

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 8 月 3 日 (03.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/080475 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 17/00 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C07F 7/30 (2006.01)

健二 (SOGOH, Kenji) [JP/JP]; 〒2990241 千葉県袖ヶ
浦市代宿 9 8 - 6 1 4 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/301390

(22) 国際出願日:

2006 年 1 月 24 日 (24.01.2006)

(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2005-020963 2005 年 1 月 28 日 (28.01.2005) JP
特願2005-020958 2005 年 1 月 28 日 (28.01.2005) JP

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友化学知的財産センター株式会社内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(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 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千田 太一
(SENDA, Taichi) [JP/JP]; 〒5691124 大阪府高槻市
南芥川町 2 3 - 5 - 1 0 8 Osaka (JP). 花岡 秀典
(HANAOKA, Hidenori) [JP/JP]; 〒5650874 大阪府吹
田市古江台 5 - 3 - 1 8 - 3 0 6 Osaka (JP). 中原
伸也 (NAKAHARA, Shinya) [JP/JP]; 〒2900143 千葉
県市原市ちはら台西 4 - 1 0 - 1 9 Chiba (JP). 十河

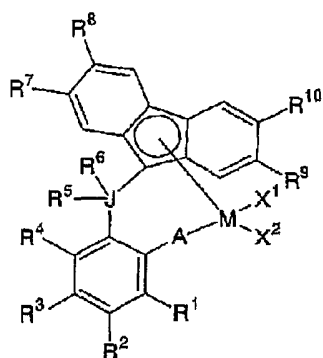
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSITION METAL COMPLEX, METHOD FOR PRODUCING SUCH TRANSITION METAL COMPLEX,
SUBSTITUTED FLUORENE COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SUCH SUBSTITUTED FLUORENE COMPOUND,
CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, AND
METHOD FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: 遷移金属錯体、該遷移金属錯体の製造方法、置換フルオレン化合物、該置換フルオレン化合物の
製造方法、オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法



[1]

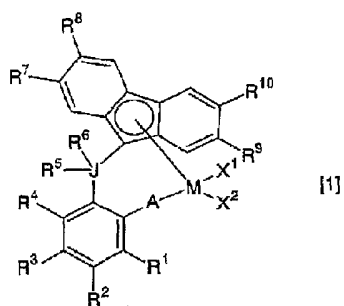
(57) Abstract: Disclosed is a transition metal complex represented by the general formula [1] below. Also disclosed is a catalyst for olefin polymerization which is composed of such a transition metal complex. [1] (In the formula, M represents a group 4 transition metal atom; A represents a group 16 atom; J represents a group 14 atom; and R¹-R¹⁰, X¹ and X² respectively represent a hydrogen atom or a substituent such as an alkyl group, or they may combine with an adjacent group to form a ring, while at least two of R⁷-R¹⁰ are not hydrogen atoms.)

/ 続葉有 /



(57) 要約:

一般式〔1〕で表される遷移金属錯体、該遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒。



(式中、Mは第4族の遷移金属原子、Aは第16族の原子、Jは第14族の原子、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 X^1 、 X^2 は、それぞれ水素原子またはアルキル基等の置換基を表し、これらは隣接した基と結合して環を形成してもよく、 $R^7 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つは水素原子ではない。)

明 細 書

遷移金属錯体、該遷移金属錯体の製造方法、置換フルオレン化合物、該置換フルオレン化合物の製造方法、オレフィン重合用触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

技術分野

本発明は遷移金属錯体、該遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分、該遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒、該オレフィン重合用触媒の存在下オレフィンを重合するオレフィン重合体の製造方法、該遷移金属錯体の製造に用いることができる置換フルオレン化合物、該置換フルオレン化合物の製造方法および該置換フルオレン化合物を用いる該遷移金属錯体の製造方法に関する。

背景技術

遷移金属錯体および該遷移金属錯体を触媒成分として用いるオレフィン重合体の製造方法については、既に多くの報告がなされている。例えば、重合触媒の活性が高いエチレン系重合体の製造方法としては、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを触媒成分として用いるポリエチレンの製造方法（例えば、特開昭58-19309号公報。）、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを触媒成分として用いるエチレン-1-ヘキセン共重合体の製造方法（例えば、特開平9-87313号公報。）などが提案されている。また、高分子量のプロピレン系重合体を製造する方法として、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジメチルシリル-tert-ブチルアミドチタンジクロリドを触媒成分として用いるポリプロピレンの製造方法（例えば、特表2000-514488号公報。）などが提案されている。

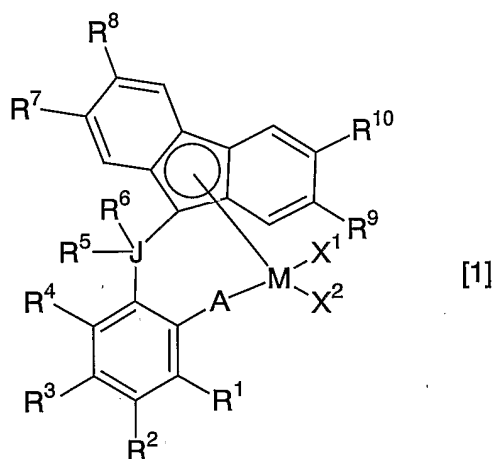
しかしながら、上記の遷移金属錯体を触媒成分として用いたオレフィン

重合体の製造方法により得られたオレフィン重合体は、分子量の高さにおいて、十分満足のいくものではなかった。

発明の開示

- 5 かかる状況のもと、本発明の目的は、オレフィン重合用触媒成分として用いてオレフィンを重合することにより、高分子量のオレフィン重合体を得ることができる遷移金属錯体、該遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分、該遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒、該オレフィン重合用触媒の存在下オレフィンを重合するオレフィン重合体の製造方法、該遷移金属錯体の製造方法、該遷移金属錯体の製造に用いることができる置換フルオレン化合物および該置換フルオレン化合物を用いる該置換フルオレン化合物の製造方法を提供することにある。

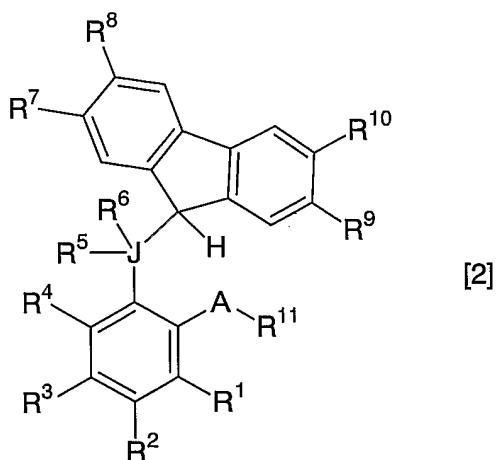
- 15 本発明の第一は、一般式〔1〕で表される遷移金属錯体にかかるものである。



- （式中、Mは元素周期律表の第4族の遷移金属原子を表し、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X¹およびX²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、
- 20

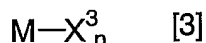
ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数
1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素
基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置
換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で
5 置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハ
ロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ
基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換
基同士は結合して環構造を形成していてもよく、 R^5 および R^6 は結合して
10 環構造を形成していてもよい。 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立
に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル
基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキ
ル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリ
ール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭
15 素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭
化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原
子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン
原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基お
よびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール
20 オキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を
表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも2つは、それぞれ置換基
またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成して
いてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。）

本発明の第二は、一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物と塩基
25 を反応させた後、一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を反応させる上
記一般式〔1〕で表される遷移金属錯体の製造方法にかかるものである。



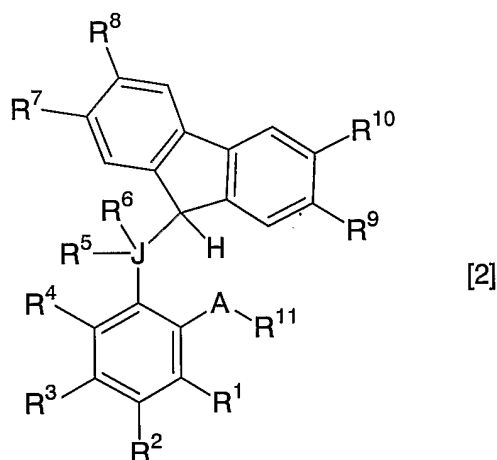
- (式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、

- ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも2つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。 R^{11} は炭化水素基または3置換シリル基を表す。）



- 10 （式中、Mは元素周期律表の第4族の遷移金属原子を表す。nは3または4の整数を表す。 X^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、複数
15 の X^3 は互いに同じであっても異なってもよい。）

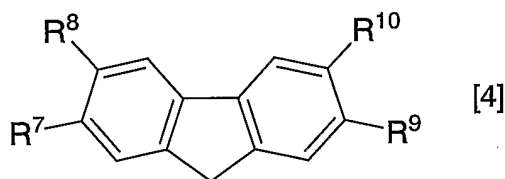
20 本発明の第三は、一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物にかか
るものである。



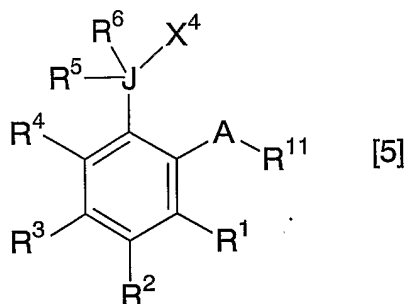
- (式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、

ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも2つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。 R^{11} は炭化水素基または3置換シリル基を表す。)

本発明の第四は、一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた後、一般式〔5〕で表される化合物を反応させる上記一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物の製造方法にかかるものである。



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも2つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。



(式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第4族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R¹¹は炭化水素基または3置換シリル基を表す。X⁴はハロゲン原子を表す。)

本発明の第五は、上記遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分にかかるものである。

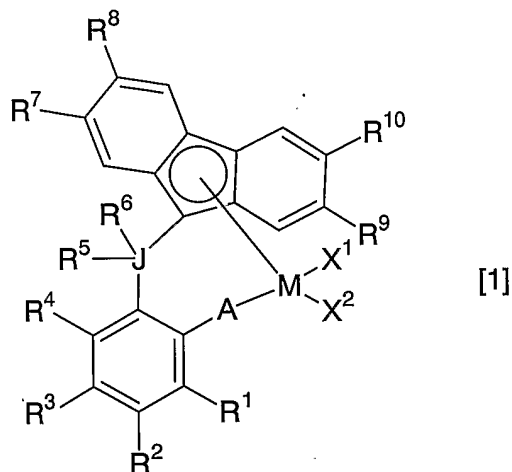
20 本発明の第六は、上記遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒にかかるものである。

本発明の第七は、上記オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法にかかるものである。

発明を実施するための最良の形態

25 [遷移金属錯体]

本発明の遷移金属錯体は、下記一般式〔1〕で表わされる化合物である。



- (式中、Mは元素周期律表（IUPAC無機化学命名法改訂版1989、
 5 以下の元素周期律表もこれに基づく。）の第4族の遷移金属原子を表し、A
 は元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の
 原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X¹およびX²はそれぞれ独
 立にハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル
 基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキ
 10 ル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリー
 ル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素
 原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭
 化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原
 子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン
 15 原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基お
 よびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリー
 ルオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を
 表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合す
 る置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結
 20 合して環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ
 独立にハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキ
 ル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラル

キル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ~ 20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ~ 20 の 2 置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる置換基、ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも 2 つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。)

一般式 [1] において、M は元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表し、例えば、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられ、好ましくはチタン原子である。

一般式 [1] において、A は元素周期律表の第 16 族の原子であり、例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

一般式 [1] において、J は元素周期律表の第 14 族の原子であり、例えば、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などがあげられ、好ましくはケイ素原子またはゲルマニウム原子であり、より好ましくはケイ素原子である。

一般式 [1] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ~ 20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ~ 20 の 2 置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコ

キシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ~ 20 のアラ
ルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6
~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子
または水素原子を表す。

- 5 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭素原子数 1 ~
20 のアルキル基としては、例えば、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、*tert*-ブチ
ル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル
基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ノニル基、*n*-
10 *decyl*基、*n*-ドデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-
テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタ
デシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基な
どがあげられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-
*butyl*基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基またはイソペンチル基で
15 ある。

- これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子または
ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で
置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、例えば、フルオロ
メチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基
20 、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメ
チル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリ
ヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロ
エチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエ
チル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基
25 、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロ
モエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオ
ロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフ
ルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、
パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロブ

ロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などがあげられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭素原子数7～20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、(4,6-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、(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、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭素原子数6～20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、*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、アントラセニル基などがあげられ、好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基としては、例えば、炭素原子数1～20のアルキル基（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、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基など）、アリール基（フェニル基など）などの炭化水素基で置換されたシリル基をあげることができる。具体的には、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基；ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリー*n*-プロピルシリル基、トリーイソプロピルシリル基、トリー*n*-ブチルシリル基、トリー*sec*-ブチルシリル基、ト

リー *tert*-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、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘ
キシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基な
どの3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、*t*
5 *tert*-ブチルジメチルシリル基またはトリフェニルシリル基である。こ
れらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子、塩素原子、
臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭化水素基で置
換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基としては、例えば、炭素原
10 子数1～10のアルキル基（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、*tert*-ブチル基、イ
ソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基など）、
アリール基（フェニル基など）などの炭化水素基2つで置換されたアミ
ノ基をあげることができる。具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエ
15 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
-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブ
チルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピル
アミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-
n-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリル基、ピロリジニル基
20 、ピペリジニル基、カルバゾリル基、ジヒドロイソインドリル基などがあ
げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル
基またはピペリジニル基である。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭素原子数1～
20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブ
25 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、
tert-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*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-
デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-
トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオ

キシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-ヘ
プタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ
基、*n*-エイコソキシ基などがあげられ、好ましくはメトキシ基、エトキ
シ基、イソプロポキシ基または*tert*-ブトキシ基である。これらのア
5 ルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子
などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭素原子数7～
20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-
10 -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-
15 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,
20 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、(
25 *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などがあげられ、好ましくはベンジルオキシ基であ
る。これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素
原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 における炭素原子数6～20のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、2,5-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、3,5-ジメチルフェノキシ基、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、2,4,5-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、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられ、好ましくはフェノキシ基である。これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 および X^2 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、 R^5 および R^6 は結合して環構造を形成していてもよい。該環構造としては、例えば、飽和もしくは不飽和の炭化水素環などがあげられ、具体的には、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセ

ン環などをあげることができる。これらの環は、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基などで置換されていてもよい。

R¹として好ましくは、炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換シリル基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基である。

R⁵およびR⁶として好ましくは、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基である。また、R⁵およびR⁶のうち少なくとも1つは、エチル基であることが好ましく、R⁵およびR⁶がエチル基であることがより好ましい。

X¹およびX²として好ましくは、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 ～ 20 のアラルキル基、炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の2置換アミノ基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基または炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基であり、より好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基またはフェノキシ基である。

一般式 [1] において、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の2置換アミノ基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基および炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表す。

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰における炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基としては、例えば、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、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、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

などがあげられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基またはイソペンチル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基または*tert*-ブチル基であり、さらに好ましくは*tert*-ブチル基である。

- 5 これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などがあげられる。
- 10
15
20

- 25 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における炭素原子数 7 ~ 20 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、(4, 6-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、
5 (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、(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、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、
10 ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰における炭素原子数6~20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、
20 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、
25 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、n-ペンチルフェニル基、

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、アントラセニル基などがあげられ、好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基としては、例えば、炭素原子数1～20のアルキル基（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、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基など）、アリール基（フェニル基など）などの炭化水素基で置換されたシリル基をあげることができる。具体的には、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基；ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリー*n*-プロピルシリル基、トリーイソプロピルシリル基、トリー*n*-ブチルシリル基、トリー*sec*-ブチルシリル基、トリー*tert*-ブチルシリル基、トリーイソブチルシリル基、*tert*-ブチル-ジメチルシリル基、トリー*n*-ペンチルシリル基、トリー*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基またはトリフェニルシリル基である。これらの炭化水素基で置換された置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていて

もよい。

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基としては、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基（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、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペン

チル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基など）、アリール基（フェニル基など）などの炭化水素基2つで置換されたアミノ基をあげることができる。具体的には、例えば、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、ジ-*n*-ブチルアミノ基、
5、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などがあげられ、好ましくはジメチルアミ
10ノ基またはジエチルアミノ基である。

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、例えば、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、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクト
15キシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などがあげられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基または*tert*-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における炭素原子数7~20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
20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)
25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
5 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、(s
e c-ブチルフェニル) メトキシ基、(t e r t-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
10 などがあげられ、好ましくはベンジルオキシ基である。これらのアラルキ
ルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子
などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰における炭素原子数6~20のアリールオキシ
基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチ
15 ルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ
基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2
, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-
ジメチルフェノキシ基、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
20 , 4, 5-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、エチル
フェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、
25 n-ブチルフェノキシ基、s e c-ブチルフェノキシ基、t e r t-ブ
チルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基
、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ
基、アントラセノキシ基などがあげられ、好ましくはフェノキシ基である
。これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子

またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられる。

R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。該環構造としては、例えば、飽和もしくは不飽和の炭化水素環などがあげられ、具体的には、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などをあげることができる。これらの環は、炭素原子数1～20の炭化水素基などで置換されていてもよい。

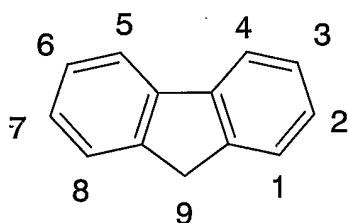
R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における置換基およびハロゲン原子として好ましくは、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、より好ましくは、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基またはハロゲン原子であり、さらに好ましくは、tert-ブチル基、フェニル基、トリメチルシリル基または塩素原子であり、最も好ましくはtert-ブチル基である。

R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも2つは、それぞれ独立に置換基またはハロゲン原子である。 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうちの2つが置換基またはハロゲン原子である場合の組み合わせとしては、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 R^7 と R^9 、 R^8 と R^{10} 、 R^7 と R^{10} 、 R^8 と R^9 をあげることができ、3つが置換基またはハロゲン原子である場合の組み合わせとしては、 R^7 と R^8 と R^9 、 R^7 と R^8 と R^{10} 、 R^7 と R^9 と R^{10} 、 R^8 と R^9 と R^{10} をあげることができ、4つが置換基またはハロゲン原子である場合は、 R^7 と R^8 と R^9 と R^{10} となる。また、これらの中では、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうちの2つが置換基またはハロゲン原子であることが好ましい。

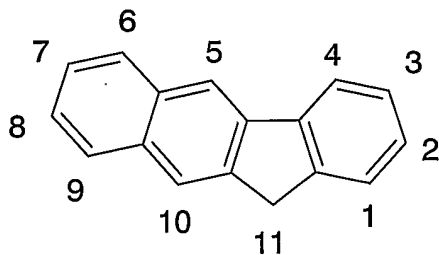
R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} において、置換基またはハロゲン原子であるものは、一般式〔1〕で表される遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒によって重合を行うオレフィンの種類により適宜選択される。例えば、エチレンと α -オレフィンの共重合を行う場合は、 R^7 および R^9 は、置換基またはハロゲン原子であることが好ましい。また、エチレンと環状オレフィンの共重合を行う場合は、 R^8 および R^{10} のうち少なくとも1つは、置換基またはハロゲン原子であることが好ましく、 R^8 および R^{10} は、置換基またはハロゲン原子であることがより好ましい。

- 10 一般式〔1〕におけるMとフルオレニル基との結合における多座性 η は特に限定されるものではなく、フルオレニル基のとりうるいずれの値でもよい。例えば、5座、4座、3座、2座、単座があげられ、好ましくは5座、3座または単座であり、より好ましくは5座または3座である。

- 15 一般式〔1〕で表される遷移金属錯体としては、例えば、以下の化合物をあげることができる。なお、本明細書では、フルオレニル環の置換位置については、次式で示した数字を用いることとし、



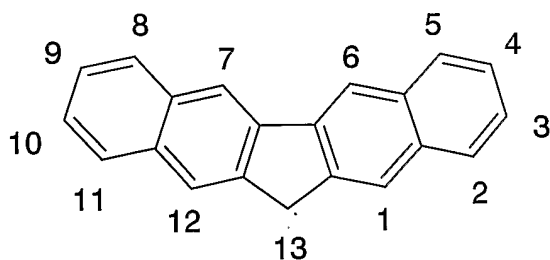
ベンゾフルオレニル環の置換位置については、次式で示した数字を用いることとし、



20

ジベンゾフルオレニル環の置換位置については、次式で示した数字を用いることとする。

25



- ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (2-フ

- エノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チ
5 タニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェ
10 ニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク
15 ロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジフェニルフル
20 ルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2,
25 7-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (トリメチルシリル) フル

オレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス
 (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-
 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-
 5 ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-
 ル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシ
 リレン {2, 7-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-
 -フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレ
 ン {2, 7-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-
 tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ
 ムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (トリメチルシリル)
 フルオレン-9-イル} (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェ
 ノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ト
 リメチルシリル) フルオレン-9-イル} (2-ナフトキシ) チタニウム
 15 ジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フル
 オレン-9-イル} (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチ
 ルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3,
 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチル
 シリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-
 20 -tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
 イド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-
 9-イル} (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チ
 タニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミ
 ノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミ
 25 ノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2,
 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブ
 チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2,
 , 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブ
 チル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチ

ルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {2, 7-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 7-ジメトキシフルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロラ

- イド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3，4-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（2，7-ジクロロフルオレン-9-イル）（2-ナフトキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3，4-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン（3

- , 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
ジエチルシリレン (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)
(3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
5 ジエチルシリレン (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)
(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジ
クロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレ
ン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ
ド、ジエチルシリレン (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-
10 イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノ
キシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジ-tert
-ブチルフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル
-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6
-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタ
15 ニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジフェニルフルオレン
-9-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリ
レン (3, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3, 4-ジメチル-
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-
ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル
20 -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6
-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メト
キシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3
, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-
ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシ
25 リレン (3, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブ
チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3
, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-
クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3
, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノ

キシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジフェニルフルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (トリメチルシリル) フルオレン-9-イル} (2-ナ

フトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン {3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-イル} (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレ

- ン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 5 ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-
- 10 ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチル
- 15 シリレン (3, 6-ジメトキシフルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-
- 20 -ジクロロフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3,
- 25 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-

ジクロロフルオレン-9-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロ

5 ロフルオレン-9-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3, 6-ジクロロフルオレン-9-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テ

10 トラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェ

15 ノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジ

20 クロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェ

25 ノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テト

- ラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8

- , 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-フェニル-2-
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2-tert-
 5 ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒ
 ドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチルジメチルシ
 リル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチル
 シリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6,
 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-トリメ
 チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
 エルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-
 10 6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (2-ナ
 フトキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3-tert-
 ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロ
 ベンゾフルオレン-11-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
 イド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テト
 15 ラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル
) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエ
 チルシリレン (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-
 6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-
 ert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド
 20 、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメ
 チル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-
 ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジク
 ロライド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-
 テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-
 25 イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェノキシ)
 チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6
 , 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフル
 オレン-11-イル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニ
 ウムジクロライド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6, 6,

9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン
 -11-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)
 チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6
 , 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフル
 5 オレン-11-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク
 ロライド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-
 テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-
 イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノ
 キシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3-tert-ブチ
 10 ル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベン
 ゾフルオレン-11-イル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (3-tert
 -ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒド
 ロベンゾフルオレン-11-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロ
 15 ライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オ
 クタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベン
 ゾフルオレン-13-イル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド
 、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチ
 ル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオ
 20 レン-13-イル) (3, 4-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジ
 クロライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-
 オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベ
 ンゾフルオレン-13-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5
 25 , 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 1
 0, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) (3-tert
 -ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
 ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル
 -2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレ

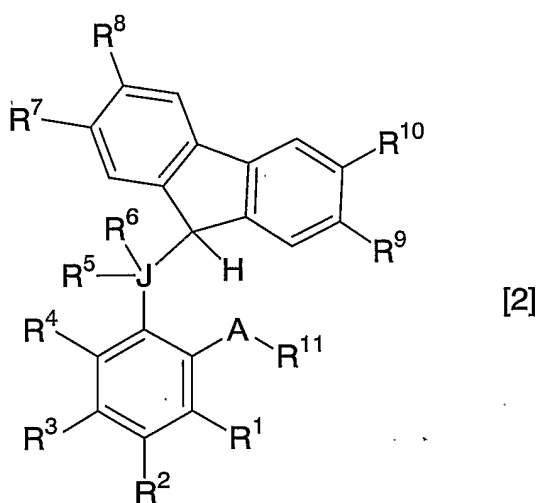
ン-13-イル) (3-tert-ブチル-5-ジメチルアミノ-2-フェ
エノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5
, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10,
11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) (3-tert-
5 ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5,
8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
10 ライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾ
フルオレン-13-イル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウム
ジクロライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-
-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジ
ベンゾフルオレン-13-イル) (3-tert-ブチルジメチルシリル
15 -5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジエチルシリ
レン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4,
, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イ
ル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム
ジクロライド、ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-
20 -オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジ
ベンゾフルオレン-13-イル) (2-ナフトキシ) チタニウムジクロラ
イド、また、上記化合物において、ジエチルシリレンをジメチルシリレン
、ジフェニルシリレン、エチルメチルシリレン、メチルフェニルシリレン
、ジメチルゲルミレンまたはイソプロピリデンとした化合物をあげること
25 ができる。

また、上記化合物において、クロライドをフルオライド、ブロマイド、
アイオダイド、メチル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、n-ブトキ
シド、イソプロポキシド、フェノキシド、ジメチルアミドまたはジエチル
アミドとした化合物をあげることができる。

また、上記化合物において、チタニウムをジルコニウムまたはハフニウムとした化合物をあげることができる。

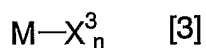
〔遷移金属錯体の製造方法〕

- 上記一般式〔1〕で表わされる遷移金属錯体の製造方法としては、下記
 5 一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた後、下記一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を反応させる方法をあげることができる。



- （式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の
 10 第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数
 15 7～20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ
 20 独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素

- 原子数 1 ～ 20 の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の 2 置換アミノ基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基および炭素原子数 6 ～ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、
 5、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも 2 つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。 R^{11} は炭化水素基または 3 置換シリル基を表す。)



- 10 (式中、M は元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表す。n は 3 または 4 の整数を表す。 X^3 は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリアル基、炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換アミノ基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基および炭素原子数 6
 15 ～ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、複数の X^3 は互いに同じであっても異なってもよい。)

- 一般式 [2] における A、J、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、一般式 [1] における A、J、 R^1 、 R^2 、 R^3 、
 20 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} と、それぞれ同じである。

一般式 [2] における R^{11} は、炭化水素基または 3 置換シリル基を表す。

- R^{11} における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、
 25 ノニル基、デシル基などの炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基；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、デセニル基などの炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニル基；ベンジル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)

メチル基などの炭素原子数 7 ~ 12 のアラルキル基；メトキシメチル基、
 メトキシエトキシメチル基などのアルコキシアルキル基などがあげられる。
 これらの炭化水素基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子または
 ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよく、例えば、2-クロ
 5 ロロー2-プロペニル基などがあげられる。

R¹¹における3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-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-
 10 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、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘ
 キシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基な
 どがあげられる。

R¹¹としては、収率よく一般式〔1〕で表される遷移金属錯体を製造し
 得る観点から、好ましくはアルケニル基であり、さらに好ましくはアリル
 15 基である。

一般式〔2〕で表わされる置換フルオレン化合物としては、例えば、次
 のような化合物をあげることができる。

(2-アリロキシフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、
 (2-アリロキシ-3-メチルフェニル)
 20) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、
 (2-アリロキシ-3,5-ジメチルフェニル)(2,7-ジ-tert-
 ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ
 -3-tert-ブチルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフル
 オレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-
 25 ブチル-5-メチルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレ
 ン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジ-tert-
 ブチルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-
 イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフ
 エニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチ

- ルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)
- 5 ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジアミルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、
- 10 (2-アリロキシフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジメチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシラン、(2-ア
- 15
- 20
- 25

- リロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、
5 (1-アリロキシナフタレン-2-イル) (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 7-ジフェニルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、
10 (2-アリロキシフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、
15 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)
20 (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-
25 ジアミルフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(1-アリロキシナフタ

レン-2-イル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 7-ジクロロフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、

- (2-アリロキシフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフル
10 オレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニル
15 フェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(1-アリ
20 ロキシナフタレン-2-イル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン、

(2-アリロキシフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、
(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジ
5 エチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロ
10 キシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロ
15 シ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェ
20 ニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒ
25 ドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(1-アリロキシ

- ナフタレン-2-イル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、
- (2-アリロキシフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-

- 1 1-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェ
 ニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7
 , 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル) ジエチルシラン
 、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (
- 5 2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9
 -テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル) ジエチルシラン、(2-
 アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (2-ter
 t-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒ
 ドロベンゾフルオレン-1 1-イル) ジエチルシラン、(1-アリロキシ
- 10 ナフタレン-2-イル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テト
 ラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル
) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メト
 キシフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル
 -6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル) ジエチ
- 15 ルシラン、(2-アリロキシフェニル) (3-tert-ブチル-6, 6
 , 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレ
 ン-1 1-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニ
 ル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7,
 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル) ジエチルシラン、
- 20 (2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (3-tert-ブチル
 -6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾ
 フルオレン-1 1-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-ter
 t-ブチルフェニル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テト
 ラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル
- 25) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチ
 ルフェニル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-
 6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1 1-イル) ジエチル
 シラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (
- 3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9

ーテトラヒドロベンゾフルオレンー11-イル) ジエチルシラン、(2-
アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (3-tert-ブチ
ル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベン
ゾフルオレンー11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-メ
5 チル-3-トリメチルシリルフェニル) (3-tert-ブチル-6, 6
, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレ
ン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブ
チルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (3-tert-ブチル-6
, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフル
10 オレン-11-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジア
ミルフェニル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル
-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチ
ルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェ
ニル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7
15 , 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン
、(2-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (3-
tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-
テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン、(1-ア
リロキシナフタレン-2-イル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9,
20 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-1
1-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-
5-メトキシフェニル) (3-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テト
ラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル
) ジエチルシラン、(2-アリロキシフェニル) (2, 2, 5, 5, 8
25 , 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11
-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-
アリロキシ-3-メチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11,
11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒド
ロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ

- 3, 5-ジメチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-
 オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベ
 ンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-
 t e r t -ブチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オ
 5 クタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベン
 ゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-t
 e r t -ブチル-5-メチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11
 , 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒ
 ドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキ
 10 シ-3, 5-ジ-t e r t -ブチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8
 , 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オ
 クタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-ア
 リロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8,
 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-
 15 オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-
 アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 2, 5
 , 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 1
 0, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラ
 ン、(2-アリロキシ-3-t e r t -ブチルジメチルシリル-5-メチ
 20 ルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2
 , 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-
 13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェ
 ニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3,
 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-
 25 イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-t e r t -ブチル-5-
 メトキシフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチ
 ル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオ
 レン-13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-5-t e r t -
 ブチル-3-クロロフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-

オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシラン、また、上記化合物において、ジエチルシランをジメチルシラン、ジフェニルシラン、エチルメチルシラン、メチルフェニルシラン、ジメチルゲルマニウムとした化合物をあげることができる。

一般式〔3〕におけるMは、一般式〔1〕におけるMと同じである。

一般式〔3〕における X^3 は炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表す。nは3または4の整数を表し、複数の X^3 は互いに同じであっても異なってもよい。

X^3 における炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えば、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、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基などがあげられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基またはイソペンチル基である。

これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブ
ロモエイコシル基などがあげられる。

X^3 における炭素原子数 7 ~ 20 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、(4, 6-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、(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、(n-デシルフェニル) メチル基、(n-テトラデシルフェニル) メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

X³における炭素原子数6~20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、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、アントラセニル基などがあげられ、好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

X³における炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ~ 20 の置換アミノ基としては、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、n-オクチルアミノ基、n-デシルアミノ基、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、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、エチルメチルアミノ基、エチルイソプロピルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、エチルフェニルアミノ基などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基である。

X³における炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、例えば、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、tert-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-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-ヘプタデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基、n-ノナデシルオキシ基、n-エイコソキシ基などがあげられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基またはtert-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

X³における炭素原子数 7 ~ 20 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などがあげられ、好ましくはベンジルオキシ基である。これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

X³における炭素原子数6~20のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、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, 5-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、エチルフェノキシ基、n-ブ

ロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられ、好ましくはフェノキシ基である。これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

X^3 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

一般式〔3〕の X^3 として好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭化水素基で置換された炭素原子数1~20の置換アミノ基、炭素原子数1~20のアルコキシ基または炭素原子数6~20のアリールオキシ基であり、より好ましくは、メチル基、*tert*-ブチル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、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、フッ素原子、塩素原子または臭素原子である。

一般式〔3〕で表される遷移金属化合物としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのハロゲン化チタン；テトラキス（ジメチルアミノ）チタン、ジクロロビス（ジメチルアミノ）チタン、トリクロロ（ジメチルアミノ）チタン、テトラキス（ジエチルアミノ）チタンなどのアミドチタン；テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、ジクロロジイソプロポキシチタン、トリクロロイソプロポキシチタンなどのアルコキシチタンなどがあげられ、また、上記各化合物のチタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物などがあげられる。好ましくは四塩化チタンである。

一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物と反応させる塩基としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*

ec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などがあげられる。

- 5 塩基の使用量は、一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物1モルあたり、通常、0.5～5モルである。

- 一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物と塩基との反応においては、塩基と共にアミン化合物を用いることもできる。かかるアミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、
10 イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-オクチルアミン、n-デシルアミン、アニリン、エチレンジアミンなどの第1級アミン化合物；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-tert-ブチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-デシルアミン、ピ
15 ロリジン、ヘキサメチルジシラザン、ジフェニルアミンなどの第2級アミン化合物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリフェニルアミン、N,
20 N-ジメチルアニリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N-メチルピロリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの第3級アミン化合物があげられる。かかるアミン化合物の使用量は、塩基1モルあたり、通常、10モル以下、好ましくは0.5～10モル、さらに好ましくは1～3モルである。

- 一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた後、
25 一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を反応させる方法においては、通常、溶媒に一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物および塩基を加えた後、一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を加えることによって行うことができる。一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物および塩基を加えた後に固体が析出することがあるが、この場合には、反応系から

取り出した該固体を前記と同様の溶媒に加え、次いで一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を加えてもよい。また、溶媒に一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物、塩基および一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を同時に加えてもよい。

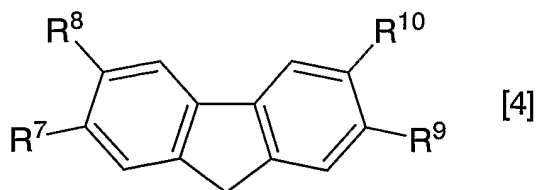
- 5 一般式〔3〕で表される遷移金属化合物の使用量は、一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物1モルあたり、通常、0.5～3モル、好ましくは0.7～1.5モルである。

- 反応温度は、通常、-100℃以上、溶媒の沸点以下、好ましくは-80～100℃である。反応系は遮光されていることが遷移金属錯体の収率
10 の点で好ましい。

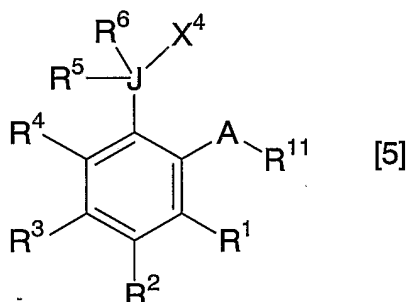
- 反応は、通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチル
15 ホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが例示される。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は、一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物1重量部にあたり、通常、1～200重量部、好
20 ましくは3～50重量部である。

- 得られた反応混合物から通常の方法、例えば、生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して遷移金属錯体を析出させた後、これを濾取する方法などによ
25 って目的の遷移金属錯体を得ることができる。

上記一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物の製造方法としては、下記一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた後、一般式〔5〕で表される化合物を反応させる方法をあげることができる。



- (式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも2つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。



- (式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基および炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、 R^5 および R^6 は結合し

て環構造を形成していてもよい。 R^{11} は炭化水素基または3置換シリル基を表す。 X^4 はハロゲン原子を表す。)

一般式〔4〕における R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、一般式〔1〕における R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} と、それぞれ同じである。

- 5 一般式〔4〕における X^4 はハロゲン原子を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられ、好ましくは塩素原子である。

一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物としては、例えば、次のような化合物をあげることができる。

- 2, 7-ジフルオロフルオレン、2, 7-ジクロロフルオレン、2, 7-ジブロモフルオレン、2, 7-ジヨードフルオレン、2, 7-ジメチルフルオレン、2, 7-ジエチルフルオレン、2, 7-ジ-n-プロピルフルオレン、2, 7-ジイソプロピルフルオレン、2, 7-ジ-n-ブチルフルオレン、2, 7-ジ-sec-ブチルフルオレン、2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン、2, 7-ジ-n-ペンチルフルオレン、2, 7-ジ-ネオペンチルフルオレン、2, 7-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2, 7-ジ-n-オクチルフルオレン、2, 7-ジ-n-デシルフルオレン、2, 7-ジ-n-ドデシルフルオレン、2, 7-ジフェニルフルオレン、2, 7-ジ(メチルフェニル)フルオレン、2, 7-ジナフチルフルオレン、2, 7-ビス(トリメチルシリル)フルオレン、2, 7-ビス(トリエチルシリル)フルオレン、2, 7-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)フルオレン、2, 7-ジメトキシフルオレン、2, 7-ジエトキシフルオレン、2, 7-ジ-n-プロポキシフルオレン、2, 7-ジ-イソプロポキシフルオレン、2, 7-ジ-n-ブトキシフルオレン、2, 7-ジ-tert-ブトキシフルオレン、2, 7-ジ-sec-ブトキシフルオレン、2, 7-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン、2, 7-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン、
- 10
15
20
25

3, 6-ジフルオロフルオレン、3, 6-ジクロロフルオレン、3, 6-ジブロモフルオレン、3, 6-ジヨードフルオレン、3, 6-ジメチルフルオレン、3, 6-ジエチルフルオレン、3, 6-ジ-n-プロピルフルオレン、3, 6-ジイソプロピルフルオレン、3, 6-ジ-n-ブチルフルオレン、3, 6-ジ-sec-ブチルフルオレン、3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン、3, 6-ジ-n-ペンチルフルオレン、3, 6-ジ-ネオペンチルフルオレン、3, 6-ジ-n-ヘキシルフルオレン、3, 6-ジ-n-オクチルフルオレン、3, 6-ジ-n-デシルフルオレン、3, 6-ジ-n-ドデシルフルオレン、3, 6-ジフェニルフルオレン、3, 6-ジ(メチルフェニル)フルオレン、3, 6-ジナフチルフルオレン、3, 6-ビス(トリメチルシリル)フルオレン、3, 6-ビス(トリエチルシリル)フルオレン、3, 6-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)フルオレン、3, 6-ジメトキシフルオレン、3, 6-ジエトキシフルオレン、3, 6-ジ-n-プロポキシフルオレン、3, 6-ジ-イソプロポキシフルオレン、3, 6-ジ-n-ブトキシフルオレン、3, 6-ジ-tert-ブトキシフルオレン、3, 6-ジ-sec-ブトキシフルオレン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン、

ルオレン、3, 6-ジイソプロピルフルオレン、3, 6-ジ-n-ブチルフルオレン、3, 6-ジ-sec-ブチルフルオレン、3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン、3, 6-ジ-n-ペンチルフルオレン、3, 6-ジ-ネオペンチルフルオレン、3, 6-ジ-n-ヘキシルフルオレン、
5 3, 6-ジ-n-オクチルフルオレン、3, 6-ジ-n-デシルフルオレン、3, 6-ジ-n-ドデシルフルオレン、3, 6-ジフェニルフルオレン、3, 6-ジ(メチルフェニル)フルオレン、3, 6-ジナフチルフルオレン、3, 6-ビス(トリメチルシリル)フルオレン、3, 6-ビス(トリエチルシリル)フルオレン、3, 6-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)フルオレン、3, 6-ジメトキシフルオレン、3, 6-ジエトキシフルオレン、3, 6-ジ-n-プロポキシフルオレン、3, 6-ジ-イソプロポキシフルオレン、3, 6-ジ-n-ブトキシフルオレン、3, 6-ジ-sec-ブトキシフルオレン、3, 6-ジ-tert-ブトキシフルオレン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン、3, 6-ビス
10 (ジエチルアミノ)フルオレン。
15

一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物は、公知の方法、例えば、*Organometallics*, 23, 1777(2004)に記載により製造することができる。また、市販の該当品を用いることもできる。

一般式〔5〕におけるA、J、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、
20 一般式〔1〕におけるA、J、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶と、それぞれ同じである。

一般式〔5〕におけるR¹¹は、一般式〔2〕におけるR¹¹と同じである。
。

一般式〔5〕で表される化合物は、公知の方法、例えば、特開平9-8
25 7313号公報に記載の方法により製造することができる。

一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物と反応させる塩基としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウ

ム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物；水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシドなどの金属アルコキシドなどがあげられる。

- 5 塩基の使用量は、一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物1モルあたり、通常、0.5～5モルである。

一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた後、一般式〔5〕で表される化合物を反応させる方法においては、通常、溶媒に一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物および塩基を加え、次いで、一般式〔5〕で表される化合物を加えることによって行うことができる。

一般式〔5〕で表される化合物の使用量は、一般式〔4〕で表される置換フルオレン化合物1重量部あたり、通常、1～200重量部、好ましくは3～50重量部である。

- 15 反応温度は、通常、－100℃から溶媒の沸点までであり、塩基として有機アルカリ金属化合物を用いる場合は、－80℃から40℃の範囲であることが好ましい。

反応は、通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒は、例えば、かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒；
25 ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが例示される。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられる。

得られた一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物を含む反応混合物は溶液のまま次工程に用いてもよいし、水または酸性水溶液を加えた後

- に、有機層を分液して乾燥後、溶媒を留去すればよいが、得られた反応混合物から溶媒を減圧留去後に炭化水素系溶媒を用いて不溶物を濾別した濾液を減圧濃縮して用いることが好ましい。かくして得られた一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィ処理などの方法によって精製してもよい。

〔オレフィン重合用触媒〕

- 本発明のオレフィン重合用触媒は、上記一般式〔1〕で表される遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒であり、上記一般式〔1〕で表される遷移金属錯体と他の共触媒成分とを接触させて得られる。該オレフィン重合用触媒としては、上記一般式〔1〕で表される遷移金属錯体と下記化合物（A）および／または下記化合物（B）とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒があげられる。

化合物（A）：下記（A1）～（A3）からなる群から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

- （A1）一般式 $E^1{}_a A 1 Z_{3-a}$ で表される有機アルミニウム化合物
 （A2）一般式 $\{-A 1 (E^2) - O -\}_b$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン
 （A3）一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) - O -\}_c A 1 E^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン
- （式中、 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を表し、 b は2以上の整数を表し、 c は1以上の整数を表す。 E^1 、 E^2 および E^3 は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、複数の E^1 、複数の E^2 および複数の E^3 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、 Z が複数ある場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。）

化合物（B）：下記（B1）～（B3）からなる群から選ばれる1種以上のホウ素化合物

- （B1）一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物
 （B2）一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B 3) 一般式 $(L^1-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(式中、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子を表し、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基を表し、 G^+ は無機または有機のカチオンを表し、 L^1 は中性ルイス塩基を表す。)

(A 1) 一般式 $E^1_a A 1 Z_{3-a}$ で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば、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があげられる。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またはトリイソブチルアルミニウムである。

(A 2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で表される構造を有する環状のアルミノキサンまたは (A 3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサンにおける E^2 および E^3 としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基があげられる。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 および E^3 はそれぞれ独立にメチル

基またはイソブチル基であり、bは2～40であり、cは1～40である。

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限定はなく、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（ベンゼンまたは脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。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）に接触させて作る方法などがあげられる。

- 10 (B1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子である。 $Q^1 \sim Q^3$ は、好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1～20の置換シリル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基または炭素原子数2～20の2置換アミノ
- 15 基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

- (B1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物としては、例えば、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）ボラン等があげられ、好ましくは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。
- 20

- (B2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物において、 G^+ 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、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の(B1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。
- 25

(B2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物において、無機のカチオンである G^+ には、例えば、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、有機のカチオンである G^+ には、例えば、トリフェニルメチルカチオンなどがあげられる。また、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、例えば、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）ボレートなどがあげられる。

- 10 (B 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物としては、例えば、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、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどをあげることができ、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

- 20 (B 3) 一般式 $(L^1-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物において、 L^1 は中性ルイス塩基であり、 $(L^1-H)^+$ 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、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

- 25 (B 3) 一般式 $(L^1-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物において、 $(L^1-H)^+$ には、例えば、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、トリアルールホスホニウムなどがあげられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ には、前述と同様のものがあげられる。

(B 3) 一般式 $(L^1-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物としては、例えば、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 (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、トリ (ノルマルブチル) 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) ボレートなどをあげることができ、好ましくは、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) ボレートまたは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。

化合物 (B) としては、通常、(B 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、(B 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物または (B 3) 一般式 $(L^1-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物のいずれかを用いる。

オレフィン重合用触媒の製造での各触媒成分を接触させる方法においては、任意の2つの触媒成分を予め接触させて、その後もう一つの触媒成分を接触させてもよい。また、各触媒成分は重合反応装置中で接触させてもよく、各触媒成分を重合反応装置中に任意の順序で別々に投入してもよく、任意の2つ以上の触媒成分を予め接触させたものを投入してもよい。より高分子量のオレフィン重合体を製造する観点から、一般式 [1] で表される遷移金属錯体と (A 1) 有機アルミニウム化合物とを予め接触させることが好ましく、モノマーの不存在下で、一般式 [1] で表される遷移金

属錯体と（A 1）有機アルミニウム化合物とを予め接触させることが好ましい。

各触媒成分の使用量としては、化合物（A）（アルミニウム原子換算）／遷移金属錯体のモル比は、通常 0.1～10000、好ましくは 5～2000 である。化合物（A）として（A 1）有機アルミニウム化合物を用いる場合、化合物（A）／遷移金属錯体のモル比は、より好ましくは 0.3～500、さらに好ましくは 0.5～100 である。また、化合物（B）／遷移金属錯体のモル比は、通常 0.01～100、好ましくは 0.5～10 である。

各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、一般式〔1〕で表される遷移金属錯体の濃度は、通常 0.0001～5 ミリモル／リットル、好ましくは、0.001～1 ミリモル／リットルであり、化合物（A）の濃度は、アルミニウム原子換算で、通常 0.01～500 ミリモル／リットル、好ましくは、0.1～100 ミリモル／リットルであり、化合物（B）の濃度は、通常 0.0001～5 ミリモル／リットル、好ましくは、0.001～1 ミリモル／リットルである。

また、本発明のオレフィン重合用触媒としては、上記一般式〔1〕で表される遷移金属錯体と上記化合物（A）と下記化合物（C）を接触させて得られるオレフィン重合用触媒があげられる。

化合物（C）：下記（C 1）～（C 3）を接触させて得られる化合物

（C 1）下記一般式〔6〕で表される化合物



（C 2）下記一般式〔7〕で表される化合物



（C 3）下記一般式〔8〕で表される化合物



（上記一般式〔6〕～〔8〕において、 r は Bi の原子価に相当する数を表し、 L^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、 L^2 が複数ある場合、複数の L^2 は互いに同じであっても異なって

いてもよい。 T^1 および T^2 はそれぞれ独立に元素周期律表の第15族または第16族の非金属原子を表す。 s は T^1 の原子価に相当する数を表し、 t は T^2 の原子価に相当する数を表す。 R^{12} は電子吸引性基を含有する基または電子吸引性基を表し、 R^{12} が複数ある場合は、複数の R^{12} は互いに同じであっていても異なってもよく、 R^{13} は炭化水素基を表し、 R^{13} が複数存在する場合は、複数の R^{13} は互いに同じであっていても異なってもよい。)

一般式〔6〕における B_i は、ビスマス原子である。一般式〔6〕における r は B_i の原子価に相当する数を表し、具体的には3または5であり、好ましくは3である。

一般式〔6〕における L^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、 L^2 が複数ある場合、複数の L は互いに同じであっても異なってもよい。 L^2 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。 L^2 における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基またはアラルキル基が好ましい。 L^2 における炭化水素オキシ基としてはアルコキシ基またはアリールオキシ基が好ましい。

L^2 におけるアルキル基としては、例えば、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、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 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 -エイコシル基などがあげられる。

L^2 におけるアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブromoメチル基、ジブromoメチル基、トリブromoメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラ

フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラ
 5 ブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パーク
 10 クロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パー
 ブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パー
 ブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基な
 などがあげられる。

またLに用いられるアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等
 15 のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ
 基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

L²におけるアルキル基としては、炭素原子数1～20のアルキル基が好
 ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチ
 ル基、tert-ブチル基またはイソブチル基である。

20 L²における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
 25 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

エニル基、*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、アントラセニル基などがあげられる。

- 5 これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

- 10 L^2 におけるアリール基としては、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基が好ましく、より好ましくはフェニル基またはトリル基である。

- L^2 における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、（*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、（*n*-テトラデシルフェニル）メチル基
- 15
- 20
- 25

、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられる。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラ
5 ルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

L^2 におけるアラルキル基としては、炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましく、より好ましくはベンジル基である。

L^2 におけるアルコキシ基としては、例えば、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
10 シ基、tert-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、tert-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
オキシ基などがあげられる。

15 これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、
ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ
基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラ
ルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

L^2 に用いられるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20のアルコキ
20 シ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキ
シ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、ネオペンチルオキシ基ま
たはtert-ペンチルオキシ基である。

L^2 におけるアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-トリ
ルオキシ基、3-トリルオキシ基、4-トリルオキシ基、2, 3-キシ
25 リルオキシ基、2, 4-キシリルオキシ基、2, 5-キシリルオキシ基、
2, 6-キシリルオキシ基、3, 4-キシリルオキシ基、3, 5-キシリ
ルオキシ基、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、 エチルフェノキシ基、 *n*－プロピルフェノキシ基、 イソプロピルフェノキシ基、 *n*－ブチルフェノキシ基、 *sec*－ブチルフェノキシ基、 5 *tert*－ブチルフェノキシ基、 イソブチルフェノキシ基、 *n*－ペンチルフェノキシ基、 ネオペンチルフェノキシ基、 *n*－ヘキシルフェノキシ基、 *n*－オクチルフェノキシ基、 *n*－デシルフェノキシ基、 *n*－ドデシルフェノキシ基、 *n*－テトラデシルフェノキシ基、 ナフチルオキシ基、 アントラセニルオキシ基などがあげられる。

10 これらのアリール基はいずれも、 フッ素原子、 塩素原子、 臭素原子、 ヨウ素原子などのハロゲン原子； メトキシ基、 エトキシ基等のアルコキシ基； フェノキシ基などのアリールオキシ基； ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

L^2 におけるアリールオキシ基としては、 炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基が好ましく、 より好ましくはフェノキシ基である。

L^2 として好ましくはハロゲン原子、 アルキル基、 アリール基、 アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、 さらに好ましくはハロゲン原子、 アリール基またはアルコキシ基、 アリールオキシ基であり、 特に好ましくはアリール基である。

20 (C1) 上記一般式 [6] で表される化合物としては、 例えば、 ビスマス (III) フルオライド、 ビスマス (III) クロライド、 ビスマス (III) ブロマイド、 ビスマス (III) ヨード等のハロゲン化ビスマス (III)、 トリメチルビスマス等のトリアルキルビスマス； トリフェニルビスマス等のトリアリールビスマス； トリメトキシビスマス、 トリエトキシビスマス、
25 トリイソプロポキシビスマス、 トリ (*tert*－ブトキシ) ビスマス、 トリイソブトキシビスマス、 トリネオペンチルオキシビスマス、 トリ (*tert*－ペンチルオキシ) ビスマス等のトリアルコキシビスマス； トリフェノキシビスマス、 トリ (2－トリルオキシ) ビスマス、 トリ (3－トリルオキシ) ビスマス、 トリ (4－トリルオキシ) ビスマス、 トリ (2， 3－

キシリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 4-キシリルオキシ) ビスマス、
 トリ (2, 5-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 6-キシリルオキシ)
 シ) ビスマス、トリ (3, 4-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (3, 5-
 キシリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 3, 4-トリメチルフェノキシ
 5) ビスマス、トリ (2, 3, 5-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ
 (2, 3, 6-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2, 4, 6-トリ
 メチルフェノキシ) ビスマス、トリ (3, 4, 5-トリメチルフェノキシ)
 ビスマス、トリ (2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ) ビスマ
 ス、トリ (2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2,
 10 2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (ペンタメチ
 ルフェノキシ) ビスマス、トリ (エチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-
 プロピルフェノキシ) ビスマス、トリ (イソプロピルフェノキシ) ビス
 マス、トリ (n-ブチルフェノキシ) ビスマス、トリ (sec-ブチルフェ
 ノキシ) ビスマス、トリ (tert-ブチルフェノキシ) ビスマス、トリ
 15 リ (イソブチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ペンチルフェノキシ)
 ビスマス、トリ (ネオペンチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ヘキシ
 ルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-オクチルフェノキシ) ビスマス、トリ
 (n-デシルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ドデシルフェノキシ)
 ビスマス、トリ (n-テトラデシルフェノキシ) ビスマス、トリナフチル
 20 オキシビスマス、トリアントラセニルオキシビスマス等のトリアリールオ
 キシビスマス; ビスマス (V) フルオライド、ビスマス (V) クロライド
 、ビスマス (V) ブロマイド、ビスマス (V) ヨード等のハロゲン化ビス
 マス (V) ; ペンタメチルビスマス等のペンタアルキルビスマス; ペンタ
 フェニルビスマス等のペンタアリールビスマス; ペンタメトキシビスマス
 25 ま、ペンタエトキシビスマス等のペンタアルコキシビスマス; ペンタフェ
 ノキシビスマス等のペンタアリールオキシビスマス等があげられる。

(C1) として好ましくはハロゲン化ビスマス (III)、トリアルキル
 ビスマス、トリアリールビスマス、トリアルコキシビスマスまたはトリア
 リールオキシビスマスであり、さらに好ましくはハロゲン化ビスマス (III

）、トリアリールビスマス、トリアルコキシビスマスまたはトリアリールオキシビスマスであり、特に好ましくはトリフェニルビスマス等のトリアリールビスマスである。

一般式〔7〕における T^1 は元素周期律表の第15族または第16族の非金属原子を表す。第15族の非金属原子としては、例えば、窒素原子、リン原子などがあげられ、第16族の非金属原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子などがあげられる。 T^1 として好ましくは、窒素原子または酸素原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

一般式〔7〕における s は T^1 の原子価に相当する数を表し、 T^1 が第15族原子の場合 s は3であり、 T^1 が第16族原子の場合 s は2である。

一般式〔7〕における R^{12} は、電子吸引性基を含有する基または電子吸引性基を表し、 R^{12} が複数ある場合、複数の R^{12} は互いに同じであっても異なってもよい。電子吸引性の指標としては、ハメット則の置換基定数 σ 等が知られており、ハメット則の置換基定数 σ が正である官能基が電子吸引性基としてあげられる。

電子吸引性基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、フェニル基等があげられる。電子吸引性基を含有する基としてはハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基などのハロゲン化炭化水素基；シアノ化アリール基などのシアノ化炭化水素基；ニトロ化アリール基などのニトロ化炭化水素基；アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などの炭化水素オキシカルボニル基；アシロキシ基などがあげられる。

R^{12} におけるハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 2-トリブロモエチル基、2, 2, 2-トリヨードエチ

ル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル基、2, 2, 2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエチル基、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチル基、1, 1-ビス(トリブロモメチル)-2, 2, 2-トリブロモエチル基、1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエチル基等があげられる。

R^{12} におけるハロゲン化アリール基としては、例えば、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、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-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-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジブロモフェニル基、3, 5-ジブロモフェニル基、2, 6-ジヨードフェニル基、3, 5-ジヨードフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、2, 4, 6-トリヨードフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、ペンタブロモフェニル基、ペンタヨードフェニル基等、芳香族環の水素をハロゲンで置き換えたアリール基があげられる。

R^{12} におけるハロゲン化アリール基としては、例えば、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, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4

、6-トリス（トリフルオロメチル）フェニル基等、芳香族環の水素をハロゲンアリール基で置き換えたアリール基があげられる。

$R^{1,2}$ におけるシアノ化アリール基としては、例えば、2-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基等があげられる。

5 $R^{1,2}$ におけるニトロ化アリール基としては、例えば、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基等があげられる。

$R^{1,2}$ におけるアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ノルマルプロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基等があげ
10 られる。

$R^{1,2}$ におけるアラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基等があげられる。

$R^{1,2}$ におけるアリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカルボニル基等があげられる
15 。

$R^{1,2}$ におけるアシロキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等があげられる。

$R^{1,2}$ として好ましくは、ハロゲン化炭化水素基であり、より好ましくはハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基であり、更に好ましくはフルオロアルキル基、フルオロアリール基、クロロアルキル基またはクロロアリール基であり、更により好ましくは、フルオロアルキル基またはフルオロアリール基であり、特に好ましくは、フルオロメチル基、ジフル
20 オロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス（トリフルオ
25 ロメチル）-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、4-フルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基であり、最も好ましくは、トリフルオ

ロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基である。

- 5 (C 2) 上記一般式 [7] で表される化合物におけるアミン類としては、例えば、ジ(フルオロメチル)アミン、ジ(クロロメチル)アミン、ジ(ブromoメチル)アミン、ジ(ヨードメチル)アミン、ビス(ジフルオロメチル)アミン、ビス(ジクロロメチル)アミン、ビス(ジブromoメチル)アミン、ビス(ジヨードメチル)アミン、ビス(トリフルオロメチル)
- 10 アミン、ビス(トリクロロメチル)アミン、ビス(トリブromoメチル)アミン、ビス(トリヨードメチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリクロロエチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリブromoエチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリヨードエチル)アミン、ビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)
- 15)アミン、ビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル)アミン、ビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタブromoプロピル)アミン、ビス(2, 2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリブromo-1-トリブromoメチルエチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル)アミン、ビス(1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル)アミン、
- 20 ビス(1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチル)アミン、ビス(1, 1-ビス(トリブromoメチル)-2, 2, 2-トリブromoエチル)アミン、ビス(1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエチル)アミン、ビス(2-フルオロフェニル)アミン、ビス(3-フルオロフェニル)アミン、ビス(4-フルオロフェニル)アミン、ビス(2-クロロフェニル)アミン、ビス(3-クロロフェニル)アミン、ビス(4-クロロフェニル)アミン、ビス(2-ブromoフ
- 25

エニル) アミン、ビス (3-ブロモフェニル) アミン、ビス (4-ブロモフェニル) アミン、ビス (2-ヨードフェニル) アミン、ビス (3-ヨードフェニル) アミン、ビス (4-ヨードフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジクロロフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジクロロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジブロモフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジブロモフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジヨードフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジヨードフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリブロモフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリヨードフェニル) アミン、ビス (ペンタフルオロフェニル) アミン、ビス (ペンタクロロフェニル) アミン、ビス (ペンタブロモフェニル) アミン、ビス (ペンタヨードフェニル) アミン、ビス (2- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (4- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2-シアノフェニル) アミン、ビス (3-シアノフェニル) アミン、ビス (4-シアノフェニル) アミン、ビス (2-ニトロフェニル) アミン、ビス (3-ニトロフェニル) アミン、ビス (4-ニトロフェニル) アミン等があげられる。

(C2) 上記一般式 [7] で表される化合物におけるホスフィン類としては、例えば、上記のアミン類の例示の窒素原子をリン原子に置き換えた化合物等があげられる。

(C2) 上記一般式 [7] で表される化合物におけるアルコール類としては、例えば、フルオロメタノール、クロロメタノール、ブロモメタノール、ヨードメタノール、ジフルオロメタノール、ジクロロメタノール、ジブロモメタノール、ジヨードメタノール、トリフルオロメタノール、トリクロロメタノール、トリブロモメタノール、トリヨードメタノール、2,

2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、
2, 2, 2-トリブロモエタノール、2, 2, 2-トリヨードエタノール
、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3,
3-ペンタクロロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロ
5 パノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロパノール、2, 2, 2-
トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、2, 2, 2-トリ
クロロ-1-トリクロロメチルエタノール、2, 2, 2-トリブロモ-1-
トリブロモメチルエタノール、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨード
メチルエタノール、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-
10 -トリフルオロエタノール、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2,
2-トリクロロエタノール、1, 1-ビス(トリブロモメチル)-2,
2, 2-トリブロモエタノール、1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2
、2, 2-トリヨードエタノール等があげられる。

(C2) 上記一般式[7]で表される化合物におけるチオール類として
15 は、例えば、上記アルコール類の例示の酸素原子を硫黄原子に置き換えた
化合物、すなわち、上記アルコール類の具体例のメタノールをメタンチオ
ールに、エタノールをエタンチオールに、プロパノールをプロパンチオ
ールに置き換えることによって表される化合物等があげられる。

(C2) 上記一般式[7]で表される化合物におけるフェノール類とし
20 ては、例えば、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-
フルオロフェノール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-
クロロフェノール、2-ブロモフェノール、3-ブロモフェノール、4-
ブロモフェノール、2-ヨードフェノール、3-ヨードフェノール、4-
ヨードフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオ
25 ロフェノール、2, 6-ジクロロフェノール、3, 5-ジクロロフェノ
ール、2, 6-ジブロモフェノール、3, 5-ジブロモフェノール、2, 6-
ジヨードフェノール、3, 5-ジヨードフェノール、2, 4, 6-トリ
フルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2, 4, 6-
トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリブロモフェノール、2, 4,

6-トリヨードフェノール、ペンタフルオロフェノール、ペンタクロロフェノール、ペンタブロモフェノール、ペンタヨードフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2,6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール等があげられる。

【0001】

10 (C2) 上記一般式〔7〕で表される化合物におけるチオフェノール類としては、例えば、上記フェノール類の例示の酸素原子を硫黄原子に置き換えた化合物、すなわち、上記フェノール類の例示のフェノールをチオフェノールに書き換えることによって表される化合物等などをあげることができる。

15 (C2) 上記一般式〔7〕で表される化合物におけるカルボン酸類としては、例えば、2-フルオロ安息香酸、3-フルオロ安息香酸、4-フルオロ安息香酸、2,3-ジフルオロ安息香酸、2,4-ジフルオロ安息香酸、2,5-ジフルオロ安息香酸、2,6-ジフルオロ安息香酸、2,3,4-トリフルオロ安息香酸、2,3,5-トリフルオロ安息香酸、2,3,6-トリフルオロ安息香酸、2,4,5-トリフルオロ安息香酸、2,4,6-トリフルオロ安息香酸、2,3,4,5-テトラフルオロ安息香酸、2,3,4,6-テトラフルオロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、フルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロパノイック酸、ヘプタフルオロブタノイック酸、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2,2,2-トリフルオロエタノイック酸等があげられる。

(C2) 上記一般式〔7〕で表される化合物におけるスルホン酸類としては、例えば、フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘ

プタフルオロプロパンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸等があげられる。

(C 2) として好ましくは、アミン類としては、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)アミン、ビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)アミン、ビス(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル)アミン、ビス(1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル)アミンまたはビス(ペンタフルオロフェニル)アミン、アルコール類としては、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノールまたは1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノール、フェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノールまたは2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、カルボン酸類としては、ペンタフルオロ安息香酸またはトリフルオロ酢酸、スルホン酸類としては、トリフルオロメタンスルホン酸である。

(C 2) としてより好ましくは、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(ペンタフルオロフェニル)アミン、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス

(トリフルオロメチル)フェノールまたは2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノールであり、さらに好ましくは、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノールまたは1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフロエタノールである。

- 5 一般式〔8〕における T^2 は元素周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第15族または第16族の非金属原子を表す。第15族の非金属原子としては、例えば、窒素原子、リン原子などが、第16族の非金属原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。 T^2 として好ましくは、窒素原子または酸素原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

一般式〔8〕における t は T^2 の原子価に相当する数を表し、 T^2 が第15族の原子の場合 t は3であり、 T^2 が第16族の原子の場合 t は2である。

- 一般式〔8〕における R^{13} は炭化水素基を表し、 R^{13} が複数ある場合、
15 複数の R^{13} は互いに同じであっても異なってもよい。 R^{13} における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基が好ましく、一般式〔6〕の L^2 として説明した炭化水素基、一般式〔7〕の R^{12} として説明したハロゲン化炭化水素を例示することができる。

- R^{11} として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり、さらに好ましくは
20 フッ化炭化水素基である。

- (C3) 上記一般式〔8〕で表される化合物として好ましくは、水、硫化水素、アルキルアミン、アリールアミンまたはアラルキルアミンであり、さらに好ましくは、水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、 sec -ブチルアミン、
25 $tert$ -ブチルアミン、イソブチルアミン、 n -ペンチルアミン、ネオペンチルアミン、イソペンチルアミン、 n -ヘキシルアミン、 n -オクチルアミン、 n -デシルアミン、 n -ドデシルアミン、 n -ペンタデシルアミン、 n -エイコシルアミン、アリルアミン、シクロペンタジエニルアミン、アニリン、2-トリルアミン、3-トリルアミン、4-ト

リルアミン、2, 3-キシリルアミン、2, 4-キシリルアミン、2, 5-
 -キシリルアミン、2, 6-キシリルアミン、3, 4-キシリルアミン、
 3, 5-キシリルアミン、2, 3, 4-トリメチルアニリン、2, 3, 5-
 -トリメチルアニリン、2, 3, 6-トリメチルアニリン、2, 4, 6-
 5 トリメチルアニリン、3, 4, 5-トリメチルアニリン、2, 3, 4, 5-
 -テトラメチルアニリン、2, 3, 4, 6-テトラメチルアニリン、2,
 3, 5, 6-テトラメチルアニリン、ペンタメチルアニリン、エチルアニ
 リン、n-プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、n-ブチルアニ
 リン、sec-ブチルアニリン、tert-ブチルアニリン、n-ペンチル
 10 アニリン、ネオペンチルアニリン、n-ヘキシルアニリン、n-オクチル
 アニリン、n-デシルアニリン、n-ドデシルアニリン、n-テトラデシ
 ルアニリン、ナフチルアミン、アントラセニルアミン、ベンジルアミン、
 (2-メチルフェニル)メチルアミン、(3-メチルフェニル)メチルア
 ミン、(4-メチルフェニル)メチルアミン、(2, 3-ジメチルフェニ
 15 ル)メチルアミン、(2, 4-ジメチルフェニル)メチルアミン、(2,
 5-ジメチルフェニル)メチルアミン、(2, 6-ジメチルフェニル)メ
 チルアミン、(3, 4-ジメチルフェニル)メチルアミン、(3, 5-ジ
 メチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メ
 チルアミン、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2,
 20 3, 6-トリメチルフェニル)メチルアミン、(3, 4, 5-トリメチル
 フェニル)メチルアミン、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチルア
 ミン、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチルアミン、(2,
 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 5, 6-
 テトラメチルフェニル)メチルアミン、(ペンタメチルフェニル)メチル
 25 アミン、(エチルフェニル)メチルアミン、(n-プロピルフェニル)メ
 チルアミン、(イソプロピルフェニル)メチルアミン、(n-ブチルフェ
 ニル)メチルアミン、(sec-ブチルフェニル)メチルアミン、(tert-
 ブチルフェニル)メチルアミン、(n-ペンチルフェニル)メチル
 アミン、(ネオペンチルフェニル)メチルアミン、(n-ヘキシルフェニ

ル) メチルアミン、(n-オクチルフェニル) メチルアミン、(n-デシル
 フェニル) メチルアミン、(n-テトラデシルフェニル) メチルアミン
 、ナフチルメチルアミン、アントラセニルメチルアミン、フルオロメチル
 アミン、クロロメチルアミン、ブロモメチルアミン、ヨードメチルアミン
 5 、ジフルオロメチルアミン、ジクロロメチルアミン、ジブロモメチルアミ
 ン、ジヨードメチルアミン、トリフルオロメチルアミン、トリクロロメチ
 ルアミン、トリブロモメチルアミン、トリヨードメチルアミン、2, 2,
 2-トリフルオロエチルアミン、2, 2, 2-トリクロロエチルアミン、
 2, 2, 2-トリブロモエチルアミン、2, 2, 2-トリヨードエチルア
 10 ミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアミン、2, 2, 3
 , 3, 3-ペンタクロロプロピルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブ
 ロモプロピルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピルアミン
 、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチルアミン、2
 , 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチルアミン、2, 2, 2-
 15 -トリブロモ-1-トリブロモメチルエチルアミン、2, 2, 2-トリヨ
 ード-1-トリヨードメチルエチルアミン、1, 1-ビス(トリフルオロ
 メチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、1, 1-ビス(トリ
 クロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチルアミン、1, 1-ビス(ト
 リブロモメチル)-2, 2, 2-トリブロモエチルアミン、1, 1-ビス
 20 ス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエチルアミン、2-フル
 オロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-クロ
 ロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、2-ブロモア
 ニリン、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、2-ヨードアニリン
 、3-ヨードアニリン、4-ヨードアニリン、2, 6-ジフルオロアニリ
 25 ン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、3, 5-
 ジクロロアニリン、2, 6-ジブロモアニリン、3, 5-ジブロモアニリ
 ン、2, 6-ジヨードアニリン、3, 5-ジヨードアニリン、2, 4, 6-
 -トリフルオロアニリン、2, 4, 6-トリクロロアニリン、2, 4, 6-
 -トリブロモアニリン、2, 4, 6-トリヨードアニリン、ペンタフルオ

ロアニリン、ペンタクロロアニリン、ペンタブロモアニリン、ペンタヨードアニリン、2-（トリフルオロメチル）アニリン、3-（トリフルオロメチル）アニリン、4-（トリフルオロメチル）アニリン、2, 6-ジ（トリフルオロメチル）アニリン、3, 5-ジ（トリフルオロメチル）アニリンまたは2, 4, 6-トリ（トリフルオロメチル）アニリンである。

（C3）としてより好ましくは、水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソブチルアミン、n-オクチルアミン、アニリン、2, 6-キシリルアミン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、ナフチルアミン、アントラセニルアミン、ベンジルアミン、トリフルオロメチルアミン、ペンタフルオロエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロペンチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロドデシルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、パーフルオロエイコシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-（トリフルオロメチル）アニリン、3-（トリフルオロメチル）アニリン、4-（トリフルオロメチル）アニリン、2, 6-ビス（トリフルオロメチル）アニリン、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）アニリンまたは2, 4, 6-トリス（トリフルオロメチル）アニリンである。

（C3）として特に好ましくは、水、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-（トリフルオロメチル）アニリン、3-（トリフルオロメチル）アニリン、4-（トリフルオロメチル）アニリン、2, 6-ビス（トリフルオロメチル）アニリン、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）アニリンまたは

2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)アニリンであり、最も好ましくは水またはペンタフルオロアニリンである。

- 化合物(C)は、上記の(C1)、(C2)および(C3)を接触させて得られる化合物である。(C1)、(C2)および(C3)の接触処理は不活性気体雰囲気にて実施されるのが好ましい。接触処理温度は通常-100~200℃であり、好ましくは-80~150℃、より好ましくは10~150℃であり、更に好ましくは40~100℃である。接触処理時間は通常1分間~36時間であり、好ましくは10分間~24時間である。
- (C1)、(C2)および(C3)の接触処理は溶媒を用いてもよく、溶媒を用いることなく(C1)、(C2)および(C3)を直接接触処理してもよいが、溶媒を用いて接触処理を行うことが好ましい。使用される溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒などの非極性溶媒、ハロゲン化物溶媒、エーテル系溶媒などの極性溶媒が挙げられる。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、ジフルオロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化物溶媒；メチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒等があげられる。好ましくは脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、エーテル系溶媒であり、より好ましくは芳香族炭化水素溶媒であり、さらに好ましくはトルエンである。

上記の(C1)、(C2)および(C3)を接触させる方法としては特に限定されることはないが、例えば以下の(イ)~(ハ)にあげる方法を

採用することができる。

(イ)：(C 1)と(C 2)を接触させた後に(C 3)を接触させる方法。

(ロ)：(C 1)と(C 3)を接触させた後に(C 2)を接触させる方法。

(ハ)：(C 2)と(C 3)を接触させた後に(C 1)を接触させる方法。

- 5 好ましくは(イ)または(ロ)の方法であり、より好ましくは、(イ)の方法である。(イ)の方法の中では、(C 1)と(C 2)とを接触させて得られる接触物を溶媒に溶解して溶液とした後、該溶液と(C 3)とを接触させる方法が好ましい。また、上記(C 1)～(C 3)を接触させる方法において、(C 1)～(C 3)からなる群から選ばれる任意の2成分を
- 10 接触させた後、該接触物を精製し、該精製物に選択されなかった残りの成分を接触させる方法を行ってもよく、(C 1)～(C 3)からなる群から選ばれる任意の2成分を接触させた後、該接触物を精製せずに、該接触物に選択されなかった残りの成分を接触させる方法を行ってもよい。

- (C 1)、(C 2)および(C 3)の接触処理量比は、触媒活性を高める観点から、各成分の接触処理量のモル比率を(C 1)：(C 2)：(C 3) = 1 : y : z とすると、y は、好ましくは $0.7 \times r \sim 1.3 \times r$ であり、より好ましくは $0.8 \times r \sim 1.2 \times r$ であり、さらに好ましくは $0.9 \times r \sim 1.1 \times r$ である。ただし、r は B i の原子価に相当する数を表す。z は、好ましくは 0.1～2 であり、より好ましくは 0.4～1
- 20 . 8 であり、更に好ましくは 0.6～1.6 であり、特に好ましくは 0.8～1.4 であり、最も好ましくは 0.9～1.3 である。

化合物(C)は、上記(C 1)、(C 2)および(C 3)の接触処理の結果、原料である(C 1)、(C 2)および(C 3)のうちの1種以上が未反応物として残存してもよい。

25 [オレフィン重合体の製造方法]

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、上記一般式[1]で表される遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合するものである。

重合に使用するオレフィンとしては、鎖状オレフィン、環状オレフィン

等を用いることができ、1種類のオレフィンを用いて単独重合を行ってもよく、2種類以上のオレフィンを用いて共重合を行ってもよい。通常、該オレフィンとしては、炭素原子数2～20のオレフィンが用いられる。

鎖状オレフィンとしては、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、5-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ペンテンなどの炭素原子数3～20の α -オレフィン；1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 7-ノナジエン、1, 8-ノナジエン、1, 8-デカジエン、1, 9-デカジエン、1, 12-テトラデカジエン、1, 13-テトラデカジエン、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、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-エチル-1, 5-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 5-ヘキサジエンなどの非共役ジエン；1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエンなどの共役ジエンなどをあげることができる。

環状オレフィンとしては、脂環族化合物として、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、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などのモノオレフィン；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、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、7-メチル-2,

5-ノルボルナジエン、7-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、7-プロピル-2, 5-ノルボルナジエン、7-ブチル-2, 5-ノルボルナジエン、7-ペンチル-2, 5-ノルボルナジエン、7-ヘキシル-2, 5-ノルボルナジエン、7, 7-ジメチル-2, 5-ノルボルナジエン、7, 7-メチルエチル-2, 5-ノルボルナジエン、7-クロロ-2, 5-ノルボルナジエン、7-ブromo-2, 5-ノルボルナジエン、7-フルオロ-2, 5-ノルボルナジエン、7, 7-ジクロロ-2, 5-ノルボルナジエン、1-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、1-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、1-プロピル-2, 5-ノルボルナジエン、1-ブチル-2, 5-ノルボルナジエン、1-クロロ-2, 5-ノルボルナジエン、1-ブromo-2, 5-ノルボルナジエン、5, 8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、ビニルシクロヘキセンなどの非共役ジエン; 1, 3-シクロオクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエンなどの共役ジエンなどをあげることができる。また、芳香族化合物として、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどをあげることができる。

オレフィンの共重合を行う場合のオレフィンの組み合わせとしては、例えば、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/プロピレン/1-ブテン、エチレン/プロピレン/1-ヘキセン、プロピレン/1-ブテン、プロピレン/1-ヘキセンなどの鎖状オレフィン/鎖状オレフィンの組み合わせ; エチレン/ビニルシクロヘキサン、エチレン/ノルボルネン、エチレン/テトラシクロドデセン、エチレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン、プロピレン/ビニルシクロヘキサン、プロピレン/ノルボルネン、プロピレン/テトラシクロドデセン、プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの鎖状オレフィン/環状オレフィンの組み合わせなどをあげることができる。

オレフィン重合用触媒のオレフィン重合用触媒成分に用いる上記一般式
[1] で表される遷移金属錯体としては、鎖状オレフィンの単独重合または
鎖状オレフィン／鎖状オレフィンの共重合の場合、特にエチレン／ α -
オレフィンの共重合を行う場合は、一般式 [1] の R^7 、 R^8 、 R^9 および R
5 ^{10} において、 R^7 および R^9 は、置換基またはハロゲン原子であることが好
ましい。更には、 R^8 および R^{10} は共に、置換基またはハロゲン原子であ
るか、または共に水素原子であることがより好ましい。また、鎖状オレフ
イン／環状オレフィンの共重合を行う場合、特にエチレン／環状オレフィ
ンの共重合を行う場合は、一般式 [1] の R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} におい
10 て、 R^8 および R^{10} のうち少なくとも1つは、置換基またはハロゲン原子
であることが好ましく、 R^8 および R^{10} は、置換基またはハロゲン原子で
あることがより好ましい。また、 R^7 および R^9 のうち少なくとも1つは、
水素原子であることが好ましく、 R^7 および R^9 は、水素原子であることが
より好ましい。

15 重合方法は、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族炭化水素
(ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等)、芳香族炭化水
素(ベンゼン、トルエン等)またはハロゲン化炭化水素(メチレンジクロ
ライド等)を溶媒として用いる溶媒重合またはスラリー重合、ガス状のモ
ノマー中での気相重合等が可能であり、連続式重合または回分式重合のど
20 ちらでも可能である。

重合温度は、 -50°C ～ 300°C の範囲を取り得るが、特に、 -20°C
～ 250°C の範囲が好ましい。重合圧力は、常圧～ 90MPa が好ましい。
重合時間は、一般的に、目的とする重合体の種類、反応装置によって適
宜決定されるが、1分間～20時間の範囲を取ることができる。また、本
25 発明は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。

実施例

以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

<置換フルオレン化合物および遷移金属錯体の製造>

化学構造の同定に以下の測定方法を用いた。

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR)

装置：日本電子社製 EX 270 または Bruker 社製 DPX-300

5 0

試料セル：5 mm ϕ チューブ

測定溶媒： CDCl_3 または C_6D_6

試料濃度：10 mg / 0.5 mL (CDCl_3 または C_6D_6)

測定温度：室温 (約 25 $^{\circ}\text{C}$)

10 測定パラメータ：5 mm ϕ プローブ、MENUF NON、OBNUC ^1H 、積算回数 16 回

パルス角度：45 度

繰り返し時間：ACQTM 3 秒、PD 4 秒

内部標準： CDCl_3 (7.26 ppm)、 C_6D_6 (7.15 ppm)

15 (2) カーボン核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR)

装置：日本電子社製 EX 270

試料セル：5 mm ϕ チューブ

測定溶媒： CDCl_3

試料濃度：30 mg / 0.5 mL (CDCl_3)

20 測定温度：室温 (約 25 $^{\circ}\text{C}$)

測定パラメータ：5 mm ϕ プローブ、MENUF BCM、OBNUC ^{13}C 、積算回数 256 回

パルス角度：45 度

繰り返し時間：ACQTM 1.8 秒、PD 1.2 秒

25 内部標準： CDCl_3 (77.47, 77.00, 76.53 ppm)

(3) 質量スペクトル

[電子イオン化質量分析 (EI-MS)]

装置：日本電子社製 JMS-AX 505 W

イオン化電圧：70 eV

イオン源温度：230℃

データ処理装置：MS-MP8020D

MASS RANGE：m/z 35-1000

[電界脱離イオン化質量分析(FD-MS)]

5 装置：日本電子社製 JMS-SX102

加速電圧：8kV

カーボンエミッター

データ処理装置：MS-MP8020D

カソード：0kV

10 MASS RANGE：m/z 10-2000

[実施例1]

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシランの合成

特開平9-87313号公報の実施例21に記載の方法と同様に合成を
15 行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジメチルシランを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジメチルシランの合成
窒素下で水素化カリウム(30wt%、3.00g、22.45mmol)
20 1)をヘキサン6mLで3回洗浄した後、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)32mLを加えた。この水素化カリウムのTHFスラリーに2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン(5.00g、17.96mmol)のTHF溶液(32mL)を0℃で滴下した。室温で2.5時間攪拌した後、-78℃で(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-
25 メチルフェニル)クロロジメチルシラン(5.33g、17.96mmol)のトルエン溶液(6mL)を滴下した。得られた反応混合液を室温まで昇温し、2.5時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液32mLと10%の炭酸ナトリウム水溶液32mLとの混合物に0℃で反応溶液を滴下して、トルエン20mLで抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した

後、溶媒を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジメチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)) : -0.02 (s, 6H)、
 5 1.23 (s, 18H)、1.45 (s, 9H)、2.28 (s, 3H)、
 4.32-4.40 (m, 3H)、5.33 (d, $J=10.8\text{ Hz}$ 、
 1H)、5.62 (d, $J=17.3\text{ Hz}$ 、1H)、6.00-6.15
 (m, 1H)、6.97 (s, 1H)、7.10-7.30 (m, 5H)
 、7.67 (d, $J=8.0\text{ Hz}$ 、2H)

10 質量スペクトル (EI, m/z) : 538 (M^+)、261

[実施例2]

ジメチルシリレン(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)
)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジ
 クロライド(以下、錯体(1)と記す。)の合成

15 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(2,
 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)ジメチルシラン(2
 .18g、4.05mmol)とトリエチルアミン(1.84g、18.
 23mmol)のトルエン溶液(48mL)に、 -78°C でn-ブチルリ
 チウムの1.58mol/Lヘキサン溶液(5.77mL、9.11mm
 20 ol)を滴下し10分攪拌後、室温で2時間攪拌した。反応混合溶液に、
 -78°C で四塩化チタン(1.15g、6.08mmol)のトルエン溶
 液(6.0mL)を滴下し、室温まで昇温した後、 90°C で3時間攪拌し
 た。濃縮しヘキサンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去後
 、ペンタンから再結晶することによって錯体(1)を茶色固体として得た
 25 (0.09g、収率3.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ (ppm)) : 0.80 (s, 6H)、1.
 19 (s, 18H)、1.35 (s, 9H)、2.25 (s, 3H)、7
 .19 (s, 1H)、7.34 (s, 1H)、7.45 (d, $J=9.0$
 Hz 、2H)、7.76 (s, 2H)、8.01 (d, $J=9.0\text{ Hz}$ 、

2 H)

質量スペクトル (E I、 m/z) : 614 (M^+)

[実施例 3]

ジメチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)
5) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) ジルコニウム
ジクロライド (以下、錯体 (2) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2,
7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジメチルシラン (2
. 18 g、4. 05 mmol) とトリエチルアミン (1. 84 g、18.
10 23 mmol) のトルエン溶液 (48 mL) に、 -78°C でn-ブチルリ
チウムの1. 57 mol/Lヘキサン溶液 (5. 81 mL、9. 11 mm
ol) を滴下し10分攪拌後、室温で2時間攪拌した。反応混合溶液を、
 -78°C で四塩化ジルコニウム (1. 42 g、6. 08 mmol) のトル
エン懸濁液 (6. 0 mL) に滴下し、室温まで昇温した後、 90°C で3時
15 間攪拌した。濃縮しヘキサンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減
圧留去後、ペンタンから再結晶することによって錯体 (2) を淡黄色固体
として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 、 δ (ppm)) : 0. 82 (s、6 H)、1.
19 (s、18 H)、1. 36 (s、9 H)、2. 27 (s、3 H)、7
20 . 22 (s、1 H)、7. 38 (s、1 H)、7. 39 (d、 $J=8. 8$
Hz、2 H)、7. 82 (s、2 H)、7. 93 (d、 $J=8. 8$ Hz、
2 H)

質量スペクトル (E I、 m/z) : 658 (M^+)

[実施例 4]

25 ジメチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)
(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) ハフニウムジ
クロライド (以下、錯体 (3) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2,
7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジメチルシラン (2

． 18 g、4.05 mmol) とトリエチルアミン (1.84 g、18.23 mmol) のトルエン溶液 (48 mL) に、 -78°C で *n*-ブチルリチウムの 1.57 mol/L ヘキサン溶液 (5.81 mL、9.11 mmol) を滴下し 10 分攪拌後、室温で 2 時間攪拌した。反応混合溶液を、
5 -78°C で四塩化ハフニウム (1.95 g、6.08 mmol) のトルエン懸濁液 (6.0 mL) に滴下し、室温まで昇温した後、 90°C で 3 時間攪拌した。濃縮しヘキサンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去後、ペンタンから再結晶することによって錯体 (3) を淡黄色固体として得た (0.16 g、収率 5.4%)。

10 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ (ppm)) : 0.83 (s, 6H)、1.20 (s, 18H)、1.36 (s, 9H)、2.29 (s, 3H)、7.26 (s, 1H)、7.38 (d, $J=8.9\text{ Hz}$, 2H)、7.39 (s, 1H)、7.85 (s, 2H)、7.93 (d, $J=8.9\text{ Hz}$, 2H)

15 質量スペクトル (EI, m/z) : 746 (M^+)

[実施例 5]

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシランの合成

ジクロロジエチルシランを用いて、実施例 1 に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシランを得た。
20

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシランの合成

窒素下で水素化カリウム (30 wt%, 3.00 g、22.45 mmol) をヘキサン 6 mL で 3 回洗浄した後、THF 37 mL を加えた。この水素化カリウムの THF スラリーに 2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン (5.00 g、17.96 mmol) の THF 溶液 (32 mL) を 0°C で滴下した。室温で 2.5 時間攪拌した後、 -78°C で (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシラン
25

(5.84 g、17.96 mmol) のトルエン溶液 (7 mL) を滴下した。得られた反応混合液を室温まで昇温し、2.5 時間攪拌した。10 % の炭酸水素ナトリウム水溶液 32 mL と 10 % の炭酸ナトリウム水溶液 32 mL の混合物に 0 °C で反応溶液を滴下して、トルエン 20 mL で抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-
5 ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)) : 0.42–0.64 (m, 6 H)、0.72–1.00 (m, 4 H)、1.25 (s, 18 H)、1.43 (s, 9 H)、2.28 (s, 3 H)、4.39 (br s, 2 H)、4.46 (s, 1 H)、5.30 (d, $J=10.4$ Hz, 1 H)、5.57 (d, $J=17.3$ Hz, 1 H)、5.99–6.11 (m, 1 H)、6.96 (s, 1 H)、7.09–7.32 (m, 5 H)、7.6
15 7 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H)

[実施例 6]

ジエチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (4) と記す。) の合成

20 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン (2.46 g、4.34 mmol) とトリエチルアミン (1.98 g、19.53 mmol) のトルエン溶液 (45 mL) に、 -78°C で n-ブチルリチウムの 1.57 mol/L ヘキサン溶液 (6.22 mL、9.76 mmol) を滴下し 10 分攪拌後、室温で 2 時間攪拌した。反応混合溶液に、 -78°C で四塩化チタン (1.23 g、6.51 mmol) のトルエン溶液 (7 mL) を滴下し、室温まで昇温後、 95°C で 3 時間攪拌した。冷却した後、溶媒を濃縮してヘキサンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去後、ペンタンで洗浄することで、錯体 (4) を褐色固体として

得た (0.129 g、収率 4.8%)。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ ppm) : 1.06–1.13 (m, 6H)
)、1.20 (s, 18H)、1.29–1.51 (m, 4H)、1.3
 7 (s, 9H)、2.26 (s, 3H)、7.21 (s, 1H)、7.3
 5 7 (s, 1H)、7.45 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, 2H)、7.80 (s
 、2H)、8.00 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, 2H)

質量スペクトル (EI, m/z : 642 (M^+))

[実施例 7]

ジエチルシリレン (2, 7-*tert*-ブチルフルオレン-9-イ
 10 ル) (3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) ジメチルチ
 タニウム (以下、錯体 (5) と記す。) の合成

シュレンク管中、ジエチルシリレン (2, 7-*tert*-ブチルフル
 フロレン-9-イル) (3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノ
 キシ) チタニウムジクロライド (248.7 mg、0.39 mmol) の
 15 ジエチルエーテル溶液 (4 mL) に、 -78°C でメチルリチウムの 0.9
 2 mmol/L ジエチルエーテル溶液 (0.74 mL、0.85 mmol)
 を滴下し、室温まで昇温後、1 時間攪拌した。溶媒を濃縮してペンタンで
 濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去後、乾燥することで錯体
 (5) を黄色固体として得た (210.4 mg、収率 90.3%)。

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)) : -0.35 (s, 6H)、
 0.75–0.84 (m, 4H)、0.90–1.00 (m, 6H)、1
 .11 (s, 18H)、1.28 (s, 9H)、2.29 (s, 3H)、
 7.05 (s, 1H)、7.09 (s, 1H)、7.20 (s, 2H)、
 7.40 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H)、8.11 (d, $J=8.6\text{ Hz}$
 25 、2H)

[実施例 8]

ジエチルシリレン (2, 7-*tert*-ブチルフルオレン-9-イル
) (3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ
 エトキシド (以下、錯体 (6) と記す。) の合成

シュレンク管中、ジエチルシリレン（2，7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド（248.7mg、0.39mmol）のTHF溶液（4mL）にマグネシウムジエトキシド（44.6mg、0.39mmol）を室温で加えた。混合物を室温で24時間攪拌したのち、溶媒を濃縮した。ヘキサンを加え不溶物を濾別した。濾液を濃縮し、ペントンを加えて得られた沈殿を濾過して乾燥することによって錯体（6）を黄色固体として得た（180.1mg、収率70.3%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)) : 0.59 (t, $J=7.6$ Hz, 6H)、0.82 (t, $J=6.9$ Hz, 6H)、0.83-1.28 (m, 4H)、1.27 (s, 18H)、1.39 (s, 9H)、2.34 (s, 3H)、3.81 (q, $J=6.9$ Hz, 4H)、7.04 (s, 1H)、7.18 (s, 1H)、7.25 (d, $J=8.2$ Hz, 2H)、7.62 (s, 2H)、7.80 (d, $J=8.2$ Hz, 2H)
質量スペクトル (EI, m/z) : 663 (M^+)、634、590、278、263、221

[実施例9]

ジエチルシリレン（2，7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジフェノキシド（以下、錯体（7）と記す。）の合成

シュレンク管中、フェノール（193.0mg、2.05mmol）のTHF溶液（12mL）にメチルマグネシウムクロライド（3.00mol/L、683.6mL、2.05mmol）を滴下し、室温で3時間攪拌した。この混合物にジエチルシリレン（2，7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド（600.0mg、0.93mmol）のTHF溶液（3mL）を-20℃で滴下し、得られた混合物を室温で20時間攪拌した。溶媒を濃縮し、ペントンを加え不溶物を濾別した。濾液を濃縮し、ペントンを加えて得られた沈殿を濾過して乾燥することによ

て錯体 (7) をオレンジ色固体として得た (599.9 mg、収率84.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm)) : 0.81–1.43 (m, 10H)、1.16 (s, 18H)、1.17 (s, 9H)、2.41 (s, 3H)、6.39 (d, $J=9.9\text{ Hz}$, 4H)、6.70–6.80 (m, 2H)、7.00–7.34 (m, 8H)、7.57 (s, 2H)、7.71 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H)

質量スペクトル (EI, m/z) : 758 (M^+)

[実施例10]

10 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロエチルメチルシランの合成

ジクロロエチルメチルシランを用いて、実施例1に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロエチルメチルシランを得た。

15 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) エチルメチルシランの合成

2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン 2.00 g (7.18 mmol) を THF 45 mL に溶解させ、 -78°C に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 4.49 mL (1.60 M, 7.18 mmol) をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で3時間攪拌した。 -78°C に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロエチルメチルシラン 2.23 g (7.18 mmol) をトルエン 9 mL に溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、3時間攪拌した。
25 。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 20 mL と10%の炭酸ナトリウム水溶液 20 mL の混合物を 0°C で反応溶液に加えた後、トルエン 23 mL を加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル)

エチルメチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : -0.14 (s, 3H)、 0.70 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 3H)、 $1.18-1.38$ (m, 2H)、 1.21 (s, 9H)、 1.27 (s, 9H)、 1.44 (s, 9H)、 2.28 (s, 3H)、 $4.39-4.43$ (m, 3H)、 5.32 (d, $J=10.9\text{ Hz}$, 1H)、 5.59 (d, 17.2 Hz , 1H)、 $6.03-6.15$ (m, 1H)、 6.95 (s, 1H)、 7.00 (s, 1H)、 $7.13-7.32$ (m, 4H)、 7.67 (dd, $J=3.0, 7.9\text{ Hz}$, 2H)

10 質量スペクトル (FD, m/z) : 552 (M^+)

[実施例 11]

エチルメチルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (8) と記す。) の合成

15 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) エチルメチルシラン 3.97 g (7.18 mmol) をヘプタン 80 mL に溶解させ、これにトリエチルアミン 3.05 g (30.14 mmol) を加えた。 -78°C に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 9.42 mL (1.60 M , 15.07 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた後、室温で
20 3時間半攪拌した。 -78°C に冷却して、四塩化チタン 1.50 g (7.89 mmol) をヘプタン 8 mL に溶解させた溶液を滴下した。室温まで昇温させた後、 60°C で2時間攪拌した。得られた混合物を窒素下でセライト濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮した。ペンタンから再結
25 晶することによって、錯体 (8) を褐色固体として得た (0.66 g 、収率 14.6%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.80 (s, 3H)、 $0.86-1.45$ (m, 5H)、 1.18 (s, 9H)、 1.21 (s, 9H)、 1.29 (s, 9H)、 2.43 (s, 3H)、 7.16 (s

、1 H)、7.32 (s、1 H)、7.50 (s、1 H)、7.61–7.69 (m、3 H)、8.19 (dd、 $J=5.3$ 、8.9 Hz、2 H)
質量スペクトル (EI、 m/z) : 628 (M^+)、599

[実施例 12]

- 5 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロメチルフェニルシランの合成

ジクロロメチルフェニルシランを用いて、実施例 1 に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロメチルフェニルシランを得た。

- 10 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) メチルフェニルシランの合成

- 2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン 3.51 g (12.61 mmol) を THF 79 mL に溶解させ、 -78°C に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 8.19 mL (1.54 M、12.61 mmol) をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で 3 時間攪拌した。 -78°C に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロメチルフェニルシラン 4.53 g (12.61 mmol) をトルエン 16 mL に溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、3.5 時間攪拌した。10% の炭酸水素ナトリウム水溶液 35 mL と 10% の炭酸ナトリウム水溶液 35 mL の混合物を 0°C で反応溶液に加えた後、トルエン 41 mL を加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) メチルフェニルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : -0.13 (s、3 H)、 1.13 (s、9 H)、 1.15 (s、9 H)、 1.40 (s、9 H)、 2.49 (s、3 H)、 3.91 – 3.99 (m、1 H)、 4.03 – 4.15 (m、1 H)、 4.52 (s、1 H)、 5.11 (d、 $J=10$

、 9 H z、 1 H)、 5. 2 5 (d、 J=1 7. 2 H z、 1 H)、 5. 7 1
- 5. 8 5 (m、 1 H)、 6. 6 9 (s、 1 H)、 6. 9 2 (s、 1 H)
、 7. 2 7 - 7. 7 8 (m、 1 1 H)

質量スペクトル (F D、 m/z) : 6 0 0 (M⁺)、 4 5 4

5 [実施例 1 3]

メチルフェニルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-
-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニ
ウムジクロライド (以下、錯体 (9) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2
10 , 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) メチルフェニルシラ
ン 3. 0 0 g (4. 9 9 mmol) をヘプタン 5 4 mL に溶解させ、これ
にトリエチルアミン 2. 2 7 g (2 2. 4 6 mmol) を加えた。-7 8
℃に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 7. 2 9 mL (1.
5 4 M、 1 1. 2 3 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた後、室温
15 で 3 時間半攪拌した。-7 8℃に冷却して、四塩化チタン 1. 4 2 g (7.
. 4 9 mmol) をヘプタン 8 mL に溶解させた溶液を滴下した。室温ま
で昇温させた後、9 0℃で 3 時間攪拌した。得られた混合物を窒素下でセ
ライト濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮した。ペンタンを加え
、-2 0℃で静置することによって、錯体 (9) を褐色固体として得た (20
0. 3 5 g、収率 1 0. 5 %)。

¹H-NMR (C D C l₃)、δ (ppm) : 1. 0 4 (s、 9 H)、
1. 1 2 (s、 3 H)、 1. 2 3 (s、 9 H)、 1. 2 5 (s、 9 H)、
2. 3 5 (s、 3 H)、 6. 9 6 (s、 1 H)、 7. 1 9 - 7. 2 6 (m
、 3 H)、 7. 4 6 - 7. 6 6 (m、 5 H)、 7. 6 9 - 7. 7 9 (m、
25 2 H)、 8. 1 2 - 8. 1 8 (m、 2 H)

質量スペクトル (E I、 m/z) : 6 7 6 (M⁺)、 6 2 5

[実施例 1 4]

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロ
ジ-n-プロピルシランの合成

ジクロロジー-n-プロピルシランを用いて、実施例1に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジー-n-プロピルシランを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2,
5 7-ジーtert-ブチルフルオレン-9-イル) ジー-n-プロピルシランの合成

2, 7-ジーtert-ブチルフルオレン 2.28 g (8.19 mmol) を THF 37 mL に溶解させ、0℃に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.19 mL (1.58 M, 8.20 mmol) をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で1時間攪拌した。0℃に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジー-n-プロピルシラン 2.89 g (8.17 mmol) を THF 9 mL に溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、3時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL と 10%の炭酸ナトリウム水溶液
15 50 mL の混合物を 0℃で反応溶液に加えた後、トルエン 58 mL を加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮した。ヘキサン/酢酸エチル=10/1 にトリエチルアミンを 0.5% 添加した溶液を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-
20 ジーtert-ブチルフルオレン-9-イル) ジー-n-プロピルシランを得た (1.01 g、収率 20.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.48–1.01 (m、14H)、1.25 (s、18H)、1.41 (s、9H)、2.28 (s、3H)、4.35 (br s、2H)、4.43 (s、1H)、5
25 .30 (d、 $J=10.9\text{ Hz}$ 、1H)、5.55 (d、 $J=17.5\text{ Hz}$ 、1H)、5.97–6.11 (m、1H)、6.96 (s、1H)、7.12 (s、2H)、7.25 (s、1H)、7.28 (d、 $J=7.9\text{ Hz}$ 、2H)、7.66 (d、 $J=7.9\text{ Hz}$ 、2H)

質量スペクトル (FD、 m/z) : 594 (M^+)

[実施例 15]

ジ-n-プロピルシリレン (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (10) と記す。) の合成

- 5 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジ-n-プロピルシリラン 1.01 g (1.70 mmol) をヘプタン 17 mL に溶解させ、これにトリエチルアミン 0.77 g (7.65 mmol) を加えた。-78℃に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 2.41 mL (1.59 M, 3.83 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた後、室温で 3 時間半攪拌した。-78℃に冷却して、四塩化チタン 0.43 g (2.25 mmol) をヘプタン 5 mL に溶解させた溶液を滴下した。室温まで昇温させた後、90℃で 3 時間攪拌した。得られた混合物を窒素下でセライト濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮した。ペンタンを加える
- 10 ことによって、錯体 (10) を赤茶色固体として得た (0.09 g、収率 8.1%)。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.99 (t, $J=7.3$ Hz, 6H)、1.18 (s, 9H)、1.07-1.59 (m, 8H)、1.25 (s, 18H)、2.43 (s, 3H)、7.15 (s, 1H)、7.28 (s, 1H)、7.55 (s, 2H)、7.65 (d, $J=8.9$ Hz, 2H)、8.18 (d, $J=8.9$ Hz, 2H)
- 20

質量スペクトル (EI, m/z) : 670 (M^+)

[実施例 16]

2, 7-ジフェニルフルオレンの合成

- 25 窒素雰囲気下、2, 7-ジブロモフルオレン 10.00 g (30.86 mmol)、フェニルボロン酸 15.05 g (123.45 mmol)、水酸化バリウム 8 水和物 29.21 g (92.59 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.71 g (0.62 mmol) を仕込み、1, 4-ジオキサン 200 mL、水 33 mL を室温に加えた

。80℃に昇温した後、80℃で6時間加熱した。室温まで冷却した後、トルエン200mLおよび飽和食塩水100mLを加えて濾過した。得られた白色固体から加熱したTHF400mLで3回、2,7-ジフェニルフルオレンを抽出した。THFを留去させて、減圧乾燥することにより2,7-ジフェニルフルオレン7.94g(収率80%)を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 4.03 (s, 2H)、7.36 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H)、7.47 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 4H)、7.62–7.69 (m, 6H)、7.80 (s, 2H)、7.87 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H)

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシランの合成

ジクロロジエチルシランを用いて、実施例1に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシランを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル)ジエチルシランの合成

2,7-ジフェニルフルオレン3.00g(9.42mmol)をTHF60mLに溶解させ、-78℃に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液6.12mL(1.54M, 9.42mmol)をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で2時間攪拌した。-78℃に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシラン3.06g(9.42mmol)をトルエン14mLに溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、3時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液50mLと1.0%の炭酸ナトリウム水溶液50mLの混合物を0℃で反応溶液に加えた後、トルエン58mLを加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮した。少量のトルエンに溶解させてヘキサンを加えることにより(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(2,7-ジフェニルフル

オレン-9-イル) ジエチルシランを白色固体として得た (3.66 g、収率64.0%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.61–0.95 (m、10H)、1.39 (s、9H)、2.27 (s、3H)、4.42 (br s、2H)、4.64 (s、1H)、5.27 (d、 $J=10.6$ Hz、1H)、5.56 (d、 $J=17.2$ Hz、1H)、5.98–6.12 (m、1H)、6.98 (s、1H)、7.29–7.65 (m、15H)、7.87 (d、 $J=7.9$ Hz、2H)

質量スペクトル (EI、 m/z) : 606 (M^+)、317、289、261、233

[実施例17]

ジエチルシリレン (2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体(11)と記す。)

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2,7-ジフェニルフルオレン-9-イル) ジエチルシラン1.50 g (2.47 mmol) をヘプタン24 mLに懸濁させ、これにトリエチルアミン1.13 g (11.12 mmol) を加えた。−78℃に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.61 mL (1.54 M、5.56 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた後、室温で4時間半攪拌した。−78℃に冷却して、四塩化チタン0.70 g (3.71 mmol) をヘプタン4 mLに溶解させた溶液を滴下した。室温まで昇温させた後、90℃で3時間攪拌した。得られた混合物を窒素下でセライト濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮した。ペンタンを加えることによって、錯体(11)を褐色固体として得た (0.05 g、収率2.8%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.86–1.56 (m、10H)、1.16 (s、9H)、2.46 (s、3H)、7.23–7.47 (m、12H)、7.81–7.86 (m、4H)、8.39 (d、 $J=8.6$ Hz、2H)

質量スペクトル (E I、m/z) : 683 (M⁺)

[実施例 18]

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシランの合成

- 5 ジクロロジエチルシランを用いて、実施例 1 に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシランを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシランの合成

- 10 窒素下で水素化カリウム (30 wt %, 1.50 g, 11.22 mmol) をヘキサン 3 mL で 3 回洗浄した後、THF 18 mL を加えた。この水素化カリウムの THF スラリーに 3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン (2.50 g, 8.98 mmol) の THF 溶液 (18 mL) を 0℃ で滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、-78℃ で (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシラン (2.92 g, 8.98 mmol) のトルエン溶液 (4 mL) を滴下した。得られた反応混合液を室温まで昇温し、2 時間攪拌した。10% の炭酸水素ナトリウム水溶液 18 mL と 10% の炭酸ナトリウム水溶液 18 mL の混合物に 0℃ で反応溶液を滴下して、トルエン 10 mL で抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル) ジエチルシランを定量的に得た。
- 15
- 20

- 25 ¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)) : 0.60-1.11 (m, 10H)、1.39 (s, 18H)、1.41 (s, 9H)、2.35 (s, 3H)、4.18-4.21 (m, 2H)、4.32 (s, 1H)、5.15-5.20 (m, 1H)、5.40-5.50 (m, 1H)、5.85-6.09 (m, 1H)、6.80 (s, 1H)、7.15-7.28 (m, 5H)、7.81 (s, 2H)

[実施例 19]

ジエチルシリレン（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド（以下、錯体（12）と記す。）の合成

（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）（3，6-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イル）ジエチルシラン（5.09 g、8.98 mmol）とトリエチルアミン（4.09 g、40.41 mmol）のトルエン溶液（97 mL）に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.57 mol/Lヘキサン溶液（12.87 mL、20.20 mmol）を滴下し10分攪拌後、室温で3時間攪拌した。反応混合溶液に、-78℃で四塩化チタン（2.56 g、13.47 mmol）のトルエン溶液（13 mL）を滴下し、室温まで昇温後、90℃で3時間攪拌した。冷却した後、溶媒を濃縮してヘキサンで濾過することで不溶物を除去し、溶媒を減圧留去後、ペンタンで洗浄することで錯体（12）を褐色固体として得た（0.366 g、収率6.3%）。

$^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 、 δ ppm）： 1.00-1.10（m、6H）、1.16（s、9H）、1.26-1.45（m、4H）、1.45（s、18H）、2.43（s、3H）、7.17（s、1H）、7.26（s、1H）、7.50-7.60（m、4H）8.12（s、2H）

質量スペクトル（EI、 m/z ）：642（ M^+ ）

〔実施例20〕

6，6，9，9-テトラメチル-6，7，8，9-テトラヒドロベンゾフルオレンの合成

文献：Organometallics, 23, 1777(2004)に記載と同様に合成を行い、6，6，9，9-テトラメチル-6，7，8，9-テトラヒドロベンゾフルオレンを得た。

（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）クロロジエチルシランの合成

ジクロロジエチルシランを用いて、実施例1に記載の方法と同様に合成

を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシランを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシランの合成

6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン 2.50 g (8.98 mmol) を THF 56 mL に溶解させ、-78℃に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.68 mL (1.58 M, 8.98 mmol) をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で3.5時間攪拌した。-78℃に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロジエチルシラン 2.92 g (8.98 mmol) をトルエン 12 mL に溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、3時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 25 mL と 10%の炭酸ナトリウム水溶液 25 mL の混合物を 0℃で反応溶液に加えた後、トルエン 29 mL を加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.41–0.50 (m, 6H)、0.68–0.78 (m, 4H)、1.06 (s, 3H)、1.15 (s, 3H)、1.31–1.39 (m, 4H)、1.33 (s, 3H)、1.34 (s, 3H)、1.42 (s, 9H)、2.28 (s, 3H)、4.31–4.41 (m, 2H)、4.43 (s, 1H)、5.26 (d, $J=10.9\text{ Hz}$, 1H)、5.52 (d, $J=17.2\text{ Hz}$, 1H)、5.92–6.12 (m, 1H)、6.90 (s, 1H)、6.94 (br s, 1H)、7.14–7.29 (m, 4H)、7.71 (s, 1H)、7.77 (d, $J=7.3\text{ Hz}$, 1H)

質量スペクトル (FD, m/z) : 564 (M^+)

[実施例 2 1]

ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テ
トラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5
-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (1 3
5) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (6
, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフル
オレン-11-イル) ジエチルシラン 2. 46 g (4. 35 mmol) を
ヘプタン 45 mL に溶解させ、これにトリエチルアミン 1. 98 g (19
10 . 58 mmol) を加えた。-78℃に冷却した後、n-ブチルリチウムの
ヘキサン溶液 6. 19 mL (1. 58 M、9. 79 mmol) を滴下し
て、室温まで昇温させた後、室温で1時間半攪拌した。-78℃に冷却し
て、四塩化チタン 1. 24 g (4. 46 mmol) をヘプタン 5 mL に溶
解させた溶液を滴下した。室温まで昇温させた後、60℃で2時間攪拌し
15 た。得られた混合物を窒素下でセライト濾過して不溶物を取り除いた後、
濾液を濃縮した。ペントンを加え、-20℃で静置することによって、錯
体 (1 3) を褐色固体として得た (0. 12 g、収率 4. 3%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0. 86-1. 11 (m
, 10H)、1. 04 (s, 3H)、1. 19 (s, 9H)、1. 24 (s, 3H)、
20 1. 44 (s, 3H)、1. 47 (s, 3H)、1. 67-
1. 79 (m, 4H)、2. 43 (s, 3H)、7. 16 (s, 1H)、
7. 28 (s, 1H)、7. 44-7. 50 (m, 1H)、7. 55-7.
60 (m, 2H)、7. 64 (d, $J=8. 5\text{ Hz}$, 1H)、8. 02
(s, 1H)、8. 28 (d, $J=8. 5\text{ Hz}$, 1H)

25 質量スペクトル (EI、 m/z) : 640 (M^+)、611

[実施例 2 2]

6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフル
オレンの合成

文献: *Organometallics*, 23, 1777(2004)に記載と同様に合成を行

い、6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレンを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロメチルフェニルシランの合成

- 5 ジクロロメチルフェニルシランを用いて、実施例1に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロメチルフェニルシランを得た。

- 10 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル)メチルフェニルシランの合成

- 6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン5.00g(18.09mmol)をTHF112mLに溶解させ、-78℃に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液11.31mL(1.60M、18.09mmol)をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で2時間攪拌した。-78℃に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)クロロメチルフェニルシラン6.49g(18.09mmol)をトルエン23mLに溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、4時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液50mLと10%の炭酸ナトリウム水溶液50mLの混合物を0℃で反応溶液に加えた後、トルエン58mLを加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル)メチルフェニルシランの二種類の異性体混合物を定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.23 (s, 3H)、0.71 (s, 3H)、0.80-1.00 (m, 6H)、1.10-1.23 (m, 6H)、1.32-1.55 (m, 30H)、1.61-1.85 (m, 8H)、2.40-2.50 (m, 6H)、3.90-4.

0 0 (m, 2 H)、4. 1 0 – 4. 3 2 (m, 2 H)、4. 5 2 – 4. 5 8 (m, 2 H)、5. 1 0 – 5. 5 0 (m, 4 H)、5. 7 7 – 6. 0 6 (m, 2 H)、6. 7 1 – 6. 8 1 (m, 2 H)、6. 9 3 – 7. 1 2 (m, 2 H)、7. 2 0 – 7. 8 5 (m, 2 2 H)

5 質量スペクトル (F D、m/z) : 5 9 8 (M⁺)

[実施例 2 3]

メチルフェニルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体
10 (14) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) メチルフェニルシラン 6. 9 7 g (11. 6 5 mmol) をヘプタン 1 2 9 mL に溶解させ、これにトリエチルアミン 5. 3 0 g (5 2. 4 0 mmol) を加えた。-7 8℃に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 1 6. 3 8 mL (1. 6 0 M、2 6. 2 0 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた後、室温で3時間攪拌した。溶媒を減圧留去しジリチウム体として黄色固体を 1 0. 0 8 g 得た。得られた黄色固体 3. 0 0 g にヘプタン 3 9 mL を加え、-7 8℃に冷却した。四塩
20 化チタン 0. 6 6 g (3. 4 7 mmol) をヘプタン 4 mL に溶解させた溶液を滴下した。室温まで昇温させた後、6 0℃で2時間攪拌した。得られた混合物を窒素下でセライト濾過して不溶物を取り除き、濾液を濃縮することによって、ジエチルシリレン (6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの異
25 性体混合物を得た。

質量スペクトル (E I、m/z) : 6 7 4 (M⁺)

[実施例 2 4]

2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9

ーテトラヒドロベンゾフルオレンの合成

6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレンの合成

文献: *Organometallics*, 23, 1777(2004)に記載と同様に合成を行い、6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレンを得た。

6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン 6.92 g (25.05 mmol)、2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール 11.04 g (50.09 mmol) をニトロメタン 123 mL に加え、0℃で攪拌した。このスラリーに塩化アルミニウム 5.01 g (37.57 mmol) のニトロメタン溶液 7.5 mL を 0℃で滴下した。0℃で1.5時間攪拌した後、沈殿物を濾別して、濾液をヘキサンで抽出した (42 mL × 7回)。ヘキサン溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過して、濾液を濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィーにより黄色オイルを得た。このオイルにエタノールを加えて得られた沈殿を濾過して真空下で乾燥し、2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレンを白色固体として得た (2.89 g、収率 34.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 1.32 (s, 9H)、1.36 (s, 12H)、1.72 (s, 4H)、3.81 (s, 2H)、7.36 (d, $J=7.9\text{ Hz}$, 1H)、7.46 (s, 1H)、7.51 (s, 1H)、7.65 (d, $J=7.9\text{ Hz}$, 1H)、7.67 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 31.04、31.62、32.14、32.25、33.00、34.50、34.54、34.77、35.28、36.64、117.27、118.94、121.81、122.80、123.65、139.20、139.36、140.63、143.14、143.36、149.38

質量スペクトル (EI、 m/z) : 332 (M^+)、317

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシランの合成

ジクロロジエチルシランを用いて、実施例1に記載の方法と同様に合成を行い、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)
5) クロロジエチルシランを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシランの合成

2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン 2.70 g (8.12 mmol) を THF 60 mL に溶解させ、-78℃に冷却した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.14 mL (1.58 M, 8.12 mmol) をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で3時間攪拌した。-78℃に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシラン 2.64 g (8.12 mmol) をトルエン 12 mL に溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、3時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 27 mL と 10%の炭酸ナトリウム水溶液 27 mL の混合物を 0℃で反応溶液に加えた後、トルエン 31 mL を加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシランを定量的に得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 0.52-0.63 (m, 6H)、0.74-0.99 (m, 4H)、1.12 (s, 3H)、1.18 (s, 3H)、1.06-1.47 (m, 4H)、1.24 (s, 9H)、1.32 (s, 3H)、1.34 (s, 3H)、1.42 (s, 9H)、2.28 (s, 3H)、4.34-4.35 (m, 2H)、4.39 (s, 1H)、5.28 (d, $J=10.9\text{ Hz}$, 1H)、5.53

(d、 $J = 17.5 \text{ Hz}$ 、1H)、6.01–6.10 (m、1H)、6.98–7.01 (m、1H)、7.11 (s、1H)、7.16–7.18 (m、1H)、7.23–7.28 (m、2H)、7.66 (s、1H)、7.66 (d、 $J = 7.9 \text{ Hz}$ 、1H)

5 質量スペクトル (FD、 m/z) : 620 (M^+)

[実施例 25]

ジエチルシリレン (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (15) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2-tert-ブチル-6, 6, 9, 9-テトラメチル-6, 7, 8, 9-テトラヒドロベンゾフルオレン-11-イル) ジエチルシラン 2.52 g (4.06 mmol) をヘプタン 45 mL に溶解させ、これにトリエチル
15 アミン 1.72 g (17.04 mmol) を加えた。-78℃に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 5.39 mL (1.58 M、8.52 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた後、室温で1時間半攪拌した。-78℃に冷却して、四塩化チタン 0.85 g (4.46 mmol) をヘプタン 5 mL に溶解させた溶液を滴下した。室温まで昇温させた後、
20 60℃で2時間攪拌した。得られた混合物を窒素下でセライト濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮して、ペンタンを加えることによって、錯体 (15) を褐色固体として得た (0.66 g、収率 23.2%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)、 δ (ppm) : 1.04 (s、3H)、1.07–1.40 (m、10H)、1.19 (s、9H)、1.24 (s、3H)、1.27 (s、9H)、1.43 (s、3H)、1.47 (s、3H)、1.66–1.78 (m、4H)、2.43 (s、3H)、7.15 (s、1H)、7.28 (s、1H)、7.55 (s、1H)、7.58 (s、1H)、7.65 (d、 $J = 8.9 \text{ Hz}$ 、1H)、8.15 (s、1H)、8.18 (d、8.9 Hz、1H)

質量スペクトル (E I、m/z) : 697 (M⁺)、667

[実施例 26]

2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレンの合成

- 5 文献: J. Am. Chem. Soc., 126, 16716 (2004) に記載と同様に合成を行い、2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレンを得た。

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシランの合成

2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン 5.00 g (12.93 mmol) を THF 112 mL に溶解させ、-78℃ に冷却した。
n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 8.40 mL (1.54 M、12.93 mmol) をゆっくりと加えた後、室温まで昇温させて、室温で3時間攪拌した。 -78℃ に冷却し、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジエチルシラン 4.20 g (12.93 mmol) をトルエン 23 mL に溶解させた溶液を加え、室温まで昇温させ、5時間攪拌した。10%の炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL と10%の炭酸ナトリウム水溶液 50 mL の混合物を0℃で反応溶液に加えた後、トルエン 58 mL を加えて分液した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過して濾液を減圧濃縮することによって、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエチルシランを定量的に得た。

¹H-NMR (CDCl₃)、δ (ppm) : 0.52-0.91 (m、10H)、1.12 (s、6H)、1.17 (s、6H)、1.20-

1. 74 (m, 8 H)、1. 34 (s, 6 H)、1. 35 (s, 6 H)、
 1. 41 (s, 9 H)、2. 28 (s, 3 H)、4. 32 (br s, 3
 H)、5. 26 (d, J=10. 9 Hz, 1 H)、5. 52 (d, J=1
 7. 5 Hz, 1 H)、5. 95-6. 08 (m, 1 H)、7. 00 (s,
 5 2 H)、7. 25 (br s, 2 H)、7. 61 (s, 2 H)

質量スペクトル (FD, m/z) : 674 (M⁺)

[実施例 27]

ジエチルシリレン (2, 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル
 -2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレ
 10 ン-13-イル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ
) チタニウムジクロライド (以下、錯体 (16) と記す。) の合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2
 , 2, 5, 5, 8, 8, 11, 11-オクタメチル-2, 3, 4, 5, 8
 , 9, 10, 11-オクタヒドロジベンゾフルオレン-13-イル) ジエ
 15 チルシラン 3. 00 g (4. 44 mmol) をヘプタン 54 mL に溶解さ
 せ、これにトリエチルアミン 2. 02 g (20. 00 mmol) を加えた
 。-78℃に冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 6. 49 mL
 (1. 54 M, 10. 00 mmol) を滴下して、室温まで昇温させた
 後、室温で3時間半攪拌した。-78℃に冷却して、四塩化チタン 1. 2
 20 6 g (6. 67 mmol) をヘプタン 7 mL に溶解させた溶液を滴下した
 。室温まで昇温させた後、90℃で3時間攪拌した。得られた混合物を窒
 素下でセライト濾過して不溶物を取り除いた後、濾液を濃縮した。ペンタ
 ンを加えることによって、錯体 (16) を褐色固体として得た (0. 54
 g、収率 16. 3%)。

25 ¹H-NMR (CDCl₃)、δ (ppm) : 1. 03-1. 40 (m
 、10 H)、1. 08 (s, 6 H)、1. 19 (s, 9 H)、1. 26 (s,
 6 H)、1. 45 (s, 6 H)、1. 50 (s, 6 H)、1. 68-
 1. 77 (m, 8 H)、2. 43 (s, 3 H)、7. 13 (s, 1 H)、
 7. 26 (s, 1 H)、7. 57 (s, 2 H)、8. 14 (s, 2 H)

質量スペクトル (E I、m/z) : 750 (M⁺)、721

<エチレン-環状オレフィン共重合体の製造>

物性測定は次の方法で行った。

- (1) エチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体中のビニルシクロヘキサン (以下、VCHと記す。) 単位含有量およびエチレン-テトラシクロデセン共重合体中のテトラシクロデセン (以下、DMONと記す。) 単位含有量

- エチレン-VCH共重合体中のVCH単位含有量およびエチレン-DMON共重合体中のDMON単位含有量は、カーボン核磁気共鳴法によって、次の測定条件により、カーボン核磁気共鳴スペクトル (¹³C-NMR) を測定し、下記式より算出した。

<測定条件>

装置: Bruker社製 ARX400

- 測定溶媒: オルトジクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼン-d₄の
4:1 (容積比)
) 混合液

測定温度: 408 K

測定方法: Powergate Decoupling法

パルス角度: 45度

- 20 測定基準: トリメチルシラン

<算出式>

$$\text{VCH単位含有量 (mol\%)} = 100 \times A / (B - 2A)$$

A: 45 ppm ~ 40 ppmのシグナルの積分積算値

B: 35 ppm ~ 25 ppmのシグナルの積分積算値

- 25 DMON単位含有量 (mol\%) = 100 × C / (D - 4C)

C: 56 ppm ~ 50 ppmのシグナルの積分積算値

D: 49 ppm ~ 15 ppmのシグナルの積分積算値

- (2) 極限粘度 ([η]、単位: dl/g)

ウベローデ型粘度計を用い、135℃のテトラリン溶液中で測定した。

この値が大きいほど分子量が大きい。

(3) ガラス転移点、融点

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製 SSC-5200）を用いて次の条件で測定した。

- 5 状態調整：20℃から200℃まで10℃/分で昇温後、200℃で10分間保持し、次に、200℃から-50℃まで10℃/分で降温後、-50℃で10分間保持した。

融点測定：状態調整後、直ちに-50℃から200℃まで10℃/分で昇温した。

10 [実施例28]

- アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中にVCH10.5ml、脱水トルエン137mlを投入した。50℃に昇温後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。トリイソブチルアルミニウム（以下、TIBAと記す。）のトルエン溶液〔東ソー・ファインケム（株）製A1原子換算濃度
15 20.3wt%〕1.1mlを仕込み、つづいて錯体(12)0.34mgを脱水トルエン0.7mlに溶解したものを投入したのち、濃度1.0μmol/mlの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（以下、ABと記す。）のトルエン溶液を1.5ml（ABとして1.5μmol）をオートクレーブに投入して重合を開始した。反応液を0.25時間攪拌した後、エタノール2mlを投入し重合を停止した。反応液をアセトン 1000ml中に投じ、沈殿した白色固体を口取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、6.5gのエチレン-VCH共重合体を得た。共重合体中のVCH単位含有量は9.5mol%、 $[\eta]$ は2.16dl/g、ガラス転移点は-21.5
25 °C、融点は68.1℃であった。

[実施例29]

VCHの量を21.0ml、脱水トルエンの量を127mlに変更し、攪拌時間を0.5時間に変更した以外は実施例28と同様に行った。重合の結果、10.7gのエチレン-VCH共重合体を得た。共重合体中のV

CH単位含有量は16mol%、 $[\eta]$ は1.37dl/g、ガラス転移点は-23.4℃、融点は35.4℃であった。

[実施例30]

アルゴンで置換した1000mlのオートクレーブ中にVCH73.3
5 ml、脱水トルエン516mlを投入した。50℃に昇温後、エチレンを
0.8MPa仕込んだ。TIBAのトルエン溶液〔東ソー・ファインケム
(株)製A1原子換算濃度20.3wt%〕1.7mlを仕込み、つづい
て錯体(13)0.72mgを脱水トルエン0.72mlに溶解したものを
投入したのち、濃度1.0μmol/mlのABのトルエン溶液を3.0m
10 l(ABとして3.0μmol)投入して重合を開始した。反応液を3時
間攪拌した後、エタノール5mlを投入し重合を停止した。分液ロートに
て反応液を300mlの1wt%塩酸水溶液と混合し、有機層のみを分取
した。分取した有機層に300mlの水を加え攪拌した後、有機層のみを
分取し、アセトン2000ml中に投じ、沈殿した白色固体を口取した。
15 該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、40gのエチレン-VCH
共重合体を得た。共重合体中のVCH単位含有量は10.5mol%、
 $[\eta]$ は1.37dl/g、ガラス転移点は-24℃、融点は60.1℃
であった。

[実施例31]

20 VCHの量を65.2mlに変更し、錯体(13)に替えて錯体(16)
を0.77mg用い、攪拌時間を2時間に変更した以外は実施例30と
同様に行った。重合の結果、43gのエチレン-VCH共重合体を得た。
共重合体中のVCH単位含有量は9.3mol%、 $[\eta]$ は1.10dl
/g、ガラス転移点は-23.1℃、融点は73.5℃であった。

25 [実施例32]

0.34mgの錯体(12)を脱水トルエン0.7mlに溶解したものに
替えて、1.4mgの錯体(4)を脱水トルエン1.4mlに溶解した
ものを用い、濃度1.0μmol/mlのABのトルエン溶液に替えて、
4.8mgのAB粉末を用いた以外は、実施例28と同様に行った。重合

の結果、11.9 gのエチレン-VCH共重合体を得た。共重合体中のVCH単位含有量は9 mol %、 $[\eta]$ は0.89 dl/g、ガラス転移点は-21.7℃、融点は80℃であった。

[実施例33]

- 5 VCHの量を21.0 ml、脱水トルエンの量を127 mlに変更し、錯体(12)に替えて錯体(4)を0.34 mg用い、攪拌時間を0.5時間に変更した以外は実施例28と同様に行った。重合の結果、9.18 gのエチレン-VCH共重合体を得た。共重合体中のVCH単位含有量は13 mol %、 $[\eta]$ は0.61 dl/g、ガラス転移点は-26.4℃
10 、融点は58℃であった。

[実施例34]

- アルゴンで置換した300 mlのガラス製セパラブルフラスコにDMON 9.6 ml、脱水トルエン138 mlを投入した。50℃に昇温後、エチレンを導入した。TIBAのトルエン溶液[東ソー・ファインケム(株)
15)製A1原子換算濃度20.3 wt %] 0.6 mlを仕込み、つづいて錯体(12) 3.4 mgを脱水トルエン1.7 mlに溶解したものを投入したのち、12 mgのAB紛体を投入して重合を開始した。反応液を1時間攪拌した後、エタノール5 mlを投入し重合を停止した。分液ロートにて反応液を100 mlの1 wt %塩酸水溶液と混合し、有機層のみを分取し
20 た。分取した有機層に100 mlの水を加え攪拌した後、有機層のみを分取し、アセトン600 ml中に投じ、沈殿した白色固体を口取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、5.8 gのエチレン-DMON共重合体を得た。共重合体中のDMON単位含有量は30 mol %、 $[\eta]$ は1.90 dl/g、ガラス転移点は123℃であった。融点は観測されなかった。
25

[実施例35]

錯体(12)に替えて錯体(4)を用いる以外は、実施例34と同様に行った。重合の結果、0.9 gのエチレン-DMON共重合体を得た。共重合体中のDMON単位含有量は31 mol %、 $[\eta]$ は1.09 dl/g

、ガラス転移点は130℃であった。融点は観測されなかった。

[比較例1]

ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-
ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド（以下
5、錯体（R1）と記す。）の合成

特開平9-87313号公報に記載の方法と同様に合成を行い、錯体（
R1）を得た。

エチレン-VCH共重合体の製造

TIBAのトルエン溶液の量を0.46mlに変更し、錯体（12）0
10.34mgを脱水トルエン0.7mlに溶解したものに替えて、錯体（R
1）0.09mgを脱水トルエン0.4mlに溶解したものを用い、濃度
1.0μmol/mlのABのトルエン溶液の量を0.6ml（ABとし
て0.6μmol）に変更し、攪拌時間を0.5時間に変更した以外は、
実施例28と同様に行った。重合の結果、7.4gのエチレン-VCH共
15重合体を得た。共重合体中のVCH単位含有量は8.2mol%、 $[\eta]$
は0.55dl/g、ガラス転移点は-22.1℃、融点は84.1℃で
あった。

[比較例2]

VCHの量を21.0ml、脱水トルエンの量を127mlに変更した
20以外は比較例1と同様に行った。重合の結果、12.4gのエチレン-V
CH共重合体を得た。共重合体中のVCH単位含有量は14.1mol%
、 $[\eta]$ は0.34dl/g、ガラス転移点-29.2℃、融点は50.
5℃であった。

<エチレン- α -オレフィン共重合体の製造（1）>

25 物性測定は次の方法で行った。

（1）共重合体中の1-ヘキセン単位含有量（SCB、単位：1/1000
0C）

赤外分光光度計（日本分光工業社製 IR-810）を用いて、赤外分
光法により求めた。なお、ブチル分岐の特性吸収は、 $1378\text{cm}^{-1} \sim 1303\text{cm}^{-1}$

のピークを用い、1-ヘキセン単位含有量は、エチレン-1-ヘキセン共重合体1000炭素当たりのブチル分岐数として表した。

(2) 極限粘度 ($[\eta]$ 、単位: dl/g)

ウベローデ型粘度計を用い、135℃のテトラリン溶液中で測定した。

5 この値が大きいほど分子量が大きい。

(3) 分子量および分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって、下記の条件で測定した。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。分子量分布は重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で評価した。

装置 : ミリポアウォーターズ社製 150C型

カラム : 東ソー社製

TSK-GEL GMH-HT (7.5 mm ϕ $\times$ 600 mm)

2本

15 測定温度: 140℃

移動相 : オルトジクロロベンゼン

試料濃度: 5 mg / 5 ml

流量 : 1.0 ml / 分

(4) 融点

20 示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製 SSC-5200) を用いて次の条件で測定した。

状態調整: 40℃から150℃まで10℃/分で昇温後、150℃で5分間保持し、次に、150℃から10℃まで5℃/分で降温後、10℃で10分間保持した。

25 融点測定: 状態調整後、直ちに10℃から160℃まで5℃/分で昇温した。

[実施例 36]

内容積0.4リットルの攪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後、室温にて、溶媒としてトルエン185 ml、 α -オレフィンとして1-ヘキセン15 mlを仕込み、次に、オートクレーブを180

℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5 MPaに調整しながらエチレンをフィードした。系内が安定した後、濃度1.0 mol/LのTIBAのトルエン溶液0.30 ml (TIBAとして0.30 mmol)をオートクレーブに投入し、濃度1.0 μmol/mlの錯体(1)のトルエン溶液を0.5 ml (錯体(1)として0.50 μmol)オートクレーブに投入し、さらに、濃度1.0 μmol/mlのABのトルエン溶液を3.0 ml (ABとして3.0 μmol)をオートクレーブに投入して重合を開始した。エチレン分圧が2.5 MPaに調整されるようにエチレンをフィードし、温度を180℃に調節しながら、2分間重合を行った。重合の結果、2.96 gのエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 5.9×10^6 g/mol-Tiであった。共重合体のSCBは22/1000℃、 $[\eta]$ は1.49 dl/g、Mwは99000、Mw/Mnは1.8、融点は96℃であった。

[実施例37]

錯体(1)のトルエン溶液に替えて、濃度1.0 μmol/mlの錯体(4)のトルエン溶液を0.5 ml (錯体(4)として0.50 μmol)用いる以外は実施例36と同様に行った。重合の結果、3.39 gのエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 6.8×10^6 g/mol-Tiであった。共重合体のSCBは23/1000℃、 $[\eta]$ は1.92 dl/g、Mwは138000、Mw/Mnは1.8、融点は91℃と67℃であった。

[実施例38]

内容積0.4リットルの攪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後、室温にて、溶媒としてトルエン185 ml、 α -オレフィンとして1-ヘキセン15 mlを仕込み、次に、オートクレーブを180℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を2.5 MPaに調整しながらエチレンをフィードした。系内が安定した後、濃度1.0 mol/LのTIBAのトルエン溶液0.30 ml (TIBAとして0.30 mmol)をオートクレーブに投入し、錯体(4)とTIBAが混合されたトルエン溶液

(錯体(4)の濃度は $1.0 \mu\text{mol/ml}$ 、TIBAの濃度は $50 \mu\text{mol/ml}$ に調整した。) 0.50 ml (錯体(4)として $0.50 \mu\text{mol}$ 、TIBAとして $25 \mu\text{mol}$) をオートクレーブに投入し、さらに、濃度 $1.0 \mu\text{mol/ml}$ のABのトルエン溶液を 3.0 ml (ABとして $3.0 \mu\text{mol}$) をオートクレーブに投入して重合を開始した。エチレン分圧が 2.5 MPa に調整されるようにエチレンをフィードし、温度を 180°C に調節しながら、2分間重合を行った。重合の結果、 2.48 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は $5.0 \times 10^6 \text{ g/mol-Ti}$ であった。共重合体のSCBは $27/1000^\circ\text{C}$ 、 $[\eta]$ は 2.18 dl/g 、 M_w は 170000 、 M_w/M_n は 2.8 であった。

[実施例39]

溶媒としてのトルエンの量を 180 ml に変更し、1-ヘキセンの量を 20 ml に変更した以外は実施例38と同様に行った。重合の結果、 3.15 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は $6.3 \times 10^6 \text{ g/mol-Ti}$ であった。共重合体のSCBは $31/1000^\circ\text{C}$ 、 $[\eta]$ は 1.59 dl/g 、 M_w は 120000 、 M_w/M_n は 2.0 、融点は 82°C であった。

[実施例40]

溶媒としてのトルエンの量を 175 ml に変更し、1-ヘキセンの量を 25 ml に変更した以外は実施例38と同様に行った。重合の結果、 2.6 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は $5.2 \times 10^6 \text{ g/mol-Ti}$ であった。共重合体のSCBは $36/1000^\circ\text{C}$ 、 $[\eta]$ は 1.42 dl/g 、 M_w は 100000 、 M_w/M_n は 1.9 、融点は 76°C であった。

[実施例41]

重合温度を 210°C とする以外は実施例38と同様に行った。重合の結果、 1.45 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は $2.9 \times 10^6 \text{ g/mol-Ti}$ であった。共重合体のSCBは $20/1$

000°C、 $[\eta]$ は1.34 dl/g、 M_w は86000、 M_w/M_n は2.1、融点は100°Cと115°Cであった。

[実施例42]

重合温度を210°Cとし、溶媒としてのトルエンの量を175 mlに変更し、1-ヘキセンの量を25 mlに変更した以外は実施例38と同様に行った。重合の結果、1.4 gのエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 2.8×10^6 g/mol-Tiであった。共重合体のSCBは34/1000°C、 $[\eta]$ は0.98 dl/g、 M_w は59000、 M_w/M_n は2.3、融点は81°Cと113°Cであった。

10 [実施例43]

Bi化合物の調製

アルゴン置換した2 L四つ口フラスコにトリフェニルビスマス101 g (0.230 mmol)、トルエン500 mlを入れた。これに室温で、濃度2.00 mol/Lのペンタフルオロフェノールのトルエン溶液34
15 5 ml (ペンタフルオロフェノールとして0.690 mmol)を滴下した。還流条件下、11時間攪拌を行った。0°Cで静置することによって析出した黄色結晶を濾別し、減圧下乾燥することによって、黄色結晶171 gを得た。

アルゴン置換した500 mLセパラブルフラスコに、該黄色結晶15.
20 3 g (20.2 mmol)、トルエン100 mLを入れ、80°Cに昇温して黄色結晶を完全に溶解させた。次に、 H_2O 363 μ L (20.2 mmol)を、10分間かけて滴下し、80°Cで1時間攪拌を行った。該攪拌によって液中に白色パウダーが析出した。室温まで冷却した後、静置して析出物を沈降させて上澄みを抜き取った。フラスコ中の析出物を、40 mL
25 のトルエンで1回洗浄し、40 mLのヘキサンで2回洗浄した後、減圧乾固を行い、白色化合物(以下、化合物(c)と記す。)を6.24 g得た。

エチレン-1-ヘキセン共重合体の製造

内容積400 mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴン

で置換後、溶媒としてトルエン185ml、モノマーとして1-ヘキセン15mlを仕込み、反応器を180℃まで昇温した。昇温後、エチレン分圧を2.5MPaに調整しながらフィードし、系内が安定した後、濃度1mol/LのTIBAのトルエン溶液0.3ml（TIBAとして300μmol）を投入し、錯体（4）とTIBAが混合されたトルエン溶液（錯体（4）の濃度は1μmol/ml、TIBAの濃度は50μmol/mlに調整した。）0.5ml（錯体（4）として0.5μmol、TIBAとして25μmol）を投入し、さらに濃度4.98重量%の化合物（c）のトルエンスラリー5.0mlを投入して重合を開始した。2分間重合を行った。重合の結果0.32gのエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性 0.64×10^6 g/mol-Ti/2分であった。共重合体のSCBは25/1000C、 $[\eta]$ は2.38dl/g、Mwは190000、Mw/Mnは1.9、融点は70℃であった。

【0002】

15 [実施例44]

錯体（5）とTIBAが混合されたトルエン溶液に替えて、錯体（5）とTIBAが混合されたトルエン溶液（錯体（5）の濃度は0.5μmol/ml、TIBAの濃度は25μmol/mlに調整した。）0.50ml（錯体（5）として0.25μmol、TIBAとして13μmol）を用いる以外は実施例38と同様に行った。重合の結果、0.996gのエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 4.0×10^6 g/mol-Tiであった。共重合体のSCBは22/1000C、 $[\eta]$ は2.18dl/g、Mwは160000、Mw/Mnは2.1であった。

25 [実施例45]

錯体（4）とTIBAが混合されたトルエン溶液に替えて、錯体（6）とTIBAが混合されたトルエン溶液（錯体（6）の濃度は1.0μmol/ml、TIBAの濃度は50μmol/mlに調整した。）0.50ml（錯体（6）として0.50μmol、TIBAとして25μmol

を用いる以外は実施例 38 と同様に行った。重合の結果、2.76 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 5.5×10^6 g/mol-Ti であった。共重合体の SCB は 22/1000 C、 $[\eta]$ は 2.03 dl/g、 M_w は 150000、 M_w/M_n は 2.1 であった。

[実施例 46]

錯体 (4) と TIBA が混合されたトルエン溶液に替えて、錯体 (7) と TIBA が混合されたトルエン溶液 (錯体 (7) の濃度は $1.0 \mu\text{mol/ml}$ 、TIBA の濃度は $50 \mu\text{mol/ml}$ に調整した。) 0.50 ml (錯体 (7) として $0.50 \mu\text{mol}$ 、TIBA として $25 \mu\text{mol}$) を用いる以外は実施例 38 と同様に行った。重合の結果、2.29 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 4.6×10^6 g/mol-Ti であった。共重合体の SCB は 23/1000 C、 $[\eta]$ は 2.09 dl/g、 M_w は 150000、 M_w/M_n は 1.9 であった。

[実施例 47]

錯体 (4) と TIBA が混合されたトルエン溶液に替えて、錯体 (12) と TIBA が混合されたトルエン溶液 (錯体 (12) の濃度は $1.0 \mu\text{mol/ml}$ 、TIBA の濃度は $50 \mu\text{mol/ml}$ に調整した。) 0.50 ml (錯体 (12) として $0.50 \mu\text{mol}$ 、TIBA として $25 \mu\text{mol}$) を用いる以外は実施例 38 と同様に行った。重合の結果、2.01 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は 4.0×10^6 g/mol-Ti であった。共重合体の SCB は 27/1000 C、 $[\eta]$ は 1.64 dl/g、 M_w は 130000、 M_w/M_n は 2.3 であった。

[比較例 3]

ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジメトキシド (以下、錯体 (R2) と記す。) の合成

特開 2000-119287 号公報に記載の方法と同様に合成を行い、錯体 (R2) を得た。

エチレン-1-ヘキセン共重合体の製造

錯体 (4) と TIBA が混合されたトルエン溶液に替えて、錯体 (R2) と TIBA が混合されたヘプタン溶液 (錯体 (R2) の濃度は $1.0 \mu\text{mol/ml}$ 、TIBA の濃度は $50 \mu\text{mol/ml}$ に調整した。) 0.50 ml (錯体 (R2) として $0.50 \mu\text{mol}$ 、TIBA として $25 \mu\text{mol}$) を用いる以外は実施例 38 と同様に行った。重合の結果、 4.59 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は $9.2 \times 10^6 \text{ g/mol-Ti}$ であった。共重合体の SCB は $31/1000^\circ\text{C}$ 、 $[\eta]$ は 1.00 dl/g 、 M_w は 62000 、 M_w/M_n は 2.3 であった。

[比較例 4]

重合温度を 210°C とし、溶媒としてのトルエンをシクロヘキサン 185 ml に変更した以外は比較例 3 のエチレン-1-ヘキセン共重合体の製造と同様に行った。重合の結果、 0.85 g のエチレン-1-ヘキセン共重合体を得られた。重合活性は $1.7 \times 10^6 \text{ g/mol-Ti}$ であった。共重合体の SCB は $34/1000^\circ\text{C}$ 、 $[\eta]$ は 0.57 dl/g 、 M_w は 25000 、 M_w/M_n は 2.6 であった。

20 [比較例 5]

2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジメチルシリル-tert-ブチルアミドチタンジクロリド (以下、錯体 (R3) と記す。) の合成

2,7-ジ-tert-ブチルフルオレンを用い、国際公開第 98/6727 号パンフレットに記載と同様に合成を行い、錯体 (R3) を得た。

25 エチレン-1-ヘキセン共重合体の製造

錯体 (1) のトルエン溶液に替えて、濃度 $1.0 \mu\text{mol/ml}$ の錯体 (R3) のトルエン溶液を 0.5 ml (錯体 (R3) として $0.50 \mu\text{mol}$) 用いる以外は実施例 36 と同様に行った。重合の結果、重合体を得ることはできなかった。

＜エチレン- α -オレフィン共重合体の製造（２）＞

以下に示す項目について測定を行った。

（１）共重合体中の１-ヘキセン単位含有量（ＳＣＢ、単位：１／１０００Ｃ）

- 5 赤外分光光度計（Ｂｒｕｋｅｒ社製 EQUINOX 55）を用いて、赤外分光法により求めた。なお、ブチル分岐の特性吸収は、 1378cm^{-1} ～ 1303cm^{-1} のピークを用い、１-ヘキセン単位含有量は、エチレン-１-ヘキセン共重合体１０００炭素当たりのブチル分岐数として表した。

（２）分子量および分子量分布

- 10 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、下記の条件で測定した。分子量分布は重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）で評価した。

装置：送液装置（ＬＣポンプ）

Gilson社製 Model 305（ポンプヘッド 2

- 15 5. SC）

カラム：Polymer Laboratories社製

PL gel Mixed-B $10\mu\text{m}$ （ $7.5\text{mm}\phi\times 300\text{mm}$ ）

測定温度： 160°C

- 20 移動相：オルトジクロロベンゼン

試料濃度：共重合体 $1\text{mg}/1, 2, 4$ -トリクロロベンゼン 1ml

流量： $2\text{ml}/\text{分}$

標準物質：（標準 P S 分子量）5,000、10,050、28,500、65,500、185,400、483,000、1,013,000、3,390,000

- 25 [実施例 48～77]

各錯体をオレフィン重合用触媒成分として、Symyx社製 PPR（48連オートクレーブ）を用いて下記重合条件によりエチレンと１-ヘキセンの共重合を行った。重合結果を表 1～9 に示す。

＜重合条件＞

(A-2)

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 ml、1-ヘキセン50 μ lを仕込み、70℃で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、アルミノキサン（東ソー・ファインケム社製 M
5 MAO、5.8重量% Al）100 μ mol（Al原子換算値）および錯体0.10 μ molを加え、30分間重合した。

(B-1)

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 ml、1-ヘキセン60 μ lを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧
10 し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液（関東化学社製、TIBA濃度1.0 mol/l）40 μ l、ABO.30 μ mol、および錯体0.10 μ molを加え、30分間重合した。

(B-2)

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 ml、1-ヘキセン50 μ l
15 lを仕込み、70℃で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液（関東化学社製、TIBA濃度1.0 mol/l）40 μ l、ABO.30 μ mol、および錯体0.10 μ molを加え、30分間重合した。

(B-3)

20 オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 ml、1-ヘキセン40 μ lを仕込み、130℃で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液（関東化学社製、TIBA濃度1.0 mol/l）40 μ l、ABO.30 μ mol、および錯体0.10 μ molを加え、30分間重合した。

25 (C-1)

オートクレーブに窒素下で、トルエン5.0 ml、1-ヘキセン60 μ lを仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液（関東化学社製、TIBA濃度1.0 mol/l）40 μ l、トリフェニルメチルテトラキス（ペ

ンタフルオロフェニル) ポレート (以下、CBと記す。) $0.30 \mu\text{mol}$ 、および錯体 $0.10 \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。

(C-2)

オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 ml 、1-ヘキセン $50 \mu\text{l}$ を仕込み、 70°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液 (関東化学社製、TIBA濃度 1.0 mol/l) $40 \mu\text{l}$ 、CB $0.30 \mu\text{mol}$ 、および錯体 $0.10 \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。

(C-3)

10 オートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 ml 、1-ヘキセン $40 \mu\text{l}$ を仕込み、 130°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、TIBAのヘキサン溶液 (関東化学社製、TIBA濃度 1.0 mol/l) $40 \mu\text{l}$ 、CB $0.30 \mu\text{mol}$ 、および錯体 $0.10 \mu\text{mol}$ を加え、30分間重合した。

【表 1】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	Mw	Mw/Mn	重合活性 (g/mol-cat /hr)
実施例 48	錯体 (1)	A-2	11	359000	2.3	5.92×10^7
実施例 49	錯体 (1)	B-1	22	1130000	2.8	4.30×10^7
実施例 50	錯体 (1)	B-2	18	826000	2.8	4.40×10^7
実施例 51	錯体 (1)	B-3	19	491000	1.9	0.87×10^7
実施例 52	錯体 (1)	C-1	22	1180000	2.7	22.68×10^7
実施例 53	錯体 (1)	C-2	18	819000	2.6	2.02×10^7
実施例 54	錯体 (1)	C-3	24	404000	2.1	0.48×10^7

【表 2】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	Mw	Mw/Mn	重合活性 (g/mol-cat /hr)
実施例 5 5	錯体 (4)	A-2	13	461000	3.0	5.18×10^7
実施例 5 6	錯体 (4)	B-1	23	1920000	2.6	11.52×10^7
実施例 5 7	錯体 (4)	B-2	18	886000	2.8	2.40×10^7
実施例 5 8	錯体 (4)	B-3	19	741000	2.1	1.05×10^7
実施例 5 9	錯体 (4)	C-1	23	1990000	2.7	18.47×10^7
実施例 6 0	錯体 (4)	C-2	20	1250000	2.9	2.18×10^7
実施例 6 1	錯体 (4)	C-3	18	725000	2.1	0.80×10^7

【表 3】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	Mw	Mw/Mn	重合活性 (g/mol-cat /hr)
実施例 6 2	錯体 (9)	B-1	17	960000	2.9	8.40×10^7
実施例 6 3	錯体 (9)	B-2	16	614000	2.7	3.74×10^7

【表 4】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	Mw	Mw/Mn	重合活性 (g/mol-cat/hr)
実施例 6 4	錯体 (10)	B - 2	23	599000	2.7	1.77×10^7

【表 5】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	Mw	Mw/Mn	重合活性 (g/mol-cat/hr)
実施 例 6 5	錯体 (11)	B - 1	18	1035000	1.9	5.04×10^7

【表 6】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	M _w	M _w /M _n	重合活性 (g/mol-cat/hr)
実施例 6 6	錯体 (12)	B-1	14	849000	2.2	8.81×10^7
実施例 6 7	錯体 (12)	B-2	16	366000	1.9	3.70×10^7
実施例 6 8	錯体 (12)	B-3	23	299000	1.6	0.85×10^7
実施例 6 9	錯体 (12)	C-1	16	117000 0	1.8	11.40×10^7
実施例 7 0	錯体 (12)	C-2	19	541000	1.9	3.10×10^7
実施例 7 1	錯体 (12)	C-3	26	268000	1.6	0.67×10^7

【表 7】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	M _w	M _w /M _n	重合活性 (g/mol-cat/hr)
実施例 7 2	錯体 (13)	B-1	19	925000	2.1	2.02×10^7
実施例 7 3	錯体 (13)	B-2	12	452000	2.2	3.33×10^7

【表 8】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	M _w	M _w /M _n	重合活性 (g/mol-cat/hr)
実施例 7 4	錯体 (15)	B - 1	25	1025000	1.9	3.25×10^7
実施例 7 5	錯体 (15)	B - 2	10	486000	2.3	3.32×10^7

【表 9】

	錯体	重合条件	S C B (1/1000C)	M _w	M _w /M _n	重合活性 (g/mol-cat/hr)
実施例 7 6	錯体 (16)	B - 1	30	1355000	2.7	0.83×10^7
実施例 7 7	錯体 (16)	B - 2	17	586000	2.2	3.55×10^7

5 [比較例 6 ~ 12]

錯体 (R 1) をオレフィン重合用触媒成分として、S y m y x 社製 P P R (48 連オートクレープ) を用いて上記重合条件によりエチレンと 1 - ヘキセンの共重合を行った。重合結果を表 10 に示す。

【表 10】

	錯体	重合条件	SCB (1/1000C)	Mw	Mw/Mn	重合活性 (g/mol-cat /hr)
比較例 6	錯体 (R1)	A-2	23	128000	3.2	1.43×10^7
比較例 7	錯体 (R1)	B-1	19	654000	2.6	2.63×10^7
比較例 8	錯体 (R1)	B-2	28	260000	2.5	15.23×10^7
比較例 9	錯体 (R1)	B-3	24	169000	2.1	3.08×10^7
比較例 10	錯体 (R1)	C-1	17	535000	6.7	5.91×10^7
比較例 11	錯体 (R1)	C-2	12	357000	3.6	7.53×10^7
比較例 12	錯体 (R1)	C-3	28	189000	2.7	0.95×10^7

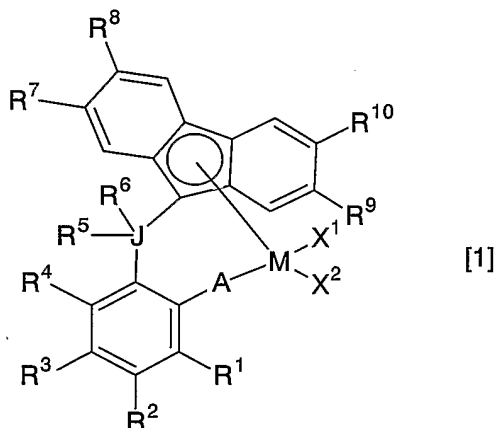
5 産業上の利用可能性

本発明によれば、オレフィン重合用触媒成分として用いてオレフィンを重合することにより高分子量のオレフィン重合体を得ることができる遷移金属錯体、該遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分、該遷移金属錯体をオレフィン重合用触媒成分とするオレフィン重合用触媒、該オレフィン重合用触媒の存在下オレフィンを重合するオレフィン重合体の製造方法、該遷移金属錯体の製造方法、該遷移金属錯体の製造に用いることができる置換フルオレン化合物、該置換フルオレン化合物の製造方法および

該置換フルオレン化合物を用いる該遷移金属錯体の製造方法を提供することができる。

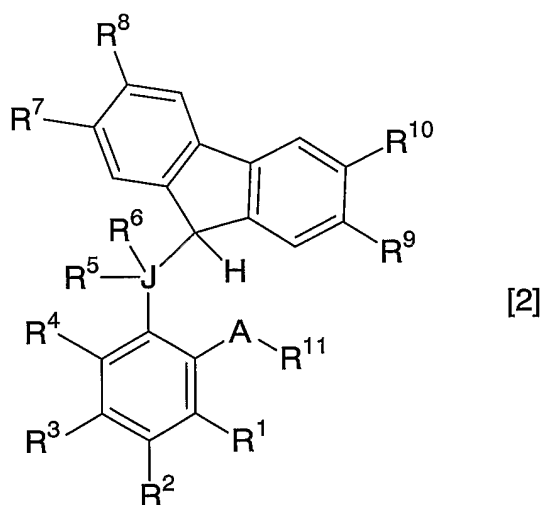
請 求 の 範 囲

1. 一般式 [1] で表される遷移金属錯体。



- 5 (式中、Mは元素周期律表の第4族の遷移金属原子を表し、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X¹およびX²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、
- 10 ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で
- 15 置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して
- 20 環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリ

- ール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の 2 置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも 2 つはそれぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。）
2. R^7 および R^9 はそれぞれ独立に置換基またはハロゲン原子である請求の範囲第 1 項記載の遷移金属錯体。
3. R^8 および R^{10} のうち少なくとも 1 つは、置換基またはハロゲン原子である請求の範囲第 1 項記載の遷移金属錯体。
4. R^8 および R^{10} はそれぞれ独立に置換基またはハロゲン原子である請求の範囲第 1 項記載の遷移金属錯体。
5. R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち、2 つはそれぞれ独立に置換基またはハロゲン原子であり、2 つは水素原子である請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれかに記載の遷移金属錯体。
6. R^5 および R^6 のうち少なくとも 1 つはエチル基である請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれかに記載の遷移金属錯体。
7. J がケイ素原子またはゲルマニウム原子である請求の範囲第 1 ～ 6 項のいずれかに記載の遷移金属錯体。
8. 一般式〔2〕で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた後、一般式〔3〕で表される遷移金属化合物を反応させる請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれかに記載の遷移金属錯体の製造方法。



- (式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアル
- 5 キル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲ
- 10 ン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結
- 15 合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～
- 20 20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されて

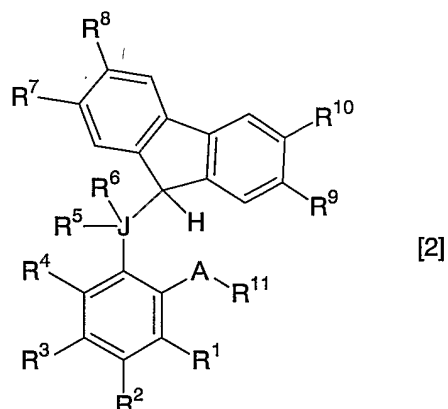
いてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 2 ～ 20 の 2 置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも 2 つは、それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。 R^{11} は炭化水素基または 3 置換シリル基を表す。)

10 $M-X_n^3$ [3]

(式中、M は元素周期律表の第 4 族の遷移金属原子を表す。n は 3 または 4 の整数を表す。 X^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、複数の X^3 は互いに同じであっても異なってもよい。)

9. J がケイ素原子またはゲルマニウム原子である請求項 8 に記載の遷移金属錯体の製造方法。

10. 一般式 [2] で表される置換フルオレン化合物。

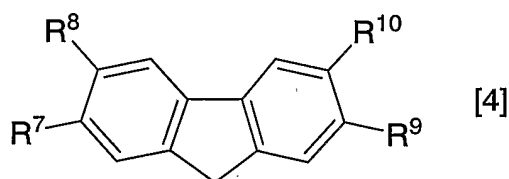


- (式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ

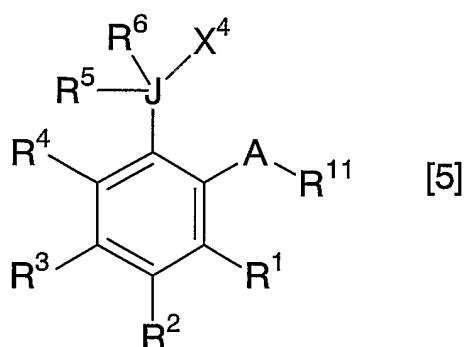
- 基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキ
ルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 2
0 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子また
は水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のうち少なくとも 2 つは、
- 5 それぞれ置換基またはハロゲン原子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構
造を形成していてもよく、 R^9 および R^{10} は結合して環構造を形成してい
てもよい。 R^{11} は炭化水素基または 3 置換シリル基を表す。)

11. J がケイ素原子またはゲルマニウム原子である請求の範囲第 10 項
に記載の置換フルオレン化合物。

- 10 12. 一般式 [4] で表される置換フルオレン化合物と塩基を反応させた
後、一般式 [5] で表される化合物を反応させる請求の範囲第 10 項に記
載の置換フルオレン化合物の製造方法。



- (式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で
- 15 置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、ハロゲン原子で
置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、ハロゲン原子
で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、ハロゲン原子
で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数 1 ～ 20 の置
換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換され
- 20 た炭素原子数 2 ～ 20 の 2 置換アミノ基、ハロゲン原子で置換されてい
てもよい炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されてい
てもよい炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で
置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリールオキシ基からなる群
から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、 R^7 、 R^8 、 R
- 25 ^{9} および R^{10} のうち少なくとも 2 つは、それぞれ置換基またはハロゲン原
子であり、 R^7 および R^8 は結合して環構造を形成していてもよく、 R^9 お
よび R^{10} は結合して環構造を形成していてもよい。)



- (式中、Aは元素周期律表の第16族の原子を表し、Jは元素周期律表の第14族の原子を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ
- 5 独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基で置換された炭素原子数2～20の2置換アミノ基、ハロゲ
- 10 ン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる置換基；ハロゲン原子または水素原子を表し、R¹、R²、R³およびR⁴のうち、隣接した2つの炭素原子に結合する置換基同士は結合して環構造を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は結合して環構造を形成していてもよい。R¹¹は炭化水素基または3置換シリル基を表す。X⁴はハロゲン原子を表す。)
- 15

13. Jがケイ素原子またはゲルマニウム原子である請求の範囲第12項記載の置換フルオレン化合物の製造方法。
- 20

14. 請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒成分。

15. 請求の範囲第14項記載のオレフィン重合用触媒成分と、下記化合物(A)および/または下記化合物(B)とを接触させて得られるオレフ

イン重合用触媒。

化合物 (A) : 下記 (A 1) ~ (A 3) からなる群から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(A 1) 一般式 $E^1_a A 1 Z_{3-a}$ で表される有機アルミニウム化合物

- 5 (A 2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A 3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン

- 10 (式中、 a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を表し、 b は 2 以上の整数を表し、 c は 1 以上の整数を表す。 E^1 、 E^2 および E^3 は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、複数の E^1 、複数の E^2 および複数の E^3 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、 Z が複数ある場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。)

- 15 化合物 (B) : 下記 (B 1) ~ (B 3) からなる群から選ばれる 1 種以上のホウ素化合物

(B 1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B 2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

- 20 (B 3) 一般式 $(L^1-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(式中、 B は 3 価の原子価状態のホウ素原子を表し、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基を表し、 G^+ は無機または有機のカチオンを表し、 L^1 は中性ルイス塩基を表す。)

- 25 16. 請求の範囲第 15 項記載のオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィンを重合するオレフィン重合体の製造方法。

17. 請求の範囲第 15 項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと α -オレフィンとを共重合するエチレン- α -オレフィン共重合体の製造方法。

18. 請求の範囲第15項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下、エチレンと環状オレフィンとを共重合するエチレン-環状オレフィン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F17/00 (2006.01), **C017F7/08** (2006.01), **C07F7/30** (2006.01),
C08F4/6592 (2006.01), **C08F10/00** (2006.01)

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)

C07F7/08, C07F7/30, C07F17/00, C08F4/6592, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CA (STN), 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	WO 97/03992 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),	1-18
Y	06 February, 1997 (06.02.97), Claims; page 4, lines 5 to 19; page 74, lines 5 to 11; examples 32, 33 & EP 842939 A1 & US 6329478 B1	1-18
Y	JP 4-69394 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 04 March, 1992 (04.03.92), Claims; examples; comparative examples (Family: none)	1-18

☐ 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
 15 March, 2006 (15.03.06)

Date of mailing of the international search report
 28 March, 2006 (28.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

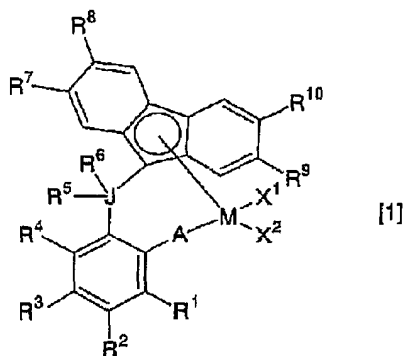
Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))															
Int.Cl. C07F17/00 (2006.01), C07F7/08 (2006.01), C07F7/30 (2006.01), C08F4/6592 (2006.01), C08F10/00 (2006.01)															
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. C07F 7/08, C07F 7/30, C07F 17/00, C08F 4/6592, C08F 10/00															
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															
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2006年														
日本国実用新案登録公報	1996-2006年														
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 (STN) 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 請求の範囲の番号													
X	WO 97/03992 A1 (住友化学工業株式会社) 1997.02.06, 請求の範囲、 第4頁第5-19行、第74頁第5-11行、実施例32、33 & EP 842939 A1 & US 6329478 B1	1-18													
Y		1-18													
Y		JP 4-69394 A (三井東圧化学株式会社) 1992.03.04, 特許請求の範囲、 実施例、比較例 (ファミリーなし)													
☐ 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。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 15.03.2006		国際調査報告の発送日 28.03.2006													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 井上 千弥子	4H 9356												
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443												

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

一般式〔1〕で表される遷移金属錯体、該遷移金属錯体からなるオレフィン重合用触媒。



(式中、Mは第4族の遷移金属原子、Aは第16族の原子、Jは第14族の原子、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 X^1 、 X^2 は、それぞれ水素原子またはアルキル基等の置換基を表し、これらは隣接した基と結合して環を形成してもよく、 $R^7 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つは水素原子ではない。)