

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5113045号
(P5113045)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 15/06 (2006.01)
C08G 65/12 (2006.01)C07F 15/06
C08G 65/12

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-518292 (P2008-518292)
 (86) (22) 出願日 平成18年6月20日 (2006.6.20)
 (65) 公表番号 特表2008-546785 (P2008-546785A)
 (43) 公表日 平成20年12月25日 (2008.12.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/023888
 (87) 国際公開番号 WO2007/002023
 (87) 国際公開日 平成19年1月4日 (2007.1.4)
 審査請求日 平成21年6月17日 (2009.6.17)
 (31) 優先権主張番号 60/692,237
 (32) 優先日 平成17年6月21日 (2005.6.21)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 11/454,945
 (32) 優先日 平成18年6月19日 (2006.6.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 592035453
 コーネル・リサーチ・ファンデーション・
 インコーポレイテッド
 CORNELL RESEARCH FO
 UNDATION, INCORPORA
 TED
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1485
 O, イサカ, パイン ツリー ロード
 395, スイート 310
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高イソタクチックポリ(プロピレンオキシド)または高イソタクチックポリ(ブチレンオキシド)を直接製造するためのイソタクチック特異的触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C₃ ~ C₆アルキルエポキシドをイソ特異的触媒の存在下で単独重合する工程を含んで
 なる、81%より大きいm-dyad含量を有するイソタクチックポリ(C₃ ~ C₆アル
 キレンオキシド)の製造方法であって、

該イソ特異的触媒は

- a) salph-Co- (開始配位子) ;
- b) メトキシsalph-Co- (開始配位子) ; および
- c) (a)と(b)の組み合わせ

からなる群から選択され、

ここで、salphは、N,N'-ビス(3,5-ジ-C₁ ~ C₄-アルキルサリシリジ
 ン)-1,2-ベンゼンジアミンであり、

該開始配位子は、

- a) ハロゲン化物;
- b) シアノ;
- c) アジド;
- d) ヒドロキシド;
- e) C₁ ~ C₂₀アミド;
- f) C₁ ~ C₂₀カルボキシレート;
- g) C₂ ~ C₂₀ジカルボキシレート;

10

20

- h) C₄ ~ C₂₀ トリカルボキシレート；
i) C₆ ~ C₂₀ アリールカルボキシレート；
j) C₁ ~ C₂₀ アルコキシド；
k) フェノキシド；および

l) (a) ないし (k) の任意の 2 以上の組み合わせ；
からなる群から選択され、開始配位子 (f) ~ (h) のいずれかが所望によりヒドロキシル基によって置換されていてよい、
製造方法。

【請求項 2】

r a c - P O を N , N ' - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリシリジン) - ベンゼンジアミン - C o - 開始配位子の存在下で単独重合する工程を含んでなる、 81 % より大きい m - d y a d 含量を有するイソタクチックポリプロピレンオキシドの製造方法 であつて、 10

該開始配位子は、

- a) ハロゲン化物；
b) シアノ；
c) アジド；
d) ヒドロキシド；
e) C₁ ~ C₂₀ アミド；
f) C₁ ~ C₂₀ カルボキシレート； 20
g) C₂ ~ C₂₀ ジカルボキシレート；
h) C₄ ~ C₂₀ トリカルボキシレート；
i) C₆ ~ C₂₀ アリールカルボキシレート；
j) C₁ ~ C₂₀ アルコキシド；
k) フェノキシド；および

l) (a) ないし (k) の任意の 2 以上の組み合わせ；
からなる群から選択され、開始配位子 (f) ~ (h) のいずれかが所望によりヒドロキシル基によって置換されていてよい、
製造方法。

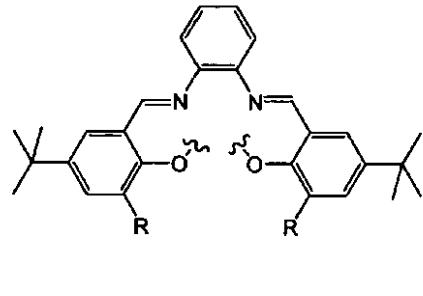
【請求項 3】

分画を要さずに前記 m - d y a d 含量を達成する、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 4】

s a l p h は、式：

【化 1】



(式中、Rは

- a) メチル；
b) エチル；
c) イソプロピル；および
d) t e r t - ブチル

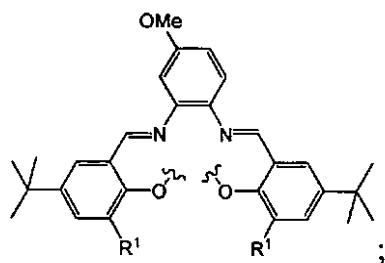
からなる群から選択される。]

を有する、請求項 1 に記載の方法。 50

【請求項 5】

メトキシ salph は、式：

【化 2】

(式中、R¹ は

- a) メチル；
- b) エチル；
- c) イソプロピル；および
- d) t e r t - ブチル

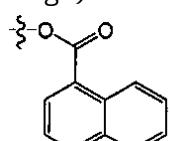
からなる群から選択される。)

を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

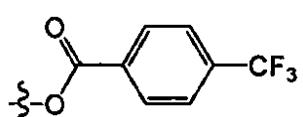
開始配位子は、

- a) - Br ;
- b) - Cl ;
- c) - OH ;
- d) - OMe ;
- e) - OCOMe ;
- f) - OCOBn ;
- g)



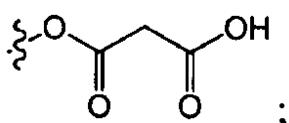
20

h)

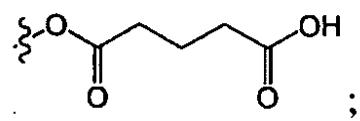


30

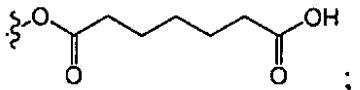
i)



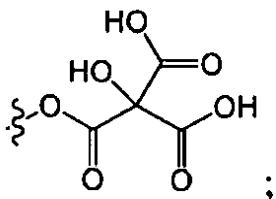
j)



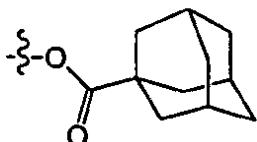
k)



1)



m)



10

からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

$C_3 \sim C_6$ アルキルエポキシドはプロピレンオキシドである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

$C_3 \sim C_6$ アルキルエポキシドはブチレンオキシドである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

生成したポリ ($C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシド) は少なくとも 150,000 g / mol 20
1 の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

ポリ ($C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシド) の m - d y a d 含量は少なくとも 90 % である
、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

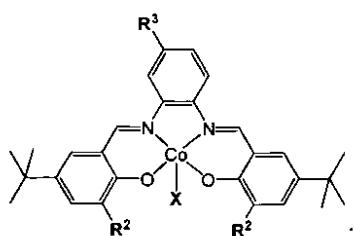
ポリ ($C_3 \sim C_6$ アルキレンオキシド) の m - d y a d 含量は少なくとも 99 % である
、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

$C_3 \sim C_6$ アルキルエポキシドを含むモノマーを、構造：

【化 3】

30



(R² は

- a) メチル；
- b) エチル；
- c) イソプロピル；および
- d) t e r t - ブチル

40

からなる群から選択され、

R³ は - H または - OMe であり；および

X は

- a) ハロゲン化物；
- b) シアノ；
- c) アジド；
- d) ヒドロキシド；
- e) C₁ ~ C₂₀ アミド；

50

- f) C₁ ~ C₂₀ カルボキシレート；
- g) C₂ ~ C₂₀ ジカルボキシレート；
- h) C₄ ~ C₂₀ トリカルボキシレート；
- i) C₆ ~ C₂₀ アリールカルボキシレート；
- j) C₁ ~ C₂₀ アルコキシド；
- k) フェノキシド；および

1) (a) ないし (k) の任意の 2 以上の組み合わせ；

からなる群から選択され、開始配位子 (f) ~ (h) のいずれかが所望によりヒドロキシル基によって置換されていてよい。】

を有する触媒と接触させる工程を含んでなる、イソタクチックポリアルキレンオキシドの
10 製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、米国科学財団許可番号 D M R - 0 0 7 9 9 9 2 および E C S - 9 8 7 6 7 7
1 下の米国政府支援によって、少なくとも部分的に支援を受けたものである。

(関連出願の相互参照)

本出願は、仮特許出願番号第 6 0 / 6 9 2 , 2 3 7 号 (出願日 : 2 0 0 5 年 6 月 2 1 日) の利益を享受し、ここに参考することによって、その全体が本出願の一部を構成するものとする。

【背景技術】

【0002】

高イソタクチックポリプロピレンは結晶質で構造官能性を与えるのに対して、アタクチックポリプロピレンは非晶質でゴム状であるため、ほとんど全ての市販ポリプロピレンはアタクチックよりむしろ高イソタクチックである。ある場合には、ポリ (プロピレンオキシド) は、例えば、接着が重要 (骨格中の酸素により、ポリ (プロピレンオキシド) はポリプロピレンよりも接着が良好であるため) な場合には、ポリプロピレンに比べて有利である；しかし、全ての市販ポリ (プロピレンオキシド) はアタクチック (かつ非晶質) であって、構造官能性に適さず、溶解への耐性がない。その一方、イソタクチックポリ (プロピレンオキシド) は結晶質で構造官能性に適し、溶解への耐性がある。

【0003】

市販ポリ (プロピレンオキシド) がアタクチックである理由は、光学活性プロピレンオキシドが高コストであるため、および、イソ特異的に r a c - プロピレンオキシドを重合し得る触媒がなく、そのためイソタクチックポリ (プロピレンオキシド) を合成するほぼ全ての場合で、生成物がイソタクチックとアタクチックポリ (プロピレンオキシド) の混合物となるためである。イソタクチックポリ (プロピレンオキシド) を回収するためには、例えば、アタクチックポリ (プロピレンオキシド) は溶解するがイソタクチックポリ (プロピレンオキシド) は溶解しない。より低いアセトン中に混合物を浸漬することによって、混合物を分画しなくてはならず、分画には時間を要しかつ高価である。

【0004】

イソタクチックポリ (プロピレンオキシド) を单一生成物として生成する触媒が開発された (Y o s h i n o , N . ら、 M a c r o m o l . C h e m . . 1 8 9 , 1 9 0 3 - 1 9 1 3 (1 9 8 8) を参照) が、該製造は何日也要し、また m - d y a d 含量は 8 1 % より小さい。

【0005】

より高い d y a d 含量には、より高い融点の利点、したがって、より高い使用温度のための適性がある。

【0006】

また、高い M_n を達成する既知の触媒は高い多分散性指数 (P D I) を与え、低い P D I を達成する触媒は低い M_n を与える。

10

20

30

40

50

【0007】

本明細書中で使用するように、PPOはポリ(プロピレンオキシド)を意味し、POはプロピレンオキシドを意味する。

【非特許文献1】Yoshino, N.ら、Macromol. Chem., 189, 1903-1913 (1988)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

(発明の要旨)

本発明の目的は、rac-プロピレンオキシド由来の高イソタクチックPPOおよびrac-1-ブチレンオキシド由来の高イソタクチックポリ(ブチレンオキシド)を直接的に(即ち、分画なしに)与え、低PDIを有する高M_nを得ることを可能とする触媒を提供することにある。 10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明において、M_n、即ち、数平均分子量、およびPDIは、ポリスチレン標準によって1, 2, 4-トリクロロベンゼン中、140で較正したサイズ排除クロマトグラフィーを用いて決定される。

【0010】

第一の実施形態と表示される本発明のある実施形態では、rac-プロピレンオキシド重合およびrac-1-ブチレンオキシド重合にとって有用なイソタクチック特異的触媒、即ち(salphまたはメトキシsalph)Co(開始配位子)であって、ここでsalphはN,N'-ビス(3,5-ジ-C₁~C₄-アルキルサリシリジン)-1,2-ベンゼンジアミンまたはN,N'-ビス(3-C₁~C₄-アルキル-5-tert-ブチルサリシリジン)-1,2-ベンゼンジアミンであるもの、が提供される。好適な場合には、salphはN,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリシリジン)-1,2-ベンゼンジアミンであり、開始配位子はアセテート(-OCOR)またはアルコキシド(-OR)(ここでR=CH₃である)である。 20

【0011】

第二の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、(salph)Coまたは(Metoxisalph)Coを塩化メチレン中に溶解し、H(開始配位子)を添加し、および溶液の塩化メチレンを大気中に蒸発させることによって、触媒を製造する。 30

【0012】

第三の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、本発明は、イソ特異的、即ち、イソタクチック特異的な触媒の存在下でrac-POを単独重合することを含んでなる、純粋な高イソタクチック(m-dyad含量>81%、例えば、>90%、例えば、少なくとも99%)の製造方法を対象とする。本発明では、m-dyad含量は、¹³C-NMR分光法(CDCl₃、125MHz)によって決定される。本発明で使用するよう、「m-dyad」はmeso-dyadを意味する。一般的に、該方法は、エポキシド、例えば、C₁~C₁₀アルキレンオキシドを、コバルトを3+酸化状態で含有する金属錯体を含有するシップ塩基の存在下で単独重合することを含む。 40

【0013】

第四の実施形態と表示される本発明のさらに別の実施形態では、本発明は、rac-1-ブチレンオキシドをイソ特異的、即ち、イソタクチック特異的な触媒の存在下で重合する工程を含んでなるイソタクチックポリ(ブチレンオキシド)の製造方法を対象とする。

【0014】

第五の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、本発明は、81%より大きい、例えば、90%より大きい、例えば、少なくとも99%のm-dyad含量を有し、かつ重合触媒残渣を含有するイソタクチックPPOを対象とする。

【0015】

第六の実施形態と表示される本発明のさらに別の実施形態では、本発明は、81%より大きい、例えば>90%、例えば、少なくとも99%のm-dyad含量を有し、かつアタクチックイソタクチックPPO混合物の分画、例えば、アタクチックイソタクチック混合物の分画中にアタクチックPPOを溶解するために用いられた0のアセトン、を示す残渣を含有しない、イソタクチックPPOを対象とする。

【0016】

第七の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、本発明は、81%より大きい、例えば、>90%、例えば、少なくとも99%のm-dyad含量、および150,000g/molより大きいM_nを有するイソタクチックPPOを対象とする。

【0017】

第八の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、本発明は、81%より大きい、例えば、>90%、例えば、少なくとも99%のm-dyad含量、および2.0より小さいPDIを有するイソタクチックPPOを対象とする。

【0018】

第九の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、本発明は、81%より大きい、例えば、>90%、例えば、少なくとも99%のm-dyad含量を有し、かつ、アタクチックPPOを含有しない、即ち、微量でさえ含有しない、イソタクチックPPOを対象とする。

【0019】

第十の実施形態と表示される本発明の別の実施形態では、本発明は、非イソタクチックPPOと未分画イソタクチックPPOとの混合物を与える工程を含んでなる、未分画イソタクチックPPOの性質を変性する方法を対象とする。

【0020】

用語「開始配位子」は、本発明において、エポキシドを開環し得る任意の配位子を意味するために用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

(詳細な説明)

次に、rac-プロピレンオキシド重合とrac-1-ブチレンオキシド重合に有用なイソタクチック特異的な触媒を対象とする、本発明の第一の実施形態に言及する。触媒もまた、C₂~C₁₀アルキレンオキシドとCO₂の共重合体であって環式アルキレンカーボネート副生成物が10%未満のものを、米国仮特許出願番号60/616,630または米国特許出願番号11/244,231(ここに参照することによって、その全体が本明細書の一部を構成するものとする)に記載された条件下で調製するのに有用である。

【0022】

第一の実施形態の触媒は、(salphまたはメトキシsalph)Co(開始配位子)である。

【0023】

触媒は、好ましくは、(salphまたはメトキシsalph)Co(開始配位子)、(ここで開始配位子は、好ましくは、ハロゲン(例えば、Cl、Br、I)、C₁~C₂₀アミド、シアノ、アジド、C₁~C₂₀アルキルカルボキシレート、例えばモノ-、ジ-およびトリカルボキシレート、並びにヒドロキシル置換されたもの、C₁~C₂₀アリールカルボキシレート、例えばアダマンチルカルボキシレート、C₁~C₂₀アルコキシドおよびフェノキシドおよびOHからなる群から選択される)からなる群から選択される。

【0024】

これらの触媒の例は、(salph)CoOAc[Acはアセトイルである]、(salph)CoBzOAc[BzOAcはベンジルアセトイルである]、(salph)CoNpOAc[NpOAcはナフチルアセトイルである]、(salph)CoOMe[OMeはメトキシである]、および(メトキシsalph)CoOAc[OAcはアセト

10

20

30

40

50

イルであって、ここで salph は N , N' - ビス (3 , 5 - ジ - tert - プチルサリシリジン) - 1 , 2 - ベンゼンジアミンである] である。

【 0025 】

いかなる理論によっても制約されないが、イソ特異性の起源は、溶媒を結晶性錯体へ添加する際、完全溶解に抵抗する凝集体に原因するものと考えられる。アキラルコバルト錯体は、錯体が C2- 対称軸に関係するキラル様に結晶化する。溶媒および / またはエポキシドを添加すると、錯体は部分的に溶解するが、隣接コバルト中心からなるキラル活性部位を有さないものである。これらのコバルト中心は協力して作用して、イソ特異的にキラルエポキシドを重合する。錯体は、凝集またはインサイチュ配位子修飾によるキラル環境で存在する。

10

【 0026 】

次に、イソタクチック特異的な触媒をいかに製造するかを対象とする、本発明の第二の実施形態に言及する。 (salph) Co は、実施例 I に後述するようにして製造する。開始配位子は、 (salph) Co を塩化メチレン中に溶解し、 H (開始配位子) を添加し、および溶液の塩化メチレンを大気中に蒸発させることによって、導入される。

【 0027 】

(salph) Co から (salph) CoOAc の調製は、後述の実施例 II に詳説される。 (salph) CobzOAc を製造するためには、実施例 II の前記調製中の酢酸に代えてベンジル酢酸を使用する。 (salph) ConpOAc を製造するためには、実施例 II の前記調製中の酢酸に代えてナフチル酢酸を使用する。 (salph) CoOMe を製造するためには、 (salph) Co をメタノール中に溶解し、溶液のメタノールを大気中に蒸発させる。 (メトキシ salph) CoOAc の調製は、実施例 II に後述される。メトキシ (salph) Co は、実施例 III の「 3 の調製」に記載されたように、 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒドを 4 - メトキシ - 1 , 2 - フェニレンジアミンに添加して実施例 III に記載された生成物 3 を製造することによって調製した。該生成物 3 は、実施例 III の「 4 の調製」に記載されたように、 (メトキシ salph) Co に変換された。 (メトキシ salph) CoOAc を製造するためには、実施例 III に記載されたように、 (メトキシ salph) Co を塩化メチレン中に溶解し、次いで、 H (開始配位子) (この場合は酢酸) を添加し、その後、溶媒を大気中に蒸発させる。

20

【 0028 】

次に、 rac - プロピレンオキシドをイソ特異的、即ち、イソタクチック特異的な触媒の存在下で単独重合する工程を含んでなる、純粋な高イソタクチック PPO の製造方法を対象とする、本発明の第三の実施形態に言及する。イソ特異的触媒は、例えば、本発明の第一および第二の態様の触媒、即ち、 (salph またはメトキシ salph) Co (開始配位子) である。反応のための溶媒は、好ましくは、非環式エーテル (例えば、ジエチルエーテル) または芳香族炭化水素 (例えば、トルエン) であり、或いは、反応を無溶媒 (ニート) で行ってよい。トルエンおよびジエチルエーテルでは、反応条件は、好ましくは、 0 . 75 ~ 5 mol / リットル PO / 溶媒、 [PO] / [触媒] = 250 : 1 ~ 750 : 1 、および温度範囲 0 ~ 50 であった。反応をニートで行った際には、 [PO] / [触媒] は 250 : 1 ~ 750 : 1 が好ましく、温度は 0 ~ 30 が好ましかった。反応時間は 0 . 5 ~ 6 時間および TOF 範囲 50 ~ 250 hr⁻¹ が好ましかった。得られた分子量 (Mn) は 168 , 000 g / mol ~ 423 , 000 g / mol であって、 PD I の範囲は 1 . 4 ~ 2 . 5 であった。メソ - dyad 含量は > 99 % であった。重合と結果の詳細は、後述の実施例 V に示す。

30

【 0029 】

次に、 rac - 1 - プチレンオキシド (BO) をイソ特異的 (イソタクチック特異的) な触媒の存在下で重合する工程を含んでなるイソタクチックポリ (プチレンオキシド) の製造方法である、第四の実施形態の方法に言及する。典型的な触媒は、上記に説明した触媒である。重合条件は、上記した rac - PO の条件と同様である。重合は、 25 、 [

40

50

$B_O] = 5 M$ および $[B_O] / [(salph)CoOAc] = 500 : 1$ で、最適化される。m-Dyad 含量は 99% より大きかった。同様条件下で、rac-1-ヘキセンオキシド (HO) は、増加する反応時間で 18 時間、25℃、ニートで行って、3% の収率であった。これは、後述の実施例 IX に記載されている。

【0030】

次に、本発明の第五の実施形態に言及する。新規生成物は、81% より大きい、例えば、90% より大きい、例えば、少なくとも 99% の m-dyad 含量を有し、かつ重合触媒残渣を含有するイソタクチック PPO である。重合触媒残渣が存在するという事実は、通常はアタクチック PPO をアセトンで溶解することによる分画は重合触媒をも抽出することから、イソタクチック PPO 生成物が分画によって得られなかつことを示している。
10 重合触媒残渣は、 1H -NMR スペクトルおよび $^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルにおけるイミンのシフトによって検出可能である。

【0031】

次に、本発明の第六の実施形態に言及する。別の新規生成物は、81% より大きい、例えば、90% より大きい、例えば、少なくとも 99% の m-dyad 含量を有し、アタクチックイソタクチック PPO 混合物の分画を示す残渣、例えば、アセトン残渣またはメタノール、を含有しないイソタクチック PPO であつて、即ち、生成物の除去は上述の分画によっては得られないことを示す。

【0032】

次に、本発明の第七の実施形態に言及する。本発明の別の新規生成物は、81% より大きい、例えば、90% より大きい、例えば、少なくとも 99% の m-dyad 含量、および 200,000 g/mol より大きい、例えば、200,000 g/mol より大きい M_n を有するイソタクチック PPO である。これは、実施例 IV の表 1 に例示されている。
20

【0033】

次に、本発明の第八の実施形態に言及する。本発明の別の新規生成物は、81% より大きい、例えば、90% より大きい、例えば、少なくとも 99% の m-dyad 含量、および 2.0 より小さい、例えば、1.75 より小さい、例えば、1.50 より小さい PDI を有し、とりわけ 150,000 g/mol または 200,000 g/mol より大きい M_n を有するイソタクチック PPO である。これは、実施例 IV の表 1 に例示されている。
30

【0034】

次に、本発明の第九の実施形態に言及する。本発明の別の新規生成物は、81% より大きい、例えば、90% より大きい、例えば、少なくとも 99% の m-dyad 含量を有し、かつアタクチック PPO を全く含有しない（分画によって得られたイソタクチック PPO は少なくとも微量のアタクチック PPO を含有する）イソタクチック PPO である。微量以上のアタクチック PPO が存在しないことは、 $^{13}C\{^1H\}$ NMR 分光法によって検出可能である。

【0035】

次に、本発明の第十の実施形態、即ち、非イソタクチック PPO（例えば、シンジオタクチック PPO またはアタクチック PPO）と未分画イソタクチック PPO との混合物を与える工程を含んでなる、未分画イソタクチック PPO の特性を変性する方法に言及する。この方法は、99.9% ~ 0.1%、例えば、95% ~ 50% のイソタクチック PPO との混合物における 0.1 重量% ~ 99.9 重量%、例えば、5 重量% ~ 50 重量% の非イソタクチック PPO を与えるために行われる。この方法は、例えば、柔軟性を導入するために行われる。この方法は、本明細書の実施例 XI に例示されている。
40

【0036】

用語「未分画イソタクチック PPO」は、本発明において、その処理前の状態から変化のないポリマーを意味するために用いられる。未分画イソタクチック PPO は、重合触媒残渣の存在の検出、アタクチックイソタクチック混合物からイソタクチック PPO を分画

10

20

30

40

50

する溶媒の不検出、および少なくとも微量のアタクチックPPOの検出によって、示される。

本発明を、以下の実施例によって説明する。

【実施例】

【0037】

〔実施例I〕

(salph)Coの調製

N,N'-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルサリシリデン)-1,2-フェニレンジアミノコバルト(1)。

テフロンコートした攪拌バー、N,N'-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルサリシリデン)-1,2-フェニレンジアミン(3.0g、5.5mmol)およびコバルト(I)アセテート四水和物(0.98g、3.9mmol)が充填されたフラスコに、窒素下で、脱気エタノール(150mL)を添加した。フラスコを80℃に20分間加熱し、その後、22℃に冷却した。空气中で真空濾過によって溶媒を除去し、固体をメタノールで洗浄した。暗赤色粉末を、塩化メチレン(30mL)中に溶解し、ヘキサン(700mL)で層状とし、次いで0℃に冷却することによって、これを再結晶化した。24時間後、暗赤色結晶1が得られ、これを真空濾過によって単離した(2.3g、98%収率)。IR(KBr、cm⁻¹): 2960, 2873, 1575, 1523, 1465-1359, 1260。結晶データ(固体状態構造、以下に示す): 三斜晶系、a = 9.2149(3)、b = 12.9485(5)、c = 14.3796(6)、= 107.645(2)°、= 93.624(2)°、= 95.851(2)°、V = 1618.5(1)³、空間群P-1; Z = 2、(C₃₆H₄₆CoN₂O₂)についての式量597.68g/molおよび密度(計算値)=1.226mg/m³; R1 = 0.0326およびRw2 = 0.0945(I>2(I))。

【0038】

〔実施例II〕

(salph)CoOAcの調製

(N,N'-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチルサリシリデン)-1,2-フェニレンジアミノコバルトアセテート(2))。

テフロン攪拌バーが充填された200mLのビーカーに、塩化メチレン(10mL)中に溶解した1(1.00g、1.67mmol)、および酢酸(0.100mL、1.75mmol)を添加し、溶媒を蒸発させながら溶液を空气中で攪拌し、鮮赤色粉末を産出した。粉末2をペンタンで洗浄し、真空で12時間乾燥した(1.1g、97%収率)。IR(KBr、cm⁻¹): 2967, 2876, 1613, 1580, 1524, 1490-1361, 1252。

(salph)CoBzOAcを製造するためには、等モル量のベンジル酢酸を酢酸に代えて使用する。

(salph)CoNpOAcを製造するためには、等モル量のナフチル(naphthyl)酢酸を酢酸に代えて使用する。

(salph)CoOMEを製造するためには、過剰量のメタノールを酢酸に代えて使用し、メタノール中への溶解を塩化メチレン中への溶解に代えて実施する。

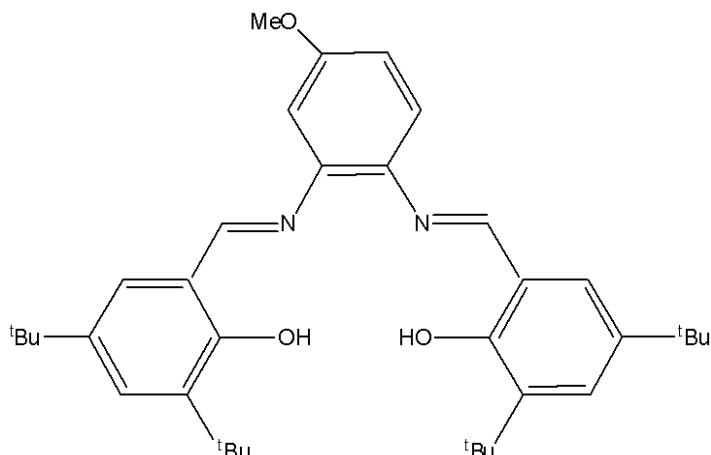
【0039】

〔実施例III〕

(メトキシsalph)CoOAcの調製

化合物3を下記に表す。

【化1】



10

3

下記に示すようにして化合物3を調製した。

3の調製：

テフロン攪拌バーが装備された100mLの丸底フラスコ中で、3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンズアルデヒド(1.47g、6.27mmol)を、THF(10mL)に溶解した4-メトキシ-1,2-フェニレンジアミン(0.433g、3.14mmol)に添加した。エタノール(40mL)を添加し、溶液を24°で攪拌した。その後、還流冷却器をフラスコに装着し、これを95~18時間加熱した。反応物を24に冷却した。溶液を20mLに濃縮すると、固体物が沈殿した。固体物を濾過および冷エタノールで洗浄し、黄色/オレンジ色の固体を得た(0.424g、23.7%)。

20

【0040】

以下のようにして、化合物3を(メトキシsalph)Co、化合物4に変換した：

4の調製：

3(0.400g、0.701mmol)およびコバルトアセテート四水和物(0.124g、0.498mmol)を、50mLの丸底フラスコ中で混ぜ合わせた。N₂下で、脱気エタノールを添加し、24で2時間攪拌した。混合物をN₂下で濾過し、H₂O(15mL)、次いでMeOH(15mL)で洗浄した。固体物を回収し、真空下で数時間乾燥して、暗赤色/茶色粉末(0.289g、95.4%)を得た。

30

【0041】

以下のようにして、化合物4を(メトキシsalph)CoOAc(化合物5)に変換した：

5の調製：

4(0.2g、0.4mmol)をN₂下で乾式CH₂Cl₂(30mL)中に溶解し、5分間攪拌した後、酢酸(0.05mL、0.9mmol)を添加した。溶液をさらに5分間攪拌した後、フラスコを大気に開放した。溶媒を蒸発させながら溶液を18時間大気中で攪拌した。固体物を真空下で18時間乾燥した後、ペンタンで洗浄し、真空下で乾燥して、暗赤色粉末(0.2g、80%)を得た。

40

【0042】

〔実施例IV〕

イソタクチックPPOを製造するためのrac-PPOの重合

(salph)CoOAc(2)を用いてrac-PPOを重合するために、以下の手順を利用した。

rac-PPOの重合のための代表的な手順。ドライボックス内で、シュレンク管に2(9.4mg、0.014mmol)およびテフロン攪拌バーを充填した後、シールして、

50

ドライボックスから取り出した。トルエン(6.6 mL)をN₂下で添加し、溶液を0とした。rac-PO(0.50 mL, 7.2 mmol)を気密シリンジ経由で添加し、0で2時間攪拌した。NMR解析のため反応混合物からアリコートを取り出した後、1NのHCl(5.0 mL)でクエンチした。未反応POを真空で除去し、沈降ポリマーを溶解するために塩化メチレン(20 mL)を添加した。有機層を分離し、回転蒸発によって22で溶媒を除去した(370 mg, 89%)。この段階で、ポリマーは触媒残渣を含有する。熱アセトン(5.0 mL)中で溶解することによってポリマーを精製した後、得られた溶液を25のアセトン(150 mL)に滴加した。ポリマー溶液を0に3時間冷却した。白色沈殿物を濾過し、真空で恒量(360 mg, 86%)になるまで乾燥した。

10

【0043】

40でのrac-POの重合。ドライボックス内でシュレンク管を準備し、上記の代表手順に従って溶媒を添加した。rac-PO(0.50 mL, 7.2 mmol)を気密シリンジ経由で添加した。シュレンク管をシールして直ぐに40に加熱した。重合混合物を2時間攪拌した後、シュレンク管を冷水中(100 mg, 32%)に浸漬することにより素早く冷却した。

結果および条件を下記表1に示す。

【0044】

【表1】

表1^a

rac-プロピレンのイソ特異的重合

(Salph)CoOAcにより触媒されたオキシド

エントリー	溶媒	[PO] (mol/L)	[PO]/ [2]	T _{rxn} (°C)	収率 ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)	M _n ^d (kg/mol)	M _w /M _n ^d	mm-triads ^e (%)	T _m ^f (°C)
1	THF	1.0	500	0	<1	ND	ND	ND	ND	ND
2	CH ₂ -Cl ₂	1.0	500	0	<1	ND	ND	ND	ND	ND
3	トルエン	1.0	500	0	23	60	168	1.45	>99	67
4	トルエン	1.0	500	0	89	220	287	1.40	>99	66
5	トルエン	0.5	500	0	1	3	ND	ND	ND	ND
6 ^g	トルエン	1.0	1000	0	6	30	144	4.81	>99	67
7	トルエン	1.0	500	25	40	100	222	2.46	>99	68
8	トルエン	1.0	500	40	32	80	209	2.11	<99	67
9	トルエン	1.0	500	-20	<1	ND	ND	ND	ND	ND

20

【0045】

^a 0.5 mLのrac-プロピレンオキシド(rac-PO)を用いた2時間の重合ラン(エントリー6を除く11エントリーに適用)。^b 未処理ポリマー重量に基づく。

^c 遷移周波数 = モルPO(モル2・h)。^d ポリスチレン標準で1, 2, 4-トリクロロベンゼン中140にて較正されたサイズ排除クロマトグラフィーにより決定。

^e ¹³C{¹H}NMR分光法(CDCI₃, 125 MHz)により決定。^f 示差走査熱量法、操作-90~90、1/分により決定。^g 1.0 mLのrac-PO。

30

【0046】

(salph)CoOAc(下記表2の1a)、(salph)CoBzOAc(下記表2の1b)、(salph)CoNpOAc(下記表2の1a)、(salph)CoOMe(下記表2の1d)および(salph)CoOAcを用いてrac-POのイソ特異的重合を行った。結果を表2に示す。

40

【0047】

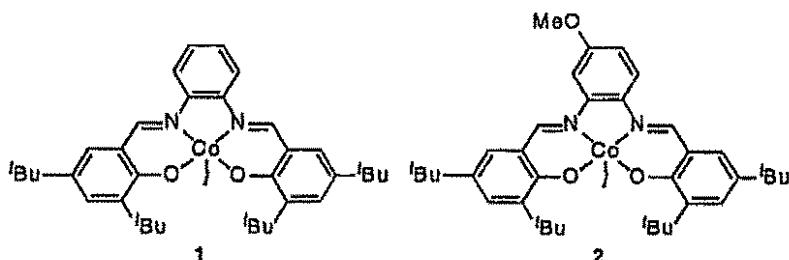
表2

(salph)CoOAc、(salph)CoBzOAc、(salph)CoNpO

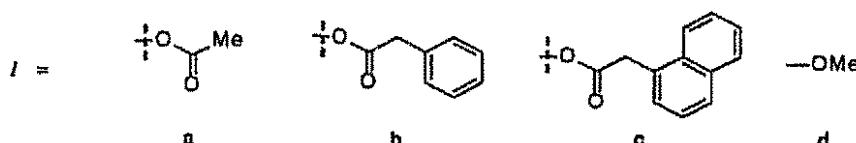
50

A c、(s a l p h) C o O M e および (メトキシ s a l p h) C o O A c を用いた r a c - P O のイソ特異的重合

【化 2】



10



【0048】

【表 2】

ラン	開始剤	[PO]/[Co]	溶媒	[PO] (mol/L)	温度 (°C)	時間 (h)	収率 ^a (%)	M _n	M _w /M _n	[mm] (%)	T _m (°C)	実験No.
1	1a	500	トルエン	1.0	0	2	86	287	14	>99	64	HMA2-103
2	1b	500	トルエン	5.0	0	4	86	423	14	>99	67	HMA3-021
3	1c	1000	—	neat	25	20	8 ^b	294	1.4	99	65	HMA3-103
4	1d	500	—	neat	25	4	72	371	1.5	99	69	HMA4-115
5	2a	500	—	neat	25	18	32	492	1.6	>99	()	KLP2-196

20

【0049】

これらの実験すべてにおいて、¹³C {¹H} NMR 分光分析法によって、イソタクチック PPO 生成物中にアタクチック PPO の痕跡は全く検出されない。

【0050】

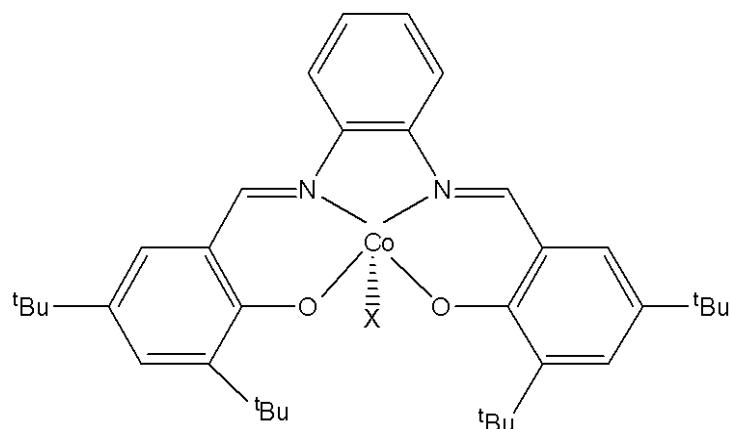
【実施例 V】

30

S a l p h がジ - t e r t ブチルを含み、開始配位子を変化させた触媒による r a c - P O の重合

使用した触媒は構造式：

【化 3】



40

を有する。

下記表 3 に示す反応条件および収率結果で、実験ランを行った。重合はニートまたはトルエン中ランのいずれかであった。いかなる場合でも、mm-triad は 99 % より大きかった。

50

【0051】

【表3】

表3

エントリー	X	時間 h	[PO] [Co]	温度 °C	[PO] M	収率
kIp-5-7	Br	18	500	25	7	15.5
kIp-2-234	OCH ₃	18	500	25	14	89.2
kIp-2-287	マロン酸	20	500	25	2	6.7
kIp-2-282	クエン酸	20	500	25	14	3
kIp-2-283	ピメリン酸	20	500	25	14	5
kIp-2-293	グルタル酸	20	500	25	14	2.5
kIp-3-41	Ad-COOH	24	500	25	14	37 (1-アダマンチルカルボン酸)
kIp-4-147	Cl	18	500	25	7	18
kIp-5-79	OH	18	500	25	14	88.2

【0052】

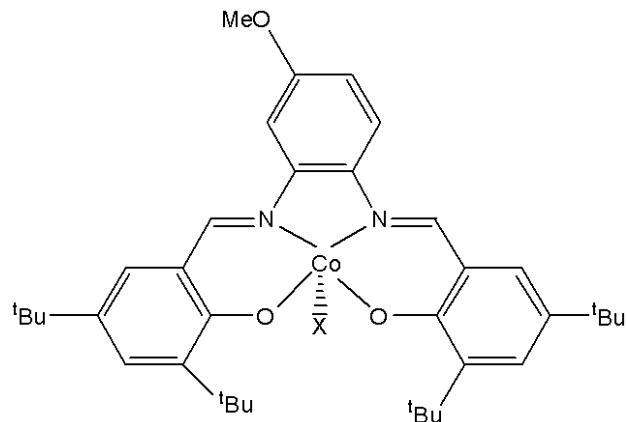
【実施例V I】

メトキシsalphがジ-tertブチルを含み、開始配位子を変化させた触媒によるrac-POの重合

20

触媒は構造式：

【化4】



30

を有する。

下記表4に示す反応条件および収率結果で、実験ランを行った。全ての反応をニートで行い、mm-triadは99%より大きかった。

【0053】

【表4】

表4

エントリー	X	時間 h	PO:Co	温度 (°C)	[PO] M	収率 (%)
kIp-2-175	OAc	18	0.2	25	14	78.8
kIp-2-206	4-CF ₃ -安息香酸	18	500	25	14	1
kIp-5-81	OMe	18	500	25	14	17.1

40

【0054】

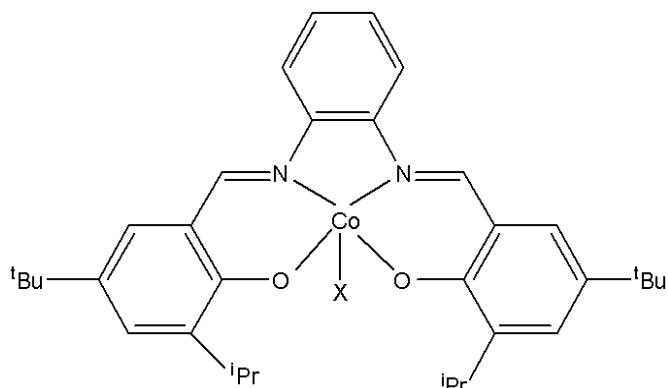
【実施例V II】

Salphが3-tert-ブチル-5-イソプロピルを含み、XがOMEである触媒によるrac-POの重合

50

触媒は構造式：

【化5】



10

[式中、XはOMeである。]

を有する。

[PO] : [Co]を500:1とし、[PO]をトルエン中で7Mとし、他の下記表5に示す条件および結果で、実験ランを行った。

【0055】

【表5】

表5

エントリー	時間	温度	収率	[mm]	[mr]	[rr]
	H	°C	%	%	%	
klp-4-117	19	25	14.8	76.3	17.0	6.7
klp-5-71	18	25	10.5	73.4	16.5	10.1

20

【0056】

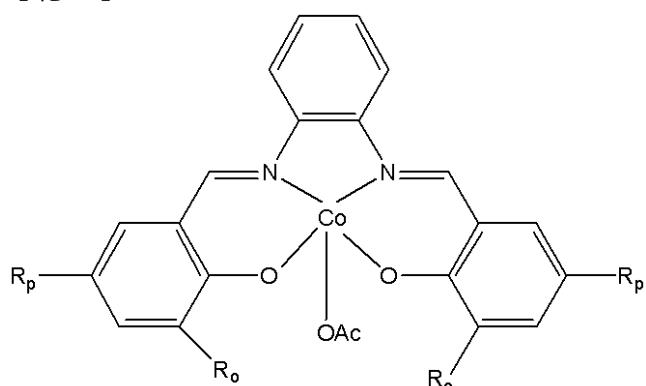
〔実施例VII〕

サリシリジンのアルキル置換基を変化させ、XはOAcである、rac-POの重合

触媒は構造式：

30

【化6】



40

を有する。

重合条件および収率結果を下記表6に示す。

【0057】

【表6】

表6

エントリー	Ro	Rp	溶媒	[PO] (M)	PO:Co	時間 (h)	温度 (°C)	収率 (%)	m-dyad (%)
kIp-4-72	iプロピル	tブチル	トルエン	3	500	17	25	20.3	86
kIp-4-31	エチル	tブチル	ヘキサン	5	500	24	25	5.4	72
kIp-3-281	メチル	tブチル	-	14	500	24	25	14.2	65

【0058】

〔実施例IX〕

(salph)CoOAcである2を用いたrac-1-ブチレンオキシドの重合

rac-1-ブチレンオキシド(BO)の最適化重合。ドライボックス内で、バイアルに2(7.5mg、0.011mmol)、テフロン攪拌バーおよびトルエン(0.65mL)を充填した。混合物を攪拌しながら、rac-BO(0.50mL、5.8mmol)をバイアルに添加した。直ちにテフロンで裏打ちした蓋でバイアルをシールし、ドライボックスから取り出した。反応物を25で4時間攪拌した後、1NのHClでクエンチした。塩化メチレン(20mL)を溶液に添加し、有機層を分離した。回転蒸発によって22で溶媒を除去した。残存するコバルトを除去するため、ポリマーをトルエン(40mL)中に溶解し、活性化アルミナを用いて攪拌した後、真空filtrationによってfiltrationを行った。回転蒸発によって22で溶媒を濾液から除去した後、真空で乾燥し、淡黄色ゲル(110mg、26%)を得た。¹H-NMR(CDCl₃、500MHz): 0.94(ブロード、3H)、1.51-1.58(ブロード、2H)、3.33(ブロード、1H)、3.55(ブロード、2H)。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃、125MHz): 9.92、25.07、72.62、81.11。GPCデータ: M_n = 185, 000g/mol、M_w/M_n = 2.08。

【0059】

〔実施例X〕

(salph)CoOAcを用いた1-ヘキセンオキシドの重合

1-ヘキセンオキシド(HO)の重合。ドライボックス内で、2(6.6mg、0.012mmol)をテフロン攪拌バーが充填されたバイアルに添加した。攪拌しながら、HO(0.50mL、4.1mmol)をバイアルに添加した。直ちにテフロンで裏打ちした蓋でバイアルをシールし、ドライボックスから取り出した。反応物を25で18時間攪拌し、次いで得られた重合混合物のアリコートを¹H-NMR分析のためにバイアルから取り出した(3.0%)。

【0060】

〔実施例XI〕

未分画イソタクチックPPOと非イソタクチックPPOの混合物の製造

(N,N'-ビス-(5-tert-ブチル-3-イソプロピルサリシリデン)-1,2-フェニレンジアミノ)コバルトアセテート(6)の調製。ドライボックス内で、シュレンク管にAlCl₃(1.5g、11.2mmol)およびテフロン被覆攪拌バーを充填した。N₂下で、2-イソプロピルフェノール(15.1mL、112mmol)、次いで2-クロロ-2-メチルプロパン(14.5mL、134mmol)を添加した。得られた混合物を25で18時間攪拌した。氷水とジエチルエーテルを添加した。エーテル層をH₂Oで2度、次いで塩水で1度洗浄した。有機層をMgSO₄上で乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ(20%EtOAc/ヘキサン)によって精製して、黄色油を得た(19g、87%)。精製フェノール(12g、62mmol)を、乾燥トルエンおよび2,6-ルチジン(12mL、100mmol)中に溶解した。溶液を0に冷却し、SnCl₄をゆっくり添加した。反応物を15分間攪拌した後、パラホルムアルデヒドを添加した。乾燥管をシュレンク管に装着し、次いで、これを100に16時間加熱した。反応物を25に冷却した後、1NのHClを添加し、得られた懸濁液をセリ

10

20

30

40

50

ット上で濾過した。有機層を H_2O で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥した。濃度によって、粘性の黄色 / 茶色油 (10 g、74%) が生成した。油を $MeOH$ (75 mL) 中に溶解し、1,2-ジアミノベンゼン (2.4 g、2.3 mmol) を添加した。溶液を4時間還流し、次いで、25℃に冷却した。黄色固体を壊し、これを濾過、 $MeOH$ で洗浄して、真空下で乾燥した (4.0 g、34%)。得られた配位子 (1.5 g、2.9 mmol) をトルエン (15 mL) 中に溶解し、コバルトアセテート四水和物 (0.73 g、2.9 mmol) を $MeOH$ 中に溶解した。トルエン溶液を $MeOH$ 溶液に添加し、溶液を 25℃で1時間攪拌した。赤色固体を濾過、 $MeOH$ で洗浄、および真空下で乾燥した (1.4 g、83%)。固体を CH_2Cl_2 中に溶解し、酢酸 (0.10 mL、2.4 mmol) を添加した。全溶媒が蒸発するまで溶液を大気中で攪拌した。固体をペンタンで洗浄し、真空下で乾燥した (1.4 g、93%)。

【0061】

6によるrac-POの代表的な重合：

ドライボックス内で、6 (9.0 mg、0.014 mmol) およびテフロン攪拌バーをバイアルに充填した。トルエン (0.50 mL) を添加し、懸濁液を3分間攪拌した。次に、rac-PO (0.50 mL、7.1 mmol) を添加して、テフロンで裏打ちした蓋でバイアルを素早くシールした。重合物を 25℃で20時間攪拌した。重合物を 1N 的 HCl でクエンチし、残存する PO を真空下で除去した。ポリマー残渣を CH_2Cl_2 中に溶解し、 HCl を夜通し反応させた。溶液を H_2O で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥し、次いで、真空下で濃縮した (0.63 g、15%)。得られたポリマーは $^{13}C\{^1H\}$ NMR 分光法によれば 84% の m-dyad を有し、したがって、およそ 20% のアタクチック PPO と 80% のイソタクチック PPO の混合物として作用する。

【0062】

変形

本発明の上述記載は、特定の操作可能で好適な態様を述べるために提示したものである。本発明はそのように限定すべきことを意図するものではなく、その変形および変更は当業者にとって自明であって、その全ては本発明の精神および範囲に含まれる。

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。

[1] (*Salph* またはメトキシ *salph*) Co (開始配位子)。

[2] [1] に記載の化合物であって、開始配位子は、該化合物と溶媒および / またはエポキシドとを混合すると、化合物が部分的に溶解して隣接コバルト中心を含有する非溶解錯体を与えるものである、化合物。

[3] 凝集またはインサイチュ配位子修飾によってキラル環境で存在する、[1] に記載の化合物。

[4] 開始配位子は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アミド、シアノ、アジド、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アリールカルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシド、フェノキシド、およびヒドロキシドからなる群から選択される、[1] に記載の化合物。

[5] *salph* は、 N, N' -ビス (3,5-ジ-tert-ブチルサリシリジン) -ベンゼンジアミンである、[4] に記載の化合物。

[6] (*salph*) CoOAc である、[5] に記載の化合物。

[7] (*salph*) CobzOAc である、[5] に記載の化合物。

[8] (*salph*) ConpOAc である、[5] に記載の化合物。

[9] (*salph*) CoOMe である、[5] に記載の化合物。

[10] (*メトキシsalph*) CoOAc である、[5] に記載の化合物。

[11] (*salph*) Co または (*メトキシsalph*) Co を塩化メチレン中に溶解し、H (開始配位子) を添加し、および溶液の塩化メチレンを大気中に蒸発させることによって製造された、(*Salph* またはメトキシ *salph*) Co (開始配位子)。

[12] rac-PO をイソ特異的触媒の存在下で単独重合する工程を含んでなる、純粹イソタクチック PPO の製造方法。

[13] イソ特異的触媒は、(*salph* またはメトキシ *salph*) Co (開始配位子)

10

20

30

40

50

)であって、ここで、s a l p hはN , N' - ビス(3 , 5 - ジ - t e r t - プチルシリジン) - ベンゼンジアミンである、〔12〕に記載の方法。

〔14〕r a c - 1 - ブチレンオキシドをイソ特異的触媒の存在下で重合する工程を含んでなる、イソタクチックポリ(ブチレンオキシド)の製造方法。

〔15〕イソ特異的触媒は、(s a l p hまたはメトキシs a l p h) C o (開始配位子)であって、ここで、s a l p hはN , N' - ビス(3 , 5 - ジ - t e r t - プチルシリジン) - ベンゼンジアミンである、〔14〕に記載の方法。

〔16〕81%より大きいm - d y a d 含量を有し、かつ、重合触媒残渣を含有し、および/またはアタクチックP P Oの痕跡を含有せず、および/またはアタクチックイソタクチックP P O混合物の分画を示す残渣を含有しない、イソタクチックP P O。

〔17〕m - d y a d 含量は90%より大きい、〔16〕に記載のイソタクチックP P O。

〔18〕m - d y a d 含量は少なくとも99%である、〔16〕に記載のイソタクチックP P O。

〔19〕81%より大きいm - d y a d 含量および150 , 000 g / molより大きいM_nを有する、イソタクチックP P O。

〔20〕200 , 000 g / molより大きいM_nを有する、〔19〕に記載のイソタクチックP P O。

〔21〕81%より大きいm - d y a d 含量および2 . 0より小さいP D Iを有する、イソタクチックP P O。

〔22〕P D Iは1 . 75より小さい、〔21〕に記載のイソタクチックP P O。

〔23〕P D Iは1 . 50より小さい、〔22〕に記載のイソタクチックP P O。

〔24〕非イソタクチックP P Oと未分画イソタクチックP P Oとの混合物を与える工程を含んでなる、未分画イソタクチックP P Oの性質を変性する方法。

〔25〕コバルトを3+酸化状態で含有する金属錯体を含有するシップ塩基である触媒の存在下でエポキシドを重合する工程を含んでなる、ポリエポキシドの製造方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100104592
弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ジェフリー・ダブリュー・コート
アメリカ合衆国 14850 ニューヨーク州イサカ、ベケット・ウェイ 15 番

(72)発明者 スコット・ディ・アレン
アメリカ合衆国 14850 ニューヨーク州イサカ、ノース・タイタス・アベニュー 442 番

(72)発明者 クレア・コーエン
アメリカ合衆国 43615 オハイオ州トレド、パイン・バレー・レイン 820 番、ナンバー 104

(72)発明者 キャスリン・ペレッティ
アメリカ合衆国 14850 ニューヨーク州イサカ、ターキー・ヒル・ロード 120 番、アパートメント 1

(72)発明者 綱代 広治
大阪府箕面市小野原東 5 - 8 - 48 五番館 II - 203

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開 2004-315588 (JP, A)

Eva Schoen, Xiangyang Zhang, Zhiping Zhou, Malcolm H. Chisholm, Peter Chen, Gas-Phase and Solution-Phase Polymerization of Epoxides by Cr(salen) Complexes: Evidence for a Dinuclear Cationic Mechanism, Inorganic Chemistry, 米国, ACS Publications, 2004年1月 15 日, vol.43, No.23, p.7278-7280

Jens Woltinger, Jan-E. Backvall, Agnes Zsigmond, Zeolite-encapsulated cobalt salophen complexes as efficient oxygen-activating catalysts in palladium-catalyzed aerobic 1,4-oxidation of 1,3-dienes, Chemistry A European Journal, 1999年, vol.5, No.5, p.1460-1467

Hisashi Shimakoshi, Satoshi Hirose, Masaaki Ohba, Takuya Shiga, Hisashi Okawa, Yoshio Hisaeda, Synthesis and redox behavior of dicobalt complexes having flexible and rigid linkers, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 日本, 社団法人 日本化学会, 2005年 6月 6日, vol.78, NO.6, p.1040-1046

Hisashi Shimakoshi, Hiroki Takemoto, Isao Aritome, Yoshio Hisaeda, New macrocyclic ligands having discrete metal binding sites, Tetrahedron Letters, NL, Elsevier B.V., 2002年 7月 1日, vol.43, No.27, p.4809-4812

Bin Wu, C. Jeff Harlan, Robert W. Lenz, Andrew R. Barron, Stereoregular Polymerization of (R,S)-Propylene Oxide by an Aluminoxane-Propylene Oxide Complex, Macromolecules, 米国, ACS Publications, 1997年 1月 27 日, vol.30, No.2, p.316-318

N. Yoshino, C. Suzuki, H. Kobayashi, T. Tsuruta, Some features of a novel organozinc complex, as enantiomeric catalyst for stereoselective polymerization of propylene oxide, Macromolekular Chemistry and Physics, スイス, Huthig & Wepf Verlag, 1988年 8月, vol.189, No.8, p.1903-1913

Kathryn L. Peretti, Hiroharu Ajiro, Claire T. Cohen, Emil B. Lobkovsky, Geoffrey W. Coates, A Highly Active, Isospecific Cobalt Catalyst for Propylene Oxide, Journal of the American Chemical Society, 米国, ACS Publications, 2005年 8月 24 日, vol.127, N o.33, p.11566-11567

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F15

C08G65

CA/REGISTRY(STN)