反応させる時間は、生成物の収率が最も高くなる時間まで行えばよく、５分間～４８時間であり、好ましくは１０分間～２４時間である。

[0116] 用いる溶媒は、類似の反応で一般的に用いられる溶媒であれば特に制限されるものではなく、ハイドロカーボン溶媒またはエーテル系溶媒が挙げられる。好ましくは、トルエン、ベンゼン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフランであり、より好ましくは、ジエチルエーテル、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、またはシクロヘキサンである。

[0117] 化合物（２）は、例えば、Journal of American Chemical Society, 2009, Volume 131,13566-13567に記載の方法に準じて合成することができる。具体的には下記ｓｃｈｅｍｅ２により製造することができるが、本方法に限定されるべきものではない。以下各工程について詳しく説明する。

[0118] [化23]

（ｓｃｈｅｍｅ２）



[0119] 化合物（４）～（７）中のＲ[1]～Ｒ[12]およびｎは、錯体（１）と同様である。

[0120] Ｚはアニオン性脱離基を表し、例えばハロゲン原子、アセテート基、トリフルオロアセテート基、ベンゾエート基、CF_3SO_3基、CH_3SO_3基、４－$MeC_6H_4SO_3$基またはＰｈSO_3基などであり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CF_3SO_3基、CH_3SO_3基、４－$MeC_6H_4SO_3$基またはＰｈSO_3基である。

［ｓｔｅｐ１］

ｔｒａｎｓ－シクロオクタン－１，２－ジチオール（４）に１．０～４．０当量、好ましくは１．０～１．５当量の化合物（５）を塩基存在下で反応させ、化合物(６)を合成することができる。

[0121] 塩基としては、特に限定されるべきものではないが、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム等の無機塩基やトリエチルアミン、トリイソブチルアミン等のアミン塩基が挙げられ、好ましくはアミン塩基である。

[0122] 本反応は、空気、ヘリウム、アルゴンまたは窒素雰囲気下で行うことができる。好ましくは、ヘリウム、アルゴンまたは窒素雰囲気下、より好ましくは、窒素またはアルゴン雰囲気下である。

[0123] 反応終了後、必要に応じて化合物（６）を精製してもよい。精製方法としては、例えば、反応溶液に対して塩化アンモニウム水溶液、塩酸水溶液または塩化ナトリウム水溶液を加え、次に酢酸エチルまたはジエチルエーテルを加え、抽出操作を行い、過剰の塩基または塩を除去する方法が挙げられる。さらに蒸留、再結晶またはシリカゲルクロマトグラフィー等の精製操作により、純度を高めることができる。

［ｓｔｅｐ２］

化合物（６）に１．０～４．０当量、好ましくは１．０～１．５当量の化合物（７）を塩基存在下で反応させ、化合物（２）を合成することができる。

[0124] 塩基としては、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム等の無機塩基やトリエチルアミン、トリイソブチルアミン等のアミン塩基が挙げられ、好ましくはアミン塩基である。

[0125] 本反応は、空気、ヘリウム、アルゴンまたは窒素雰囲気下で行うことができる。好ましくは、ヘリウム、アルゴンまたは窒素雰囲気下、より好ましくは、窒素またはアルゴン雰囲気下である。

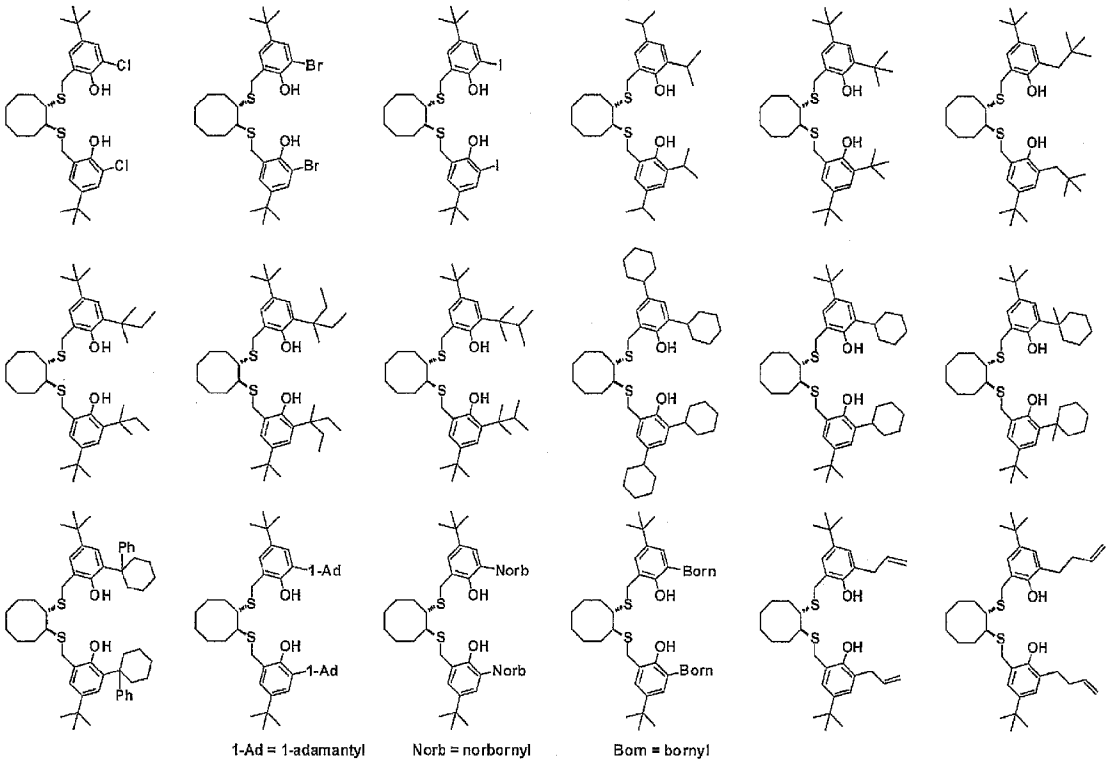
[0126] 反応終了後、必要に応じて化合物（２）を精製してもよい。精製方法としては、例えば、反応溶液に対して塩化アンモニウム水溶液、塩酸水溶液または塩化ナトリウム水溶液を加え、次に酢酸エチルまたはジエチルエーテルを加え、抽出操作を行い、過剰の塩基または塩を除去する方法が挙げられる。さらに蒸留、再結晶またはシリカゲルクロマトグラフィー等の精製操作により、純度を高めることができる。

[0127] ［ｓｔｅｐ１］の反応条件を制御することで、反応器内で生成した化合物（６）と化合物（７）とを反応させ、化合物（２）を得ることもできる。

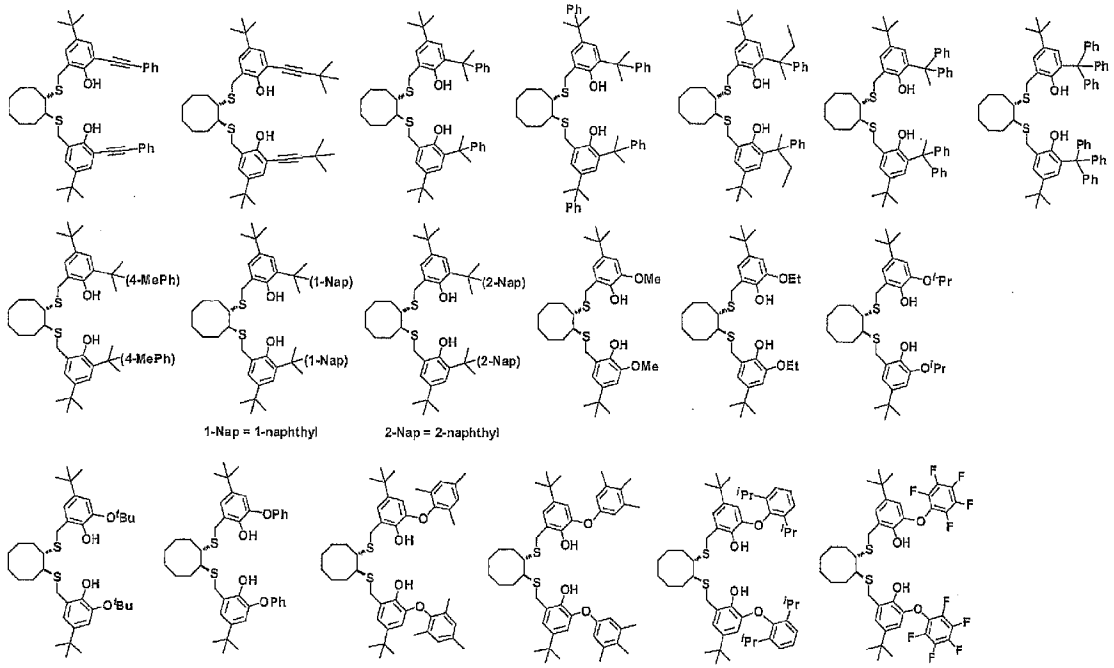
[0128] R^1がR^5と同じであり、R^2がR^6と同じであり、R^3がR^7と同じであり、R^4がR^8と同じであり、かつR^9とR^{10}の組み合わせがR^{11}とR^{12}の組み合わせと同じである場合、化合物（５）と化合物（７）とを合わせて、ｔｒａｎｓ－シクロオクタン－１，２－ジチオール（４）に対して２．０～８．０当量、好ましくは２．０～４．０当量を塩基存在下で反応させることで、化合物(２)を合成することもできる。

[0129] 化合物（２）の具体例としては、例えば下記の化合物が挙げられる。

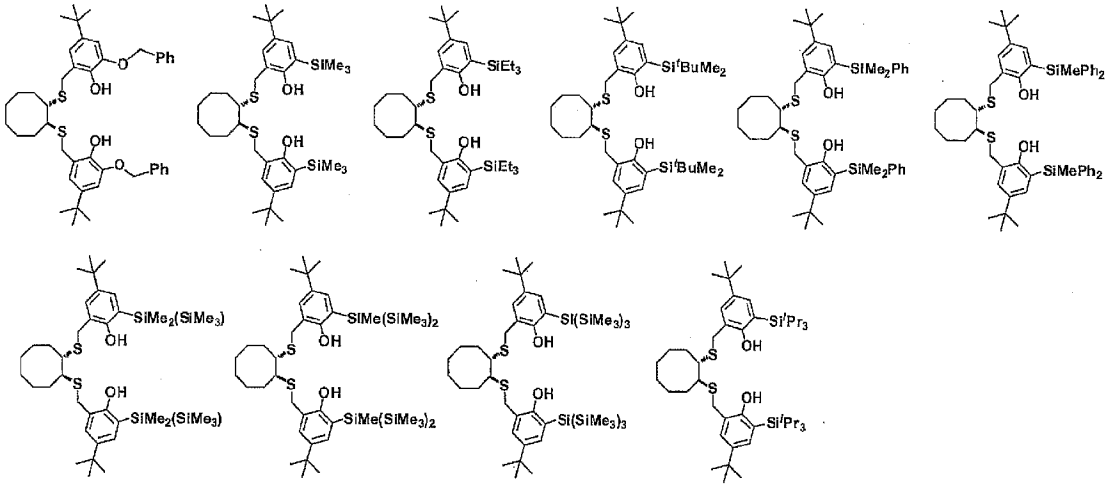
[0130] [化24]



[0131] [化25]

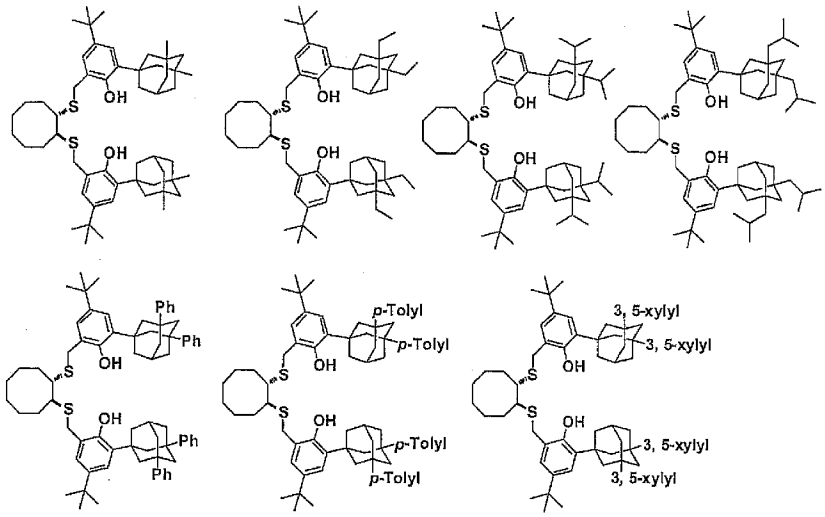


[0132] [化26]



[0133]

[化27]



[0134] これらの化合物のＲ[3]およびＲ[7]に相当する基を水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはメチル基で置換した化合物も挙げることができる。

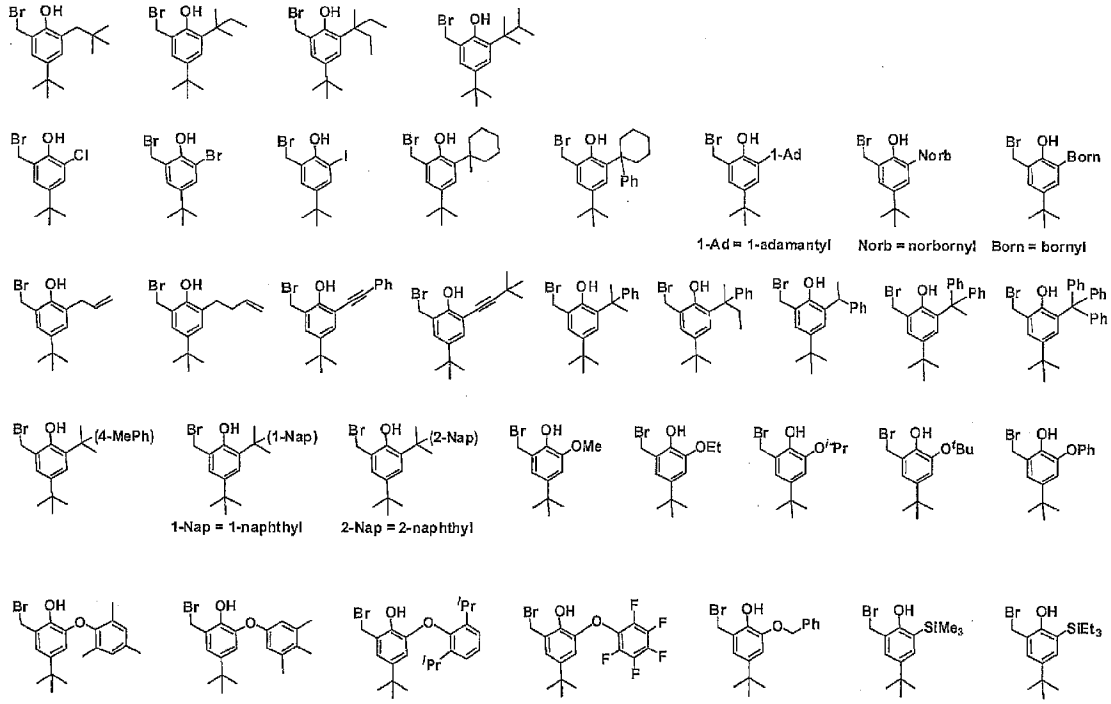
[0135] 上記それぞれの化合物の硫黄原子を架橋するシクロオクタン環をシクロヘプタン環で置換した化合物も挙げることができる。

[0136] 上記それぞれの化合物におけるＲ[9]～Ｒ[12]に相当する基をメチル基、またはエチル基で置換した化合物も挙げることができる。

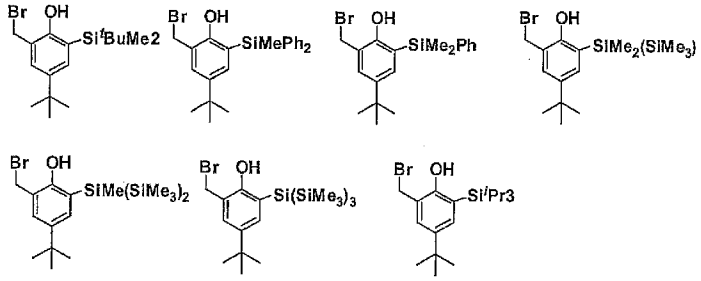
[0137] 化合物（５）および化合物（７）の具体例としては、例えば下記の化合物が挙げられる。

[0138]

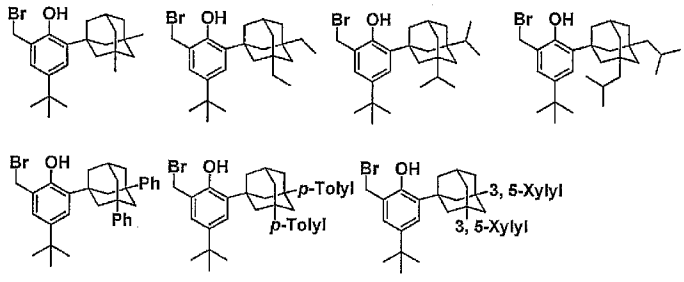
[化28]



[0139] [化29]



[0140] [化30]



[0141] これらの化合物のR[3]またはR[7]に相当する基を水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはメチル基で置換した化合物も挙げることができる。

[0142] 上記それぞれの化合物におけるR^9～R^{12}に相当する基をメチル基、またはエチル基で置換した化合物も挙げることができる。

[0143] 上記で説明した本発明の一般式（１）で表される錯体は、エチレンの単独重合またはエチレンとα－オレフィンとの共重合によりエチレン系重合体を製造する重合用触媒成分として使用され、好ましくは、単独重合用触媒成分である。

[0144] 重合用触媒としては、上記の本発明の一般式（１）で表される錯体および助触媒成分（Ａ）を接触させて得られる重合用触媒が用いられる。かかる助触媒成分（Ａ）としては、周期律表第１３族元素を含む活性化助触媒成分が挙げられ、例えば、

（Ａ－１）有機アルミニウム化合物

（Ａ－２）ホウ素化合物

よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物を挙げることができる。

〔有機アルミニウム化合物（Ａ－１）〕

本発明において用いる有機アルミニウム化合物（Ａ－１）としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、（Ａ－１－１）一般式$E^1_a\ AlY^1_{3-a}$で表される有機アルミニウム化合物、（Ａ－１－２）一般式$\{-Al(E^2)-O-\}_b$で表される構造を有する環状のアルミノキサン、および（Ａ－１－３）一般式$E^3\ \{-Al(E^3)-O-\}_c\ AlE^3_2$で表される構造を有する線状のアルミノキサン（但し、E^1、E^2、E^3は、炭素数１～８のハイドロカルビル基であり、全てのE^1、全てのE^2及び全てのE^3は同じであっても異なっていてもよい。Y^1は水素原子又はハロゲン原子を表し、全てのY^1は同じであっても異なっていてもよい。ａは０＜ａ≦３の整数で、ｂは２以上の整数を、ｃは１以上の整数を表す。）のうちのいずれか、あるいはそれらの２～３種の混合物を例示することができる。

[0145] 一般式$E^1_a\ AlY^1_{3-a}$で表される有機アルミニウム化合物（Ａ－１－１）の具体例としては、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、トリヘキシルアル

ミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムハクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

[0146] 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン（Ａ－１－２）、一般式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン（Ａ－１－３）における、E^2、E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。ｂは２以上の整数であり、ｃは１以上の整数である。好ましくは、E^2 及びE^3 はメチル基、イソブチル基であり、ｂは２～４０、ｃは１～４０である。

[0147] 上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、トルエン、脂肪族ハイドロカーボンなど）に溶かした溶液を水と接触させてアルミノキサンを作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させてアルミノキサンを作る方法が例示できる。

[0148] また、上記の方法で得られる（Ａ－１－２）一般式 $\{-Al(E^2)-O$

ー}$_b$で表される構造を有する環状のアルミノキサン、及び（Ａ－１－３）一般式 E^3 {－Ａｌ（E^3）－Ｏ－}ｃ ＡｌＥ$^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサンは、必要に応じて、揮発成分を留去して乾燥して用いてもよい。さらに、揮発成分を留去して乾燥して得られた化合物を適当な有機溶剤（ベンゼン、トルエン、脂肪族ハイドロカーボンなど）で洗浄して、再度乾燥し用いてもよい。

〔ホウ素化合物（Ａ－２）〕

本発明においてホウ素化合物（Ａ－２）としては、（Ａ－２－１）一般式ＢＲ^{13} Ｒ^{14} Ｒ^{15}で表されるホウ素化合物、（Ａ－２－２）一般式W^+ （ＢＲ^{13} Ｒ^{14} Ｒ^{15} Ｒ^{16}）$^-$ で表されるホウ素化合物、（Ａ－２－３）一般式（Ｖ－Ｈ）$^+$ （ＢＲ^{13} Ｒ^{14} Ｒ^{15} Ｒ^{16}）$^-$で表されるホウ素化合物のいずれかを用いる。

[0149] 一般式 ＢＲ^{13}Ｒ^{14} Ｒ^{15}で表されるホウ素化合物（Ａ－２－１）において、Ｂは３価の原子価状態のホウ素原子であり、Ｒ^{13}～Ｒ^{15}はハロゲン原子、１～２０個の炭素原子を含むハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含むハロゲン化ハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含む置換シリル基、１～２０個の炭素原子を含むアルコキシ基または２～２０個の炭素原子を含む２置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっていてもよい。好ましいＲ^{13}～Ｒ^{15}はハロゲン原子、１～２０個の炭素原子を含むハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含むハロゲン化ハイドロカルビル基である。

[0150] ホウ素化合物（Ａ－２－１）の具体例としては、トリフェニルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（２，３，４，５－テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボラン、トリス（２，３，４－トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリフェニルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

[0151] 一般式W^+（$BR^{13}R^{14}R^{15}R^{16}$）$^-$で表されるホウ素化合物（Ａ－２－２）において、$W^+$は無機または有機のカチオンであり、Ｂは３価の原子価状態のホウ素原子であり、R^{13}～R^{16}は上記のホウ素化合物（Ａ－２－１）におけるR^{13}～R^{15}と同様である。即ち、R^{13}～R^{16}はハロゲン原子、１～２０個の炭素原子を含むハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含むハロゲン化ハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含む置換シリル基、１～２０個の炭素原子を含むアルコキシ基または２～２０個の炭素原子を含む２置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっていてもよい。好ましいR^{13}～R^{16}はハロゲン原子、１～２０個の炭素原子を含むハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含むハロゲン化ハイドロカルビル基である。

[0152] 無機のカチオンであるW^+としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが挙げられる。有機のカチオンであるW^+としては、トリフェニルカルベニウムカチオンなどが挙げられる。（$BR^{13}R^{14}R^{15}R^{16}$）$^-$には、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（２，３，４，５－テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（２，２，４－トリフルオロフェニル）ボレート、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（３，５－ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどが挙げられる。

[0153] 一般式W^+（$BR^{13}R^{14}R^{15}R^{16}$）$^-$で表される化合物の具体例としては、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、１，１’－ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、銀テトラキス（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テトラキス（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）ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、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）ボレートである。

[0154] また、一般式（Ｖ－Ｈ）$^{+}$（ＢＲ^{13} Ｒ^{14} Ｒ^{15} Ｒ^{16}）$^{-}$で表されるホウ素化合物（Ａ－２－３）おいては、Ｖは中性ルイス塩基であり、（Ｖ－Ｈ）$^{+}$はブレンステッド酸であり、Ｂは３価の原子価状態のホウ素原子であり、Ｒ^{13}～Ｒ^{16}は上記のホウ素化合物（Ａ－２－３）におけるＲ^{13}～Ｒ^{15}と同様である。即ち、Ｒ^{13}～Ｒ^{16}はハロゲン原子、１～２０個の炭素原子を含むハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含むハロゲン化ハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含む置換シリル基、１～２０個の炭素原子を含むアルコキシ基または２～２０個の炭素原子を含む２置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっていてもよい。好ましいＲ^{13}～Ｒ^{16}はハロゲン原子、１～２０個の炭素原子を含むハイドロカルビル基、１～２０個の炭素原子を含むハロゲン化ハイドロカルビル基である。

[0155] ブレンステッド酸である（Ｖ－Ｈ）$^{+}$としては、トリアルキル置換アンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、（ＢＲ^{13} Ｒ^{14} Ｒ^{15} Ｒ^{16}）$^{-}$としては、前述と同様のものが挙げられる。

[0156] 一般式（Ｖ－Ｈ）$^{+}$（ＢＲ^{13} Ｒ^{14} Ｒ^{15} Ｒ^{16}）$^{-}$で表される化合物の具体例としては、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ｎ－ブチル）アンモニウムテトラキス（３，５－ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、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、Ｎ，Ｎ－ジエ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、Ｎ，Ｎ－２，４，６－ペンタ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、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（３，５－ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテト

ラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（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テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、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、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、もしくは、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）ボレートである。

[0157] 本発明の、上記の一般式（１）で表される錯体と助触媒成分（Ａ）とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒を製造する際の接触は、錯体（１）と助触媒成分（Ａ）とが接触し、触媒が形成されるならどのような手段によってもよく、あらかじめ溶媒で希釈して、もしくは希釈せずに錯体（１）と助触媒成分（Ａ）とを混合して接触させる方法や、錯体（１）と助触媒成分（Ａ）とを別々に重合槽に供給して重合槽の中でこれらを接触させる方法を取ることができる。ここで、助触媒成分（Ａ）としては複数種類を組み合わせて使用する場合があるが、それらのうちの一部をあらかじめ混合して使用してもよいし、別々に重合槽に供給して使用してもよい。

[0158] 錯体（１）は単離したものを用いてもよく、また、化合物（２）と化合物（３）とを接触させたものをそのまま用いてもよい。

[0159] 各成分の使用量は通常、一般式（１）で表される錯体に対する有機アルミニウム化合物（Ａ－１）のモル比が０．０１～１００００の範囲、好ましくは１～５０００の範囲となるように、また、一般式（１）で表される錯体に対するホウ素化合物（Ａ－２）のモル比が０．０１～１００の範囲、好ましくは１．０～５０の範囲となるように、各成分を用いることが望ましい。

[0160] 重合反応器において重合反応前に触媒を製造する場合、各成分を溶液状態または溶媒に懸濁もしくはスラリー化した状態で供給する場合の濃度は、重

合反応器に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、一般式（１）で表される錯体が、通常０．０００１～１０００ｍｍｏｌ／Ｌで、より好ましくは、０．００１～１０００ｍｍｏｌ／Ｌ、さらに好ましくは、０．０１～１００ｍｍｏｌ／Ｌ、有機アルミニウム化合物（Ａ－１）が、ＡｌＩ原子換算で、通常０．０１～１００００ｍｍｏｌ／Ｌで、より好ましくは、０．０５～５０００ｍｍｏｌ／Ｌ、さらに好ましくは、０．１～２０００ｍｍｏｌ／Ｌ、ホウ素化合物（Ａ－２）は、通常０．００１～５００ｍｍｏｌ／Ｌで、より好ましくは、０．０１～２５０ｍｍｏｌ／Ｌ、さらに好ましくは、０．０５～１００ｍｍｏｌ／Ｌの範囲となるように各成分を用いることが望ましい。

[0161] 前記オレフィン重合用触媒は、上記の一般式（１）で表される錯体と、上記有機アルミニウム化合物（Ａ－１）および／または上記ホウ素化合物（Ａ－２）とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒であるが、一般式（１）で表される錯体と有機アルミニウム化合物（Ａ－１）とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒を用いる際は、有機アルミニウム化合物（Ａ－１）としては、前記の環状のアルミノキサン（Ａ－１－２）および／または線状のアルミノキサン（Ａ－１－３）が好ましい。また他に好ましいオレフィン重合用触媒の態様としては、一般式（１）で表される錯体、有機アルミニウム化合物（Ａ－１）およびホウ素化合物（Ａ－２）を接触させて得られるオレフィン重合用触媒が挙げられ、その際の該有機アルミニウム化合物（Ａ－１）としては前記の有機アルミニウム化合物（Ａ－１－１）が使用しやすく、ホウ素化合物（Ａ－２）としては、ホウ素化合物（Ａ－２－１）またはホウ素化合物（Ａ－２－２）が好ましい。

〔エチレン系重合体の製造方法〕

本発明のエチレン系重合体の製造方法は、上記触媒の存在下にエチレンを単独で重合させるか、またはエチレンとα－オレフィンとを共重合させることを含む方法である。エチレンを単独で重合させる場合には、長鎖分岐含有ポリエチレンが得られる。エチレンとα－オレフィンとを共重合させる場合

には、長鎖分岐を含有するエチレンとα－オレフィンとの共重合体が得られる。エチレンとα－オレフィンとの共重合体におけるα－オレフィンの含有量は、５０ｍｏｌ％未満であり、好ましくは３５ｍｏｌ％以下、より好ましくは１５ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは１０ｍｏｌ％以下である。α－オレフィンは単独でも複数でもよい。エチレンと単独のα－オレフィンとを重合すれば、エチレンと単独のα－オレフィンとの共重合体が得られ、エチレンと複数のα－オレフィンとを重合すれば、エチレンと複数のα－オレフィンとの共重合体が得られる。

[0162] α－オレフィンは、モノオレフィンまたはジオレフィンであることができる。

[0163] モノオレフィンの例としては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数３～１０の１－アルケン（枝分かれしていてもよい）、または、シクロペンテン、シクロヘキセン、５－メチルノルボルネン、５－エチルノルボルネン、５－ブチルノルボルネン、５－フェニルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、８－メチルテトラシクロドデセン、８－エチルテトラシクロドデセン、５－アセチルノルボルネン、５－アセチルオキシノルボルネン、５－メトキシカルボニルノルボルネン、５－エトキシカルボニルノルボルネン、５－メチル－５－メトキシカルボニルノルボルネン、５－シアノノルボルネン、８－メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、８－メチル－８－テトラシクロドデセン、８－シアノテトラシクロドデセンなどの環状アルケン等を挙げることができる。また、本明細書におけるモノオレフィンには、モノオレフィン（例えば、エチレン）の一部の水素原子が芳香族基で置換されているスチレン等も含まれる。

[0164] ジオレフィンとしては、例えば、１，５－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，４－ペンタジエン、１，７－オクタジ

エン、１，８－ノナジエン、１，９－デカジエン、４－メチル－１，４－ヘキサジエン、５－メチル－１，４－ヘキサジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、５－ビニル－２－ノルボルネン、５－メチル－２－ノルボルネン、ノルボルナジエン、５－メチレン－２－ノルボルネン、１，５－シクロオクタジエン、５，８－エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、１，３－ヘキサジエン、１，３－オクタジエン、１，３－シクロオクタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

[0165] モノオレフィンとして好ましくは、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサン、スチレンであり、より好ましくは、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサン、スチレンであり、さらに好ましくは、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサンであり、最も好ましくは、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、ビニルシクロヘキサンである。

[0166] ジオレフィンとして好ましくは、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、５－ビニル－２－ノルボルネン、５－メチル－２－ノルボルネン、ノルボルナジエン、５－メチレン－２－ノルボルネン、１，５－シクロオクタジエン、１，３－シクロオクタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、ブタジエン、イソプレンであり、より好ましくは、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、ブタジエン、イソプレンである。

[0167] 共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンと１－ブテン、エチレンと１－ペンテン、エチレンと１－ヘキセン、エチレンと１－オクテン、エチレンと１－デセン、エチレンと４－メチル－１－ペンテン、エチレンとビニルシクロヘキサン、エチレンとスチレン、

エチレンと４－メチル－１－ペンテン、エチレンとブタジエン、エチレンと１，５－ヘキサジエン等を挙げることができる。好ましくは、エチレンとプロピレン、エチレンと１－ブテン、エチレンと１－ペンテン、エチレンと１－ヘキセン、エチレンと１－オクテン、エチレンとビニルシクロヘキサン、エチレンとスチレン、エチレンと４－メチル－１－ペンテンであり、より好ましくは、エチレンとプロピレン、エチレンと１－ブテン、エチレンと１－ヘキセン、エチレンと１－オクテン、エチレンとビニルシクロヘキサン、エチレンとスチレンであり、さらに好ましくは、エチレンとプロピレン、エチレンと１－ブテン、エチレンと１－ヘキセン、エチレンとビニルシクロヘキサンである。

[0168] 重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族ハイドロカーボン、ベンゼン、トルエン等の芳香族ハイドロカーボン、またはメチレンジクロライド等のハロゲン化ハイドロカーボンを溶媒として用いる溶媒重合、またはスラリー重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

[0169] 重合反応の温度および時間は、所望の重合平均分子量、ならびに触媒の活性度および使用量を考慮して決定することができる。重合温度は通常、－５０℃～２００℃の範囲を取り得るが、特に、－２０℃～１００℃の範囲が好ましい。重合圧力は通常、常圧～５０ＭＰａが好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定されるが通常、１分間～２０時間の範囲、好ましくは５分間～１８時間の範囲を取ることができる。但し、これらの範囲に制限される意図ではない。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

[0170] 重合反応に溶媒を使用する場合、溶媒中の各化合物の濃度は、特に制限はない。溶媒中のジルコニウム錯体の濃度は、例えば、1×10^{-8}mmol/L～10mol/Lの範囲を選択でき、助触媒成分の濃度は、例えば、1×10^{-8}mmol/L ～10mol/L

の範囲を選択することができる。

また、オレフィン：溶媒は体積比で１００：０～１：１０００の範囲を選択することができる。但し、これらの範囲は例示であって、それらに限定される意図ではない。また、溶媒を使用しない場合も、上記の範囲を参考に適宜濃度の設定をすることができる。

[0171] 本発明によって得られたエチレン系重合体は、十分な量の長鎖分岐を含有し、溶融特性が高められ、加工性に優れる。例えば、本発明によって得られたエチレン系重合体を、オレフィン系樹脂などにブレンドすることで、ブレンド物の溶融加工時における押し出しトルクを低下させ、流動性を高めることができる。

[0172] 本発明によって得られたエチレン系重合体の成形には、公知の成形加工方法、例えば、インフレーションフィルム成形加工法、Ｔダイフィルム成形加工法、ラミネーションフィルム成形加工法などの押出成形法、射出成形法、圧縮成形法などが用いられる。

[0173] 本発明によって得られたエチレン系重合体は、種々の形態に成形して用いられる。成形品の形態は特に限定されないが、フィルム、シート、容器（トレイ、ボトルなど）などに用いられる。該成形品は、食品包装材；医薬品包装材；半導体製品などの包装に用いる電子部品包装材；表面保護材などの用途にも好適に用いられる。

実施例

[0174] 以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

（１）融点

熱分析装置　示差走査熱量計（Ｄｉａｍｏｎｄ　ＤＳＣ　Ｐｅｒｋｉｎ Ｅｌｍｅｒ社製）を用いて下記の方法で測定した。

１）サンプル約１０ｍｇを窒素雰囲気下、１５０℃　５分間保持

２）冷却　　１５０℃～２０℃（５℃／分）２分間保持

３）測定　　２０℃～１５０℃（５℃／分）

（２）分子量および分子量分布

各重合体のポリスチレン換算重量平均分子鎖長（Ａｗ）およびポリスチレン換算数平均分子鎖長（Ａｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により下記条件で算出した。検量線は、標準ポリスチレンを用いて作成した。ポリスチレンのＱファクターとして４１．３を用いた。

測定条件・１（実施例１～５、実施例１５～２０、比較例１）

装置：ＴＳＫ ＨＬＣ－８１２１ＧＰＣ／ＨＴ （東ソー社製）

カラム：ＴＳＫｇｅｌ ＧＭＨＨＲ－Ｈ(２０) ２本

測定温度：１５２℃

溶媒：ｏ-ジクロロベンゼン（０．０５％ ＢＨＴ添加）

溶媒流量：１ｍｌ／ｍｉｎ

試料濃度：０．０５％

カラム・装置校正用試料：ＴＳＫ標準ポリスチレンＦ－２０００～Ａ－１０００（東ソー製）

測定条件・２（実施例６～１４）

装置：ウォーターズ １５０Ｃ （ウォーターズ製）

溶媒：ｏ-ジクロロベンゼン（０．０５％ＢＨＴ添加）

カラム：ＴＳＫｇｅｌ ＧＭＨ６-ＨＴ ３本 （東ソー製）

測定温度：１４０℃

溶媒流量：１ｍｌ／ｍｉｎ

試料濃度：０．１％

カラム・装置校正用試料：TSK標準ポリスチレン F-700～A-500（東ソー製）

ポリエチレンの重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、上記条件により測定したポリスチレン換算重量平均分子鎖長（Ａｗ）、およびポリスチレン換算数平均分子鎖長（Ａｎ）をもとに、ポリエチレンのＱファクターを１７．７として下式より算出した。

分子量（Ｍｗ，Ｍｎ）＝分子鎖長（Ａｗ，Ａｎ）×Ｑファクター

（３）長鎖分岐（ＬＣＢ）数の算出方法

下記条件により測定した^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、５～５０ｐｐ

ｍにピークトップを有するすべてのピークの面積の総和を１０００としたときの、炭素原子数７以上の分岐が結合したメチン炭素に由来するピークの面積を１０００炭素あたりの長鎖分岐数（炭素原子数７以上の分岐数）とした。本測定条件においては、３８．２２～３８．２７ｐｐｍ付近にピークトップを有するピーク面積から長鎖分岐の数（炭素原子数７以上の分岐の数）を求めた。当該ピーク面積は、高磁場側で隣接するピークとの谷のケミカルシフトから、低磁場側で隣接するピークとの谷のケミカルシフトまでの範囲とした。

＜測定条件＞

装置　　：Ｂｒｕｋｅｒ社製　ＡＶＡＮＣＥ６００　１０ｍｍクライオプローブ

測定溶媒：１，２－ジクロロベンゼン／１，２－ジクロロベンゼン－d_4＝７５／２５（容積比）の混合液

測定温度：１３０℃

測定方法：プロトンデカップリング法

パルス幅：４５度

パルス繰り返し時間：４秒

化学シフト値基準：テトラメチルシラン

（４）エチル分岐数の算出方法

上記条件により測定した^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、５～５０ｐｐｍにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を１０００としたときの、３９．６０～３９．８５ｐｐｍのピーク面積を１０００炭素あたりのエチル分岐数とした。

（５）コモノマー含量の算出方法

エチレン/１－ヘキセン共重合体

上記条件により測定した^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルから、Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２００４，７６，５７３４－５７４７に記載の方法に従い算出した。

エチレン/ビニルシクロヘキサン共重合体

上記条件により測定した^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、５～５０ｐｐｍにピークトップを有するすべてのピークのピーク面積の総和を１０００としたときの、４１．４０～４４．２０ｐｐｍのピーク面積をＶとし、以下の式に従い算出した。

ビニルシクロヘキサン含量（ｍｏｌ％）＝１００Ｖ／（１０００－２Ｖ）

（６）末端ビニル基数の算出方法

下記条件により測定したポリエチレンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、０．５～２．５ｐｐｍの範囲の面積を１０００としたときの、４．９２～５．２０ｐｐｍのピーク面積を１０００炭素あたりの末端ビニル基数とした。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定

装置：日本電子製　ＥＸ-２７０

測定溶媒：１，１，２，２-テトラクロロエタン－d_2

測定温度：１３５℃

パルス幅：３０度

パルス繰り返し時間：４秒

化学シフト値基準：１，１，２，２-テトラクロロエタンのピークを６．０ｐｐｍとした。

（８）固有粘度（［η］）（単位：ｄｌ／ｇ）

ウベローデ型粘度計を用い、測定温度１３５℃にて溶媒にテトラリンを用いて測定した。

[0175] （参考例１）

trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）シクロヘプタンの合成

アルゴン雰囲気下、trans-シクロヘプタン-1,2-ジチオール（文献既知）1.64 g（10.1 mmol）と臭化3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル6.04 g（20.2 mmol）とをテトラヒドロフラン110 mLに溶解し、０℃に冷却した。そこに、トリエチルアミン2.8 mL（20.2 mmol）を加え、０℃で１２時間攪拌し

た。生成した沈殿物を濾過で除き、濾液を減圧下濃縮した。得られた残渣にエーテルおよび希塩酸を加え、エーテル層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ヘキサン-ジクロロメタン　1：1）で精製し、無色結晶として標記化合物3.79 g（収率63%）を得た。

融点：109-110 ℃分解

^{1}H NMR (500 MHz, δ, $CDCl_3$)

1.14-1.93 (m, 46H,), 2.68-2.69 (m, 2H), 3.71-3.79 (m, 4H), 6.80 (s,2H), 6.89 (d, J = 3 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 3 Hz, 2H).

^{13}C NMR (100.7 MHz, δ, $CDCl_3$)

25.0, 28.7, 29.7, 31.6, 31.9, 34.2, 34.6, 35.0, 50.3, 121.4, 123.7, 125.1, 137.3, 142.1, 152.1.

元素分析：計算値（$C_{37}H_{56}O_2S_2$）C, 74.19%; H, 9.42% 実測値: C, 74.08%; H,9.84%

[0176]（参考例２）

[シクロヘプタンジイル-trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの合成

以下の実験はアルゴン雰囲気下で行った。50 mLのシュレンク管中、[シクロヘプタンジイル-trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム 205 mg（0.270 mmol）をジエチルエーテル15 mLに溶解し、この溶液に－７８℃でベンジルグリニャール600 μL（1.0 mol/L, 0.60 mmol）を滴下し、さらに終夜攪拌した。生成した沈殿物を濾過して除き、濾液を減圧下濃縮した。残渣をヘキサン6 mLで洗浄した後、乾燥し、黄色結晶として標記化合物198 mg（収率84%）を得た。

^{1}H-NMR (500 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

0.78-2.05 (m, 46H), 2.23-2.27 (m, 4H), 2.83 (d, J = 11 Hz, 2H), 3.17 (d, J= 15 Hz, 2H), 3.52 (d, J = 15 Hz, 2H), 6.61 (d, J = 2 Hz, 2H), 6.88 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.08 (t, J = 8 Hz, 4H), 7.26 (d, J = 8 Hz, 4H)

, 7.53 (d, J = 2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (100.7 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

25.7, 29.8, 30.6, 30.9, 31.8, 34.2, 34.7, 35.7, 49.0, 64.9, 122.1, 123.1, 123.4, 124.3, 129.3, 129.6, 137.8, 141.1, 146.0, 158.0

[0177] （参考例３）

[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウムの合成

以下の実験はアルゴン雰囲気下で行った。100 mLのシュレンク管中、trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）シクロヘプタン 1.00 g（1.67 mmol）をジエチルエーテル15 mLに溶解し、この溶液にノルマルブチルリチウム 2.2 mL（1.67 mol/L, 3.67 mmolを加え、０℃で１時間攪拌した。この溶液を－７８℃でテトラクロロジルコニウム400 mg（1.72 mmol）のジエチルエーテル溶液20 mLへと滴下し、さらに終夜攪拌した。生成した沈殿物を濾過して除き、濾液を減圧下濃縮した。残渣をヘキサン8 mLで洗浄した後、乾燥し、無色結晶として標記化合物803 mg（収率63%）を得た。

^{1}H NMR (500 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

0.67-1.95 (m, 46H), 2.37 (s, 2H), 3.17 (d, J = 14 Hz, 2H), 4.34 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.55 (s, 2H), 7.53 (d, J = 1 Hz, 2H).

^{13}C NMR (100.7 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

25.8, 29.6, 30.5, 31.0, 31.8, 34.4 35.6, 36.0, 49.7, 120.8, 124.8, 125.8, 138.6, 142.7, 157.2.

[0178] （参考例４）

trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

アルゴン雰囲気下、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール2.18g（12.4mmol）と臭化3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシベンジル7.52g（25.1mmol）とをテトラヒドロフラン80mLに溶解し、０℃に冷却した。そこに、トリエチルアミ

ン3.5mL（24.9mmol）を加え、０℃で１時間、さらに室温で終夜攪拌した。生成した沈殿物を濾過して除き、濾液を減圧下濃縮した。得られた残渣にエーテルおよび飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ヘキサン-ジクロロメタン1：1）で精製し、無色結晶として標記化合物6.74g（収率89%）を得た。

融点：122-123℃（ヘキサンより再結晶）

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.12-1.94 (m, 48 H), 2.63-2.65 (m, 2 H), 3.81 (d, J = 13 Hz, 2 H), 3.90 (d, J = 13 Hz, 2 H), 6.92 (d, J = 2 Hz, 2 H), 6.95 (s, 2 H), 7.26 (d, J = 2 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (100.7 MHz, δ, $CDCl_3$)

25.7, 25.8, 29.8, 31.2, 31.6, 34.2, 35.0, 35.4, 49.6, 121.6, 123.7, 125.4, 137.4, 142.0, 152.2.

元素分析：計算値（$C_{38}H_{60}O_2S_2$）C, 74.45%; H, 9.87%.

実測値: C, 74.39%; H, 10.09%.

文献：A. Ishii, A. Ono, N. Nakata, J. Sulf. Chem. 2009, 30, 236-244.

[0179]（参考例５）

[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの合成

以下の実験はアルゴン雰囲気のグローブボックス中で行った。50mLのシュレンク管中、trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）シクロオクタン 207mg（0.336mmol）をトルエン10mLに溶かし、この溶液に室温でテトラベンジルジルコニウム153mg（0.336mmol）のトルエン溶液10mLを滴下し、さらに１時間攪拌した。トルエンを減圧下留去し、残渣をヘキサン2mLで洗浄した後、乾燥し、無色結晶として標記化合物216mg（収率76%）を得た。

融点：181-183℃　分解

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

1.16-1.80 (m, 48 H), 2.16 (d, J = 10Hz, 2 H), 2.42 (m, 2 H), 2.78 (d, J = 10Hz, 2 H), 3.16 (d, J = 14Hz, 2 H), 3.50 (d, J = 14Hz, 2 H), 6.61 (d, J = 2Hz, 2 H), 6.90 (t, J = 8Hz, 2 H), 7.09 (t, J = 8Hz, 4 H), 7.25 (t, J = 8Hz, 4 H), 7.52 (d, J = 2Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (100.4 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

25.2, 26.1, 28.6, 30.6, 31.7, 34.2, 34.8, 35.7, 48.7, 64.0, 122.0, 123.1, 124.3, 126.2, 128.5, 128.7, 129.6, 140.9, 145.8, 158.0.

元素分析：計算値（$C_{52}H_{72}O_2S_2Zr$）C, 70.61%; H, 8.21%.

実測値：C, 70.54%; H, 8.31%.

[0180] （参考例６）

[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジクロロチタンの合成

以下の実験はアルゴン雰囲気下で行った。100 mlのシュレンク管中、trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）シクロオクタン 525 mg（0.856 mmol）をトルエン20 mlに溶解し、この溶液に室温でテトラクロロチタンTHF錯体286 mg（0.856 mmol）のトルエン溶液30 mLを滴下し、さらに４時間攪拌した。トルエンを減圧下留去し、残渣をヘキサン2 mLで洗浄した後、乾燥し、赤色結晶として標記化合物をcis-α体とcis-β体との2：1混合物として578 mg（収率93%）を得た。

^{1}H NMR (400 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

0.58-1.92 (m, major + minor), 2.62 (br s, major), 2.66-2.70 (m, minor), 3.07 (d, J = 14 Hz, minor), 3.16 (d, J = 15 Hz, major), 3.57 (d, J = 12 Hz, minor), 3.63-3.67 (m, minor), 4.35 (d, J = 14 Hz, minor), 4.57 (d, J = 15 Hz, major), 4.88 (

d, J = 12 Hz, minor), 6.59 (d, J = 2 Hz, major), 6.63 (d, J = 2 Hz, minor), 6.94 (d, J = 2 Hz, minor), 7.36 (d, J = 2 Hz, minor), 7.51 (d, J = 2 Hz, minor), 7.54 (d, J = 2 Hz, major). 元素分析：計算値（$C_{38}H_{58}C$

$l_2O_2S_2Ti$) C, 62.54%; H, 8.01%.

実測値: C, 62.38%; H, 8.21%.

[0181] （参考例７）

trans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-クミルフェノールの合成

窒素置換した200 mL二口フラスコに、4-tert-ブチルフェノール12.7 g（84.6 mmol）、α-メチルスチレン 5.5 mL（42 mmol）およびシクロヘキサン100 mLを加え、５０℃まで昇温した。ここにｐ-トルエンスルホン酸 73 mg（0.42 mmol）を加え、４時間撹拌した。

反応溶液を室温まで冷却した後、水およびジクロロメタンを加えた。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下揮発成分を留去した。得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ジクロロメタン：ヘプタン＝1：3）で精製することで4-tert-ブチル-2-クミルフェノール 8.06 g（収率 71%）を無色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.35 (s, 9H), 1.69 (s, 6H), 4.17(s, 1H), 6.68 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.19 (dd, J = 2 Hz, 8 Hz, 1H), 7.2～7.3 (5H), 7.48 (d, J = 2 Hz, 1H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.4 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

29.6, 31.6, 34.3, 41.8, 117.1, 123.1, 124.7, 126.0, 126.9, 129.1, 134.5, 143.1, 148.5, 151.4

（２）4-tert-ブチル-6-クミル-2-(ヒドロキシメチル)フェノールの合成

窒素置換した200mL二口フラスコに、4-tert-ブチル-2-クミルフェノール7.25 g（23.3 mmol,純度86.3%）、 塩化マグネシウム4.44 g（46.6 mmol）、パラホルムアルデヒド3.50 g（117 mmol）およびテトラヒドロフラン145 mLを加えた。ここにトリエチルアミン6.5 mL（47 mmol）を加え、３時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルと水を加えた。有機層を1 M HCl、

飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-クミルサリチルアルデヒド（純度79.9%，収率93%）を含む混合物8.05 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.42 (s, 9H), 1.74(s, 6H), 7.1～7.4(5H), 7.39 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.81 (s, 1H), 11.2 (s, 1H)

次いで、窒素置換した100 mLフラスコに、上記混合物 8.05 gとテトラヒドロフラン40 mLおよびメタノール40 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 340 mg (8.97 mmol) をゆっくり加え、室温まで昇温した後、７時間撹拌した。反応溶液から減圧下揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：15～1：5）で精製することで4-tert-ブチル-6-クミル-2-(ヒドロキシメチル)フェノール4.88 g (収率 75%) を無色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.34 (s, 9H), 1.70 (s, 6H), 2.16 (t, J = 6 Hz, 1H), 4.65 (d, J = 6 Hz, 2H), 5.56 (s,1H),7.09 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.2～7.4(5H), 7.45 (d, J = 2 Hz, 1H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチル-6-クミル-2-(ヒドロキシメチル)フェノール4.88 g (16.4 mmol) とジクロロメタン24 mLとを加えた。ここに、三臭化リン8.2 mL (1.0 M ジクロロメタン溶液, 8.2 mmol) を加え、室温で１．５時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジル5.76 g (収率 98%) を無色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.35 (s, 9H), 1.69 (s, 6H), 4.47 (s, 2H), 7.24 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.2～7.4 (5H), 7.48 (d, J = 2 Hz, 1H).

（４）trans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

窒素置換した100 mL二口フラスコに、臭化 5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジル2.85 g（7.89 mmol）とtrans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 7.6 mL（0.5 M テトラヒドロフラン溶液, 3.8 mmol）とテトラヒドロフラン 21 mLとを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン1.1 mL（7.9 mmol）を加え、０℃で１時間、さらに室温で２時間撹拌した。反応溶液から減圧下揮発成分を留去した後、酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ジクロロメタン：ヘキサン＝1：1）で精製することで、trans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンとtrans-1-(5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）-2-スルファニルシクロオクタンとの２：１混合物2.26 gを得た。この混合物をテトラヒドロフラン4 mLに溶解し、臭化5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジル0.42 g（1.2 mmol）およびトリエチルアミン0.2 mL（1.4 mmol）を室温で加えた。２時間撹拌した後、減圧下揮発成分を留去した。得られた反応混合物に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加え、有機層をさらに水、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下溶媒を留去した。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ジクロロメタン：ヘキサン＝1：1）で精製することで、trans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタン2.30 g（収率 89%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.35 (s, 18H), 1.68(s, 6H), 1.69 (s, 6H), 1.13～1.79 (m, 12H), 2.55 (m, 2H), 3.64 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.68 (d, J = 14 Hz, 2H), 5.77 (s, 2H), 7.03 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.13～7.26 (10H), 7.39 (d, J = 2 Hz, 2H).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (100.4 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

25.8, 25.9, 29.4, 30.0, 31.0, 31.6, 34.0, 34.3, 42.1, 49.9, 123.1, 123.4, 125.67, 125.74, 126.0, 128.2, 136.1, 142.1, 150.2, 150.8.

[0182] （参考例８）

[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-オキソイルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタン 200 mg (0.27 mmol) のトルエン (5 mL) 溶液に、テトラベンジルジルコニウム124 mg (0.27 mmol) のトルエン (5 mL) 溶液を室温で滴下した。1時間後、反応溶液を濾過し、濾液から減圧下揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下乾燥することで、[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-オキソイルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム 121 mg (収率 44%)を黄色粉末として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, トルエン-d_8)

0.79～1.8 (m, 12H), 1.23 (s, 18H), 1.84 (s, 6H), 1.99 (s, 6H), 2.03 (d, J = 10 HZ), 2.29 (m, 2H), 3.11 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.41 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.49 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.63 (d, J = 2 Hz, 2H), 6.85 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.0-7.1 (4H), 7.16 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.25 (t, J = 8 Hz, 4H), 7.34 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.44 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0183] （参考例９）

trans-1,2-ビス [5-tert-ブチル-3-（1,1-ジフェニルエチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル] シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-（1,1-ジフェニルエチル）フェノールの合成

窒素置換した200 mL二口フラスコに、4-tert-ブチルフェノール6.25 g (41

.6 mmol）、 1,1-ジフェニルエチレン4.9 mL（28 mmol）およびシクロヘキサン100 mLを加え、５０℃まで昇温した。ここに、$FeCl_3$0.45 g（2.8 mmol）を加え、７時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、水およびジクロロメタンを加えた。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下揮発成分を留去した。得られた褐色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘプタン＝30：1）で精製することで4-tert-ブチル-2-（1,1-ジフェニルエチル）フェノール4.71 g（収率 51%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

1.17（s, 9H), 2.22（s, 3H), 4.35(s, 1H), 6.73（d, J = 8 Hz, 1H), 6.88（d, J = 2 Hz, 1H), 7.1～7.3（11H).

^{13}C{^{1}H}-NMR（100.4 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

28.8, 31.4, 34.1, 51.3, 117.1, 124.9, 126.5, 126.7, 128.3, 128.5, 133.7, 143.0, 146.6, 151.6.

（２）4-tert-ブチル-6-（1,1-ジフェニルエチル）-2-(ヒドロキシメチル)フェノールの合成

窒素置換した200mL二口フラスコに、4-tert-ブチル-2-（1,1-ジフェニルエチル）フェノール4.60 g（13.9 mmol）、塩化マグネシウム 3.98 g（41.8 mmol）、パラホルムアルデヒド2.09 g（69.6 mmol）およびテトラヒドロフラン 92 mLを加えた。ここにトリエチルアミン 3.9 mL（28 mmol）を加え、２時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルおよび水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-（1,1-ジフェニルエチル）サリチルアルデヒドを含む混合物5.1 gを得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

1.14（s, 9H), 1.55（s, 3H), 6.6～7.4（12H), 9.88（s, 1H), 11.45（s, 1

H).

次いで、窒素置換した50 mLフラスコに、上記混合物 5.1 gとテトラヒドロフラン 26 mLおよびメタノール 26 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 0.27 g (7.1 mmol) をゆっくり加え、室温まで昇温した後、終夜撹拌した。減圧下揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：15～1：5）で精製することで4-tert-ブチル-6-(1,1-ジフェニルエチル)-2-(ヒドロキシメチル)フェノール4.35 g (収率 85%) を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.14 (s, 9H), 2.18 (t, J = 6 Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 4.73 (d, J = 6 Hz, 2H), 5.99 (s,1H),6.76 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.1～7.3 (10H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチル-6-(1,1-ジフェニルエチル)-2-(ヒドロキシメチル)フェノール4.35 g (12.1 mmol) とジクロロメタン 22 mLとを加えた。ここに、三臭化リン 12.1 mL (1.0 M ジクロロメタン溶液, 12.1 mmol) を加え室温で、１．５時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-ヒドロキシベンジル4.51 g (収率 88%) を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.17 (s, 9H), 2.21 (s, 3H), 4.54 (s, 2H), 6.87 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.2～7.3 (m, 11H) .

（４）trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した100 mL二口フラスコに、臭化 5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-ヒドロキシベンジル0.55 g（1.3 mmol）と、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 1.2 mL（0.5 M テトラヒドロフラン溶液，0.6 mmol）と、テトラヒドロフラン21 mLとを加えた。ここに、トリエチルアミン 0.17 mL（1.2 mmol）を加え、室温で２時間撹拌した。減圧下揮発成分を留去した後、酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ジクロロメタン：ヘキサン＝1：1）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 0.50 g（純度 83%，収率78%)を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.10 (s, 18H), 2.26 (s, 6H), 1.2～1.9 (m, 12H), 2.68 (m, 2H), 3.74 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.79 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.07 (s, 2H), 6.64 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 2 Hz, 2H),7.16～7.31 (20H).

[0184] （参考例１０）

｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 123 mg（純度 83%，0.14 mmol）のトルエン（3 mL）溶液に、テトラベンジルジルコニウム64 mg（0.14 mmol）のトルエン（3 mL）溶液を室温で滴下した。１時間後、反応溶液を濾過し、濾液から減圧下揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下乾燥することで、｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフ

ェニルエチル)-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウム 63 mg（収率 40%)を黄色粉末として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, トルエン-d_8）

0.8～1.6 (m, 12H), 1.04 (s, 18H), 1.24 (d, J = 10 HZ, 2H), 1.80 (d, J = 10 Hz, 2H), 2.44 (m, 2H), 2.63 (s, 6H), 3.16 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.50 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.43 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.87 (t, J = 8Hz, 2H), 6.9～7.3 (18H).

[0185] （参考例１１）

trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-(トリフェニルメチル)フェノールの合成

窒素置換した100 mLシュレンク管に、4-tert-ブチルフェノール 3.23 g（21.5 mmol）、トリフェニルメチルクロリド 2.00 g（7.17 mmol）を加え、２００℃まで昇温した。１．５時間後、反応混合物を室温まで冷却した後、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20）で精製することで4-tert-ブチル-2-(トリフェニルメチル)フェノール 1.28 g（収率 45%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

1.13 (s, 9H), 4.32 (s, 1H), 6.76 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.2～7.3 (16H).

（２）4-tert-ブチル-2-(ヒドロキシメチル)-6-(トリフェニルメチル)フェノールの合成

窒素置換した100 mL二口フラスコに、4-tert-ブチル-2-(トリフェニルメチル)フェノール 1.20 g（3.06 mmol）、塩化マグネシウム 0.58 g（6.1 mmol）、パラホルムアルデヒド 0.46 g（15 mmol）およびテトラヒドロフラン 24 mLを加えた。ここにトリエチルアミン 0.85 mL（6.1 mmol）を加え、８時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下で揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルおよび水を加えた。有

機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-(トリフェニルメチル)サリチルアルデヒド（純度85.1%，収率90%）を含む混合物1.36 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.19 (s, 9H), 7.1～7.4 (15H), 7.44 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.84 (s, 1H), 11.18 (s, 1H).

次いで、窒素置換した50 mLフラスコに、上記混合物 1.36 gとテトラヒドロフラン 7 mLおよびメタノール 7 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 0.14 g (3.8 mmol) をゆっくり加え、室温まで昇温した後、２．５時間撹拌した。減圧下で揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで4-tert-ブチル-2-(ヒドロキシメチル)-6-(トリフェニルメチル)フェノール 1.36 g (収率 99%) を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.15 (s, 9H), 2.04 (s, 1H), 4.65 (s, 2H), 5.18 (s,1H), 7.07 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.1～7.3 (15H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチル-2-(ヒドロキシメチル)-6-(トリフェニルメチル)フェノール 1.35 g (3.19 mmol) とジクロロメタン 7 mLとを加えた。ここに、三臭化リン 1.6 mL (1.0 M ジクロロメタン溶液, 1.6 mmol) を加え、室温で１．５時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジル 1.43 g (収率 92%) を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.15 (s, 9H), 4.50 (s, 2H), 7.1～7.3 (m, 17H).

（４）trans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

窒素置換した100 mL二口フラスコに、臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジル 1.43 g (2.94 mmol) と、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 2.8 mL (0.5 M テトラヒドロフラン溶液, 1.4 mmol) と、テトラヒドロフラン 11 mLとを加えた。ここに、トリエチルアミン 0.39 mL (2.8 mmol) を加え、室温で２時間撹拌した。反応溶液から減圧下揮発成分を留去した後、酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 ジクロロメタン：ヘキサン＝1：1）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］シクロオクタンとtrans-1-［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］-2-スルファニルシクロオクタンとの１：１混合物1.12 gを得た。この混合物をテトラヒドロフラン8 mLに溶解し、臭化5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジル0.42 g (0.87 mmol) およびトリエチルアミン0.18 mL (1.3 mmol) を室温で加えた。２時間撹拌した後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた反応混合物に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加え、有機層をさらに水、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ジクロロメタン：ヘキサン＝1：1）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］シクロオクタン 1.36 g (収率 98%) を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.12 (s, 18H), 1.1～1.8 (m, 12H), 2.63 (m, 2H), 3.69 (s, 4H), 5.44 (s

, 2H), 7.05 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.1～7.3 (m, 32H).

[0186] （参考例１２）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-オキソイル-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］} ジベンジルジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］シクロオクタン 200 mg (0.20 mmol) のトルエン (4 mL) 溶液に、テトラベンジルジルコニウム64 mg (0.14 mmol) のトルエン (3 mL) 溶液を室温で滴下した。１時間後、反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-オキソイル-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］} ジベンジルジルコニウム 186 mg (収率 73%)を黄色粉末として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, トルエン-d_8)

0.66～1.8 (m, 12H), 1.14 (s, 18H), 1.75 (d, J = 11 HZ), 1.83 (d, J = 11 HZ), 2.06 (m, 2H), 3.04 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.26 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.68 (d, J = 8Hz, 4H), 6.76 (d, J = 2Hz, 2H), 6.83 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.0～7.8 (26H).

[0187] （参考例１３）

trans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）6-(1-アダマンチル)-2-(ヒドロキシメチル)-ｐ-クレゾールの合成

窒素置換した1 L四口フラスコに、2-(1-アダマンチル)-p-クレゾール 20.9 g (86.1 mmol)、塩化マグネシウム16.4 g (172 mmol)、パラホルムアルデヒド 13.0 g (433 mmol) およびテトラヒドロフラン 400 mLを加えた。ここにトリエチルアミン 24 mL (172 mmol) を加え、２．５時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下で揮発

成分を留去した後、残渣に酢酸エチルを加え、1M HCl、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した後、減圧下で溶媒を留去することで、3-(1-アダマンチル)-5-メチルサリチルアルデヒドを含む混合物19.2 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.78 ～ 2.25 (15H), 2.32 (s, 3H), 6.98 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.82 (s, 1H), 11.64 (s, 1H).

次いで、窒素置換した500 mL四口フラスコに、上記混合物 19.2 gとテトラヒドロフラン 135 mLおよびメタノール 80 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 1.60 g (42.5 mmol) をゆっくり加え、室温まで昇温した後、１４．５時間撹拌した。減圧下揮発成分を留去した後、酢酸エチルを加え、1 M HCl、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　クロロホルム：ヘキサン＝1：3～1：0）で精製することで、6-(1-アダマンチル)-2-(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール 8.80 g (収率 38%) を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.78 (m, 6H), 2.01 (br, 1H), 2.07 (m, 3H), 2.15 (m, 6H), 2.25 (s, 3H), 4.81 (d, J = 4 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 2 Hz, 1H), 6.99 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.50 (s, 1H).

（２）臭化 3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した200 mL四口フラスコに、6-(1-アダマンチル)-2-(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール8.80 g (32.3 mmol) とジクロロメタン 132 mLを加えた。ここに、三臭化リン 15 mL (1.23 M ジクロロメタン溶液, 18.5 mmol) を加え、室温で３．５時間撹拌した。反応溶液を氷水に加え、有機層を水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル 11.1 g (粗収率 103%) を淡黄色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.78 (m, 6H), 2.09 (m, 3H), 2.12 (m, 6H), 2.26 (s, 3H), 4.54 (s, 2H), 6.92 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 2 Hz, 1H).

（３）trans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した200 mL四口フラスコに、臭化 3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル 7.04 g (21.0 mmol) と、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 1.83 g (10.4 mmol) と、テトラヒドロフラン 100 mLとを加えた。ここに、トリエチルアミン 4.3 mL (31 mmol) を加え、室温で２１．５時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝20：1）で精製することで、trans-1,2-ビス（3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンとtrans-1-(3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）-2-スルファニルシクロオクタンとの6：１混合物6.61 gを得た。この混合物および臭化 3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル1.36 g (3.98 mmol) をテトラヒドロフラン100 mLに溶解し、氷冷した。ここに、トリエチルアミン0.74 mL (5.31 mmol) を加え、１５．５時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加え、有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝20：1）で精製し、得られた固体をさらにヘキサンにて室温でリパルプ洗浄することで、trans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 6.08 g (収率 85%) を白

色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.2～2.0 (m, 12H), 1.77 (m, 12H), 2.05 (m, 6H), 2.13 (12H), 2.24 (s, 6H), 2.67 (m, 2H), 3.73 (d, J = 13 Hz, 2H), 3.82 (d, J = 13 Hz, 2H), 6.71 (d, J = 2Hz, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.97 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0188] （参考例１４）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 200 mg (0.29 mmol) のトルエン (6 mL) 溶液に、テトラベンジルジルコニウム133 mg (0.29 mmol) のトルエン (6 mL) 溶液を室温で滴下した。１．５時間後、反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下乾燥することで、{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウム 238 mg (収率 85%)を黄色粉末として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, トルエン-d_8)

0.7～1.4 (m, 12H), 1.85 (m, 6 H), 2.1～2.2 (16H), 2.17 (s, 6H), 2.42 (m, 12H), 2.75 (d, J = 10 Hz, 2H), 3.12 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.65 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.27 (d, J = 2Hz, 2H), 6.87 (t, J = 6 Hz, 2H), 7.1～7.2 (10H).

[0189] （参考例１５）

trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

（１）3-トリメチルシリル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルアルコールの合成

2-ヒドロキソ-5-メチル-3-（トリメチルシリル)ベンズアルデヒド9.57 g（

45.9 mmol）をジエチルエーテル70 mLに溶解し、０℃に冷却した。そこに、水素化アルミニウムリチウム2.27 g（59.8 mmol）を加えた後、０℃で２時間攪拌した。希塩酸およびジエチルエーテルを加え、エーテル層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下溶媒を留去し、無色結晶として3-トリメチルシリル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルアルコール9.57 g（収率98％）を得た。

^{1}H NMR (500 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.30 (s, 9H), 2.03 (br s, 1H), 2.25 (s, 3H), 4.83 (br s, 1H), 6.84 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H).

（２）trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

アルゴン雰囲気下、3-トリメチルシリル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルアルコール1.03 g（4.87 mmol）をジエチルエーテル30 mLに溶解し、０℃に冷却した。そこに、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン6.2 mL（44.5 mmol）を加えた後、三臭化リン0.35 mL（3.69 mmol）を加え、２５℃で２時間攪拌した。そこに、アルゴン雰囲気下、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール（文献既知）289.2 mg（1.64 mmol）をジエチルエーテル20 mLに溶解した溶液をチューブトランスファーし、加熱還流下で１３時間攪拌した。希塩化アンモニウム水溶液およびジエチルエーテルを加え、エーテル層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　ジクロロメタン）で精製し、無色オイルとしてtrans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）シクロオクタン672.9 mg（収率73％）を得た。

^{1}H NMR (500 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.29 (s, 18H), 1.15-1.96 (m, 12H), 2.25 (s, 6H), 2.65 (br s, 2H), 3.73-3.85 (m, 4H), 6.85 (d, J = 2 Hz, 2H), 6.90 (s, 2H), 7.10 (d, J = 2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (125.7 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

-0.88, 20.5, 25.7, 26.0, 30.9, 34.5, 49.9, 120.8, 127.7, 129.1, 132.4, 135.2, 158.4.

[0190] （参考例１６）

[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウムの合成

以下の実験はアルゴン雰囲気下で行った。50 mLのシュレンク管中、trans-1,2-ビス（2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）シクロオクタン501.5 mg（0.894 mmol）をジエチルエーテル20 mLに溶解し、この溶液にノルマルブチルリチウム1.3 mL（1.65 mol/L, 2.15 mmol）を加え、０℃で３時間攪拌した。この溶液を－７８℃でテトラクロロジルコニウム280 mg（1.20 mmol）のジエチルエーテル溶液10 mLへと滴下し、さらに終夜攪拌した。生成した沈殿物を濾過して除き、濾液を減圧下濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄後乾燥し、無色結晶として[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム427 mg（収率66%）を得た。

^{1}H NMR (500 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

0.53-1.31 (m, 12H), 0.72 (s, 18H), 2.13 (s, 6H), 2.50 (br s, 2H), 3.14 (d, J = 14 Hz, 2H), 4.30 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.36 (s, 2H), 7.34 (s, 2H).

^{13}C NMR (125.7 MHz, δ, ppm, C_6D_6)

-2.30, 18.5, 23.0, 24.0, 26.5, 33.2, 47.3, 117.7, 127.4, 127.5, 130.7, 135.0, 161.2.

[0191] （参考例１７）

trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）フェノールの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチルフェノール3.3 g（22 mmol）、3, 5-ジメチル-1-アダマンタノール 4.0 g（22 mmol）およびジクロロメタン20 mLを加え、氷浴で０℃まで冷却した。ここに硫酸 1.2 mL（22 mmol）を加え、室温で１時間撹拌した。反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注いだ。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで4-tert-ブチル-2-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）フェノール 4.0 g（収率 59%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.874 (s, 6H), 1.20 (s, 2H), 1.29 (s, 9H), 1.35～1.45 (m, 4H), 1.70～1.78 (m, 4H), 1.95 (m,2H), 2.17 (m, 1H), 4.56 (s, 1H), 6.56 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 2 Hz, 8 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 2 Hz, 1H).

（２）4-tert-ブチル-6-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシメチルフェノールの合成

窒素置換した100mL二口フラスコに、4-tert-ブチル-2-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）フェノール4.0 g（13 mmol）、塩化マグネシウム4.8 g（50 mmol）、パラホルムアルデヒド2.1 g（70 mmol）およびテトラヒドロフラン50 mLを加えた。ここにトリエチルアミン6.7 mL（48 mmol）を加え、３時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルと水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）サリチルアルデヒド（収率96%）を含む混合物4.2 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.874 (s, 6H), 1.2～2.2 (m, 22H), 7.32 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.85 (s, 1H), 11.7 (s, 1H).

窒素置換した100 mLフラスコに、上記混合物 4.2 gとテトラヒドロフラン20 mLおよびメタノール20 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 490 mg（13 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、１時間撹拌した。反応溶液から減圧下で揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10～1：5）で精製することで4-tert-ブチル-6-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール3.4 g（収率 81%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.875 (s, 6H), 1.2～2.2 (m, 23H), 4.85 (d, J = 5 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した200 mLフラスコに、4-tert-ブチル-6-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール3.4 g（9.9 mmol）およびジクロロメタン20 mLを加えた。ここに、三臭化リン6.6 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液, 6.6 mmol）を加え、室温で１時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジル 3.95 g（収率 98%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.882 (s, 6H), 1.22 (s, 2H), 1.28 (s, 9H), 1.35～1.45 (m, 4H), 1.70～1.78 (m, 4H), 1.96 (m,2H), 2.19 (m, 1H), 4.57 (s, 1H), 7.08 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 2 Hz, 1H).

（４）trans-1,2-ビス [5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル

）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、臭化 5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジル1.0 g（2.5 mmol）とtrans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 0.18 g（1.0 mmol）とテトラヒドロフラン 7 mLとを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 0.7 mL（5.0 mmol）を加え、０℃で１時間、室温で２時間撹拌した。さらに臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）ベンジル0.05 g（0.013 mmol）を加え、室温で１時間攪拌した。反応溶液から減圧下で揮発成分を留去した後、酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン1.0 g（収率 >99%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.88 (s, 12H), 1.2～2.2 (m, 56H), 2.59 (m, 2H), 3.77 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.87 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0192] （参考例１８）

｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 83 mg（0.10 mmol）のトルエン（1 mL）溶液に、テトラクロロジルコニウム23 mg（0.10 mmol）のトルエン（1 mL）溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、｛シクロオクタンジ

イルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム 51 mg（収率 52%)を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz,δ，ppm，$CDCl_3$）

0.903（s，12H），1.0～2.4（m，56H），2.55（brs，2H），3.84（d，J = 14 Hz，2H），4.52（d，J = 14 Hz，2H），6.85（d，J = 2 Hz，2H），7.34（d，J = 2 Hz，2H）.

[0193]（参考例１９）

trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-（2-フェニル-2-ブチル）フェノールの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチルフェノール6.6 g（44 mmol）、2-フェニル-2-ブタノール 3.4 mL（22 mmol）およびヘプタン20 mLを加え、80℃まで加熱した。ここにｐ-トルエンスルホン酸一水和物73mg（0.38 mmol）を加え、100℃で11.5時間撹拌した。反応溶液に水、酢酸エチルを加えた。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで4-tert-ブチル-2-（2-フェニル-2-ブチル）フェノール 4.4 g（収率 71%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz,δ，ppm，$CDCl_3$）

0.683（t，J = 7Hz，3H），1.35（s，9H），1.61（s，3H），2.02-2.26（m，2H），4.18（s，1H），6.66（d，J = 8 Hz，1H），7.15～7.38（m，6H），7.44（d，J = 2 Hz，1H）.

（２）4-tert-ブチル-6-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシメチルフェノールの合成

窒素置換した500mLフラスコに、4-tert-ブチル-2-（2-フェニル-2-ブチル）フェノール3.0 g（11 mmol）、塩化マグネシウム4.0 g（41 mmol）、パラホルムアルデヒド1.8 g（60 mmol）およびテトラヒドロフラン45 mLを加えた

。ここにトリエチルアミン5.6 mL（41 mmol）を加え、３時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルと水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）サリチルアルデヒド（収率77%）を含む混合物2.7 gを得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.882（t, J = 7 Hz, 3H), 1.34～1.55(m, 11H), 1.83（s, 6H), 7.2～7.9（m, 7H), 9.82（s, 1H), 11.2（s, 1H).

窒素置換した200mLフラスコに、上記混合物 2.7 gとテトラヒドロフラン15 mLおよびメタノール15 mLとを加えた。ここに水素化ホウ素ナトリウム 340 mg（8.9 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、１時間撹拌した。反応溶液から減圧下揮発成分を留去した後、水と酢酸エチルとを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10～1：3）で精製することで4-tert-ブチル-6-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール2.1 g（収率 79%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.685（t, J = 8 Hz, 3H), 1.34（s, 9H), 1.62（s, 6H), 2.0～2.4（m, 3H), 4.62（d, J = 6 Hz, 2H), 5.38（s, 1H), 7.0～7.5（m, 7H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した500mLフラスコに、4-tert-ブチル-6-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール2.1 g（6.7 mmol）とジクロロメタン15 mLを加えた。ここに、三臭化リン4.5 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液, 4.5 mmo

l）を加え室温で、1時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジル2.5 g（収率 >99%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.669(t, J = 8 Hz, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.61 (s, 6H), 2.0～2.3 (m, 2H), 4.46 (m, 2H), 7.2～7.5 (m, 7H).

（４）trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した50 mLフラスコに、臭化 5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジル0.94 g（2.5 mmol）とtrans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 90 mg（0.50 mmol）とテトラヒドロフラン 7 mLとを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 0.70 mL（5.1 mmol）を加え、０℃で１時間、室温で１時間撹拌した。更にtrans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 90 mg（0.50 mmol）を加え、室温で１時間攪拌した。減圧下揮発成分を留去し、得られた残渣に酢酸エチルと塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 0.8 g（収率 >99%）を淡黄色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.663 (t, J = 8 Hz, 3H), 1.1～2.6 (m, 48H), 3.65 (m, 4H), 5.60～5.71 (m, 2H), 7.0～7.4 (m, 14H).

[0194] （参考例２０）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-

2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 150 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液に、テトラクロロジルコニウム46 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム 107 mg（収率 58%)を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.8～2.2（m, 46H), 2.52（m, 1H), 3.16（m, 1H), 3.52（m, 2H), 4.06（m, 2H), 6.83（s, 2H), 7.0～7.5（m, 10H).

[0195]（参考例２１）

trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）ベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-（1-メチル-1-ナフチルエチル）フェノールの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチルフェノール6.6 g（44 mmol）、ｐ-トルエンスルホン酸一水和物73mg（0.38 mmol）およびヘプタン20 mLを加え、１００℃まで加熱した。ここにイソプロペニルナフタレン 3.7 g（22 mmol）をヘプタン5 mLに溶解した溶液を滴下し、室温で１時間撹拌した。反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注いだ。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで4-tert-ブチル-2-（1-メチル-1-ナフチルエチル）フェノール 3.0 g（収率 43%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

1.38 (s, 9H), 1.79 (s, 6H), 4.34 (s, 1H), 6.66 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.19～7.30 (m, 2H), 7.44～7.54 (m, 3H), 7.75～7.92 (m, 4H).

（２）4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチル-6-（1-メチル-1-ナフチルエチル）フェノールの合成

窒素置換した500 mLフラスコに、4-tert-ブチル-2-（1-メチル-1-ナフチルエチル）フェノール1.7 g（5.4 mmol,）、塩化マグネシウム2.0 g（20 mmol）、パラホルムアルデヒド0.9 g（30 mmol）およびテトラヒドロフラン20 mLを加えた。ここにトリエチルアミン2.8 mL（20 mmol）を加え、３時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下で揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルおよび水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）サリチルアルデヒド（収率73%）を含む混合物4.0 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.37 (s, 9H), 1.83 (s, 6H), 4.34 (s, 1H), 7.2～7.9 (m, 9H), 9.82 (s, 1H), 11.2 (s, 1H).

窒素置換した200 mLフラスコに、上記混合物 1.4 gとテトラヒドロフラン10 mLおよびメタノール10 mLとを加えた。ここに水素化ホウ素ナトリウム 160 mg（4.2 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、１時間撹拌した。反応溶液から減圧下で揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10～1：3）で精製することで4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチル-6-（1-メチル-1-ナフチルエチル）フェノール1.3 g（収率 91%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.37 (s, 9H), 1.80 (s, 6H), 2.08 (t, J = 6 Hz, 1H), 4.62 (d, J = 6 Hz, 2H), 5.60 (s, 1H), 7.1～7.9 (m, 9H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）ベンジルの合成

窒素置換した500 mLフラスコに、4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチル-6-（1-メチル-1-ナフチルエチル）フェノール1.3 g（3.6 mmol）とジクロロメタン10 mLを加えた。ここに、三臭化リン2.7 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液, 2.7 mmol）を加え、室温で２時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）ベンジル1.5 g（収率 >99%）を淡黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.30 (s, 9H), 1.79 (s, 6H), 4.43 (s, 2H), 7.2～8.0 (m, 9H).

（４）trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）ベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した50 mLフラスコに、臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）ベンジル1.1 g（2.5 mmol）、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 0.18 g（1.0 mmol）およびテトラヒドロフラン 7 mLを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 0.70 mL（5.1 mmol）を加え、０℃で１時間、室温で２時間撹拌した。減圧下で揮発成分を留去し、得られた残渣に酢酸エチルと塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで、trans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル）ベンジルスルファニル）シクロオクタン 0.9 g（収率 >99%）を淡黄色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.8～1.8 (m, 42H), 2.46 (m, 2H), 2.51 (m, 4H), 3.51 (m, 4H), 5.72 (s, 2H), 6.99 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.20～7.23 (m, 2H), 7.35～7.44 (m, 6H), 7.60～7.89 (m, 8H).

[0196] (参考例２２)

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス [5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-1-ナフチルエチル)ベンジルスルファニル] } ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス [5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-1-ナフチルエチル) ベンジルスルファニル] シクロオクタン 170 mg (0.20 mmol) のトルエン (1 mL) 溶液に、テトラクロロジルコニウム46 mg (0.20 mmol) のトルエン (1 mL) 溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下乾燥することで、{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス [5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(1-メチル-1-ナフチルエチル)ベンジルスルファニル] } ジクロロジルコニウム 81 mg (収率 41%) を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.8～2.2 (m, 44H), 2.49 (d, J = 15 Hz, 2H), 3.27 (d, J = 15 Hz, 2H), 6.59 (d, J = 2 Hz, 2H), 6.98 (dd, J = 2 Hz, 7 Hz, 2H), 7.3～8.2 (m, 14H).

[0197] (参考例２３)

trans-1,2-ビス [5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-(1-メチルシクロヘキシル) ベンジルスルファニル] シクロオクタンの合成

(１) 4-tert-ブチル-2-(1-メチルシクロヘキシル) フェノールの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチルフェノール3.3 g (22 mmol) 、1-メチルシクロヘキサノール2.7 mL (22 mmol) およびジクロロメタン20 mLを加え、氷浴で０℃まで冷却した。ここに硫酸 1.2 mL (22 mmol) を加

え、室温で２０分間撹拌した。反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注いだ。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで4-tert-ブチル-2-（1-メチルシクロヘキシル）フェノール 3.8 g（収率 70%）を無色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.2～1.8 (m, 20H), 2.19 (m, 2H), 4.60 (s, 1H), 6.58 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 2 Hz, 8 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 2 Hz, 1H).

（２）4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチル-6-（1-メチルシクロヘキシル）フェノールの合成

窒素置換した200mL四口フラスコに、4-tert-ブチル-2-（1-メチルシクロヘキシル）フェノール3.8 g（16 mmol）、塩化マグネシウム3.0 g（31 mmol）、パラホルムアルデヒド2.3 g（78 mmol）およびテトラヒドロフラン70 mLを加えた。ここにトリエチルアミン4.3 mL（31 mmol）を加え、３時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルと水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-（1-メチルシクロヘキシル）サリチルアルデヒド（収率91%）を含む混合物4.0 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.2～1.8 (m, 20H), 2.20 (m, 2H), 7.33 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H), 11.7 (s, 1H).

窒素置換した200mL四口フラスコに、上記混合物 4.0 gとテトラヒドロフラン40 mLおよびメタノール20 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 330 mg（8.7 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、１５時間撹拌した。反応溶液から減圧下揮発成分を留去した後、水と酢酸エチルとを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に

洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン＝1：9）で精製することで4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチル-6-（1-メチルシクロヘキシル）フェノール2.4 g（収率 61%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.2～1.8 (m, 20H), 2.16 (brs, 1H), 2.19 (m, 2H), 4.84 (s, 2H), 6.88 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.52 (s, 1H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジルの合成

窒素置換した200mL四口フラスコに、4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチル-6-（1-メチルシクロヘキシル）フェノール2.4 g（8.8 mmol）およびジクロロメタン40 mLを加えた。ここに、三臭化リン5.3 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液, 5.3 mmol）を加え、室温で３．５時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジル3.8 g（収率 >99%）を淡黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.2～1.8 (m, 20H), 2.18 (m, 2H), 4.58 (s, 2H), 7.08 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 2 Hz, 1H).

（４）trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した50 mL四口フラスコに、臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジル 1.5 g（4.3 mmol）とtrans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 0.38 g（2.1 mmol）とテトラヒドロフラン 22 mLとを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 0.90 mL（6.5 mmol）を加え、室温で２２．５時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発

成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルと塩化アンモニウム水溶液とを加えた。有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジルスルファニル］シクロオクタンとtrans-1-［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジルスルファニル］-2-スルファニルシクロオクタンとの７：１混合物1.6 gを得た。この混合物および臭化 5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジル0.18 g（0.53 mmol）をテトラヒドロフラン20 mLに溶解し、氷冷した。ここに、トリエチルアミン0.10 mL（0.72 mmol）を加え、２２時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルと塩化アンモニウム水溶液とを加え、有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジルスルファニル］シクロオクタン 1.6 g（収率>99%）を黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.1～1.8 (m, 50H), 1.90 (m, 2H), 2.20 (m, 4H), 2.64 (m, 2H), 3.80 (d, J = 13 Hz, 2H), 3.89 (d, J = 13 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0198] （参考例２４）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル)ベンジルスルファニル］} ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス

［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル）ベンジルスルファニル］シクロオクタン 140 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液に、テトラクロロジルコニウム46 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル)ベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム 80 mg（収率 47%)を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.8～2.4（m, 56H), 2.71（brs, 2H), 3.83（d, J = 14 Hz, 2H), 4.53（d, J = 14 Hz, 2H), 6.86（s 2H), 7.38（s, 2H).

[0199]（参考例２５）

trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）4-tert-ブチル-2-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）フェノールの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチルフェノール3.3 g（22 mmol）、2, 3-ジメチル-2-ブタノール 2.7 mL（22 mmol）およびジクロロメタン20 mLを加え、氷浴で０℃まで冷却した。ここに硫酸1.2 mL（22 mmol）を加え、室温で２０分間撹拌した。反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注いだ。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒

酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで4-tert-ブチル-2-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）フェノール 4.4 g（収率 86%）を無色オイルとして得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.746（d, J = 7 Hz, 6H), 1.27（s, 9H), 1.32（s, 6H), 2.72（m, J = 8 Hz, 1H), 4.61（s, 1H), 6.56（d, J = 8 Hz, 1H), 7.05（dd, J = 2 Hz, 8 Hz, 1H), 7.23（d, J = 2 Hz, 1H).

（２）4-tert-ブチル-6-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシメチルフェノールの合成

窒素置換した300 mL四口フラスコに、4-tert-ブチル-2-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）フェノール4.4 g（19 mmol）、塩化マグネシウム3.6 g（38 mmol）、パラホルムアルデヒド2.9 g（95 mmol）およびテトラヒドロフラン85 mLを加えた。ここにトリエチルアミン5.3 mL（38 mmol）を加え、２時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下で揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルおよび水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで、5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）サリチルアルデヒド（収率96%）を含む混合物4.8 gを得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.748 (d, J = 7 Hz, 6H), 1.28 (s, 9H), 1.33 (s, 6H), 2.72 (m, J = 7 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H), 11.7 (s, 1H).

窒素置換した200 mL四口フラスコに、上記混合物 4.8 gとテトラヒドロフラン50 mLおよびメタノール25 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 420 mg（11 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、１５時間撹拌した。反応溶液から減圧下で揮発成分を留去した後、水と酢酸エチルとを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20～1：9）で精製することで4-tert-ブチル-6-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール2.9 g（収率60%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.755 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.33 (s, 6H), 2.06 (s, 1H), 2.

68 (m, J = 7 Hz, 1H), 4.83 (s, 2H), 6.87 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.48 (s, 1H).

（３）臭化 5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した200 mL四口フラスコに、4-tert-ブチル-6-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール2.9 g（11 mmol）とジクロロメタン50 mLとを加えた。ここに、三臭化リン6.6 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液, 6.6 mmol）を加え、室温で３．５時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジル3.7 g（収率 >99%）を淡黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.759 (d, J = 7 Hz, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.34 (s, 6H), 2.56 (m, J = 7 Hz, 1H), 4.58 (s, 2H), 7.08 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 2 Hz, 1H).

（４）trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した50 mL四口フラスコに、臭化 5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジル 1.5 g（4.6 mmol）、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 0.40 g（2.2 mmol）およびテトラヒドロフラン 24 mLを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 1.0 mL（7.2 mmol）を加え、室温で２２時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：40～1：20）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン1.7 g

（収率 >99%）を黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.734 (d, J = 7 Hz, 12H), 1.1～1.7 (m, 40H), 1.89 (m, 2H), 2.62(m, 2H), 2.72 (m, J = 7 Hz, 2H), 3.61 (d, J = 13 Hz, 2H), 3.89 (d, J = 13 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0200] （参考例２６）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］} ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタン 130 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液に、テトラクロロジルコニウム46 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下乾燥することで、{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル3-（2, 3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］} ジクロロジルコニウム 25 mg（収率 15%)を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.721 (d, J = 6 Hz, 6H), 0.80～1.9 (m, 48H), 2.54 (brs, 2H), 3.07 (m, J = 6 Hz, 2H), 3.84 (d, J = 14 Hz, 2H), 4.45 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0201] （参考例２７）

trans-1,2-ビス［5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

（１）4-ブロモ-2-（1-アダマンチル）フェノールの合成

窒素置換した1000 mL四口フラスコに、4-ブロモ-2-（1-アダマンチル）アニソール16 g（50 mmol）、ジクロロメタン300 mLを加え、－６３℃まで冷却

した。ここに三臭化リン100 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液，100 mmol）を加え、室温で10分間撹拌した。室温まで昇温した後、氷水400 gに注いだ。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：40～1：3）で精製することで4-ブロモ-2-（1-アダマンチル）フェノール 13 g（収率 88%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

1.77（s, 6H), 2.08（s, 9H), 4.81（s, 1H), 6.53（d, J = 8 Hz, 1H), 7.15（dd, J = 2 Hz, 8 Hz, 1H), 7.29（d, J = 2 Hz, 1H).

（２）4-ブロモ-6-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシメチルフェノールの合成

窒素置換した500mL四口フラスコに、4-ブロモ-2-（1-アダマンチル）フェノール11 g（37 mmol,）、塩化マグネシウム7.1 g（74 mmol）、パラホルムアルデヒド5.5 g（180 mmol）およびテトラヒドロフラン230 mLを加えた。ここにトリエチルアミン11 mL（79 mmol）を加え、2時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧で下揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルおよび水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで、5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）サリチルアルデヒド（収率99%）を含む混合物12 gを得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

1.78（s, 6H), 2.08（s, 3H), 2.10（s, 6H), 4.81（s, 1H), 6.53（d, J = 8 Hz, 1H), 7.51（m, 2H), 9.80（s, 1H), 11.8（s, 1H).

窒素置換した300 mL四口フラスコに、上記混合物 13 gとテトラヒドロフラン150 mLおよびメタノール55 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 900 mg（24 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、20時間撹拌

した。反応溶液から減圧下で揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20～1：2）で精製することで4-ブロモ-6-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール9.8 g（収率 74%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, DMSO-d6)

1.78 (s, 6H), 2.03 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 4.58 (s, 2H), 7.07 (d, J = 3 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 3 Hz, 1H).

（３）臭化 5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した300 mL四口フラスコに、4-ブロモ-6-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシメチルフェノール9.8 g（29 mmol）およびジクロロメタン180 mLを加えた。ここに、ジクロロメタン8 mLと三臭化リン1.8 mLとの混合溶液（17 mmol）を加え、室温で３．５時間撹拌した。反応溶液を氷水に加え、有機層を飽和食塩水で２回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジル12 g（収率 >99%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.78 (s, 6H), 2.09 (s, 9H), 4.47 (s, 2H), 7.24 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 2 Hz, 1H).

（４）trans-1,2-ビス［5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

窒素置換した100 mL四口フラスコに、臭化 5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジル 1.4 g（3.4 mmol）、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 0.28 g（1.6 mmol）およびテトラヒドロフラン 22 mLを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 0.70 mL（5.0 mmol）を加え、室温で１４．５時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。

有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：40～1：20）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジルスルファニル］シクロオクタンとtrans-1-［5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジルスルファニル］-2-スルファニルシクロオクタンとの８：１混合物1.3 gを得た。この混合物および臭化5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジル0.14 g（0.53 mmol）をテトラヒドロフラン22 mLに溶解し、氷冷した。ここに、トリエチルアミン0.06 mL（0.43 mmol）を加え、２２時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加え、有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20～1：5）で精製することで、trans-1,2-ビス［5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジルスルファニル］シクロオクタン 1.4 g（収率 >99%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.2～2.0 (m, 24H), 2.05(s, 6H), 2.10(s, 12H), 2.61 (m, 2H), 3.73 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.82 (d, J = 14 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.07 (s, 2H), 7.27 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0202] （参考例２８）

｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジルスルファニル］シクロオクタン 160 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液に、テトラクロロジルコニウム46 mg（0.20 mmol）のトルエン（1 mL）溶液を室温で滴下し

た。１．５時間後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-ブロモ-2-ヒドロキシ-3-（1-アダマンチル）ベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム 37 mg（収率 19%)を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.863 (m, 2H), 1.15 (m, 2H), 1.4～2.4 (m, 38H), 2.58 (brs, 2H), 3.78 (d, J = 14 Hz, 2H), 4.46 (d, J = 14 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0203] （参考例２９）

trans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

（１）2-tert-アミル-4-tert-ブチルフェノールの合成

窒素置換した50 mLシュレンクに、4-tert-ブチルフェノール3.3 g（22 mmol）、tert-アミルアルコール 2.4 mL（22 mmol）およびジクロロメタン20 mLを加え、氷浴で０℃まで冷却した。ここに硫酸 1.2 mL（22 mmol）を加え、室温で２０分間撹拌した。反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液に注いだ。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：10）で精製することで2-tert-アミル-4-tert-ブチルフェノール 3.7 g（収率 75%）を無色オイルとして得た。

^{1}H-NMR（400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$）

0.682 (t, J = 8 Hz, 3H), 1.29 (s, 9H), 1.37 (s, 6H), 1.84 (q, J = 8 Hz, 2H), 4.57 (s, 1H), 6.57 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 2 Hz, 8 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 2 Hz, 1H).

（２）6-tert-アミル-4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチルフェノールの合成

窒素置換した200 mL四口フラスコに、2-tert-アミル-4-tert-ブチルフェノール3.7 g（17 mmol,）、塩化マグネシウム3.2 g（33 mmol）、パラホルムアルデヒド2.5 g（83 mmol）およびテトラヒドロフラン75 mLを加えた。ここに

トリエチルアミン4.6 mL（33 mmol）を加え、１．５時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷した後、不溶物を濾過した。濾液から減圧下で揮発成分を留去した後、残渣に酢酸エチルおよび水を加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下で溶媒を留去することで、3-tert-アミル-5-tert-ブチルサリチルアルデヒド（収率94%）を含む混合物3.9 gを得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.648 (t, J = 8 Hz, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.37 (s, 6H), 1.90 (q, J = 8 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 2 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H), 11.6 (s, 1H).

窒素置換した200 mL四口フラスコに、上記混合物3.9 gとテトラヒドロフラン40 mLおよびメタノール20 mLとを加え、氷冷した。ここに水素化ホウ素ナトリウム 360 mg（9.5 mmol）をゆっくり加え、室温まで昇温後、１５時間撹拌した。反応溶液から減圧下で揮発成分を留去した後、水および酢酸エチルを加えた。有機層を1 M HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。減圧下、溶媒を留去した後、得られた無色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20～1：9）で精製することで6-tert-アミル-4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチルフェノール2.4 g（収率 61%）を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.681 (t, J = 7 Hz, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.38 (s, 6H), 1.90 (q, J = 7 Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 6.88 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.48 (s, 1H).

（３）臭化 3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルの合成

窒素置換した200 mL四口フラスコに、6-tert-アミル-4-tert-ブチル-2-ヒドロキシメチルフェノール2.4 g（9.4 mmol）およびジクロロメタン40 mLを加えた。ここに、三臭化リン5.7 mL（1.0 M ジクロロメタン溶液, 5.7 mmol

）を加え、室温で３．５時間撹拌した。反応溶液に水を加え、有機層をさらに水で２回洗浄した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で揮発成分を留去することで、臭化 3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル3.2 g（収率 >99%）を淡黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.676 (t, J = 8 Hz, 3H), 1.29 (s, 9H), 1.37 (s, 6H), 1.86 (q, J = 7 Hz, 2H), 4.58 (s, 2H), 7.09 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 2 Hz, 1H)

.

（４）trans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンの合成

窒素置換した50 mL四口フラスコに、臭化3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル 1.4 g（4.5 mmol）、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール 0.40 g（2.2 mmol）およびテトラヒドロフラン 22 mLを加え、氷冷した。ここに、トリエチルアミン 1.0 mL（7.2 mmol）を加え、室温で２２．５時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加えた。有機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：20）で精製することで、trans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタンとtrans-1-(3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）-2-スルファニルシクロオクタンとの６：１混合物1.5 gを得た。この混合物および臭化 3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル0.20 g（0.64 mmol）をテトラヒドロフラン100 mLに溶解し、氷冷した。ここに、トリエチルアミン0.12 mL（0.86 mmol）を加え、２２．５時間撹拌した。反応溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣に酢酸エチルおよび塩化アンモニウム水溶液を加え、有

機層をさらに塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：ヘキサン＝1：40）で精製することで、trans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタン1.5 g（収率 >99%）を黄色オイルとして得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.649 (t, J = 8 Hz, 6H), 1.1～2.0 (m, 46H), 2.64 (m, 2H), 3.81 (d, J = 13 Hz, 2H), 3.90 (d, J = 13 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 2 Hz, 2H).

[0204] （参考例３０）

[シクロオクタンジイルートrans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）シクロオクタン 130 mg (0.20 mmol) のトルエン (1 mL) 溶液に、テトラクロロジルコニウム46 mg (0.20 mmol) のトルエン (1 mL) 溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、[シクロオクタンジイルートrans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム 80 mg (収率 47%)を白色粉末として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.707 (t, J = 7 Hz, 6H), 1.1～2.3 (m, 46H), 2.57 (brs, 2H), 3.84 (d, J = 14 Hz, 2H), 4.46 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 2 Hz, 1H).

[0205] （参考例３１）

trans-1,2-ビス[2-ヒドロキシ-3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチルベンジルスルファニル]シクロオクタンの合成

（１）3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルアルコールの合成

2-ヒドロキシ-5-メチル-3-(トリイソプロピルシリル)ベンズアルデヒド（文献既知）1.38 g（4.71 mmol）をジエチルエーテル20 mLに溶かし０℃に冷却した。そこに、水素化アルミニウムリチウム232.3 mg （6.12 mmol）を加えた後、０℃で２１時間攪拌した。希塩酸およびジエチルエーテルを加え、エーテル層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去し、無色結晶として定量的に表題化合物（1.41 g、少量の溶媒を含む）を得た。

^{1}H NMR (500 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.09 (d, J = 8 Hz, 18H), 1.50 (sept, J = 8 Hz, 3H), 2.02 (br s, 1H), 2.26 (s, 3H), 4.81 (d, J = 5 Hz, 1H), 6.84 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.34 (s, 1H).

13C NMR (125.7 MHz, δ, ppm, CDCl3)

11.9, 19.1, 20.8, 65.5, 122.3, 123.4, 128.2, 129.7, 137.6, 159.7.

（２）trans-1,2-ビス［2-ヒドロキシ-3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチルベンジルスルファニル］シクロオクタンの合成

アルゴン雰囲気下、3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルアルコール1.01 g（3.42 mmol）をテトラヒドロフラン10 mLに溶かし０℃に冷却した。そこに、トリエチルアミン0.8 mL（5.74 mmol）を加えた後、塩化メタンスルホニル0.26 mL（3.35 mmol）を加え、２５℃で２１時間攪拌した。そこに、アルゴン雰囲気下、trans-シクロオクタン-1,2-ジチオール（文献既知）201.7 mg（1.14 mmol）をテトラヒドロフラン10 mLに溶かした溶液をチューブトランスファーし、加熱還流下で２０時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液およびジエチルエーテルを加え、エーテル層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ジクロロメタン）で精製し淡黄色オイルとして定量的に表題化合物（1.01 g、少量の溶媒を含

む）を得た。

^{1}H NMR (500 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

1.12 (d, J = 8 Hz, 36H), 1.16-2.00 (m, 12H), 1.51 (sept, J = Hz, 6H), 2.28 (s, 6H), 2.75 (br s, 2H), 3.77-3.88 (m, 4H), 6.79 (s, 2H), 6.89 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (125.7 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

11.9, 19.1, 19.2, 20.8, 25.9, 26.1, 31.3, 35.3, 50.3, 121.1, 123.2, 128.8, 132.3, 137.3, 158.8.

[0206] （参考例３２）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［2-ヒドロキシ-3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス［2-ヒドロキシ-3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチルベンジルスルファニル］シクロオクタン 70 mg (0.10 mmol) のトルエン (1 mL) 溶液に、テトラベンジルジルコニウム46 mg (0.10 mmol) のトルエン (1 mL) 溶液を室温で滴下した。1時間後、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［2-ヒドロキシ-3-(トリイソプロピルシリル)-5-メチルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウム 25 mg (収率 25%)を黄色粉末として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, トルエン-d_8)

0.711(m, 2H), 0.951(m, 2H), 1.1～1.6 (m, 44H), 2.0～2.2 (m, 12H), 2.31 (bs, 2H), 2.61 (d, J = 10 Hz, 2H), 3.04 (d, J = 14 Hz, 2H), 3.48 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.36 (s, 2H), 6.87 (t, J = 7 Hz, 2H), 7.0～7.2 (m, 4H), 7.34 (s, 2H).

[0207] （参考例３３）

{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2

-オキソイルベンジルスルファニル]｝ジクロロジルコニウムの合成

窒素雰囲気下のグローブボックス中、50 mLシュレンク管でtrans-1,2-ビス[3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル]シクロオクタン 200 mg (0.29 mmol) のジエチルエーテル (6 mL) 溶液に、テトラクロロジルコニウム68 mg (0.29 mmol) のジエチルエーテル (6 mL) 溶液を室温で滴下した。１．５時間後、減圧下で揮発成分を留去した。ジクロロメタン6mLを加え、溶液を濾過し、濾液から減圧下で揮発成分を留去した。得られた残渣をペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥することで、{シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス[3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-オキソイルベンジルスルファニル]｝ジクロロジルコニウム 235 mg (収率 95%)を白色固体として得た。

^{1}H-NMR (400 MHz, δ, ppm, $CDCl_3$)

0.7～2.4 (m, 48H), 3.78 (d, J = 14 Hz, 2H), 4.48 (d, J = 14 Hz, 2H), 6.68 (d, J = 2Hz, 2H), 7.12 (d, J = 2Hz, 2H).

[0208] (参考例３４)

(ｄ－ＭＡＯ(乾燥メチルアルミノキサン)の調製)

３方コックを取り付けた攪拌子入りの２００ｍＬ２つ口フラスコを窒素置換し、東ソー・ファインケム社製ＰＭＡＯ－Ｓトルエン溶液(アルミニウム含量６．１ｗｔ％)を１００ｍＬシリンジで測り取り、フラスコに投入した。この溶液を減圧し揮発成分を除去した。得られた白色固体を脱水トルエン１００ｍＬに再溶解した後、揮発成分を減圧除去した。この操作を更に２回繰り返し、白色粉末１４．１ｇを得た。

[0209] (実施例１)

内容積４００ｍＬの撹拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換した後、溶媒としてトルエン２００ｍＬを仕込み、反応器を４０℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を０．６ＭＰａに調整しながらフィードし、ｄ－ＭＡＯ１１１ ｍｇを投入し、続いて参考例２で合成した[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス(2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスル

ファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５０μｍｏｌ）を投入して重合を開始した。温度を４０℃に保ちながら、６０分間重合を行った。得られた重合体について、上述した測定条件に従い、融点、分子量および分子量分布、固有粘度、長鎖分岐数、エチル分岐数、末端ビニル基数を測定した。結果を表１に示す。

[0210]（実施例２）

ｄ－ＭＡＯ投入量を１０２ｍｇとし、[シクロヘプタンジイル－trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例３で合成した[シクロヘプタンジイル－trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム（０．４５ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２２ｍＬ（０．１μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0211]（実施例３）

内容積４００ｍＬの撹拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換した後、溶媒としてトルエン２００ｍＬを仕込み、反応器を４０℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を０．６ＭＰａに調整しながらフィードし、トリイソブチルアルミニウム（１．０ｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．５ｍＬ（０．５ｍｍｏｌ）を投入し、続いて参考例５で合成した[シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）、さらに続い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（４．０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１３ｍＬ（０．５２μｍｏｌ）を投入して重合を開始した。温度を４０℃に保ちながら、６０分間重合を行った。得られた重合体について、上述した測定条件に従い、融点、分子量および分子量分布、固有粘度、長鎖分岐数、エチル分岐数、末端ビニル基数を測定した。

結果を表１に示す。

[0212] （比較例１）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１１９ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例６で合成した[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジクロロチタンを用いたこと以外は、実施例１と
同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0213] （実施例４）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１２９ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例８で合成した[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-クミル-2-オキソイルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0214] （実施例５）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１２１ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例１０で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-(1,1-ジフェニルエチル)-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0215] （実施例６）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１２２ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例１２で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-オキソイル-3-(トリフェニルメチル)ベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0216] （実施例７）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１４９ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例１４で合成した｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0217] （実施例８）

重合温度を０℃とし、ｄ－ＭＡＯの投入量を１１９ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５０μｍｏｌ）の代わりに参考例１４で合成した｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウム（１．０ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）１．０ｍＬ（１．０μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0218] （実施例９）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１２５ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例１６で合成した[シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3-トリメチルシリル-5-メチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0219] （実施例１０）

ｄ－ＭＡＯ投入量を１２２ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒ

ドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0220] （実施例１１）

［シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムを用いた以外は、実施例３と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0221] （実施例１２）

重合温度を７０℃とし、[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）を用いた以外は、実施例３と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0222] （実施例１３）

重合温度を７０℃とし、エチレン圧を１．２に調整しながらフィードしたこと、[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．１０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いた以外は、実施例３と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0223] （実施例１４）

重合温度を７０℃とし、エチレン圧を１．８に調整しながらフィードしたこと、[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．１０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いた以外は、実施例３と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0224] （実施例１５）

重合温度を７０℃とし、溶媒としてトルエン２００ｍＬの代わりにヘキサン２００mLを用いたこと、[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）を用いた以外は、実施例３と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0225] （実施例１６）

重合時間を１５分に、ｄ－ＭＡＯ投入量を１１７ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例２０で合成した[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（5-tert-ブチル-3-（2-フェニル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム（０．０５ ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用い

たこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0226] （実施例１７）

ｄ－ＭＡＯ投入量を１２３ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例２２で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル)ベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムを用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0227] （実施例１８）

［シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例２２で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチル-1-ナフチルエチル)ベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．１０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いた以外は、実施例３と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0228] （実施例１９）

ｄ－ＭＡＯ投入量を１４２ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例２４で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-（1-メチルシクロヘキシル)ベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．０５ ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0229] （実施例２０）

ｄ－ＭＡＯ投入量を１３０ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルーtrans-1,2-

ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例２６で合成した｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（2，3-ジメチル-2-ブチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．０５ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0230]（実施例２１）

ｄｰＭＡＯ投入量を１３４ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例２８で合成した｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［5-ブロモ-3-（1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．０５ ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0231]（実施例２２）

ｄｰＭＡＯ投入量を１１４ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例３０で合成した[シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス（3-tert-アミル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム（０．０５ ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２ｍＬ（０．０１μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0232]（実施例２３）

ｄｰＭＡＯ投入量を１３６ｍｇとし、[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジ

ルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）の代わりに参考例３２で合成した｛シクロオクタンジイルｰtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-トリイソプロピルシリル-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジベンジルジルコニウム（０．５０ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして実施した。結果を表１に示す。

[0233] 実施例１～２３、比較例１で得られた重合結果を表１に示す。

[0234] [表1]

実施例 比較例	錯体	錯体量 μmol	助触媒成分	温度 ℃	活性 g/mol/h	融点 ℃	M_w	M_n	M_w/M_n	[η] dl/g	長鎖分岐 /1000C	エチル分岐 /1000C	ビニル末端 /1000C
実施例1	参考例2	0.05	d-MAO	40	1.9×10^6	129.5	18,600	7,600	2.4	0.35	0.48	0.20	1.98
実施例2	参考例3	0.05	d-MAO	40	1.0×10^6	128.1	15,600	6,000	2.6	0.34	0.43	0.21	2.01
実施例3	参考例5	0.05	CB	40	2.8×10^7	125.6	6,600	3,000	2.2	0.22	0.16	0.20	3.00
比較例1	参考例6	0.05	d-MAO	40	4.2×10^6	133.1	253,100	21,200	11.9	–	0.00	0.09	0.41
実施例4	参考例8	0.05	d-MAO	40	4.8×10^6	111.6	2,500	1,100	2.2	0.10	3.72	4.49	6.72
実施例5	参考例10	0.05	d-MAO	40	8.8×10^7	119.1	1,200	800	1.5	0.07	1.64	11.22	8.86
実施例6	参考例12	0.05	d-MAO	40	3.3×10^6	124.6	7,600	2,500	3.1	0.20	1.12	0.71	3.27
実施例7	参考例14	0.05	d-MAO	40	5.2×10^7	128.7	15,800	5,800	2.7	0.40	0.58	0.34	1.48
実施例8	参考例14	1	d-MAO	0	1.5×10^7	126.8	13,800	5,000	2.8	0.36	–	–	–
実施例9	参考例16	0.05	d-MAO	40	1.8×10^6	125.9	8,500	2,800	3.1	0.25	0.75	0.26	2.86
実施例10	参考例18	0.05	d-MAO	40	1.6×10^6	126.9	31,000	8,800	3.5	0.61	0.94	0.47	0.81
実施例11	参考例18	0.05	CB	40	4.8×10^6	128.9	25,100	7,600	3.3	0.51	–	–	–
実施例12	参考例18	0.1	CB	70	1.1×10^6	130.2	29,400	7,900	3.7	0.52	–	–	–
実施例13	参考例18	0.01	CB	70	3.1×10^6	130.9	25,300	7,600	3.3	0.57	–	–	–
実施例14	参考例18	0.01	CB	70	4.2×10^6	131.3	24,600	7,600	3.2	0.56	–	–	–
実施例15	参考例18	0.1	CB	70	1.4×10^7	130.1	15,900	6,300	2.5	0.41	–	–	–
実施例16	参考例20	0.01	d-MAO	40	3.3×10^6	120.1 113.4 105.6 95.2	1,800	1,000	1.9	0.11	1.56	8.32	5.47
実施例17	参考例22	0.05	d-MAO	40	1.3×10^6	121.1 102.2 93.0	2,100	1,100	1.9	0.13	–	–	–
実施例18	参考例22	0.01	CB	40	8.7×10^6	108.1	2,300	1,300	1.8	0.11	–	–	–
実施例19	参考例24	0.01	d-MAO	40	3.5×10^6	124.5	5,000	2,100	2.4	0.2	0.31	0.49	3.48
実施例20	参考例26	0.01	d-MAO	40	5.5×10^6	128.1	7,900	3,100	2.6	0.26	0.40	0.51	2.42
実施例21	参考例28	0.01	d-MAO	40	5.4×10^7	124.8	4,400	1,900	2.3	–	0.27	1.03	3.82
実施例22	参考例30	0.01	d-MAO	40	4.7×10^6	127.0	6,400	2,600	2.5	–	0.32	0.31	2.90
実施例23	参考例32	0.1	d-MAO	40	3.0×10^7	128.2	7,700	3,000	2.6	–	0.39	0.06	2.50

400 mL オートクレーブ、エチレン圧:0.6 MPa、トルエン:200 mL、重合時間:1 h(実施例1～15、17～23)または15min (実施例16)
CB=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

[0235] （実施例２４）

内容積４００ｍＬの撹拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換した後、溶媒としてトルエン１８５ｍＬ、コモノマーとして１ーヘキセン１５ｍＬを仕込み、反応器を４０℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を０．６ＭＰａに調整しながらフィードし、ｄーＭＡＯ１１３ｍｇを投入し、続いて参考例２で合成した[シクロヘプタンジイルｰtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウ

ム（０．５ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５０μｍｏｌ）を投入して重合を開始した。温度を４０℃に保ちながら、６０分間重合を行った。重合の結果２０．０ｇのエチレン／１－ヘキセン共重合体が得られた。得られた重合体について、上述した測定条件に従い、融点、分子量および分子量分布、固有粘度、長鎖分岐数、およびコモノマー含量を測定した。結果を表２に示す。

[0236] （実施例２５）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１１３ｍｇとし、[シクロヘプタンジイル－trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例３で合成した[シクロヘプタンジイル－trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジクロロジルコニウム（０．４５ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２２ｍＬ（０．１μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例２４と同様にして実施した。結果を表２に示す。

[0237] （実施例２６）

内容積４００ｍＬの撹拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換した後、溶媒としてヘキサン１９８ｍＬを仕込み、コモノマーとして１－ヘキセン２ｍＬを仕込み、反応器を４０℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を０．６ＭＰａに調整しながらフィードし、ｄ－ＭＡＯ１２０ｍｇを投入し、続いて参考例２で合成した[シクロヘプタンジイル－trans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）を投入して重合を開始した。温度を４０℃に保ちながら、６０分間重合を行った。得られた重合体について、上述した測定条件に従い、融点、分子量および分子量分布、固有粘度、長鎖分岐数、およびコモノマー含量を測定した。結果を表２に示す。

[0238] （実施例２７）

ｄ－ＭＡＯの投入量を１２０ｍｇとし、[シクロヘプタンジイル－trans-1,

2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウムの代わりに参考例５で合成した[シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス（2-オキソイル-3,5-ジ-tert-ブチルベンジルスルファニル）]ジベンジルジルコニウム（１．０ｍｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．０５０ｍＬ（０．０５０μｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例２４と同様にして実施した。結果を表２に示す。

[0239]（実施例２８）

トルエン量を１９８ｍＬ、１－ヘキセン量を２ｍＬ、ｄ－ＭＡＯ投入量を１１０ｍｇとしたこと以外は実施例２７と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0240]（実施例２９）

１－ヘキセンの代わりにビニルシクロヘキサンを用いたこと、ｄ－ＭＡＯ投入量を１１８ｍｇとしたこと以外は実施例２７と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0241]（実施例３０）

内容積４００ｍＬの撹拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換した後、溶媒としてトルエン１９０ｍＬを仕込み、コモノマーとして１－ヘキセン１０ｍＬを仕込み、反応器を４０℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を０．６ＭＰａに調整しながらフィードし、トリイソブチルアルミニウム（１．０ｍｏｌ／Ｌ、トルエン溶液）０．２５ｍＬ（０．２５ｍｍｏｌ）を投入し、続いて参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウム（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．１０ｍＬ（０．０５μｍｏｌ）、さらに続い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（４．０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．７５ｍＬ（３．０μｍｏｌ）を投入して重合を開始した。温度を４０℃に保ちながら、６０分間重合を行った。得られた重合体について、上述した測定条件に従い、融点、分子量および

分子量分布、固有粘度を測定した。結果を表２に示す。

[0242] （実施例３１）

トルエン量を１９５ｍＬ、１－ヘキセン量を５ｍＬとしたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0243] （実施例３２）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１６０ｍＬ、１－ヘキセン量を４０ｍＬとし、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0244] （実施例３３）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１８５ｍＬ、１－ヘキセン量を１５ｍＬとし、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0245] （実施例３４）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１９５ｍＬ、１－ヘキセン量を５ｍＬとし、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3, 5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0246] （実施例３５）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１９８ｍＬ、１－ヘキセン量を２ｍＬとし、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5

-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．１０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．０２０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0247]（実施例３６）

コモノマーとして１－ヘキセン１０ｍＬの代わりに１－ブテンを５ｇを用いたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0248]（実施例３７）

トルエン量を１９５ｍＬ、コモノマーとして１－ヘキセン１０ｍＬの代わりに１－ブテンを２．６ｇを用いたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0249]（実施例３８）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１６０ｍＬ、コモノマーとして１－ヘキセン１０ｍＬの代わりにビニルシクロヘキサン量を４０ｍＬを用いたこと、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．５０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．１０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0250]（実施例３９）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１８５ｍＬ、コモノマーとして１－ヘキセン１０ｍＬの代わりにビニルシクロヘキサン量を１５ｍＬを用いたこと、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイル－trans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．１０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．０２０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0251]（実施例４０）

重合温度を７０℃とし、トルエン量を１９５ｍＬ、コモノマーとして１－ヘキセン１０ｍＬの代わりにビニルシクロヘキサン量を５ｍＬを用いたこと、参考例１８で合成した｛シクロオクタンジイルーtrans-1,2-ビス［5-tert-ブチル-3-（3，5-ジメチル-1-アダマンチル）-2-ヒドロキシベンジルスルファニル］｝ジクロロジルコニウムの投入量を（０．１０μｍｏｌ／ｍＬ、トルエン溶液）０．２０ｍＬ（０．０２０μｍｏｌ）としたこと以外は実施例３０と同様に実施した。結果を表２に示す。

[0252] 実施例２４～４０で得られた重合結果を表２に示す。

[0253] [表2]

実施例	錯体	助触媒成分	温度 ℃	コモノマー		溶媒	活性 g/mol/h	融点 ℃	Aw	An	A_w/A_n	[η] dl/g	長鎖分岐 /1000C	コモノマー含量 mol%
実施例24	参考例2	d-MAO	40	1-ヘキセン	15 mL	トルエン	4.0×10^8	100.5	758	338	2.2	0.27	0.18	3.46
実施例25	参考例3	d-MAO	40	1-ヘキセン	15 mL	トルエン	1.7×10^6	106.6	620	268	2.3	0.27	定量不可	3.67
実施例26	参考例2	d-MAO	40	1-ヘキセン	2 mL	ヘキサン	2.8×10^6	-	1500	240	6.2	1.29	-	-
実施例27	参考例5	d-MAO	40	1-ヘキセン	15 mL	トルエン	2.4×10^8	107.4	362	176	2.1	0.20	定量不可	4.19
実施例28	参考例5	d-MAO	40	1-ヘキセン	2 mL	トルエン	1.8×10^8	123.7	461	194	2.4	0.24	0.47	0.64
実施例29	参考例5	d-MAO	40	VCH	15 mL	トルエン	1.1×10^8	124.5	461	198	2.3	-	0.36	0.92
実施例30	参考例18	CB	40	1-ヘキセン	10 mL	トルエン	6.8×10^7	105.5, 102.5	940	440	2.1	-	-	-
実施例31	参考例18	CB	40	1-ヘキセン	5 mL	トルエン	6.4×10^7	111.4	1250	500	2.5	-	-	-
実施例32	参考例18	CB	70	1-ヘキセン	40 mL	トルエン	4.0×10^7	45.8	1050	560	1.9	0.39	-	-
実施例33	参考例18	CB	70	1-ヘキセン	15 mL	トルエン	1.1×10^6	81.0	1180	530	2.0	-	-	-
実施例34	参考例18	CB	70	1-ヘキセン	5 mL	トルエン	1.3×10^6	111.8	1130	510	2.2	0.41	-	-
実施例35	参考例18	CB	70	1-ヘキセン	2 mL	トルエン	3.0×10^6	121.9	980	470	2.1	0.47	-	-
実施例36	参考例18	CB	40	1-ブテン	5 g	トルエン	8.4×10^7	90.8	920	460	2.0	-	-	-
実施例37	参考例18	CB	40	1-ブテン	2.6 g	トルエン	7.8×10^7	105.6	1070	500	2.1	-	-	-
実施例38	参考例18	CB	70	VCH	40 mL	トルエン	1.7×10^7	67.4	893	461	1.9	0.35	-	-
実施例39	参考例18	CB	70	VCH	15 mL	トルエン	3.5×10^7	122.2, 101.8	990	460	2.2	0.43	-	-
実施例40	参考例18	CB	70	VCH	5 mL	トルエン	6.8×10^7	117.4	873	441	2.0	0.43	-	-

400 mL オートクレーブ、錯体量：0.05 μmol（実施例24, 25, 27～31, 36, 37）, 0.1 μmol（実施例26, 32～34, 38）,
または0.02 μmol（実施例35, 39, 40）、助触媒成分：d－MAO、エチレン圧：0.6 MPa、 溶媒＋コモノマー：200 mL、重合時間 1 h
CB=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, VCH=ビニルシクロヘキサン

[0254] （実施例４１）

２００ｍＬ四口フラスコにトルエン６０ｍＬ、ブタジエン溶液（アルドリッチ社製、トルエン溶液、２０ｗ％）３０ｍＬを加え、４０℃まで昇温した。昇温後、エチレンを０．３Ｌ／minの流速でフィードし、トリイソブチルアルミニウム１．０ｍｏｌ／Ｌトルエン溶液）０．５ｍＬ（０．５ｍｍｏｌ）を投入し、続いて参考例３３で合成した｛シクロオクタンジイルーｔｒａｎｓ－１，２－ビス［3-(1-アダマンチル)-5-メチル-2-オキソイルベンジルスルファニル］｝ジクロロハフニウム（１０μｍｏｌ／ｍＬトルエン溶液）１．０ｍＬ（１０μｍｏｌ）、さらに続い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（４．０μｍｏｌ／ｍＬトルエン溶液）３．７５ｍＬ（１５μｍｏｌ）を投入して重合を開始した。温度を４０℃に保ちながら、６０分間重合を行った。重合の結果１．４ｇのエチレン／ブタジエン共重合体が得られた。得られた重合体について、上述した測定条件に従い、融点、分子量および分子量分布を測定した。融点１１１．０℃、Ａｗ１０，５００、Ａｗ／Ａｎ２３．４であった。

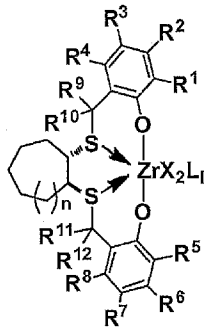
産業上の利用可能性

[0255] 本発明は、ポリオレフィンの製造に関する分野に有用である。

請求の範囲

［請求項1］ 下記式（１）で表される錯体と活性化用助触媒成分とを接触させてなる、エチレン単独重合用またはエチレンとα－オレフィン共重合用の触媒。

［化1］



(1)

（式中、ｎは１または２であり、

Ｒ[1]およびＲ[5]は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数２～２０のアルキニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

または、置換シリル基を表す。

Ｒ[2]～Ｒ[4]およびＲ[6]～Ｒ[8]は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、
炭素原子数２～２０のアルケニル基、
炭素原子数２～２０のアルキニル基、
炭素原子数７～３０のアラルキル基、
炭素原子数６～３０のアリール基、
炭素原子数１～２０のアルコキシ基、
炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、
炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、
置換シリル基、
または環を構成する炭素原子数が３～２０のヘテロ環式化合物残基を表す。

R^1～R^{12}における上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アルキニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記ヘテロ環式化合物残基は置換基を有していてもよい。

上記R^1～R^{12}の定義に関わらず、R^1とR^2、R^2とR^3、R^3とR^4、R^5とR^6、R^6とR^7、R^7とR^8、R^9とR^{10}、およびR^{11}とR^{12}とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、これらの環は置換基を有していてもよい。

Ｘは、それぞれ独立して、
水素原子、
ハロゲン原子、
炭素原子数１～２０のアルキル基、
環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、
炭素原子数２～２０のアルケニル基、
炭素原子数７～３０のアラルキル基、
炭素原子数６～３０のアリール基、
炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基、

置換アミノ基、

置換チオラート基、または

炭素原子数１～２０のカルボキシラート基を表す。

Ｘにおける上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記カルボキシラート基は置換基を有していてもよい。

隣接するＸ同士は、相互に連結して環を形成してもよい。

Ｌは中性のルイス塩基を表す。Ｌが複数ある場合は、複数のＬは同一でも異なっていてもよい。ｌは、０、１、または２である。）

[請求項2] Ｒ[9]～Ｒ[12]が、

水素原子である、請求項１に記載の触媒。

[請求項3] 上記活性化用助触媒成分がホウ素化合物および有機アルミニウム化合物の少なくとも何れか一方である請求項１または２に記載の触媒。

[請求項4] Ｒ[1]およびＲ[5]が、それぞれ独立して、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

または置換シリル基

であり、該アルキル基、該シクロアルキル基および該アラルキル基は置換基を有していてもよい、請求項１～３のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項5] Ｒ[1]およびＲ[5]のアルキル基が、置換または無置換の炭素原子数５～２０のアルキル基である請求項１～４のいずれか１項に記載の触媒

。

[請求項6] R^2～R^4およびR^6～R^8がそれぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基

であり、該アルキル基、該シクロアルキル基、該アラルキル基および該アリール基は置換基を有していてもよい、請求項１～５のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項7] R^3およびR^7がそれぞれ独立して、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基、

であり、該アルキル基、該シクロアルキル基、該アラルキル基および該アリール基は置換基を有していてもよい、請求項１～６のいずれかに記載の触媒。

[請求項8] R^2、R^4、R^6およびR^8が水素原子である請求項１～７のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項9] Ｘが、ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

または置換アミノ基であり、該アルキル基、該アラルキル基、該アルコキシ基、該アラルキルオキシ基および該アリールオキシ基は置換基を有していてもよい、請求項１～８のいずれか１項に記載の触媒。

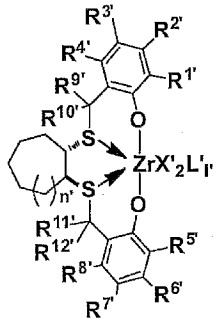
[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の触媒の存在下にエチレンを単独で重合させるか、またはエチレンとα－オレフィンとを共重合させる、エチレン系重合体の製造方法。

[請求項11] α－オレフィンが、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、１－オクテンおよび４－メチル－１－ペンテンからなる群から選ばれる少なくとも１種のオレフィンである請求項１０に記載の製造方法。

[請求項12] 請求項１～９のいずれか１項に記載の触媒の存在下にエチレンを単独で重合させるか、またはエチレンとα－オレフィンとを共重合させたエチレン系重合体。

[請求項13] 下記式（１’）で表される錯体。

[化2]



(1')

（式中、ｎ’は１または２であり、

Ｒ１’およびＲ５’は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数２～２０のアルキニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

または、置換シリル基を表す。ただし、Ｒ$^{1'}$とＲ$^{5'}$とは同時にｔｅｒｔ－ブチル基ではない。

Ｒ$^{2'}$～Ｒ$^{4'}$およびＲ$^{6'}$～Ｒ$^{12'}$は、それぞれ独立して、

水素原子、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数２～２０のアルキニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基、

または環を構成する炭素原子数が３～２０のヘテロ環式化合物残基を表す。

Ｒ$^{1'}$～Ｒ$^{12'}$における上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アルキニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記ヘテロ環式化合物残基は置換基を有していてもよい。

上記Ｒ^{1}’～Ｒ^{12}’の定義に関わらず、Ｒ^{1}’とＲ^{2}’、Ｒ^{2}’とＲ^{3}’、Ｒ^{3}’とＲ^{4}’、Ｒ^{5}’とＲ^{6}’、Ｒ^{6}’とＲ^{7}’、Ｒ^{7}’とＲ^{8}’、Ｒ^{9}’とＲ^{10}’、およびＲ^{11}’とＲ^{12}’とは、それぞれ独立に、互いに連結して環を形成してもよく、これらの環は置換基を有していてもよい。

Ｘ’は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数２～２０のアルケニル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

置換シリル基、

置換アミノ基、

置換チオラート基、または

炭素原子数１～２０のカルボキシラート基を表す。

Ｘ’における上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アルケニル基、上記アラルキル基、上記アリール基、上記アルコキシ基、上記アラルキルオキシ基、上記アリールオキシ基および上記カルボキシラート基は置換基を有していてもよい。

隣接するＸ’同士は、相互に連結して環を形成してもよい。

Ｌ’は中性のルイス塩基を表す。Ｌ’が複数ある場合は、複数のＬ’は同一でも異なっていてもよい。ｌ’は、０、１、または２である。

）

［請求項14］　Ｒ^{9}’～Ｒ^{12}’が、

水素原子である、請求項１３に記載の錯体。

[請求項15] $R^{1'}$および$R^{5'}$が、それぞれ独立して、

ハロゲン原子、

炭素原子数５～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

または、置換シリル基であり、該アルキル基、該シクロアルキル基および該アラルキル基は置換基を有していてもよい、請求項１３または１４に記載の錯体。

[請求項16] $R^{2'}$～$R^{4'}$および$R^{6'}$～$R^{8'}$がそれぞれ独立して、

水素原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基

または置換シリル基であり、該アルキル基、該シクロアルキル基、該アラルキル基および該アリール基は置換基を有していてもよい、１３～１５のいずれか１項に記載の錯体。

[請求項17] $R^{3'}$および$R^{7'}$がそれぞれ独立して、

ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

環を構成する炭素原子数が３～１０のシクロアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数６～３０のアリール基、

または置換シリル基、

であり、該アルキル基、該シクロアルキル基、該アラルキル基および該アリール基は置換基を有していてもよい、請求項１３～１６のいずれか１項に記載の触媒。

[請求項18] $R^{2'}$、$R^{4'}$、$R^{6'}$および$R^{8'}$が水素原子である請求項１３～１

７のいずれか１項に記載の錯体。

［請求項19］ Ｘ’が、ハロゲン原子、

炭素原子数１～２０のアルキル基、

炭素原子数７～３０のアラルキル基、

炭素原子数１～２０のアルコキシ基、

炭素原子数７～３０のアラルキルオキシ基、

炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、

または置換アミノ基であり、該アルキル基、該アラルキル基、該アルコキシ基、該アラルキルオキシ基および該アリールオキシ基は置換基を有していてもよい、請求項１３～１８のいずれか１項に記載の錯体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/053730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F4/645(2006.01)i, *C08F10/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F4/645, C08F10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	J.Am.Chem.Soc., 2009, 131(38), 13566-13567	13,14,16-19 1-4,6-12
Y	JP 2004-27163 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims; paragraph [0049] (Family: none)	1-4,6-12
Y	JP 2000-72811 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 March 2000 (07.03.2000), claims; paragraph [0093] (Family: none)	1-4,6-12
Y	JP 5-170821 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 July 1993 (09.07.1993), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1-4,6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April, 2012 (13.04.12)	22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/053730

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Angew.Chem.Int.Ed., 2010, 49, 5784-5787	1-19
P,A	WO 2011/099584 A1 (Saitama University), 18 August 2011 (18.08.2011), entire text & WO 2011/099583 A1	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５３７３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/645(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/645, C08F10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，2009，131(38)，13566-13567	13,14,16-19 1-4,6-12
Y	JP 2004-27163 A（三井化学株式会社）2004.01.29，特許請求の範囲、[0049]（ファミリーなし）	1-4,6-12
Y	JP 2000-72811 A（三井化学株式会社）2000.03.07，特許請求の範囲、[0093]（ファミリーなし）	1-4,6-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０４．２０１２	２２．０５．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９２７９
渡辺　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 5-170821 A（三井東圧化学株式会社）1993.07.09，特許請求の範囲、[0014]（ファミリーなし）	1-4,6-12
Ａ	Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，2010，49，5784-5787	1-19
ＰＡ	WO 2011/099584 A1（国立大学法人埼玉大学）2011.08.18，全文 & WO 2011/099583 A1	1-19