

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月15日 (15.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/129670 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 19/00 (2006.01) C08F 12/00 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01) C08F 36/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人
理化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 アクロポリス21ビル6階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059389

(22) 国際出願日: 2007年5月2日 (02.05.2007)

(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2006-130550 2006年5月9日 (09.05.2006) 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, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人理化学研究所 (RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 Saitama (JP). 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP). JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地5丁目6番10号 Tokyo (JP).

(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, MT, 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 昭二郎 (KAITA, Shojiro) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). タルディフオリビエ (TARDIF, Olivier) [FR/JP];

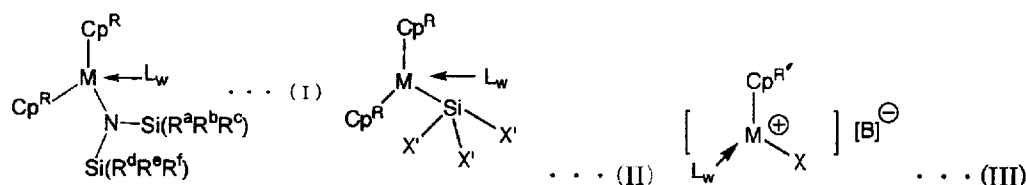
添付公開書類:

— 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: METALLOCENE COMPLEX AND POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: メタロセン錯体、およびそれを含む重合触媒組成物



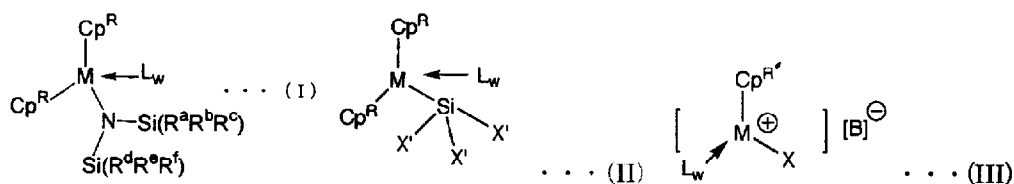
(57) Abstract: Disclosed are a metallocene complex represented by the general formula (I), (II) or (III), and a polymerization catalyst composition containing such a metallocene complex. In the formulae (I), (II) and (III), M represents a lanthanoid element, scandium or yttrium; Cp^R's independently represent an unsubstituted or substituted indenyl; Cp^R represents an unsubstituted or substituted cyclopentadienyl, indenyl or fluorenyl; R^a-R^f independently represent a hydrogen or an alkyl group having 1-3 carbon atoms; X and X' respectively represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxide group, a thiolate group, an amide group, a silyl group or a hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms; L represents a neutral Lewis base; w represents an integer of 0-3; and [B]⁻ represents a non-coordinating anion.

[続葉有]



(57) 要約:

下記一般式(I)、(II)または(III)のいずれかで示されるメタロセン錯体、およびそれを含む重合触媒組成物。



一般式(I)、(II)および(III)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^Rは、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、

Cp^{R'}は、無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル、またはフルオレニルを示し、

R^a~R^fは、それぞれ独立して、水素または炭素数1~3のアルキル基を示し、

XおよびX'は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0~3の整数を示し、

[B]⁻は非配位性アニオンを示す。

明 細 書

メタロセン錯体、およびそれを含む重合触媒組成物

技術分野

[0001] 本発明は、メタロセン錯体、およびそれを含む重合触媒組成物、ならびにそれを用いて付加重合体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] メタロセン錯体は、種々の重合反応の触媒成分の一つとして利用されている化合物であり、一つまたは二つ以上のシクロペンタジエニルまたはその誘導体が中心金属に結合した錯体化合物である。特に、中心金属に結合したシクロペンタジエニルまたはその誘導体が1つであるメタロセン錯体を、ハーフメタロセン錯体と称することがある。

[0003] 中心金属がガドリニウムGdであるメタロセン錯体については、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ガドリニウムボレートや、ジメチルアルミニウム(μ -ジメチル)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ガドリニウムなどが知られており、これらは重合触媒組成物の成分として用いられることが知られている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] また、ビス(トリメチルシリル)アミド配位子を有するランタノイドメタロセン錯体は、中心金属をセリウムCeとするもの(非特許文献1参照);中心金属をイットリウムY, ランタンLa, セリウムCeとするもの(非特許文献2参照);中心金属をネオジムNd, サマリウムSm, イットリビウムYbとするもの(非特許文献3参照)が知られている。

これらのビストリメチルシリルアミド配位子を有するランタノイドメタロセン錯体は、いずれもテトラメチルシクロペンタジエン配位子を有する。

[0005] 一方、共役ジエンの重合のための重合触媒については、従来から数多くの提案がなされている。

例えば、ネオジム化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒系を用いて、高シス1, 4-結合共役ジエン重合体を得られることが知られており、これらの一部はブタジエンの重合触媒系として工業的に用いられている(例えば、非特許文献4および5参照)。

また、前述のジメチルアルミニウム(μ -ジメチル)ビス(シクロペンタジエニル)ガドリニウムなどを含む触媒系を用いて高シス1, 4-結合共役ジエン重合体を得られることも報告されている(特許文献1参照)。

[0006] しかしながら、マイクロ構造におけるシス1, 4-構造の含有率が高く、高分子量かつ分子量分布がシャープな共役ジエン重合体をさらに効率的に製造する方法が求められ、そのための重合触媒の開発が求められている。

特許文献1:特開2004-27179号公報

非特許文献1:Organometallics 1989, 8, 2637-2646

非特許文献2:Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 79-86.

非特許文献3:Inorg. Chem. 1981, 20, 3267-3270

非特許文献4:Macromolecules, 15, 230, 1982.

非特許文献5:Makromol. Chem., 94, 119, 1981.

発明の開示

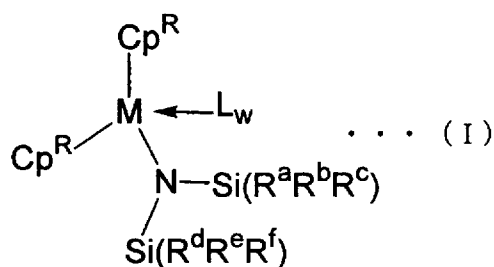
[0007] 本発明の課題は、新たなメタロセン錯体を提供すること、およびそれを用いて共役ジエンやモノオレフィンなどの新たな重合触媒反応を提供することである。

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) 下記一般式(I)で示されるメタロセン錯体。

[化1]



一般式(I)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、

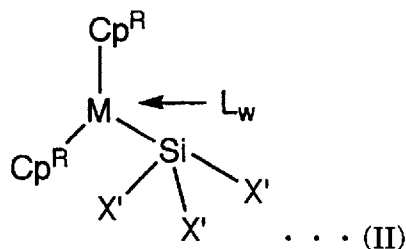
$R^a \sim R^f$ は、それぞれ独立して、水素または炭素数1～3のアルキル基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示す。

(2) 下記一般式(II)で示されるメタロセン錯体。

[化2]



一般式(II)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^R は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、

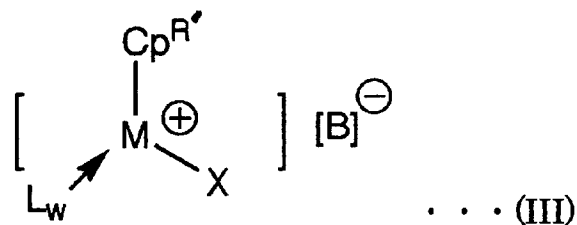
X' は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示す。

(3) 下記一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体。

[化3]



一般式(III)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

$Cp^{R'}$ は、無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル、またはフルオレニルを示し、

Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示し、

[B]⁻は非配位性アニオンを示す。

(4) Cp^Rは、無置換もしくは置換インデニルである、(3)のハーフメタロセンカチオン錯体。

(5) (1)および(2)のメタロセン錯体、並びに(3)および(4)のハーフメタロセンカチオン錯体からなる群より選択される少なくとも1種類の錯体を含む、重合触媒組成物。

(6) 共役ジエンを重合するための、(5)の重合触媒組成物。

(7) アルミノキサンをさらに含む、(6)または(6)の重合触媒組成物。

(8) 有機アルミニウム化合物とイオン性化合物のいずれかまたは両方をさらに含む、(5)～(7)のいずれかの重合触媒組成物。

(9) (5)～(8)のいずれかの重合触媒組成物存在下で、付加重合性単量体を重合させるステップを含む、付加重合体を製造する方法。

(10) 前記付加重合性単量体が共役ジエンであって、前記付加重合体が共役ジエン重合体である、(9)の方法。

(11) 前記付加重合性単量体が1, 3-ブタジエンであって、前記付加重合体がブタジエン重合体である、(9)の方法。

(12) 前記付加重合性単量体が非共役オレフィンであって、前記付加重合体が非共役オレフィン重合体である、(9)の方法。

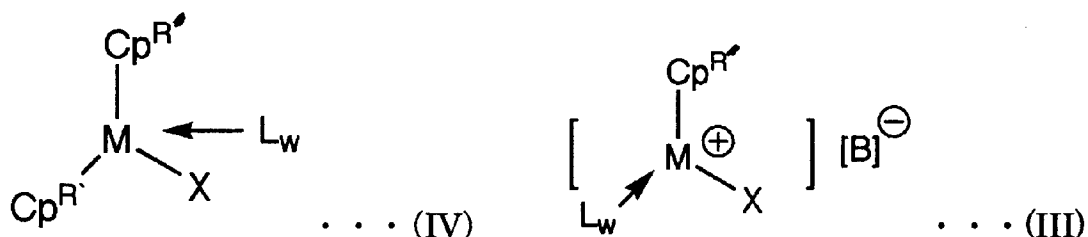
(13) 前記付加重合性単量体がC₂～C₁₀の非共役オレフィンおよびスチレンから選択される少なくとも一つのモノオレフィンであって、前記付加重合体がC₂～C₁₀の非共役オレフィンおよびスチレンから選択される少なくとも一つを反応させて得られるモノオレフィンの重合体または共重合体である、(9)の方法。

(14) 前記付加重合性単量体がさらに共役ジエンを含み、前記付加重合体が共役ジエンとモノオレフィンとの共重合体である、(13)の方法。

(15) 下記一般式(IV)で示される化合物を、一般式[A]⁺[B]⁻で表されるイオン性化合

物と反応させることを特徴とする、下記一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体の製造方法。

[化4]



Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R'}は、無置換もしくは置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルを示し、

Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示し、

[A]⁺はカチオンを示し、

[B]⁻は非配位性アニオンを示す。

(16) Cp^{R'}は、無置換もしくは置換のインデニルである、(15)の方法。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] [(2-MeC₉H₆)ScN(SiMe₃)₂](THF)₂ [B(C₆F₅)₄]⁻の¹H-NMRスペクトルチャートである。

[図2] 実施例8で得られたシンジオタクチックポリスチレンの¹H-NMRスペクトルチャートである。

[図3] 実施例8で得られたシンジオタクチックポリスチレンの¹³C-NMRスペクトルチャートである。

[図4] (2-MeC₉H₆)₂NdN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図5] [(2-MeC₉H₆)ScN(SiMe₃)₂](THF)₂ [B(C₆F₅)₄]⁻のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図6](2-PhC₉H₆)₂GdN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図7](2-MeC₉H₆)₂HoN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図8](2-MeC₉H₆)₂ScN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図9](C₉H₇)₂YN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図10](C₉H₇)₂GdN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図11](2-MeC₉H₆)₂GdN(SiMe₃)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図12][(2-MeC₉H₆)₂GdN(SiMe₃)₂](THF)₂[B(C₆H₅)₄]₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図13](2-MeC₉H₆)₂GdSi(SiMe₃)₃のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図14][(C₅Me₅)CH(C₂Me₅)₄GdN(SiMe₃)₂](THF)₂[B(C₆F₅)₄]₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

[図15]実施例10で得られたスチレンーブタジエン共重合体の¹H-NMRスペクトルチャートである。

[図16]実施例11で得られたスチレンーブタジエン共重合体のIRスペクトルチャートである。

[図17]Gd(N(SiHMe₂)₃)₂(THF)₂のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図である。

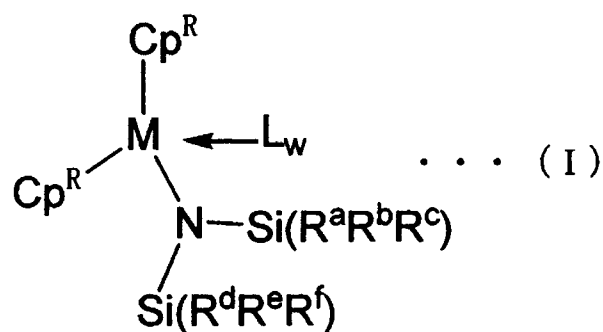
発明を実施するための最良の形態

[0010] <本発明のメタロセン錯体>

本発明のメタロセン錯体は下記一般式(I)または(II)で示される。

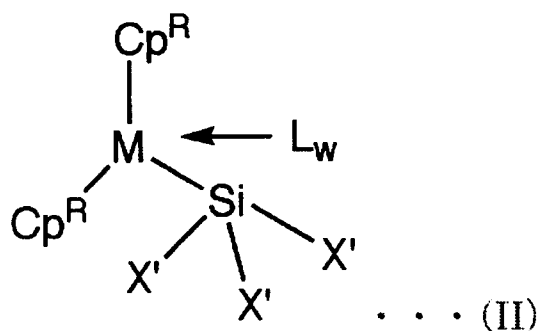
一般式(I)のメタロセン錯体には、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムである中心金属M、二つのインデニルまたは置換インデニルCp^R、および一つのビス(トリアルキルシリル)アミド配位子[-N(SiR₃)₂]が含まれる。

[化5]



[0011] 一般式(II)のメタロセン錯体には、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムである中心金属M、二つのインデニルまたは置換インデニル Cp^{R} 、および一つのシリル配位子 $[-\text{SiX}'_3]$ が含まれる。

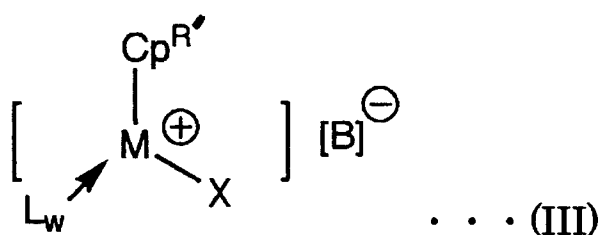
[化6]



[0012] <本発明のハーフメタロセンカチオン錯体>

本発明のハーフメタロセンカチオン錯体は下記式(III)で示され、中心金属Mがランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムであり、一つの置換もしくは無置換シクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルを示す $\text{Cp}^{\text{R'}}$ 、一つの水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基および炭素数1から20の炭化水素基から選択されるX、および非配位性アニオンの $[\text{B}]^-$ が含まれる。

[化7]



[0013] 一般式(I)および(II)における Cp^{R} は、無置換インデニルまたは置換インデニルである。インデニル環を基本骨格とする Cp^{R} は、 $\text{C}_9\text{H}_{7-x}\text{R}_x$ または $\text{C}_9\text{H}_{11-x}\text{R}_x$ で示され得る。ここで、 x は0～7または0～11の整数である。

Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基またはメタロイド基であることが好ましい。

前記ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～8であることがさらに好ましい。また、前記ヒドロカルビル基の好ましい具体例には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基などが含まれる。

前記メタロイド基のメタロイドの例には、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが含まれる。またメタロイド基は、ヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は、前記したヒドロカルビル基と同様である。前記メタロイド基の具体例には、トリメチルシリル基が含まれる。

置換インデニルとして、具体的には、2-フェニルインデニルや2-メチルインデニル、1-メチル-2-フェニルインデニルが例示される。

一般式(I)および(II)における二つの Cp^{R} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

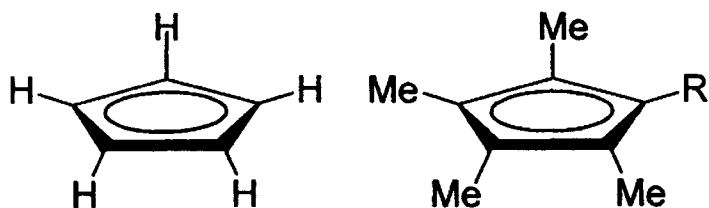
[0014] 一般式(III)における、 $\text{Cp}^{\text{R'}}$ は置換もしくは無置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルである。好ましくは、 $\text{Cp}^{\text{R'}}$ は置換もしくは無置換のインデニルである。

シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $\text{Cp}^{\text{R'}}$ は、 $\text{C}_5\text{H}_{5-x}\text{R}_x$ で示される。ここで x は0～5の整数を示す。Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基;メタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～8であることがさらに好ましい。また、ヒドロカルビル基の好ましい具体例には、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ベンジル基などが含まれる。メタロイド基のメタロイドの例には、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが含まれる。またメタロイド基は、ヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は、前記したヒドロカルビル基と同様である。前記メタロイド基の具体例には、トリメチルシリル基が含まれる。

シクロペンタジエニル環を基本骨格とする $\text{Cp}^{\text{R'}}$ として、具体的には以下のものが例

示される。

[化8]



(式中、Rは水素原子、メチル基またはエチル基を示す)

[0015] インデニル環を基本骨格とする $\text{Cp}^{\text{R}'}$ は、一般式(I)の Cp^{R} と同様に定義され、好ましい例も同様である。

[0016] フルオレニル環を基本骨格とする $\text{Cp}^{\text{R}'}$ は、 $\text{C}_{13}\text{H}_{9-x}\text{R}_x$ または $\text{C}_{13}\text{H}_{17-x}\text{R}_x$ で示され得る。ここで、 x は0～9または0～17の整数である。Rはそれぞれ独立してヒドロカルビル基;メタロイド基であることが好ましい。ヒドロカルビル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～8であることがさらに好ましい。また、ヒドロカルビル基の好ましい具体例には、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基などが含まれる。メタロイド基のメタロイドの例には、ゲルミルGe、スタニルSn、シリルSiが含まれる。またメタロイド基は、ヒドロカルビル基を有することが好ましく、メタロイド基が有するヒドロカルビル基は、前記したヒドロカルビル基と同様である。前記メタロイド基の具体例には、トリメチルシリル基が含まれる。

[0017] 一般式(I)、(II)および(III)における中心金属Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムである。ランタノイド元素には原子番号57～71の15元素が含まれ、これらのいずれでもよい。中心金属Mの好ましい例には、サマリウムSm、ネオジウムNd、プラセオジウムPr、ガドリニウムGd、テルビウムTb、セリウムCe、ホルミウムHo、スカンジウムScおよびイットリウムYが含まれる。

[0018] 一般式(I)で示される本発明のメタロセン錯体は、ビストリアルキルシリルアミド $[-\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$ 配位子を含む。ビストリアルキルシリルアミドに含まれるアルキルR(一般式(I)における $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{f}}$)は、それぞれ独立して、水素または炭素数1～3のアルキルであり、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} のうち少なくとも1つは炭素数1～3のアルキルであり、 R^{d} 、 R^{e} 、 R^{f} のうち少なく

とも1つは炭素数1～3のアルキルであることが好ましく、 R^a 、 R^b 、 R^c のうち2つ以上が炭素数1～3のアルキルであり、 R^d 、 R^e 、 R^f のうち2つ以上が炭素数1～3のアルキルであることが好ましい。ここで、炭素数1～3のアルキルとしてはメチルがより好ましい。

[0019] 一般式(II)で示される本発明のメタロセン錯体は、シリル配位子 $[-SiX'_3]$ を含む。シリル配位子 $[-SiX'_3]$ に含まれる X' は、下記で説明される一般式(III)の X と同様に定義される基であり、好ましい基も同様である。

[0020] 一般式(III)において、 X は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基および炭素数1から20の炭化水素基から選択される基である。

一般式(III)において、 X が表わすアルコキシド基としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基などの脂肪族アルコキシ基、フェノキシ基、2,6-ジ- $tert$ -ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2- $tert$ -ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2- $tert$ -ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基などのアリーロキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ- $tert$ -ブチルフェノキシ基が好ましい。

[0021] 一般式(III)において、 X が表わすチオラート基としては、チオメキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオ n -ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオ sec -ブトキシ基、チオ $tert$ -ブトキシ基などの脂肪族チオラート基、チオフェノキシ基、2,6-ジ- $tert$ -ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2- $tert$ -ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2- $tert$ -ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基などのアリールチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

[0022] 一般式(III)において、 X が表わすアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基などの脂肪族アミド基、フェニルアミド基、2,6-ジ- $tert$ -ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2- $tert$ -ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2- $tert$ -ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6

-tert-ブチルフェニルアミド基などのアリアルアミド基、ビストリメチルシリルアミド基などのビストリアルキルシリルアミド基のいずれでもよいが、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。

[0023] 一般式(III)において、Xが表わすシリル基としては、トリメチルシリル基、トリス(トリメチルシリル)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチルシリル基、トリメチルシリル(ジメチル)シリル基、トリイソプロピルシリル(ビストリメチルシリル)シリル基などのいずれでもよいが、トリス(トリメチルシリル)シリル基が好ましい。

[0024] 一般式(III)において、Xが表わすハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチルなどの直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基などのほか、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基などが好ましい。Xとしては、ビストリメチルシリルアミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基が好ましい。

[0025] 一般式(III)において、[B]⁻で示される非配位性アニオンの例には、4価のホウ素アニオンが含まれる。4価のホウ素アニオンの例には、テトラフェニルボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、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(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル,ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル),フェニル]ボレート、トリデカヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが含まれる。好ましくはテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

[0026] 本発明のメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体には、さらに、0～3個(好ましくは0～1個)の中性ルイス塩基Lが含まれていてもよい。中性ルイス塩基の例

には、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィンなどが含まれる。複数の中性ルイス塩基Lが含まれる場合には、それぞれのLは同一でも異なってもよい。

[0027] 本発明のメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体は、一般式(I)～(III)で示されたように単量体として存在していてもよく、二量体、またはそれ以上の多量体として存在していても構わない。

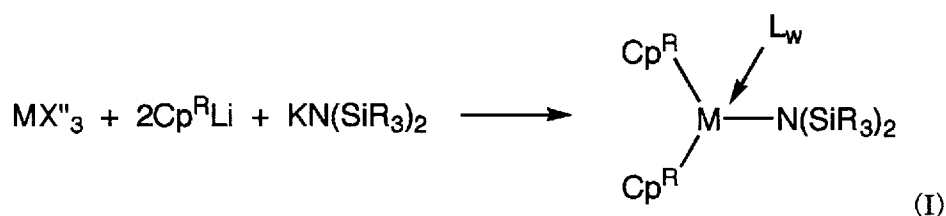
[0028] 本発明の一般式(I)で示されるメタロセン錯体は、例えば以下に示す手順により製造される。

一般式(I)で示される錯体は、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド、またはイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)およびビス(トリアルキルシリル)アミドの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)と反応させることで得ることができる。

反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料および生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。

以下に、一般式(I)で示される錯体を得るための反応例を示す。

[0029] [化9]



(式中、X''はハライドを示す。)

[0030] 本発明の一般式(II)で示されるメタロセン錯体は、例えば以下に示す手順により製造される。

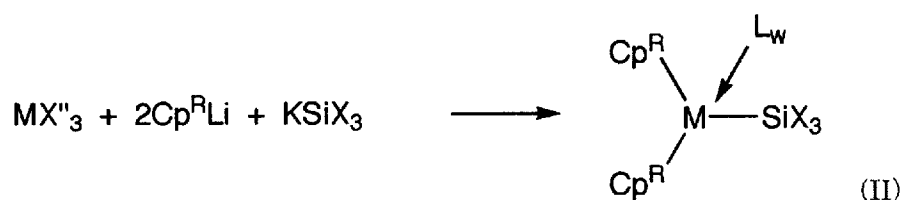
一般式(II)で示される錯体は、溶媒中でランタノイドトリスハライド、スカンジウムトリスハライド、またはイットリウムトリスハライドを、インデニルの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)およびシリルの塩(例えばカリウム塩やリチウム塩)と反応させることで得ること

ができる。

反応温度は室温程度にすればよいので、温和な条件で製造することができる。また反応時間は任意であるが、数時間～数十時間程度である。反応溶媒は特に限定されないが、原料および生成物を溶解する溶媒であることが好ましく、例えばトルエンを用いればよい。

以下に、一般式(II)で示される錯体を得るための反応例を示す。

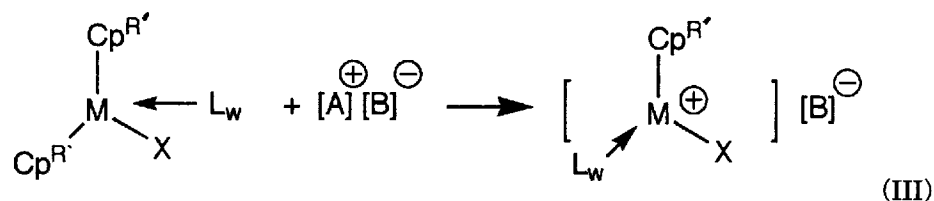
[0031] [化10]



(式中、X'はハライドを示す。)

[0032] 一般式(III)で示される錯体は、例えば、次の反応により得ることができる。

[化11]



ここで、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R'}は、それぞれ独立して無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルを示し、

Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基又は炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示す。

[A]⁺はカチオンを示す。

[B]⁻は非配位性アニオンを示す。

[0033] $[A]^+$ で表されるカチオンの例には、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アミンカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが含まれる。

カルボニウムカチオンの例には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(置換フェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンが含まれる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの例には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオンなどが含まれる。

アミンカチオンの例には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン; N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアンモニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアンモニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン; ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが含まれる。

ホスホニウムカチオンの例には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルールホスホニウムカチオンが含まれる。

これらのカチオンのうち、アニリニウムカチオンまたはカルボニウムカチオンが好ましく、アニリニウムカチオンが特に好ましい。

[0034] 上記反応に用いる一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物としては、前記した非配位性アニオンおよびカチオンからそれぞれ選ばれるものを組み合わせたものである。

好ましくは、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが含まれる。

また、一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物は、メタロセン錯体に対して0.1～10倍モル加えることが好ましく、約1倍モル加えることがより好ましい。

なお、一般式(III)のハーフメタロセンカチオン錯体を重合反応に用いる場合、一般式(III)のハーフメタロセンカチオン錯体をそのまま重合反応系中に提供してもよく、

また、一般式(IV)の化合物と一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物を別個に重合反応系中に提供し、反応系中で一般式(III)のハーフメタロセンカチオン錯体を形成させてもよい。

また、一般式(I)または(II)のメタロセン錯体と一般式 $[A]^+[B]^-$ で表されるイオン性化合物を組み合わせて使用することにより、反応系中で一般式(III)のハーフメタロセンカチオン錯体を形成させることもできる。

[0035] 一般式(I)、(II)または(III)で示される本発明のメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体の構造は、X線構造解析により決定することが好ましい。

各メタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体のX線結晶構造解析の結果を示すORTEP図を、図4～14に示す。

[0036] 本発明のメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体は種々の分野に適用されうるが、例えば重合触媒組成物の成分として用いられることができる。

[0037] <本発明の重合触媒組成物>

本発明の重合触媒組成物は、前述のメタロセン錯体または／およびハーフメタロセンカチオン錯体を含むことを特徴とするが、さらに、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物に含有される他の成分、例えば助触媒などを含むことが好ましい。

助触媒は、通常メタロセン錯体を含む重合触媒組成物の助触媒として用いられる成分から任意に選択されうる。好ましい助触媒の例には、アルミノキサン、有機アルミニウム化合物、および上記イオン性化合物が含まれる。本発明の重合触媒組成物には、これらのうち、1種類含まれてもよいし、複数種類含まれてもよい。

[0038] アルミノキサンはアルキルアルミノキサンであることが好ましく、アルキルアルミノキサンの例には、メチルアルミノキサン(MAO)、修飾メチルアルミノキサンなどが含まれる。また、修飾メチルアルミノキサンの好ましい例には、MMAO-3A(東ソーファインケム社製)が含まれる。

本発明の重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、メタロセン錯体の中心金属元素Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素Alの元素比率Al/Mが、10～1000程度(好ましくは100程度)となるようにすることが好ましい。

[0039] 一方、有機アルミニウム化合物の例には、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルア

ルミニウムクロライド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライドなどが含まれる。好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、トリアルキルアルミニウムの例には、トリエチルアルミニウム、およびトリイソブチルアルミニウムなどが含まれる。

本発明の重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、メタロセン錯体に対して1～50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることがより好ましい。

[0040] 本発明の重合触媒組成物は、付加重合性のある任意の単量体の重合反応系に提供される。例えば、1)各構成成分(メタロセン錯体および助触媒など)を含む組成物を重合反応系中に提供してもよく、2)各構成成分を別個に重合反応系中に提供し、反応系中において組成物としてもよい。

上記1)において「組成物を提供する」とは、助触媒によって活性化されたメタロセン錯体(活性種)を提供することを含む。

[0041] 本発明の重合触媒組成物を用いて重合される単量体の例には、オレフィン系モノマー、エポキシ系モノマー、イソシアネート系モノマー、ラクトン系モノマー、ラクチド系モノマー、環状カーボネート系モノマー、アルキン系モノマーなどが含まれる。

オレフィン系モノマーの例には、共役オレフィンや非共役オレフィンが含まれ、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンのモノオレフィン、ジエンなどが含まれる。

さらにジエンの例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン及び2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエンが含まれる。より好ましい共役ジエンは1,3-ブタジエン、イソプレンである。

[0042] 本発明の触媒組成物に含まれるメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体(一般式(I)、(II)、又は(III)で示される)は、その触媒の用途に応じて選択される。例えば、共役ジエン重合用触媒として用いられる場合には、中心金属Mがランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムであるメタロセン錯体を用いることで、1)触媒活性を上げることができ、かつ2)得られるポリジエンのシス含量を上げることができる。

。

[0043] また、共役ジエン重合用触媒として用いる場合には、 Cp^R 上の置換基の立体的な大きさを調整することにより、1)触媒活性、および2)得られるポリジエンのシス-1, 4含量を制御することができる。すなわち、 Cp^R 上の置換基を立体的に小さくする(例えば、 Cp^R を無置換のインデニルとする)ことにより、得られるポリジエンのシス1, 4-含有率が高くなる傾向がある。一方、 Cp^R 上の置換基を立体的に大きくする(例えば、 Cp^R をテトラメチルエチルインデニルとする)ことにより、短時間の反応で収率よくポリジエンを得ることができる傾向がある。

[0044] さらに、共役ジエン重合用触媒として用いられる場合には、一般式(I)、(II)、又は(II I)で示されるメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体をそれぞれ、適切な助触媒と組み合わせることで、1)重合触媒組成物の触媒活性の調整、2)得られるポリジエンのシス含量を上げることができる。以下、触媒組成物に含まれる一般式(I)、(II)、又は(III)で示されるメタロセン錯体と助触媒との関係についてそれぞれ説明する。

[0045] <一般式(I)または(II)で示されるメタロセン錯体を含む触媒組成物>

一般式(I)または(II)で示されるメタロセン錯体を、共役ジエン重合用触媒組成物の成分として用いる場合には、助触媒をアルミノキサンとすることで、得られるポリジエンの数平均分子量が高くなる傾向がある。

[0046] <一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体を含む触媒組成物>

一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体は、好ましくは有機アルミニウム化合物と組み合わせることにより、エチレン、プロピレンなどの $C_2 \sim C_{10}$ の非共役オレフィンおよびスチレンなどのモノオレフィンの重合に効率よく使用することができる。

[0047] 本発明の重合触媒組成物は、ホモ重合反応だけでなく、共重合反応における重合触媒組成物として用いられる。共重合反応により得られる共重合体としては、2種類以上のモノオレフィン単体の共重合体やモノオレフィンと共役ジエンの共重合体などが挙げられる。

[0048] <本発明の付加重合体の製造方法>

本発明の付加重合体の製造方法は、付加重合性を有する任意の単量体を、前述の触媒組成物存在下で付加重合させるステップを含むことを特徴とする。また、本発明の製造方法は、重合触媒として本発明の触媒組成物を用いること以外は、従来の、配位イオン重合触媒を用いる付加重合反応による付加重合体の製造方法と同様とすることができる。つまり、本発明の付加重合体の製造方法は、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法などの任意の方法を用いることができる。

溶液重合法を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であり、重合単量体および触媒組成物を溶解するものであれば特に制限されない。用いられる溶媒の量は任意であるが、重合触媒に含まれる錯体の濃度を0.1～0.0001mol/lとする量であることが好ましい。

[0049] 本発明の付加重合体の製造方法において、単量体の量に対する触媒組成物の使用量は、通常のメタロセン錯体を含有する触媒組成物と同様の使用量とすればよい。

[0050] 本発明の付加重合体の製造方法によれば、単独重合体はもちろん、ランダム共重合体、または交互共重合体、ブロック共重合体その他の定序性共重合体を製造することができる。

[0051] 以下に、本発明の製造方法による、1,3-ブタジエンからのポリブタジエンの製造手順の例を示す。

(1) 溶媒中に、本発明のメタロセン錯体、および必要に応じて助触媒を添加する。ここでメタロセン錯体は活性型に変化するものと思われる。これに、1,3-ブタジエンをさらに添加することにより、ポリブタジエンを得る。

(2) 1,3-ブタジエンを含む溶媒中に、触媒組成物の構成成分を別個に添加するか、または予め調製されて活性化されている触媒組成物を添加することにより、ポリブタジエンを得る。

いずれの手順も、不活性ガス雰囲気下において行われることが好ましい。不活性ガスの例には窒素ガスやアルゴンガスが含まれる。

[0052] ポリブタジエンの製造においては、1,3-ブタジエンに対して、1/10000～1/10

00倍モル程度のメタロセン錯体を用いることが好ましい。

- [0053] 重合反応の温度は特に制限されず、例えば -100°C ～ 200°C の範囲であるが、室温程度とすることができる。反応温度を上げると重合反応のシス1,4-選択性が低下することがある。

反応時間も特に制限されず、例えば1秒～10日の範囲であるが、重合される単量体の種類や用いられる触媒の種類、反応温度などの条件によって適宜選択される。

- [0054] 本発明の付加重合体の製造方法により、共役ジエン化合物から、シス1,4-含有率が高いポリジエンを製造することができる。例えば、本発明の方法によりブタジエンを重合させて製造されるポリブタジエンのシス1,4-含有率は、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上である。シス1,4-含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ のスペクトルチャートのピークの積分比から求めることができ、その具体的な手法は特開2004-27179号公報に記載されている。

また、本発明の方法により製造されるポリブタジエンの数平均分子量は特に限定されないが、通常は数十万～百万程度であり、分子量分布の指標である M_w/M_n は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である。平均分子量および分子量分布 M_w/M_n は、GPCによりポリスチレンを標準物質として求めることができる。

- [0055] 本発明の付加重合体の製造方法により、共役ジエン化合物からポリジエンを製造する場合に、重合触媒組成物に含まれるメタロセン錯体、または助触媒の種類を適宜選択することにより、得られるポリジエンの収率、およびシス1,4-含有率を制御することができる。具体的には、前述の重合触媒組成物の説明において示された通りである。

実施例

- [0056] 以下において、実施例を参照して、本発明をさらに詳細に説明するが、これらにより本発明の範囲が限定されることはない。なお、 $^1\text{H-NMR}$ はTHF- d_8 あるいは1,1,2,2-テトラクロロエタンを溶媒とし、室温あるいは 120°C で測定を行った。 $^{13}\text{C-NMR}$ は1,1,2,2-テトラクロロエタンを溶媒とし、 120°C で測定を行った。X線結晶構造解析は、RAXIS CS (リガク)あるいはAFC-8 (リガク)を用いて行った。

- [0057] $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ の合成

窒素雰囲気下のもと、ストレム社製 GdCl_3 (0.791g, 3mmol)のTHF溶液40mLに、アルドリッチ社より販売される C_9H_8 (インデン)と $n\text{-BuLi}$ より合成した $\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}$ (0.757g, 6.2mmol)を含むTHF溶液20mLをゆっくり滴下し、65°Cで14時間攪拌した。その後THFを減圧留去し、代わりにトルエン50mLを加え、その後アルドリッチ社より販売される $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.519g, 2.6mmol)のトルエン溶液20mLをゆっくり滴下、室温で16時間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、代わりにヘキサン100mLを加え、沈殿物をフィルターで濾過を行った。その後ヘキサンを減圧留去したところ黄白色固体である $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.724g, 51%)を得た。構造決定はトルエンにて再結晶を行い、得られた単結晶をX線結晶構造解析した(図10)。

同様の方法で、橙色固体 $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (50%)、ピンク固体 $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2$ (42%) (図9)をそれぞれ得た。

[0058] $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ の合成

上記方法で C_9H_8 (インデン)の代わりに $2\text{-MeC}_6\text{H}_7$ (2-メチルインデン)を用いることにより、黄色固体である $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.988g, 66%)を得た。構造決定はトルエンにて再結晶を行い、得られた単結晶をX線結晶構造解析した(図11)。

同様の方法で、黄色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (68%) (図8)、白色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2$ (66%)、ピンク色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$ (53%)、黄色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{PrN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76%)、緑色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{NdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (51%) (図4)、赤色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{SmN}(\text{SiMe}_3)_2$ (45%)、橙色固体 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{HoN}(\text{SiMe}_3)_2$ (46%) (図7)をそれぞれ得た。

[0059] $(2\text{-PhC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ の合成

窒素雰囲気下のもと、ストレム社製 GdCl_3 (0.791g, 3mmol)のTHF溶液40mLに、アルドリッチ社より販売される $2\text{-PhC}_6\text{H}_7$ (2-フェニルインデン)と $n\text{-BuLi}$ より合成した $2\text{-PhC}_6\text{H}_6\text{Li}$ (1.34g, 6.2mmol)を含むTHF溶液30mLをゆっくり滴下し、室温で48時間攪拌した後、さらに65°Cで14時間攪拌した。その後THFを減圧留去し、代わりにトルエン50mLを加え、その後アルドリッチ社より販売される $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.519g, 2.6mmol)のトルエン溶液20mLをゆっくり滴下、室温で16時間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、代わりにヘキサン100mLを加え、沈殿物をフィルターで濾過を行った。その後ヘキサン

を減圧留去したところ黄色固体である $(2\text{-PhC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (491mg, 27%)を得た。構造決定はトルエンにて再結晶を行い、得られた単結晶をX線結晶構造解析した(図6)。

[0060] $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdSi}(\text{SiMe}_3)_2$ (THF)の合成

窒素雰囲気下のもと、 GdCl_3 (0.264g, 1mmol)のTHF溶液20mLに、 $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (0.286g, 2.1mmol)を含むTHF溶液20mLをゆっくり滴下し、65°Cで14時間攪拌した。その後THFを減圧留去し、代わりにトルエン50mLを加え、その後アルドリッチ社より販売される $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.258g, 0.90mmol)のトルエン溶液20mLをゆっくり滴下、室温で16時間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、代わりにヘキサン50mLを加え、沈殿物をフィルターで濾過を行った。その後ヘキサンを減圧留去したところ黄色固体である $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdSi}(\text{SiMe}_3)_2$ (THF) (426mg, 64%)を得た。構造決定はトルエンにて再結晶を行い、得られた単結晶をX線結晶構造解析した(図13)。

[0061] $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ の合成

窒素雰囲気下のもと、 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.145g, 0.313mmol)のTHF溶液5mLに、 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($\text{Me}_2\text{NHPPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) (0.250g, 0.312mmol)を添加し室温で30分間攪拌した。その後THFを減圧留去し、得られた残渣をヘキサンで3回洗浄した。その後THF3mlで溶解させ、その上部にヘキサン層を形成させ静置したところ、黄色の沈殿が生じた。溶媒をピペットで静かに取り除いた後、ゆっくり減圧乾燥を行ったところ、黄色結晶として $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (190mg, 53%)を得た。構造確認は $^1\text{H-NMR}$ (図1)およびX線結晶構造解析(図5)で行った。

[0062] $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ の合成

窒素雰囲気下のもと、 $(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.150g, 0.260mmol)のTHF溶液5mLに、トリエチルアニリニウムテトラキスフェニルボレート($\text{Et}_3\text{NHPPhB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) (0.110g, 0.260mmol)を添加し室温で12時間攪拌した。その後THFを減圧留去し、得られた残渣をヘキサンで3回洗浄したところオイル状化合物を得た。その残渣をTHF/ヘキサン混合溶媒で再結晶を行ったところ白色結晶として $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (150mg, 59%)を得た。構造確認はX線結晶構造解析で行った(図12)。

[0063] $[(C_5Me_5)_2CH(C_5Me_4)_2GdN(SiMe_3)_2](THF)_2[B(C_6F_5)_4]$ の合成

窒素雰囲気下のもと、 $(C_5Me_5)_2CH(C_5Me_4)_2GdN(SiMe_3)_2$ (0.210g, 0.357mmol) のトルエン溶液 5mL に、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート ($Ph_3CB(C_6F_5)_4$) (0.300g, 0.325mmol) を添加し室温で30分間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、得られた残渣をヘキサンで3回洗浄した。その後THF 3mL で溶解させ、その上部にヘキサン層を形成させ静置したところ、黄色の沈殿が生じた。溶媒をピペットで静かに取り除いた後、ゆっくり減圧乾燥を行ったところ、無色結晶として $[(C_5Me_5)_2CH(C_5Me_4)_2GdN(SiMe_3)_2](THF)_2[B(C_6F_5)_4]$ (130mg, 28%) を得た。構造確認はX線結晶構造解析(図14)で行った。

[0064] $Gd(N(SiHMe_3)_2)_2(THF)_2$ の合成

窒素雰囲気下のもと、ストレム社製 $GdCl_3$ (2.90g, 11mmol) のTHF溶液 100mL に、 $nBuLi$ と $NH(SiHMe_3)_2$ より合成される $LiN(SiHMe_3)_2$ (4.18g, 30mmol) を含むエーテル溶液 15mL をゆっくり滴下し、室温で12時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、代わりにヘキサン 100mL を加え、沈殿物をフィルターで濾過を行った。その後ヘキサンをゆっくり減圧留去したところ白色結晶である $Gd(N(SiHMe_3)_2)_2(THF)_2$ (4.60g, 66%) を得た。構造決定は得られた単結晶のX線結晶構造解析により行った(図17)。

[0065] $(2-PhC_9H_7)_2GdN(SiHMe_3)_2$ の合成

窒素雰囲気下のもと、 $Gd(N(SiHMe_3)_2)_2(THF)_2$ (2.79g, 4mmol) とアルドリッチ社より販売される $2-PhC_9H_7$ (2-フェニルインデン) (1.50g, 7.8mmol) をトルエン 60mL に溶解した後、120℃にて4時間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、再度トルエン 60mL を加え、120℃にて15時間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、残留物をヘキサンで数回洗浄したところ黄色固体である $(2-PhC_9H_7)_2GdN(SiHMe_3)_2$ (1.92g, 73%) を得た。また、 $Gd(N(SiHMe_3)_2)_2(THF)_2$ の代わりに $Tb(N(SiHMe_3)_2)_2(THF)_2$ を用いること以外は同様の方法で実験を行ったところ、 $(2-PhC_9H_7)_2TbN(SiHMe_3)_2$ (1.85g, 70%) を得た。

[0066] $(1-Me-2-PhC_9H_7)_2GdN(SiHMe_3)_2$ の合成

$(2-PhC_9H_7)_2GdN(SiHMe_3)_2$ と同様の方法で、2-フェニルインデンの代わりに、Organometallics, 1997, 16, 3635-3639に記載された方法で合成した $1-Me-2-PhC_9H_7$ (1-メチル-2-フェニルインデン) を用いることにより、橙色固体である $(1-Me-2-PhC_9H_7)_2Gd$

$\text{N}(\text{SiHMe})_2$ (35%)を得た。

[0067] $(\text{iPrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ の合成

窒素雰囲気下のもと、ストレム社製 GdCl_3 (0.527g, 2mmol) の THF 溶液 20mL に、アルドリッチ社より販売される $\text{iPrC}_5\text{H}_4\text{Na}$ (0.534g, 4.1mmol) を含む THF 溶液 20mL をゆっくり滴下し、室温で 16 時間攪拌した。その後 THF を減圧留去し、代わりにトルエン 30mL を加え、その後アルドリッチ社より販売される $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (0.360g, 1.8mmol) のトルエン溶液 20mL をゆっくり滴下、室温で 16 時間攪拌した。その後トルエンを減圧留去し、代わりにヘキサン 100mL を加え、沈殿物をフィルターで濾過を行った。その後ヘキサンを減圧留去したところ黄色液体である $(\text{iPrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.805g, 84%) を得た。

[0068] 実施例 1

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30mL 耐圧ガラスボトルに、ビス(インデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を 0.03 mmol 仕込みトルエン 18mL で溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム 0.15mmol、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 $(\text{Me}_2\text{NHPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 0.03mmol を添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 0.54g 仕込み、20°C で 15 時間重合を行った。重合後、BHT [2,6-ビス(t-ブチル)-4-メチルフェノール] の 10wt% のメタノール溶液 10mL を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60°C で真空乾燥した。得られた重合体の収率は 93wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 98.9mol% で、数平均分子量は 12 万であり、 M_w/M_n は 1.26 であった。

[0069] 実施例 2

実施例 1 において、ビス(インデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド)の代わりに、ビス(2-メチルインデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を用いること以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は 98wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 99.0mol% で、数平均分子量は 11 万であり、 M_w/M_n は 1.12 であった。

[0070] 実施例 3

実施例 1 において、ビス(インデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド)の代わ

りに、ビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を用いること以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は93wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が99.0mol%で、数平均分子量は22万であり、 M_w/M_n は1.46であった。

[0071] 実施例4

実施例3において、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)ボレートに代わって、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $(\text{Ph}_3\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$ を用いること以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は98wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が99.3mol%で、数平均分子量は13万であり、 M_w/M_n は1.19であった。

[0072] 実施例5

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した1L耐圧ガラスボトルに、ビス(インデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を5mmol 仕込みトルエン1mLで溶解させた。次いでMMAO(東ソー・ファインケム社より販売されるトルエン可溶性アルミノキサン)をAl/Gd=150元素比となるように、次いでトリイソブチルアルミニウム 1mmolを添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、脱水トルエン125mLを加えた。その後1,3-ブタジエンを低温下で27g仕込み、50°Cで2時間重合を行った。重合後、BHT[2,6-ビス(t-ブチル)-4-メチルフェノール]の10wt%のメタノール溶液50mLを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は48wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が98.7mol%で、数平均分子量は29万であり、 M_w/M_n は1.85であった。

[0073] 実施例6

実施例5において、ビス(インデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド)の代わりに、ビス(2-メチルインデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(2-\text{MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 、トリイソブチルアルミニウムを1.5mmol用い、重合を30分間行うこと以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は90wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が98.2mol%で、数平均分子量は26万であり、 M_w/M_n は1.75で

あった。

[0074] 実施例7

実施例5において、ビス(インデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド)の代わりに、ビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(2-\text{PhC}_6\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ 、MMAOをAl/Gd=300元素比、トリイソブチルアルミニウムを2.5mmol用い、重合を30分間行うこと以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は94wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が98.8mol%で、数平均分子量は31万であり、Mw/Mnは1.88であった。

[0075] 実施例8

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した20mlガラス容器に、ビス(インデニル)スカンジウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を0.02mmol仕込みトルエン10mLで溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム0.1mmol、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 $(\text{Me}_2\text{NHPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 0.02mmolを添加した。その後、スチレンを2.15g仕込み、室温で5分間重合を行った。重合後、大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は50wt%であった。得られた重合体は、トルエン、シクロヘキサン、THF、クロロホルムなどの溶剤に全く溶解しなかったが、1,1,2,2-テトラクロロエタンやジクロロベンゼンなどには加熱することで溶解した。1H-NMR(図2), 13C-NMRスペクトル(図3)やDSC測定($T_m = 257^\circ\text{C}$)により、重合体がシンジオタクチックポリスチレンであることを確認した。

[0076] 実施例9

実施例8において、ビス(インデニル)スカンジウムビス(トリメチルシリルアミド)の代わりに、ビス(2-メチルインデニル)スカンジウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(2-\text{MeC}_6\text{H}_4)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を用いること以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は100wt%であり、ポリマー物性は実施例8と同様のものではあった。

[0077] 実施例10

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した5mLガラス容器に、ビス(2-メチルインデニル)スカンジウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(2-\text{MeC}_6\text{H}_4)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$

を0.03mmol仕込みトルエン1.5mlで溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム 0.15mmol、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($\text{Me}_2\text{N}^+\text{HPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 0.03mmolを添加、触媒溶液としたのち密閉、グローブボックスより取り出した。30mL耐圧ガラスボトルにトルエン5mL、スチレン2.34g、1,3-ブタジエンを0.41g仕込み打栓したモノマー溶液に、触媒溶液を注射器で加え室温で30分間重合を行った。重合後、大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は100wt%であった。得られた重合体は、トルエン、シクロヘキサン、THF、クロロホルムなどの溶剤に全く溶解しなかったが、1,1,2,2-テトラクロロエタンやジクロロベンゼンなどには加熱することで溶解した。1H-NMR(図15)測定により、重合体が75mol%のシンジオタクチックポリスチレン部分と25mol%のポリブタジエン部分をもつ共重合体であることを確認した。

[0078] 実施例11

実施例10において、スチレン0.78g、1,3-ブタジエンを1.35g仕込むこと以外は同様の方法で重合を行った。得られた重合体の収率は80wt%であった。得られた重合体は、トルエン、シクロヘキサン、THF、クロロホルムなどの溶剤に全く溶解しなかったが、1,1,2,2-テトラクロロエタンやジクロロベンゼンなどには加熱することで溶解した。1H-NMR, IR(図16)測定により、重合体が20mol%のシンジオタクチックポリスチレン部分と80mol%のシス含量を多く含むブタジエン部分をもつ共重合体であることを確認した。

[0079] 実施例12

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した100ml耐圧ガラス容器に、ビス(インデニル)スカンジウムビス(トリメチルシリルアミド) $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$ を0.03mmol仕込みトルエン30mlで溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム 0.15mmol、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($\text{Me}_2\text{N}^+\text{HPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 0.03mmolを添加した。その後、エチレンを1atm、室温で15分間重合を行った。重合後、大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は500mgであった。得られた重合体は、トルエン、シクロヘキサン、THF、クロロホルムなどの溶剤に全く溶解しなかった。

[0080] 実施例13

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した1L耐圧ガラスボトルに、ビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ を1.5mmol仕込み、次いでTMAO-211(東ソー・ファインケム社より販売されるトルエン可溶性アルミノキサン)をAl/Nd=300元素比となるように、さらにトリイソブチルアルミニウム 7.5mmolを添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、脱水トルエン486gを加えた。その後1,3-ブタジエンを低温下で81g仕込み、70° Cで90分間重合を行った。重合後、BHT[2,6-ビス(t-ブチル)-4-メチルフェノール]の10wt%のメタノール溶液50mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60° Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は78wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が99.0mol%で、数平均分子量は27万であり、Mw/Mnは1.94であった。

[0081] 実施例14

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した1L耐圧ガラスボトルに、ビス(2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(2-\text{PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ を1.5mmol仕込み、次いでTMAO-341(東ソー・ファインケム社より販売されるヘキサン可溶性アルミノキサン)をAl/Nd=2,600元素比となるように、さらにトリイソブチルアルミニウム 15mmolを添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、脱水シクロヘキサン486gを加えた。その後1,3-ブタジエンを低温下で81g仕込み、70° Cで90分間重合を行った。重合後、BHT[2,6-ビス(t-ブチル)-4-メチルフェノール]の10wt%のメタノール溶液50mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60° Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は50wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が98.8mol%で、数平均分子量は32万であり、Mw/Mnは2.12であった。

[0082] 実施例15

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した1L耐圧ガラスボトルに、ビス(1-メチル-2-フェニルインデニル)ガドリニウムビス(ジメチルシリルアミド) $[(1-\text{Me}-2-\text{PhC}_9\text{H}_5)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ を1.5mmol仕込み、次いでTMAO-211(東ソー・ファインケム

社より販売されるトルエン可溶性アルミノキサン)をAl/Nd=300元素比となるように、さらにトリイソブチルアルミニウム 6mmolを添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、脱水トルエン486gを加えた。その後1,3-ブタジエンを低温下で81g仕込み、70° Cで90分間重合を行った。重合後、BHT[2,6-ビス(*t*-ブチル)-4-メチルフェノール]の10wt%のメタノール溶液50mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60° Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は80wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が98.8mol%で、数平均分子量は33万であり、Mw/Mnは1.79であった。

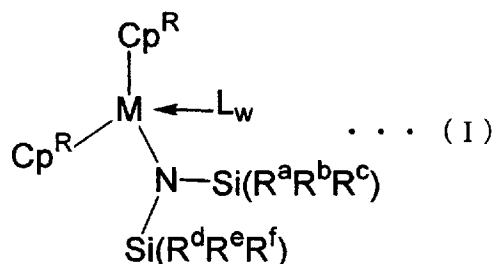
産業上の利用可能性

[0083] 本発明のメタロセン錯体およびハーフメタロセンカチオン錯体は、例えば重合触媒として用いられることができ、それにより共役ジエンやモノオレフィンなどの新しい重合反応を提供する。本発明のハーフメタロセンカチオン錯体の合成法は、重合反応性の高い触媒を容易かつ安価に製造することが出来る。本発明のメタロセン錯体を共役ジエンの重合触媒として用いることで、マイクロ構造におけるシス1, 4-含有率の高いジエン重合体を収率よく製造することができる。本発明のハーフメタロセンカチオン錯体をスチレンの重合触媒として用いることで、立体構造におけるシンジオタクチック性の高いスチレン重合体を収率よく製造することができる。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)で示されるメタロセン錯体。

[化1]



一般式(I)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、

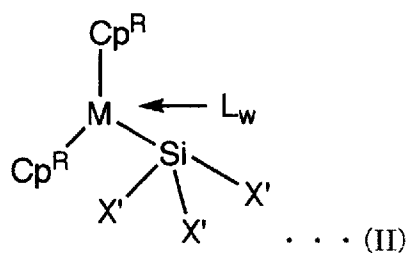
$\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{f}}$ は、それぞれ独立して、水素または炭素数1～3のアルキル基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示す。

[2] 下記一般式(II)で示されるメタロセン錯体。

[化2]



一般式(II)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R} は、それぞれ独立して無置換もしくは置換インデニルを示し、

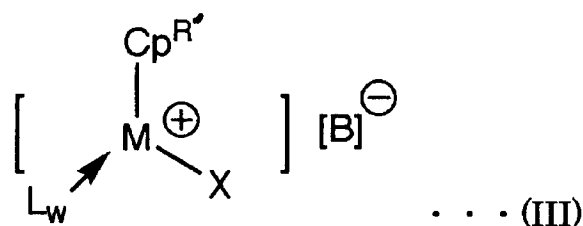
X' は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示す。

- [3] 下記一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体。

[化3]



一般式(III)において、

Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R'}は、無置換もしくは置換シクロペンタジエニル、インデニル、またはフルオレニルを示し、

Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示し、

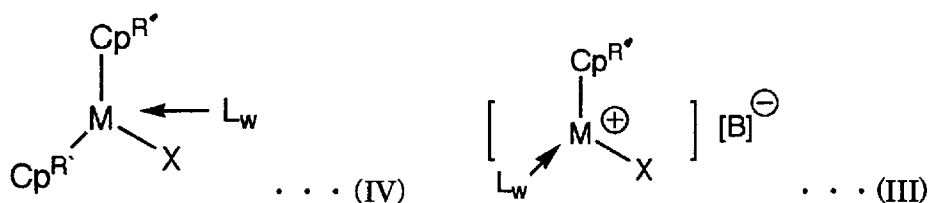
[B]⁻は非配位性アニオンを示す。

- [4] Cp^{R'}は、無置換もしくは置換インデニルである、請求項3に記載のハーフメタロセンカチオン錯体。
- [5] 請求項1および2に記載のメタロセン錯体、並びに請求項3および4に記載のハーフメタロセンカチオン錯体からなる群より選択される少なくとも1種類の錯体を含む、重合触媒組成物。
- [6] 共役ジエンを重合するための、請求項5に記載の重合触媒組成物。
- [7] アルミノキサンをさらに含む、請求項5または6に記載の重合触媒組成物。
- [8] 有機アルミニウム化合物とイオン性化合物のいずれかまたは両方をさらに含む、請求項5～7のいずれか一項に記載の重合触媒組成物。
- [9] 請求項5～8のいずれか一項に記載の重合触媒組成物存在下で、付加重合性単量体を重合させるステップを含む、付加重合体を製造する方法。
- [10] 前記付加重合性単量体が共役ジエンであって、前記付加重合体が共役ジエン重

合体である、請求項9に記載の方法。

- [11] 前記付加重合性単量体が1, 3-ブタジエンであって、前記付加重合体がブタジエン重合体である、請求項9に記載の方法。
- [12] 前記付加重合性単量体が非共役オレフィンであって、前記付加重合体が非共役オレフィン重合体である、請求項9に記載の方法。
- [13] 前記付加重合性単量体がC2～C10の非共役オレフィンおよびスチレンから選択される少なくとも一つのモノオレフィンであって、前記付加重合体がC2～C10の非共役オレフィンおよびスチレンから選択される少なくとも一つを反応させて得られるモノオレフィンの重合体または共重合体である、請求項9に記載の方法。
- [14] 前記付加重合性単量体がさらに共役ジエンを含み、前記付加重合体が共役ジエンとモノオレフィンとの共重合体である、請求項13に記載の方法。
- [15] 下記一般式(IV)で示される化合物を、一般式[A]⁺[B]⁻で表されるイオン性化合物と反応させることを特徴とする、下記一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体の製造方法。

[化4]



Mは、ランタノイド元素、スカンジウムまたはイットリウムを示し、

Cp^{R'}は、無置換もしくは置換のシクロペンタジエニル、インデニルまたはフルオレニルを示し、

Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、シリル基または炭素数1から20の炭化水素基を示し、

Lは、中性ルイス塩基を示し、

wは、0～3の整数を示し、

[A]⁺はカチオンを示し、

[B]⁻は非配位性アニオンを示す。

- [16] $\text{Cp}^{\text{R'}}$ は、無置換もしくは置換のインデニルである、請求項15に記載の方法。

¹H NMR (THF-d₈)



10.03

0.277

0.899

1.295

1.761

1.784

1.805

2.651

3.00

3.603

3.626

6.627

7.235

7.246

7.256

7.267

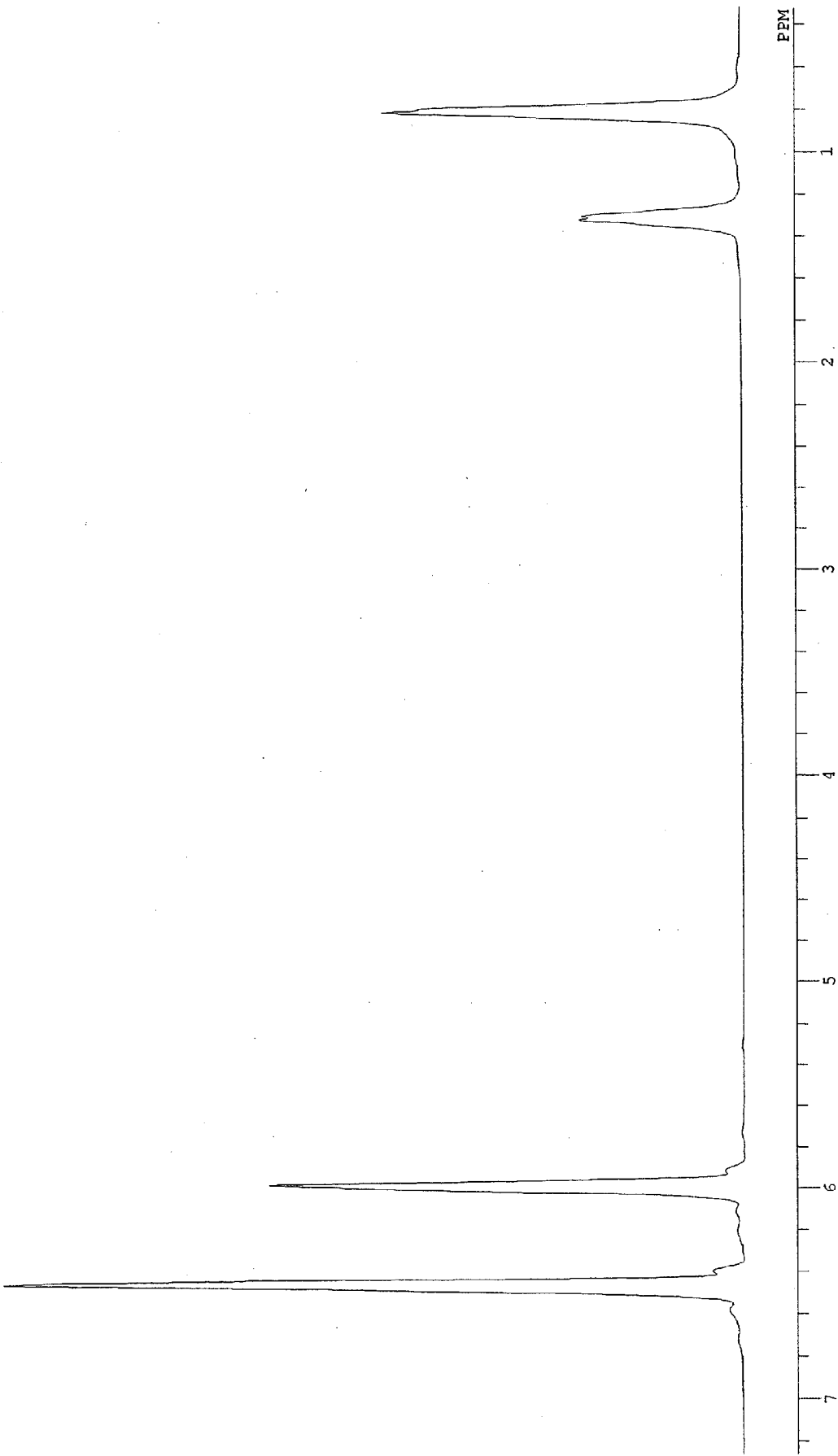
7.739

7.748

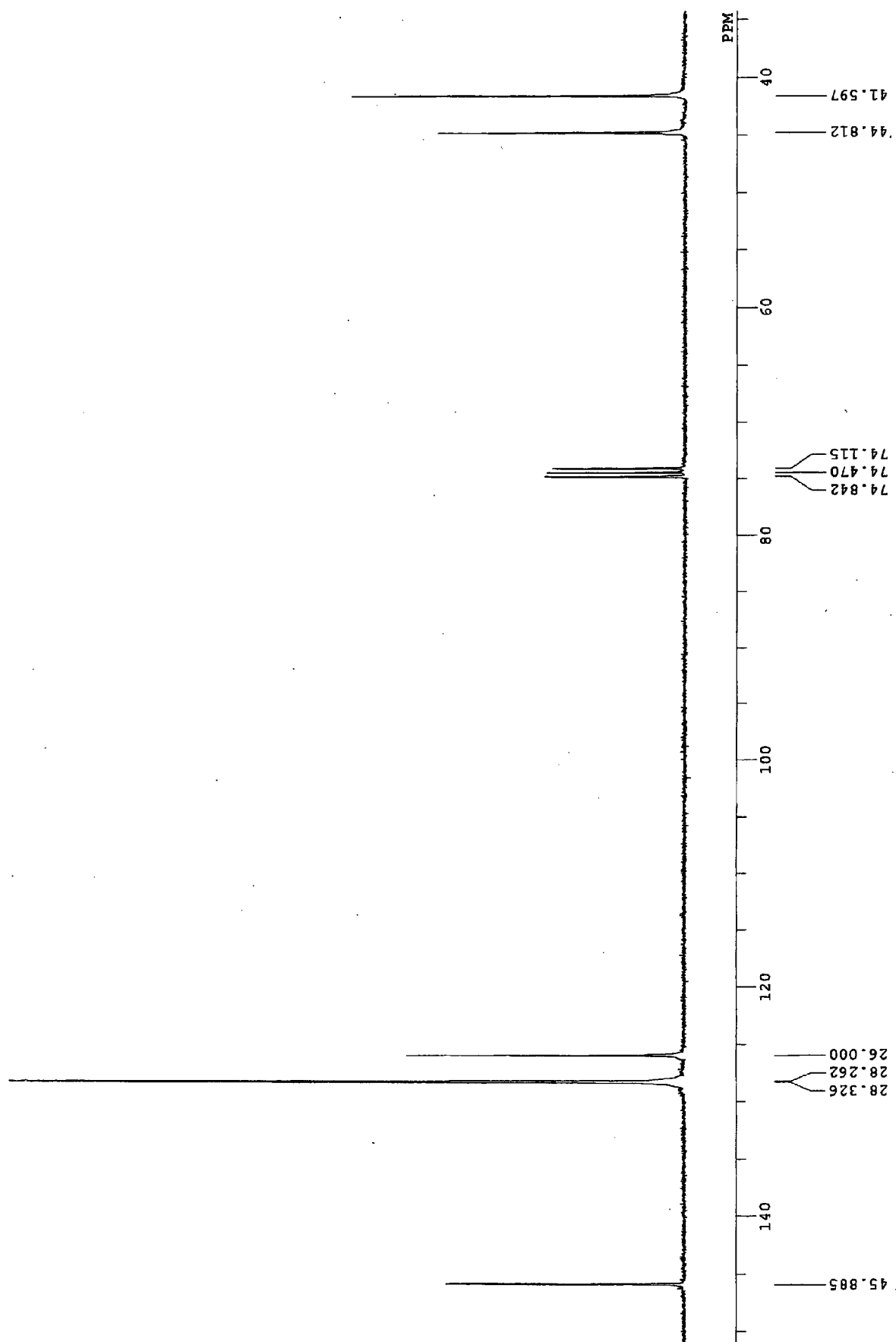
7.761

7.770

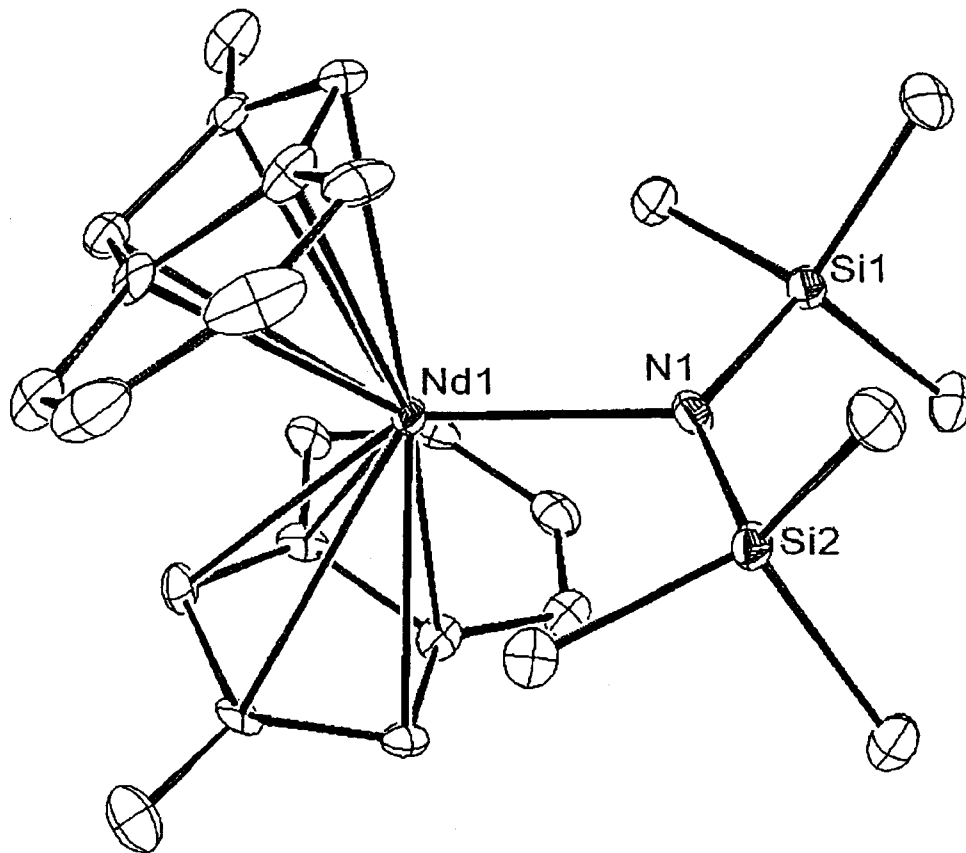
[図2]



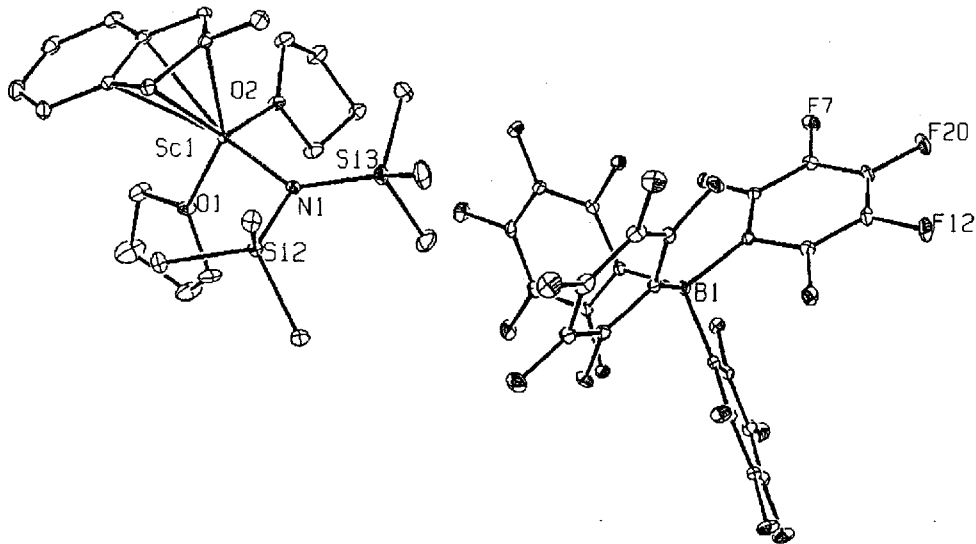
[図3]



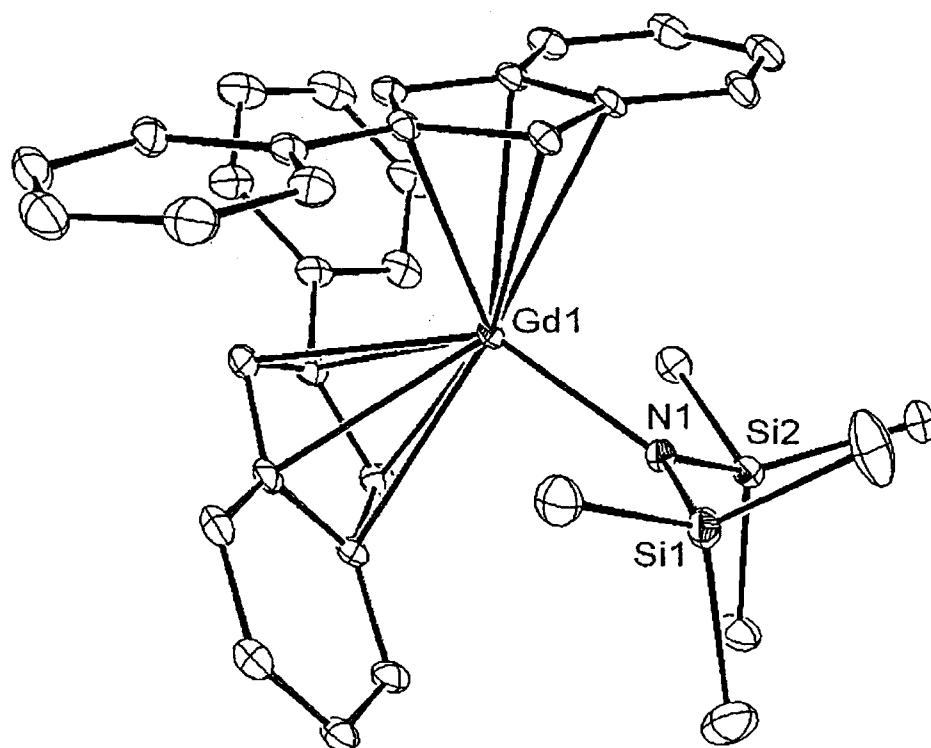
[図4]



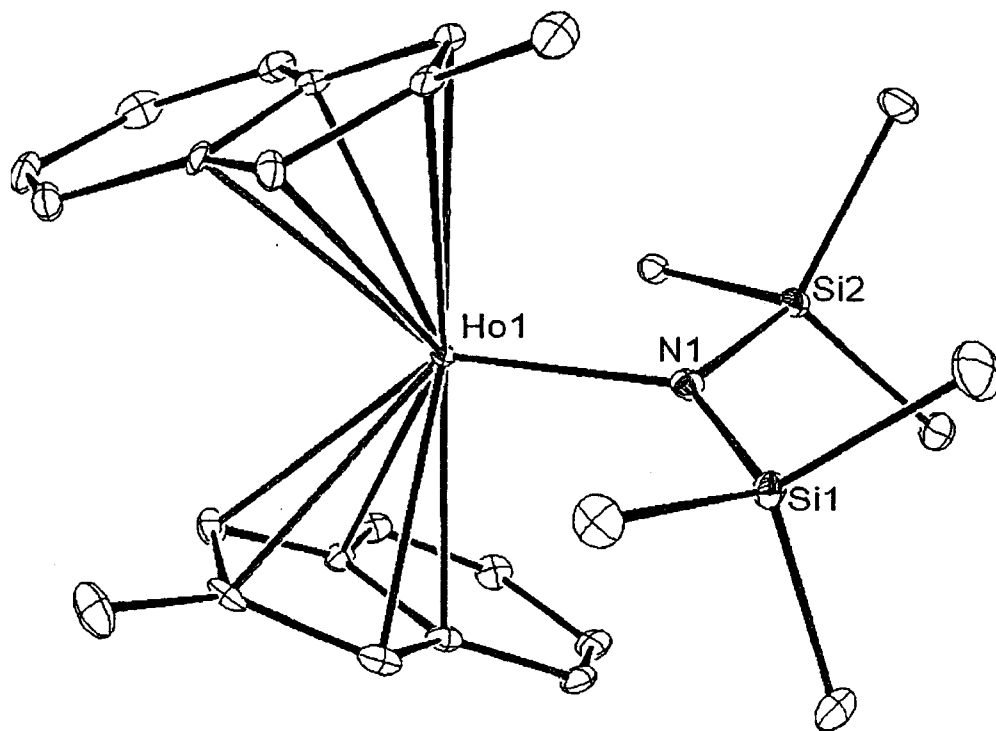
[図5]



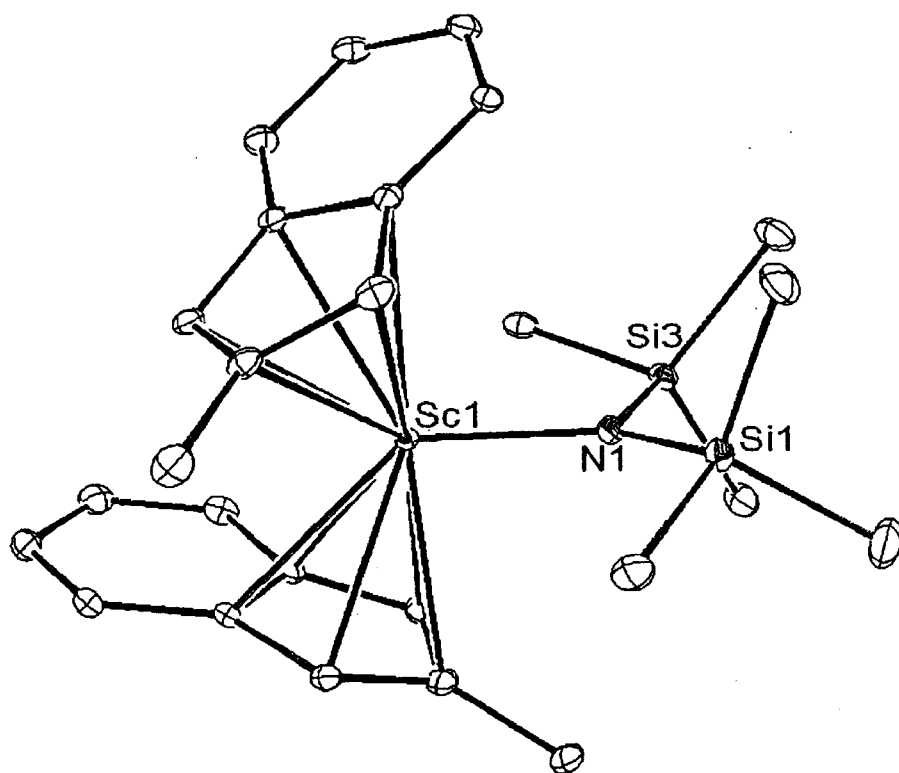
[図6]



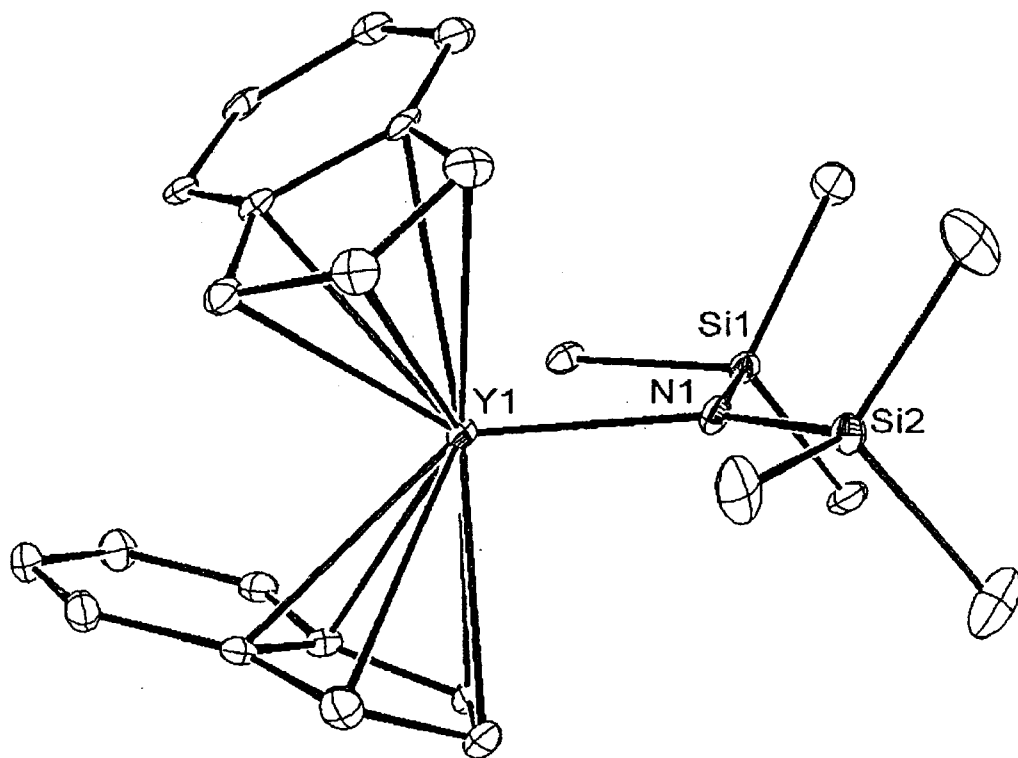
[図7]



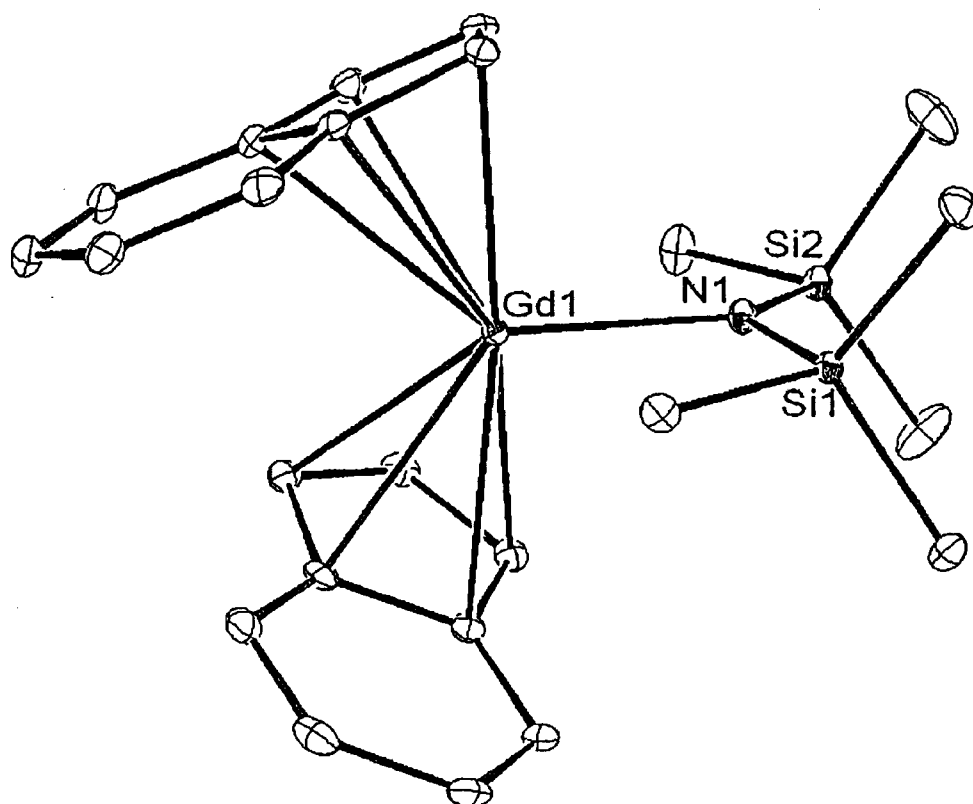
[図8]



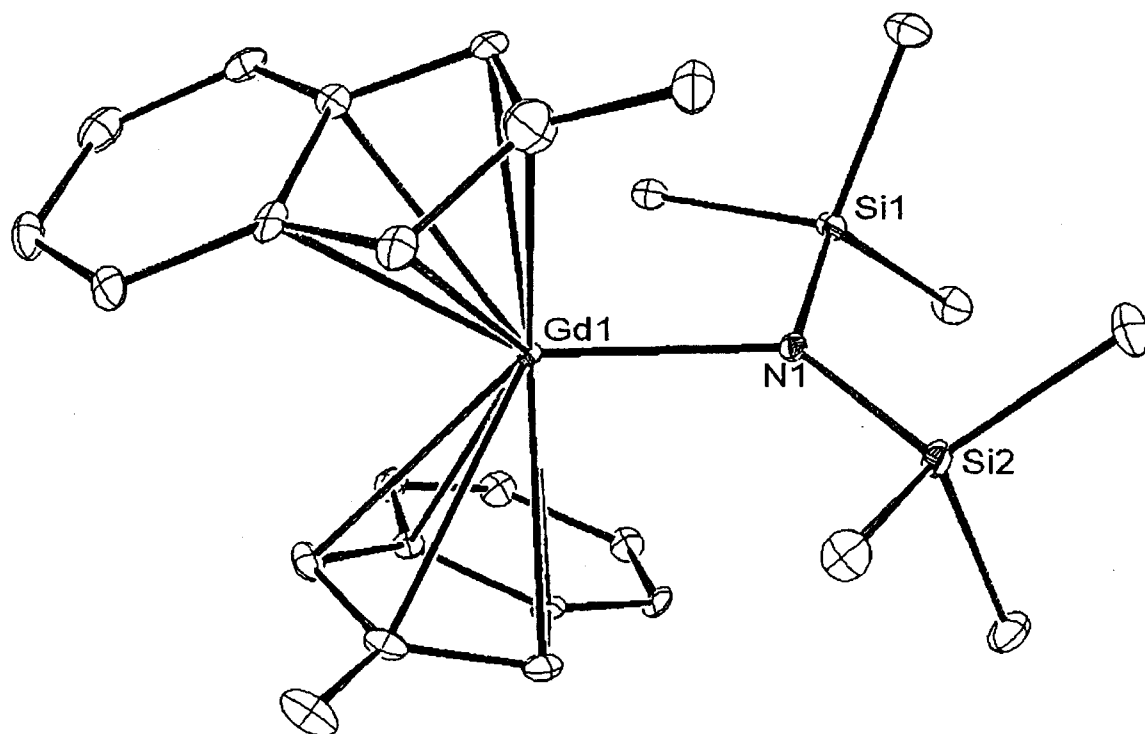
[図9]



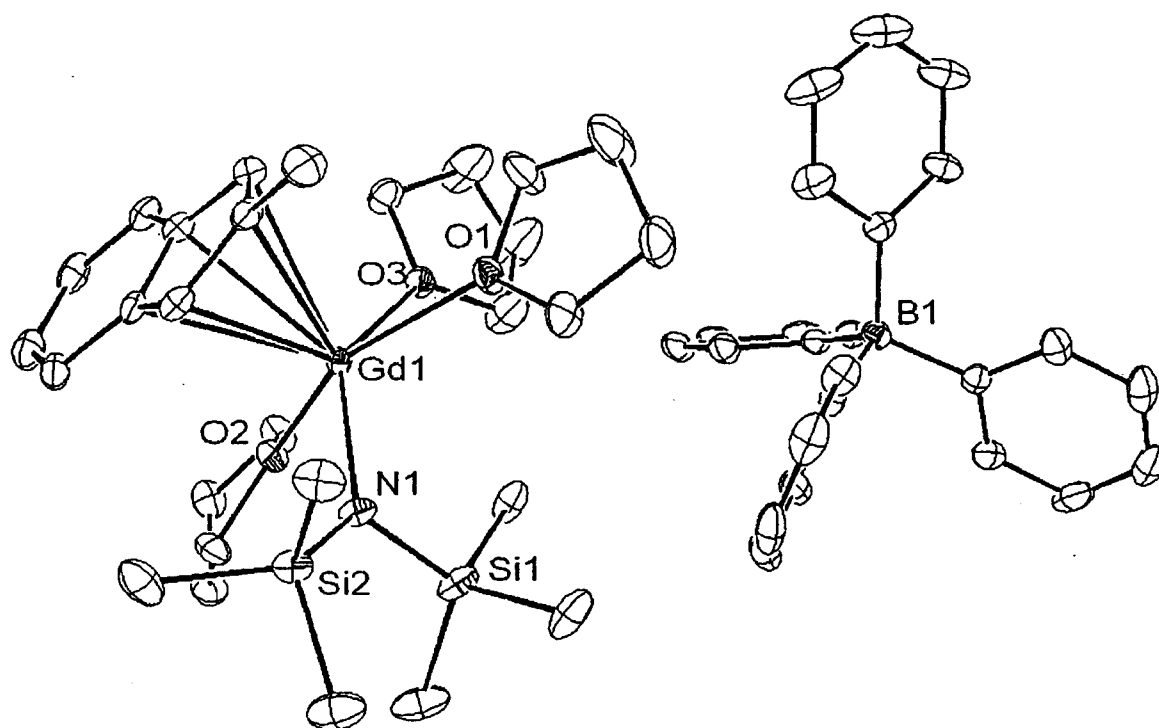
[図10]



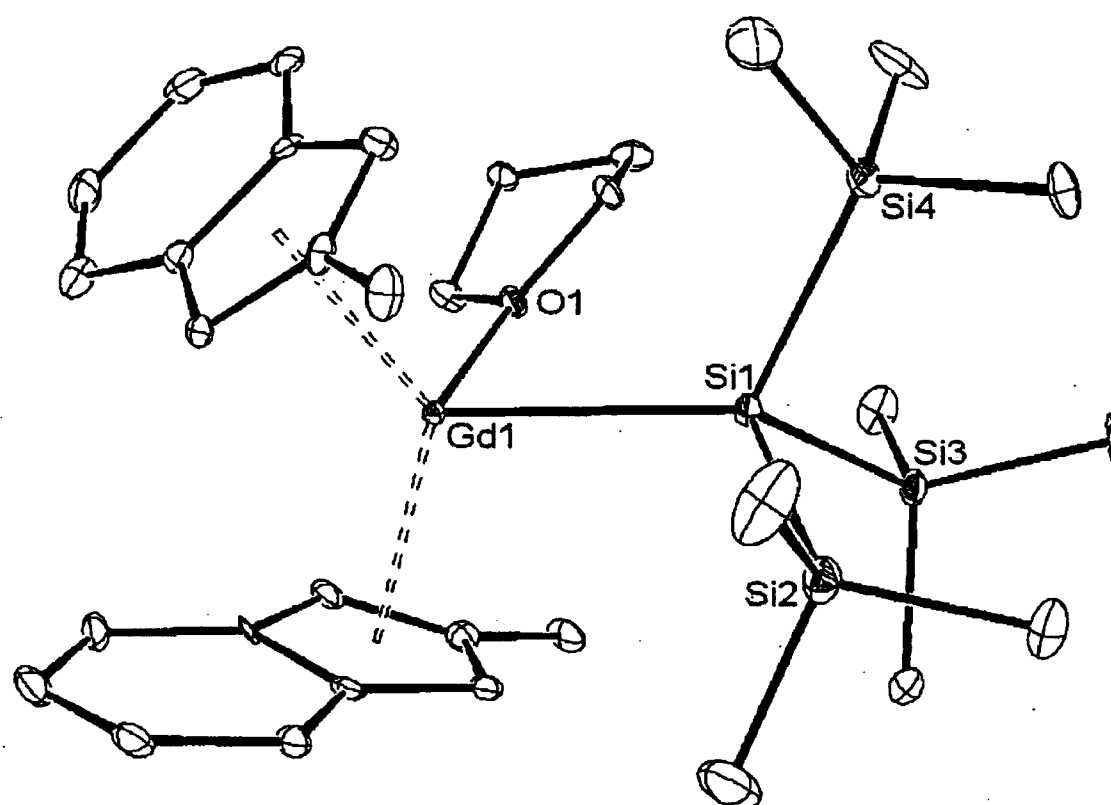
[図11]



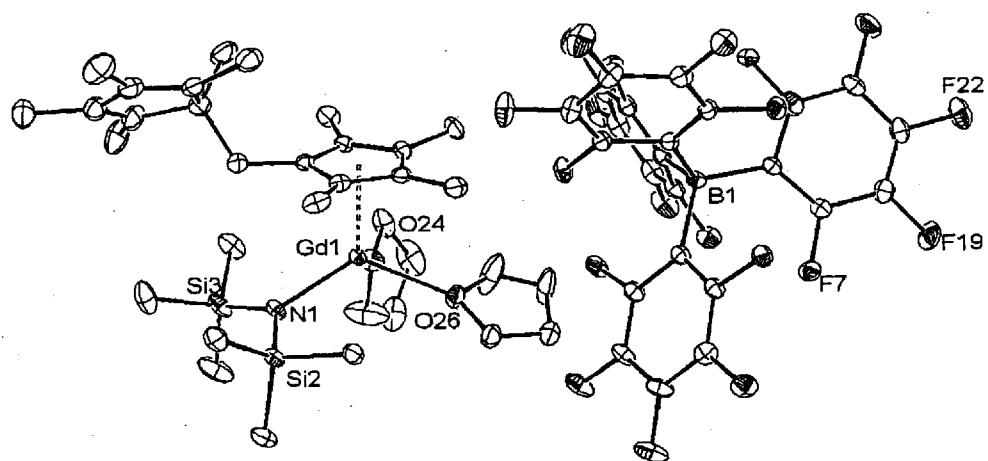
[図12]



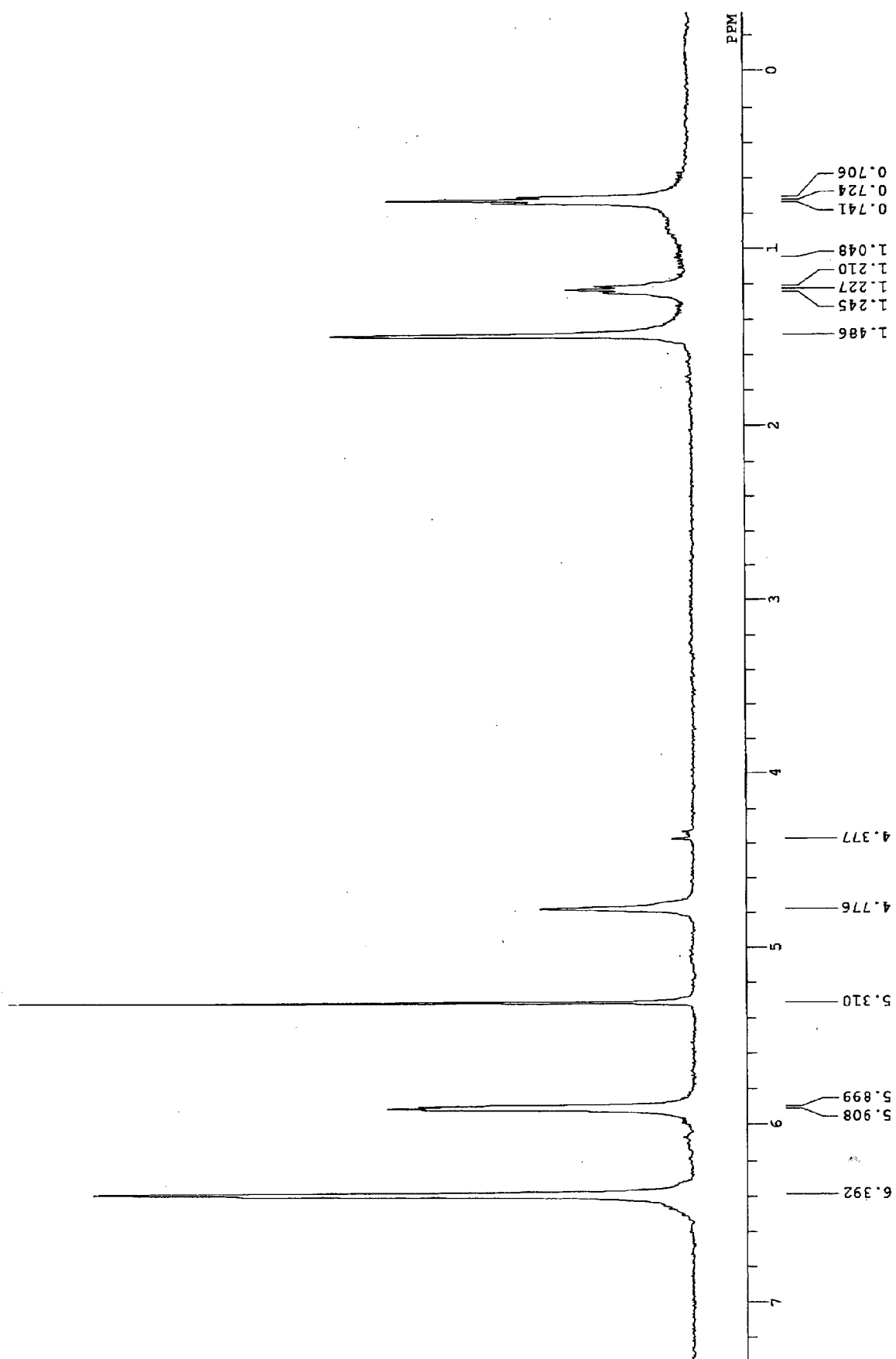
[図13]



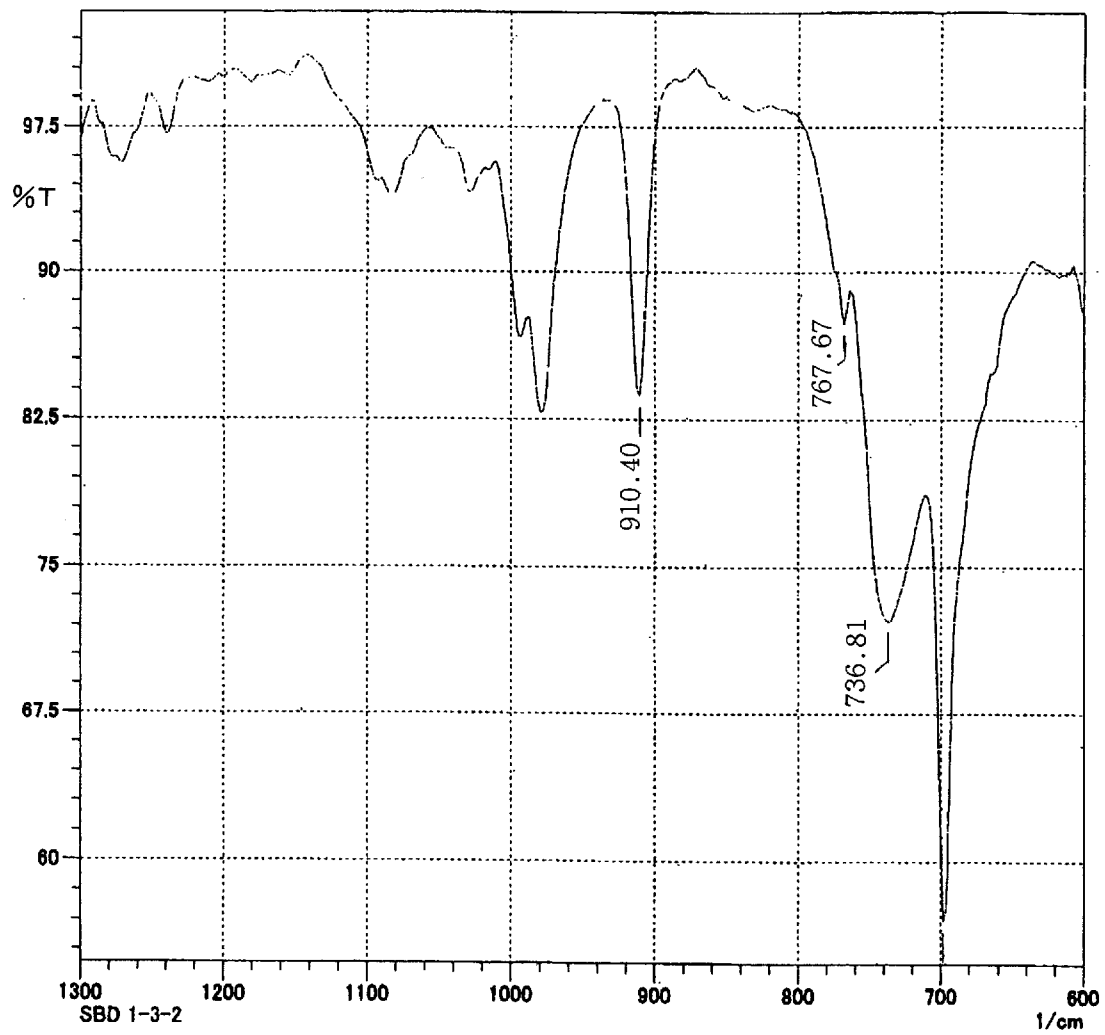
[図14]



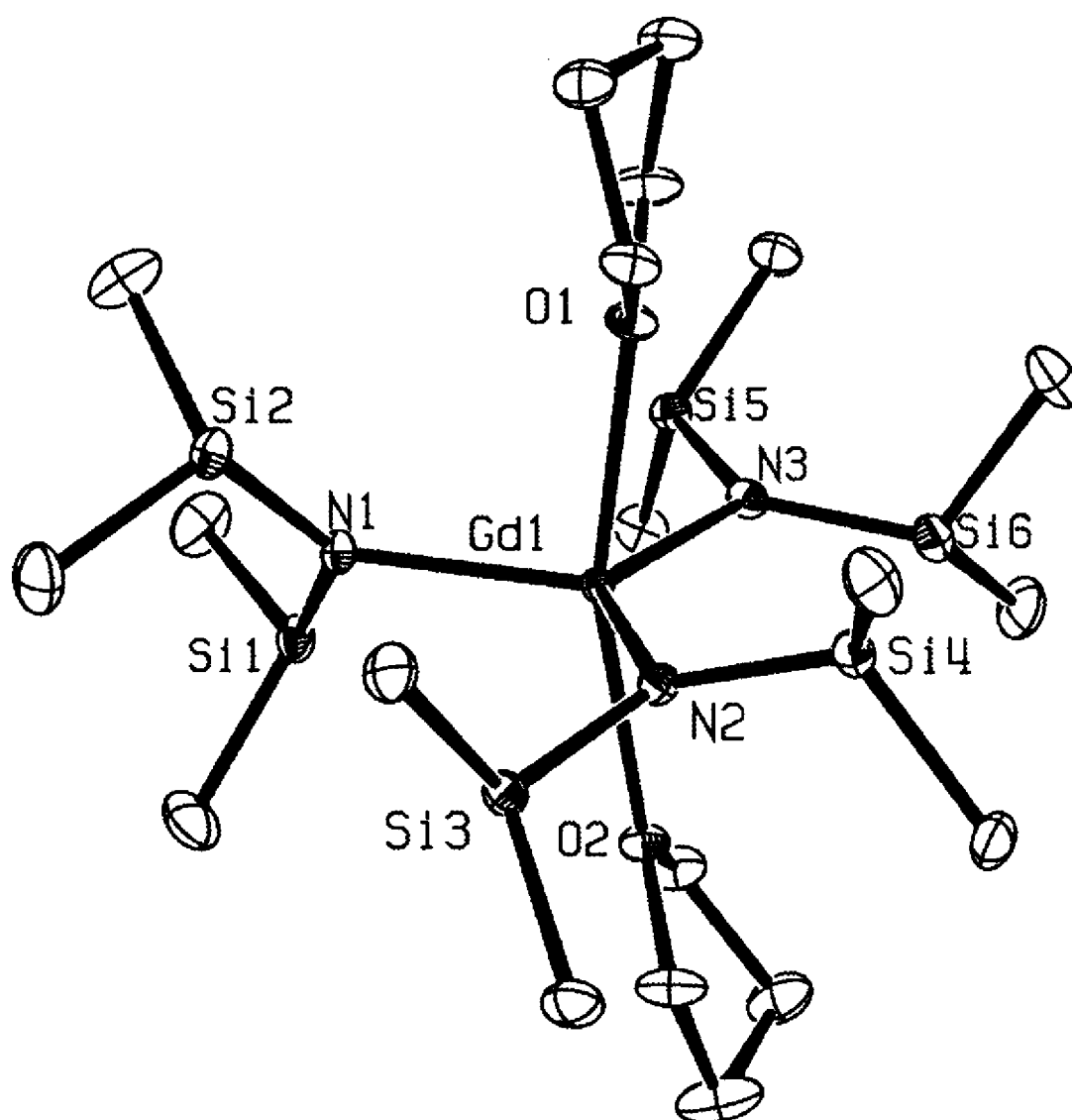
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F19/00(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08F12/00(2006.01)i, C08F36/00(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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)

C07F19/00, C07F7/10, C07F17/00, C08F10/00, C08F12/00, C08F36/00, C07F5/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

Caplus (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	Enhong SHENG et al., A New Heteroatom Coordination Promoted Homolysis of the Yb-N Bond. Synthesis and Structural Characterization of a New Class of Ytterbium(II) and Ytterbium(III) Complexes with Amido and Indenyl Ligands and Catalytic Activities of Ytterbium(II) Complexes, Organometallics, 2003, Vol.22, P.684-692, Abstract, page 689, compound (7)	1, 5-14
P, X	JP 2007-63240 A (Riken, Japan), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims; Par. Nos. [0022], [0026] (Family: none)	1, 5-14

☐ 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
09 July, 2007 (09.07.07)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059389

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claim 1 and portions of claims 5-14 depending on claim 1

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059389

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows.

The chemical structure common to the complexes of claims 1-3 is a metallocene complex wherein an indenyl ligand is coordinated to a metal selected from lanthanoid elements, scandium and yttrium. A compound having such a structure, however, has been publicly known as disclosed in CN1156510 C, 7 July, 2004 (07.07.04), example 22 and Organometallics, 2003, 22, 684-692, compound (7) on page 689.

Since there is no technical relationship among the inventions of claims 1-3 involving a common special technical feature clearly specifying a contribution over the prior art, these inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

Consequently, the claims 1-16 of this international application are considered to contain the following three inventions.

- (1) A metallocene complex represented by the general formula (I) and a use of the complex
Claim 1 and portions of claims 5-14 depending on claim 1
- (2) A metallocene complex represented by the general formula (II) and a use thereof
Claim 2 and portions of claims 5-14 depending on claim 2
- (3) A half metallocene cation complex represented by the general formula (III), a production method thereof and a use thereof
Claims 3, 4, 15, 16 and portions of claims 5-14 depending on claim 3

This international search report covers the metallocene complexes represented by the general formula (I) of the invention (1).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F19/00(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i,
C08F12/00(2006.01)i, C08F36/00(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C07F19/00, C07F7/10, C07F17/00, C08F10/00, C08F12/00, C08F36/00, C07F5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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)

CAplus (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	Enhong SHENG et al., A New Heteroatom Coordination Promoted Homolysis of the Yb-N Bond. Synthesis and Structural Characterization of a New Class of Ytterbium(II) and Ytterbium(III) Complexes with Amido and Indenyl Ligands and Catalytic Activities of Ytterbium(II) Complexes, Organometallics, 2003, Vol.22, P.684-692, Abstract, 689 頁化合物(7)	1, 5-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

関 美祝

4 H

9 0 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2007-63240 A (独立行政法人理化学研究所) 2007. 03. 15, 特許請求の範囲, 段落【0022】, 【0026】 (ファミリーなし)	1, 5-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとその国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1、及び請求の範囲 5-14 の請求の範囲 1 に関する部分

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）について

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～3に記載された錯体の共通する化学構造は、ランタノイド元素、スカンジウム又はイットリウムから選択される金属にインデニル配位子が配位したメタロセン錯体であると認められるところ、そのような構造を有する化合物は、例えば、CN 1156510 C (2004.07.07) の実施例 22 及び Organometallics, 2003, 22, 684-692 の 689 頁化合物(7)に例示されているように公知である。

したがって、請求の範囲1～3に記載された発明は、先行技術に対して行う貢献を明示する共通の特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

よって、請求の範囲1～16に記載されている国際出願の発明の数は、以下に示すとおり3である。

- (1) 一般式(I)で示されるメタロセン錯体及びその錯体の用途
請求の範囲1及び請求の範囲5～14の請求の範囲1に関する部分
- (2) 一般式(II)で示されるメタロセン錯体及びその用途
請求の範囲2及び請求の範囲5～14の請求の範囲2に関する部分
- (3) 一般式(III)で示されるハーフメタロセンカチオン錯体、その製造方法及び用途
請求の範囲3, 4, 15, 16及び請求の範囲5～14の請求の範囲3に関する部分

なお、調査は(1)の一般式(I)で示されるメタロセン錯体に関する部分について行った。