

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年11月14日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/168626 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 15/00 (2006.01) *C08F 4/70* (2006.01)
C07F 9/50 (2006.01) *C08F 4/80* (2006.01)
C07F 9/53 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01) *C08F 21/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2013/062538

(22) 国際出願日:

2013年4月30日(30.04.2013)

(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 2012-109876 2012年5月11日(11.05.2012) JP
特願 2013-041528 2013年3月4日(04.03.2013) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野崎 京子(NOZAKI Kyoko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). キャロウ, ブラッド(CARROW Brad); 〒1138654 東京都文京区本郷七

丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 奥村 吉邦(OKUMURA Yoshikuni); 〒8700189 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社 大分コンビナート内 Oita (JP). 黒田 潤一(KURODA Junichi); 〒8700189 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社 大分コンビナート内 Oita (JP).

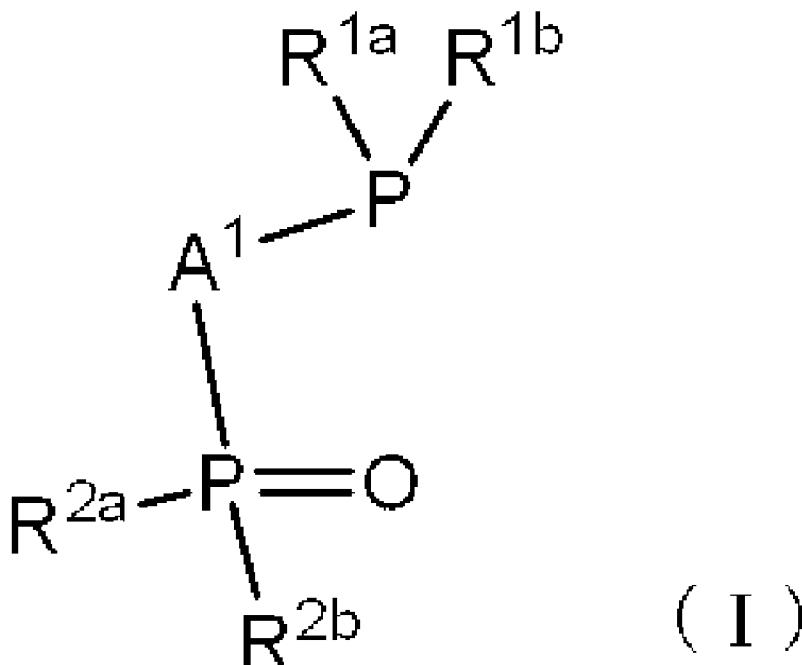
(74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14番6号 セルバ人形町6階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR SYNTHESIZING POLYOLEFINS

(54) 発明の名称: ポリオレフィン類合成用触媒



(57) Abstract: This invention relates to: an organic metal compound that includes a bisphosphine monoxide (BPMO) expressed by formula (I), and a central metal (M) comprising an element from group 10 of the periodic table and forming a complex with the BPMO; a production method therefor; a catalyst for polyolefin polymerization including said organic metal compound; and a production method for polyolefins using said catalyst. (In the formula, A¹ is a C1-2 alkylene, arylene, or the like; R^{1a}, R^{1b}, R^{2a}, and R^{2b} are a substitutable C1-14 alkyl, a substitutable C3-14 cycloalkyl, a substitutable biphenyl, and a substitutable aryl; and R^{1a} and R^{1b}, as well as R^{2a} and R^{2b}, may be groups that can bond to form a ring structure.) A catalyst composition for polymerizing polyolefins having high activity can be provided as a result of this invention.

(57) 要約: 本発明は、式(I)で示されるビスホスフインモノオキサイド(BPMO)及びBPMOと錯体形成している周期律表第10族の元素からなる中心金属Mを含む有機金属化合物、その製造方法、前記有機

金属化合物を含むポリオレフィン類重合用触媒、その触媒を用いたポリオレフィン類の製造方法に関する。(式中、A¹はC1~2のアルキレン、アリーレン等; R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}は、置換されていてもよいC1~14のアルキル、置換されていてもよいC3~14のシクロアルキル、置換されていてもよいビフェニル、置換されていてもよいアリール; R^{1a}及びR^{1b}、R^{2a}及びR^{2b}は結合して環構造を形成してもよい。) 本発明によれば高い活性を有するポリオレフィン類の重合用触媒組成物を提供することができる。

WO 2013/168626 A1



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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン類合成用触媒

技術分野

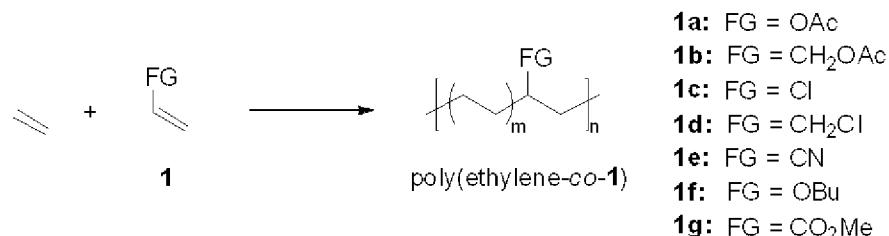
[0001] 本発明は、新規有機金属化合物、その製造方法、前記化合物を含むポリオレフィン類合成用触媒（ビニル系モノマー重合用及び非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合用触媒組成物）、その触媒を用いた（共）重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレン及びポリプロピレンに代表されるポリオレフィン類は、汎用的に使用されているものの、全ての用途に適しているわけではない。ポリオレフィン類は本質的に非極性であり、このことから接着性、染料の残存性、印刷性及び親和性などの物性が劣るため、その有用性が制限されている。しかしながら、ポリオレフィン類に少量の極性官能基を取り込むことによって得られる官能性ポリオレフィンではこのような特性が顕著に改善できることが知られている。

[0003] ポリオレフィン類の応用範囲を拡大することを目指して、ポリオレフィン類へ極性官能基を導入する方法が報告されている（非特許文献1、2など）。これらの方法の中で、最も直接的な方法は、以下の式で示すように、オレフィンモノマーを産業上有用な極性ビニルモノマーと共重合することである。

[化1]



[0004] オレフィン類と極性ビニルモノマーの遷移金属触媒による配位挿入重合（配位付加重合）は、決められたポリマー構造、分子量分布及びコモノマーの

取り込み量を有する官能性ポリオレフィン類の有力な合成方法として提唱された。オレフィン類と極性ビニルモノマーとの配位挿入重合を触媒する後期遷移金属錯体として、今日までに最も成功したものは、 α -ジイミンまたはホスフィンースルホン酸イオンが配位したものである（特許文献1、非特許文献3、4）。高度に線状なポリマーの微細構造は、一般に、ホスフィンースルホン酸イオンを配位させたパラジウム及びニッケル触媒により得ることができる。一方、 α -ジイミンを配位させたパラジウム及びニッケル触媒は、高度に分岐したポリマーの形成を触媒する。これら2つの重要な触媒の種類のうち、ホスフィンースルホン酸イオンを配位させたものは、 α -ジイミンが配位した触媒に比べて、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニル及びビニルエーテルなどの極性ビニルモノマーとの共重合において非常に高い活性を示すことが報告されている（非特許文献5、6等）。

[0005] しかしながら、ホスフィンースルホン酸イオンを配位させた遷移金属錯体は、未だ実用化には至っていない。

また、イミノアミド配位子を有するニッケル錯体を用いてエチレンとメチルアクリレートとを共重合する方法も提案されているが（特許文献2）、この方法も実用化には至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第4 6 8 9 4 3 7号明細書

特許文献2：特開2010-265386号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Chem. Rev., 2006, 250, 47

非特許文献2：Prog. Polym. Sci., 1989, 14, 811

非特許文献3：J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267.

非特許文献4：Chem. Commun., 2002, 744

非特許文献5：J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 1460

非特許文献6：J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 8948

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、従来のホスフィンースルホン酸イオンを配位させた遷移金属錯体に対してより高い活性を有する、新規有機金属化合物を含むポリオレフィン重合用触媒組成物を提供することを目的とする。

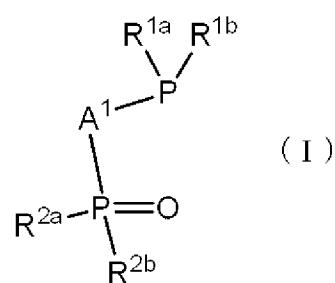
課題を解決するための手段

[0009] ホスフィンースルホン酸エステルを含有する触媒の重要な構造的特徴は、1つの強力なσ-ドナー配位子と1つの弱いσ-ドナー配位子が存在することにある。これまで、オレフィンと種々な極性モノマーとの共重合において高い活性を有する触媒はホスフィンースルホン酸エステルタイプのものに限定されていたが、本発明者らは、ホスフィンとスルホン酸エステルアニオンの組み合わせ以外であっても、強いσ-ドナー／弱いσ-ドナーの非対称的な構造を有するような二座配位子含有錯体が、配位挿入重合において高度な線状ランダム共重合体の形成を促進できるのではないかと考え、様々な二座配位子を検討した。その結果、ビスホスフィンモノオキサイド(BPMO)で配位した新規カチオン性パラジウム錯体がエチレンと多くの極性ビニルモノマーとの重合用触媒に適用できることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、下記[1]～[21]の有機金属化合物、[22]～[23]の(共)重合用触媒組成物、[24]～[26]の共重合体の製造方法、及び[27]～[28]の有機金属化合物の製造方法に関する。

[1] 式(I)

[化2]

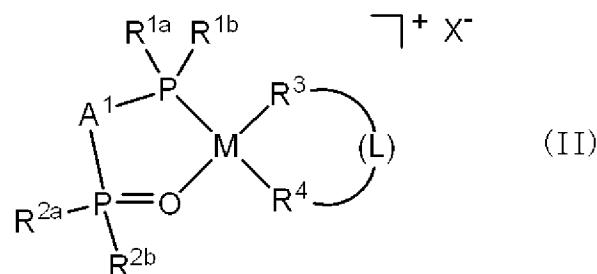


(式中、 $R^{1a}R^{1b}$ 、 R^{2a} 、 R^{2b} は、同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立して、1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、3～14の炭素原子を有する置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のビフェニル基または置換または無置換のアリール基を表し、 R^{1a} 及び R^{1b} 、 R^{2a} 及び R^{2b} は結合して、環構造を形成してもよく、 A^1 は、アリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、2価の複素環基、1～2の炭素原子を有するアルキレン基、3～10の炭素原子を有するシクロアルキレン基、2～8の炭素原子を有するアルケニレン基、または3～10の炭素原子を有するシクロアルケニレン基を表す。)

で示されるビスホスフィンモノオキサイド(BPMO)、及びBPMOと錯体形成している周期律表第10族の元素からなる中心金属Mを含む有機金属化合物。

[2] 式 (II)

[化3]



(式中、M、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 A^1 は請求項1の記載と同じ意味を表し、 R^3 は水素原子、1～10の炭素原子を有するアルキル基、2～10の炭素原子を有するアルケニル基、または A^2 (A^2 はアリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、単環式シクロアルキレン基、単環式シクロアルケニレン基、単環式ヘテロシクロアルキレン基、単環式ヘテロシクロアルケニレン基、複素環またはC2～C4のアルキレン基を表す。) で示される2価の基を表し、 R^4 は中性の電子供与性配位子を表し、 R^3 と R^4 は、架橋してもよく、 R^3 と R^4 が架橋している場合、Lは単結合、またはアルキレン基、ハロアルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基から選択される2価の基を表し、 R^3

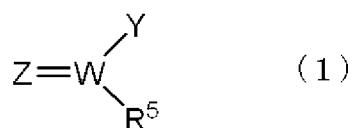
と R^4 が架橋していない場合 (L が存在しない場合)、 R^4 は存在していなくて もよく、 X^- はカチオン性有機金属化合物の対イオンを表す。))
で示される前項 1 に記載の有機金属化合物。

[3] 配位子 R^4 が、

(i) ピリジン、置換ピリジン、ニトリル化合物、アンモニア、アルキルアミン、置換アルキルアミン、アリールアミンまたは置換アリールアミンから 選択されるか、または

(ii) 式 (1)

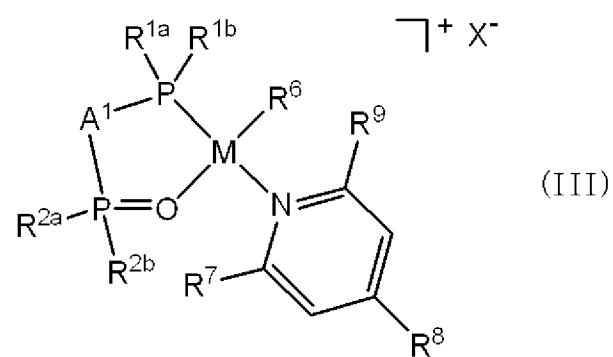
[化4]



(式中、W は C または S を表し、Z は O、S、NH または NR^a (R^a はアルキル基またはアリール基を表す。) から選択され、Y は存在していなくてもよく、存在する場合は、O、S、NH または NR^b (R^b はアルキルまたはアリール基を表す。) から選択され、R⁵ は、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、-OR^c (R^c はアルキル基またはアリール基を表す。) または-NR^d₂ (R^d はアルキル基またはアリール基を表す。) を表す。) で示される前項 2 に記載の有機金属化合物。

[4] 式 (III)

[化5]



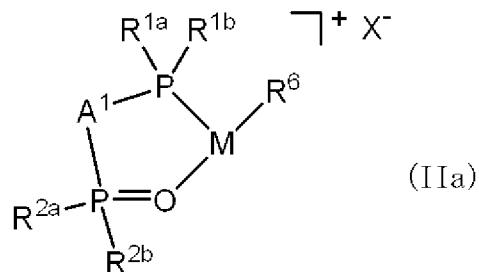
(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹、X⁻ は前項 1 の式 (1) 及び前項 2 の

式 (II) の記載と同じ意味を表し、R⁶は、1～10の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、1～4の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を表す。)

で示される前項1～3のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[5] 式 (IIa)

[化6]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁶、A¹、X⁻は前項1～3の記載と同じ意味を表す。)

で示される前項1～3のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[6] A¹が、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基、または置換または無置換のメチレン基である前項4または5に記載の有機金属化合物。

[7] R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}が、それぞれ独立して、炭素数3～6の分岐アルキル基を表す前項4～6のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[8] R^{1a}及びR^{1b}が、ともにイソプロピル基またはt-ブチル基である前項1～7のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[9] R^{2a}及びR^{2b}が、ともにt-ブチル基である前項1～8のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

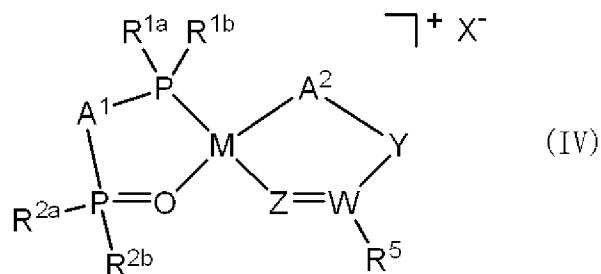
[10] Xが、SbF₆、BPh₄、BarF₄ (BarF₄ = [3, 5-(CF₃)₂C₆H₃]₄)、BF₄またはPF₆から選択される前項4～9のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[11] Mがパラジウムである前項4～10のいずれか1項に記載の有機金

属化合物。

[12] 式 (IV)

[化7]



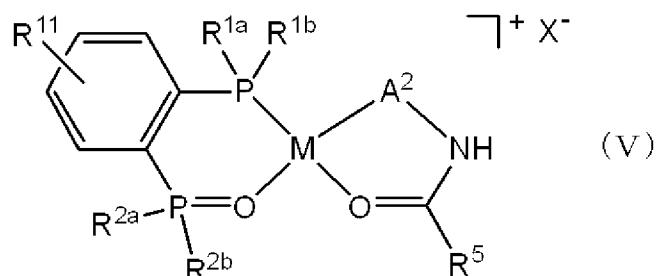
(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁵、A¹、A²、Y、Z、W、X⁻は、前項1～3の記載と同じ意味を表す。)

で示される前項1～3のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[13] A¹が、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基、または置換または無置換のメチレン基を表す前項12に記載の有機金属化合物。

[14] 式 (V)

[化8]

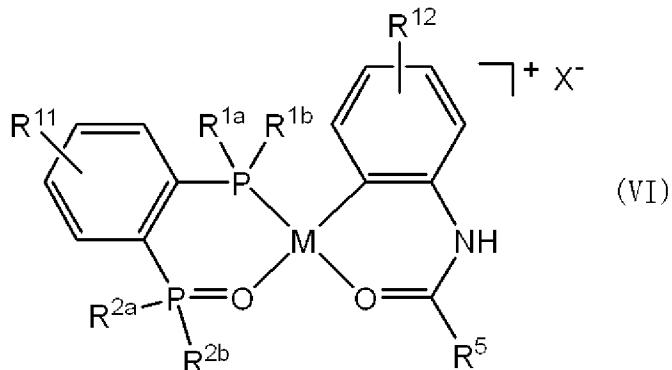


(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A²、R⁵、X⁻は、前項1～3の記載と同じ意味を表し、R¹¹は存在しないか、ベンゼン環上に1～4個存在する1～10の炭素原子を有するアルキル基を表し、2個以上存在するR¹¹は同じであっても異なっていてもよい。) で示される前項12または13に記載の有機金属化合物。

[15] A²が、置換または無置換のフェニレン基またはナフチレン基である前項14に記載の有機金属化合物。

[16] 式 (VI)

[化9]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁵、R¹¹、X⁻は、前項1～3、前項14の記載と同じ意味を表し。)で示される前項15に記載の有機金属化合物。

[17] R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}が、それぞれ独立して、炭素数3～14の分岐アルキル基である前項12～16のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[18] R^{1a}及びR^{1b}が、ともにイソプロピル基である前項12～17のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[19] R^{2a}及びR^{2b}が、ともにt-ブチル基である前項12～18のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[20] X⁻が、SbF₆⁻、BPh₄⁻、BArF₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻から選択される前項12～19のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[21] Mがパラジウムである前項12～20のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

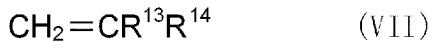
[22] 前項1～21のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含むビニル系モノマー重合用触媒組成物。

[23] 前項1～21のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含む非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合用触媒組成物。

[24] 前項1～21のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含む触媒組成物の存在下で、重合条件下に非極性オレフィンと極性オレフィンを反応させる工程を含む、共重合体の製造方法。

[25] 極性オレフィンが式 (VII)

[化10]



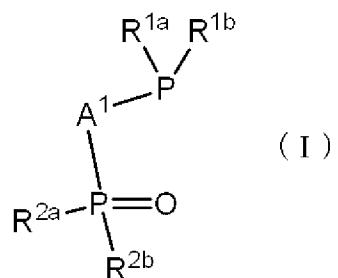
(式中、 R^{13} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{14} は $-\text{COOR}^{15}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCOR}^{15}$ 、 $-\text{OR}^{15}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCOR}^{15}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^{16})_2$ または $-\text{CH}_2-\text{Hal}$ (R^{15} は水素原子、1～5の炭素原子を有するアルキル基、6～18の炭素原子を有するアリール基を表し、 R^{16} は水素原子、1～5の炭素原子を有するアルキル基、6～18の炭素原子を有するアリール基、またはアルコキシカルボニル基を表し、 Hal はハロゲン原子を表す。) を表す。)

で示される前項24に記載の共重合体の製造方法。

[26] R^{14} が、 $-\text{CH}_2-\text{OCOR}^{15}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^{16})_2$ または $-\text{CH}_2-\text{Hal}$ (R^{15} 、 R^{16} 、 Hal は、前項25の記載と同じ意味を表す。) である前項25に記載の共重合体の製造方法。

[27] (1) 式(I)

[化11]

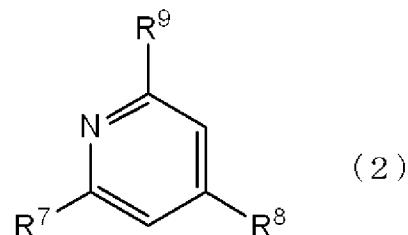


(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} は、同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立して、1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、3～14の炭素原子を有する置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のビフェニル基、または置換または無置換のアリール基を表し、 R^{1a} 及び R^{1b} 、 R^{2a} 及び R^{2b} は結合して、環構造を形成してもよく、 A^1 は、アリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、複素環、1～2の炭素原子を有するアルキレン基、3～10の炭素原子を有するシクロアルキレン基、2～8の炭素原子を有するアルケニレン基、または3～10の炭素原子を有するシ

クロアルケニレン基を表す。) で示される遊離ビスホスフィンモノオキサイド (BPMO) と (1, 5-シクロオクタジエン) MR^6Xa (M は周期律表第10族の元素を表し、 R^6 は1～10の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を表し、 Xa はハロゲン原子を表す。) とを反応させる工程、

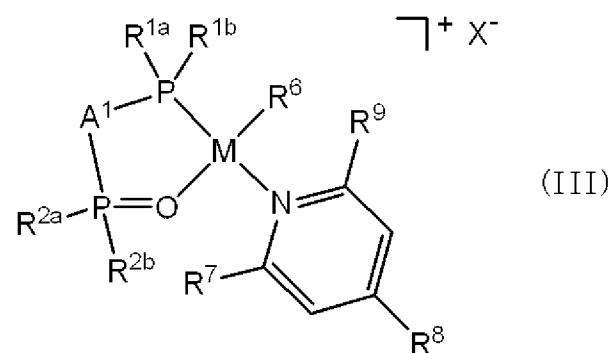
(2) 生成した (BPMO) (1, 5-シクロオクタジエン) MR^6Xa 錯体を、 M^2X (M^2 は、Ag、Li、Na、Kから選択される1価の金属イオンを表し、Xは、SbF₆、BPh₄、BARF₄、BF₄、PF₆から選択される対アニオンを表す。) で示される金属塩及び式(2)

[化12]



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、1～4の炭素原子を有するアルキル基、またはアルコキシ基を表す。) で示される化合物で処理する工程を含む、式(III)

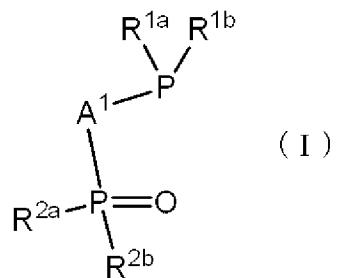
[化13]



(式中、M、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 A^1 、Xは前記と同じ意味を表す。) で示される有機金属化合物の製造方法。

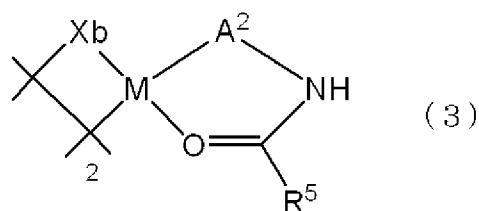
[28] (1) 式(1)

[化14]

(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 A^1 は前項1の記載と同じ意味を表す。)

で示されるビスホスフィンモノオキサイド (BPMO) と式 (3)

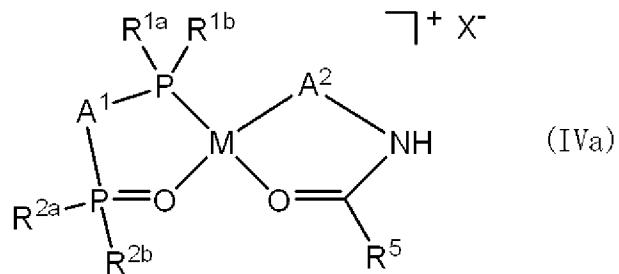
[化15]



(式中、Mは周期律表第10族の元素を表し、 A^2 はアリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、単環式シクロアルキレン基、単環式シクロアルケニレン基、単環式ヘテロシクロアルキレン基、単環式ヘテロシクロアルケニレン基、複素環またはC2～C4のアルキレン基を表し、 R^5 は、1～10の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、OR^c (R^c はアルキル基またはアリール基を表す。)、またはNR^d₂ (R^d はアルキル基またはアリール基を表す。)を表し、Xbはハロゲンを表す。)で示される化合物とを反応させる工程、

(2) (1) の工程の反応混合物に M^2X (M^2 は、Ag、Li、Na、Kから選択される1価の金属イオンを表し、Xは、SbF₆、BPh₄、BArF₄、BF₄、PF₆から選択される対アニオンを表す。) で示される金属塩を添加する工程を含む、式 (IVa)

[化16]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁵、A¹、A²、Xは前記と同じ意味を表す。)で示される有機金属化合物の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の新規有機金属化合物を含む触媒組成物は、エチレンと極性ビニルモノマーとの配位挿入重合において高い活性を有する。本発明の触媒組成物を用いると、高い線状性のポリマーが得られ、さらに、極性モノマーがポリマー鎖中でランダムに分布したコポリマーを得ることが可能になる。このように、本発明の新規の有機金属化合物を含む触媒組成物は、産業上有用な官能性ポリオレフィンの製造を可能にすることから、極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例5の生成物の¹³C-NMRチャート。

[図2]実施例10の生成物の¹³C-NMRチャート。

[図3]実施例12の生成物の¹³C-NMRチャート。

[図4]実施例14の生成物の¹³C-NMRチャート。

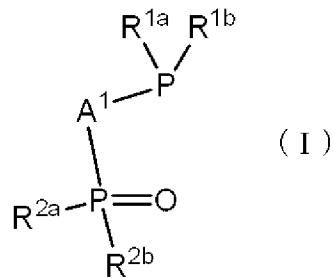
[図5]実施例16の生成物の¹³C-NMRチャート。

[図6]実施例18の生成物の¹³C-NMRチャート。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の有機金属化合物は、式(Ⅰ)で示されるビスホスフィンモノオキサイド(BPMO)が配位子として周期律表第10族元素からなる中心金属Mと錯体形成してなる化合物である。

[化17]



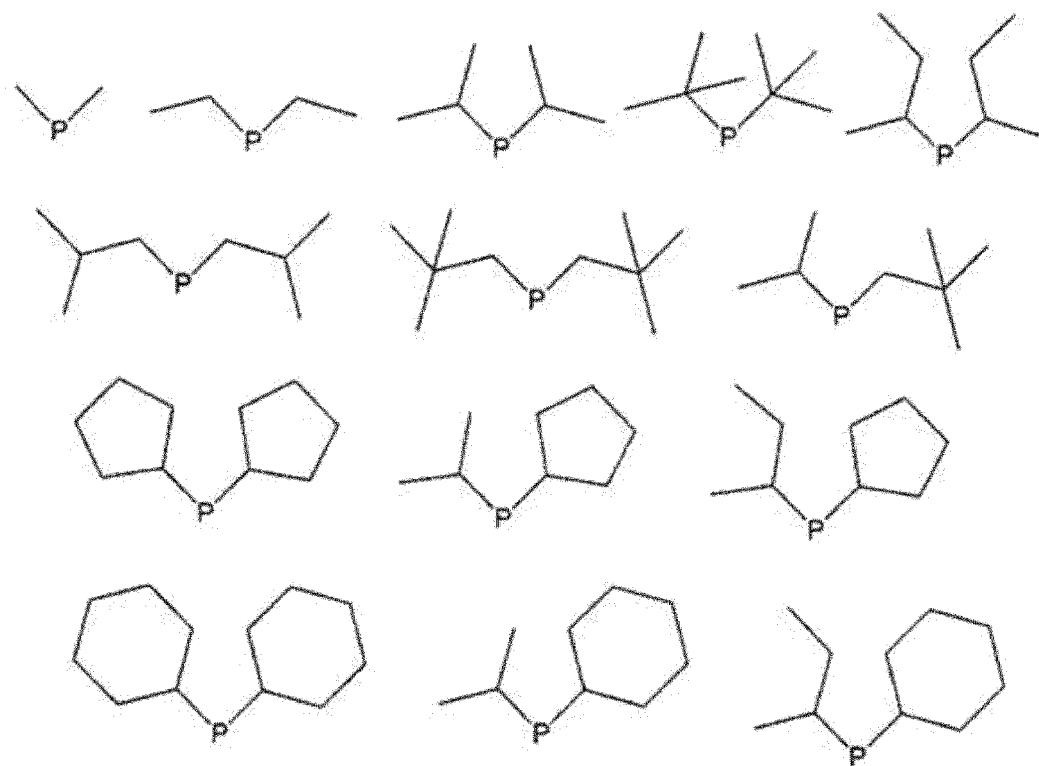
[0014] ここで、Mは、周期律表第10族の元素を表す。

式(I)において、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}は、同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立して、1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、3～14の炭素原子を有する置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のビフェニル基(C₆H₅—C₆H₄—)、または置換または無置換のアリール基を表し、好ましくは1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基である。

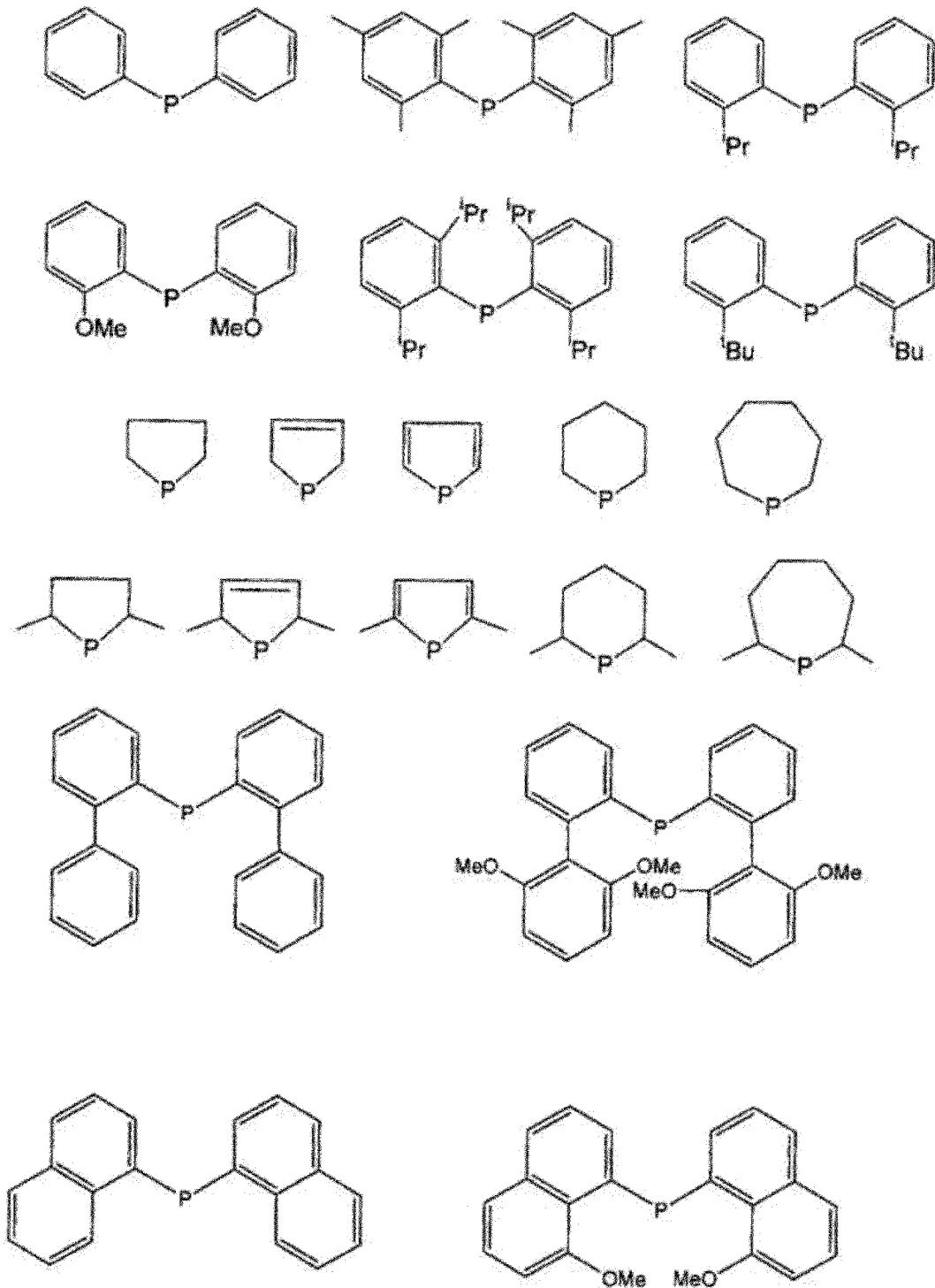
また、R^{1a}及びR^{1b}、R^{2a}及びR^{2b}は結合して、環構造を形成してもよい。

[0015] [(R^{1a})(R^{1b})P] 及び [(R^{2a})(R^{2b})P] 部位としては、具体的に以下の構造が挙げられる。なお、下記構造式ではPとO及びA¹との結合は省略している。

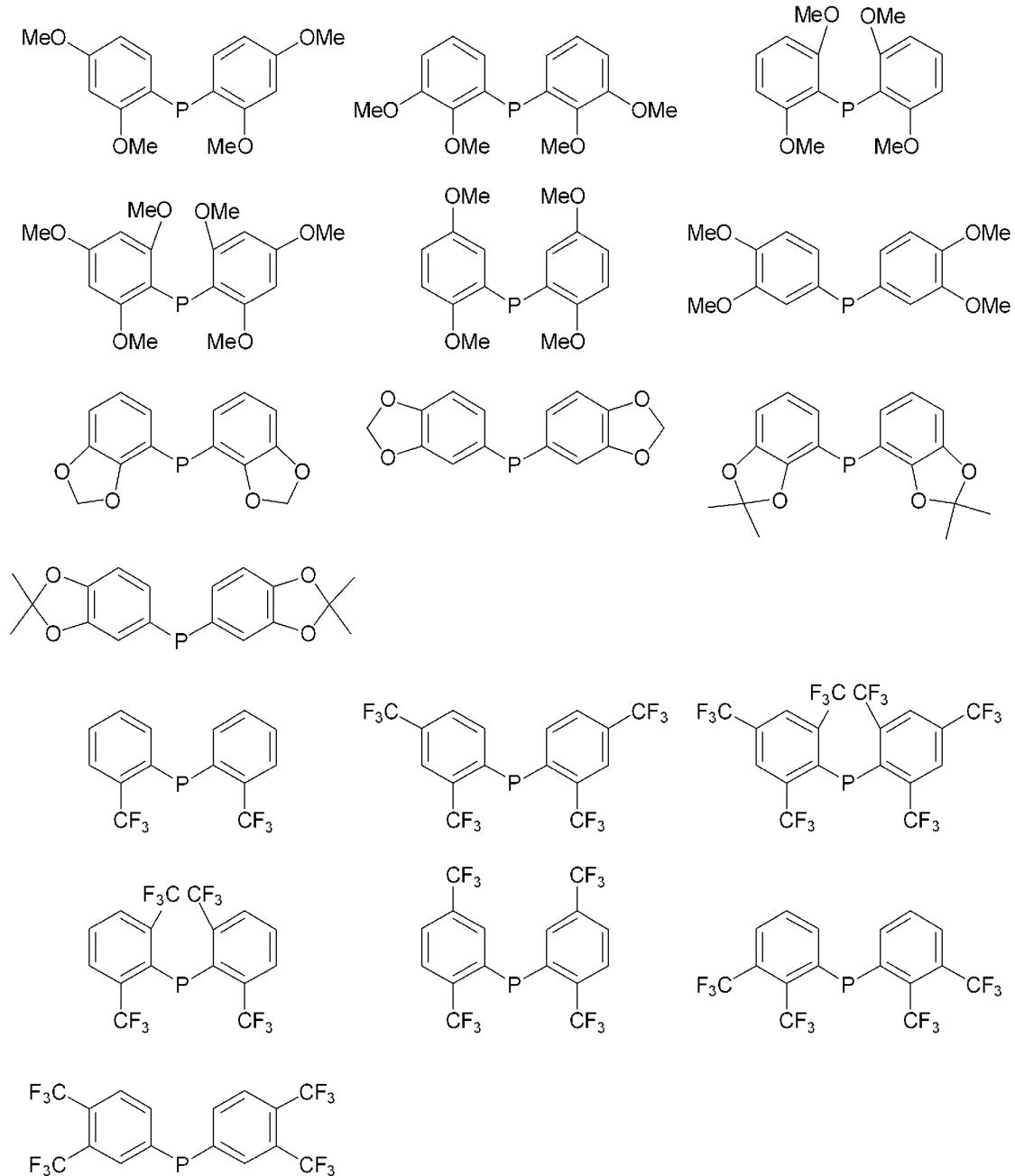
[化18]



[化19]



[化20]

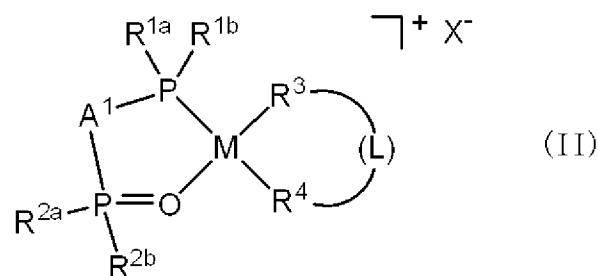


[0016] A¹は、アリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、2価の複素環基、1～2の炭素原子を有するアルキレン基、3～10の炭素原子を有するシクロアルキレン基、2～8の炭素原子を有するアルケニレン基、または3～10の炭素原子を有するシクロアルケニレン基を表す。A¹としては、例えば、オルトフェニレン基、1, 2-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロペンチレン基、1, 2-ビニレン基、

1, 2-シクロヘキセニレン基、1, 2-シクロペンテニレン基、メチレン基、無置換あるいはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、エステル基が置換してもよいエチレン基などが挙げられる。合成の容易性から、オルトフェニレン基、1, 2-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、またはメチレン基が好ましく、オルトフェニレン基及びメチレン基がより好ましい。

[0017] 本発明の一つの態様は、式 (II) で示される有機金属化合物である。

[化21]



[0018] 式 (II)において、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹は前記と同じ意味を表す。

R³は、1～10の炭素原子を有するアルキル基、1～10の炭素原子を有するアルケニル基、またはA²で示される2価の基を表し、A²はアリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、単環式シクロアルキレン基、単環式シクロアルケニレン基、単環式ヘテロシクロアルキレン基、単環式ヘテロシクロアルケニレン基、複素環またはC 2～C 4のアルキレン基を表す。

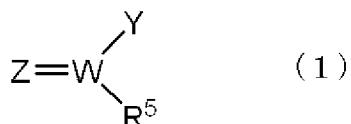
[0019] R⁴は、中性の電子供与性配位子を表す。中性の電子供与性配位子としては、ピリジン、置換ピリジン、キノリン、置換キノリン、ニトリル化合物、アンモニア、アルキルアミン、置換アルキルアミン、アリールアミン、置換アリールアミン、スルホキシド、アルキルホスフィン、置換アルキルホスフィン、アリールホスフィン、置換アリールホスフィン、アルキルホスファイト、置換アルキルホスファイト、アリールホスファイト、置換アリールホスファイト、脂肪族エーテル、置換脂肪族エーテル、環状エーテル、置換環状エーテルが挙げられる。具体的には、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)；キノリン、2-メ

チルキノリン；炭素原子数1～10のトリアルキルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン（T M E D A）；ジアルキルアミニアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン；アセトニトリル、ベンゾニトリル；ジメチルスルホキシド（D M S O）；トリメチルホスфин、トリイソプロピルホスфин、トリブチルホスфин、トリ（t-ブチル）ホスфин、トリフェニルホスфин、トリス（o-トリル）ホスфин、トリフリルホスфин；ジエチルエーテル；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン；1, 2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。

本発明の一つの実施形態において、R⁴は、ピリジン、置換ピリジン、ニトリル化合物、アンモニア、アルキルアミン、置換アルキルアミン、アリールアミンまたは置換アリールアミンから選択され、好ましくは、ピリジンまたは置換ピリジンである。

[0020] 本発明のもう一つの実施形態において、配位子R⁴は、式（1）

[化22]



で示される。

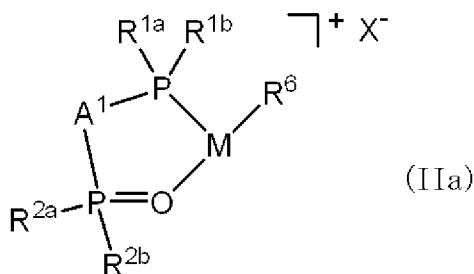
式（1）において、Wは炭素原子（C）または硫黄原子（S）を表し、Zは酸素原子（O）、S、NHまたはNR^a（R^aはアルキル基またはアリール基を表す。）から選択され、Yは、O、S、NH、またはNR^b（R^bはアルキルまたはアリール基を表す。）から選択され、R⁵は、1～10の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、OR^c（R^cはアルキル基またはアリール基を表す。）、またはNR^d₂（R^dはアルキル基またはアリール基を表す。）である。

[0021] R³とR⁴は、架橋していてもよく、R³とR⁴が架橋している場合、Lは、単結合、またはアルキレン基、ハロアルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基から選択される2価の基を表し、R³とR⁴が架橋していない場合、

Lは存在しない。

[0022] また、R⁴は存在しなくてもよい。R⁴が存在しない場合、式(II)で示される有機金属化合物の態様は、式(IIa)で示される3配位の有機金属化合物となる。

[化23]



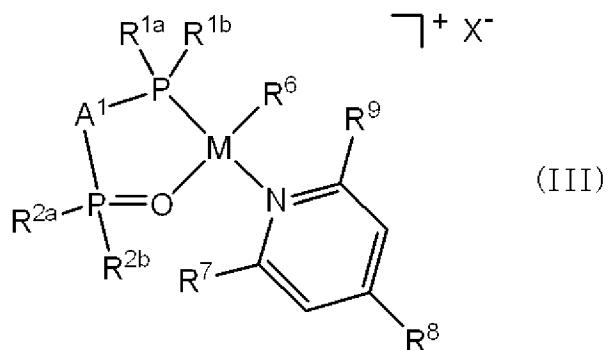
[0023] 式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹は、前記と同じ意味を表す。

X⁻は、カチオン性有機金属錯体の対イオンを表す。X⁻で示される対イオンは、1価のアニオンであればどのようなものでもよい。さらに中心金属(M)1原子あたりの電荷数が1価になるようであれば、X⁻は多価のアニオンであってもよい。具体的には、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、炭酸イオン(CO₃²⁻)、過塩素酸イオン(ClO₄⁻)、塩化物イオン(Cl⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオン、テトラフルオロボレート(BF₄⁻)、ブロモトリフルオロボレート(BBrF₃⁻)、クロロトリフルオロボレート(BClF₃⁻)、トリフルオロメトキシボレート(BF₃(OC₂H₅)⁻)、トリフルオロエトキシボレート(BF₃(OC₃H₅)⁻)、テトラフェニルボレート(B(C₆H₅)₄⁻)、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(B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄⁻=BArF₄⁻)、ブロモトリフェニルボレート(BBr(C₆H₅)₃⁻)、クロロトリフェニルボレート(BCl(C₆H₅)₃⁻)、メトキシトリフェニルボレート(B(OC₂H₅)(C₆H₅)₃⁻)、エトキシトリフェニルボレート(B(OC₃H₅)(C₆H₅)₃⁻)、アリロキシトリフェニルボレート(B(OC₃H₅)(C₆H₅)₃⁻)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(B(C₆F₅)₄⁻)、ブロモ

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{BBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)、クロロトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{BCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)、メトキシトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)、エトキシトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)、アリロキシトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)等のボレトイオン、メタンスルホネート(CH_3SO_3^-)、トリフルオロメタンスルホネート(CF_3SO_3^-)、ノナフルオロブタンスルホネート($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$)、ベンゼンスルホネート($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$)、p-トルエンスルホネート($p-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)等のスルホネトイオン、酢酸イオン(CH_3CO_2^-)、トリフルオロ酢酸イオン(CF_3CO_2^-)、トリクロロ酢酸イオン($\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$)、プロピオン酸イオン($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$)、安息香酸イオン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$)等のカルボキシレトイオン、ヘキサフルオロアルセネートイオン(AsF_6^-)等のアルセネトイオン、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)等のアンチモネトイオン、ヘキサフルオロシリケート(SiF_6^-)等のシリケートアニオン等が挙げられる。これら対イオンの中でも、 X^- が SbF_6^- 、 BPh_4^- 、 BArF_4^- 、 BF_4^- または PF_6^- であることが好ましい。

[0024] 本発明の式(II)で示される有機金属化合物のうち、一つの好ましい態様は、式(III)で示される有機金属化合物である。

[化24]



[0025] 式(III)において、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹、X⁻は、前記と同じ意味を表す。

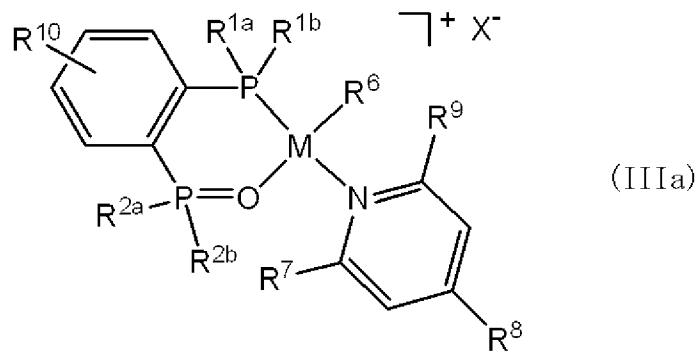
R^6 は、1～10の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、1～4の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0026] 式(III)において、 A^1 は、好ましくは、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基、または置換または無置換のメチレン基である。

[0027] 本発明の式(III)で示される有機金属化合物のうち、一つの好ましい態様は、以下の式(IIIa)で示される有機金属化合物である。

[化25]

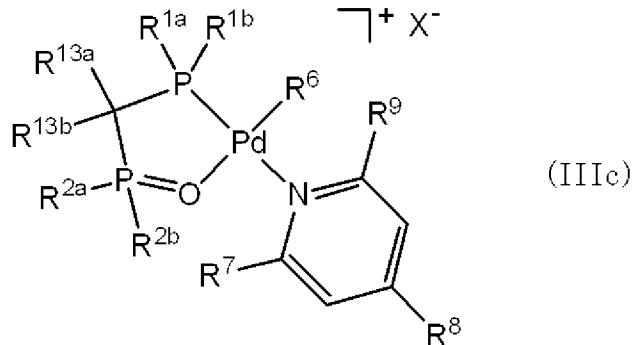


ここで、 M 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X^- は、前記と同じ意味を表す。

R^{10} は、存在しないか、ベンゼン環中の置換可能な任意の水素と置換される1～10の炭素原子を有する1～4個のアルキル基を表し、2個以上存在する R^{10} は同じであっても異なっていてもよい。

[0028] 一方で、式(IIIc)で示される有機金属化合物も、式(III)で示される有機金属化合物の好ましい態様の1つである。

[化26]



式中、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁷、R⁸、R⁹、X⁻は、前記と同じ意味を表す。

R^{13a}及びR^{13b}は、それぞれ独立して、水素原子、1～10の炭素原子を有するアルキル基、または6～12の炭素原子を有するアリール基を表し、同じであっても異なっていてもよい。また、R^{13a}とR^{13b}は結合して、架橋構造を形成していてもよい。

[0029] 式 (III) 、(IIIa) 、または (IIIc) において、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}は、それぞれ独立して、1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～5の分岐アルキル基であることがより好ましい。従来のホスフィンースルホン酸を配位させた遷移金属錯体においては、リン原子の置換基はアリール基が使用されていたが、本発明のビスホスフィンモノオキサイド(BPMO)で配位した新規有機金属化合物においては、リン原子の置換基としてアルキル基を用いるとアリール基以上にオレフィンの重合において高い活性を示すことが見出された。

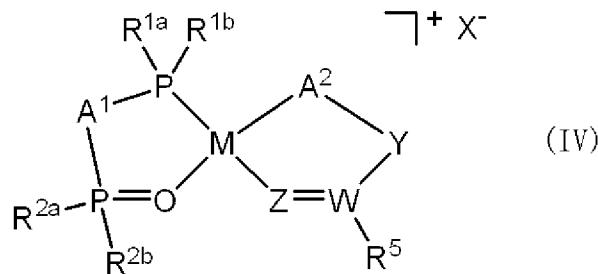
本発明においては、式 (III) において、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}は、それぞれ独立して、イソプロピル基またはt-ブチル基であることが特に好ましい。また、R^{1a}及びR^{1b}がイソプロピル基であり、R^{2a}、R^{2b}がt-ブチル基であることがとりわけ好ましい。

[0030] 本発明の有機金属化合物が、式 (IIIc) で示される化合物の態様である場合、式 (IIIc) 中のR^{13a}及びR^{13b}は、ともに水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0031] 式 (III) において、Mは、周期律表第10族の元素であり、好ましくはニッケルまたはパラジウムであり、より好ましくはパラジウムである。

[0032] 本発明の式 (II) で示される有機金属化合物のうち、もう一つ的好ましい態様は、式 (IV) で示される有機金属化合物である。

[化27]



[0033] 式 (IV) において、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹、X⁻は、前記と同じ意味を表す。

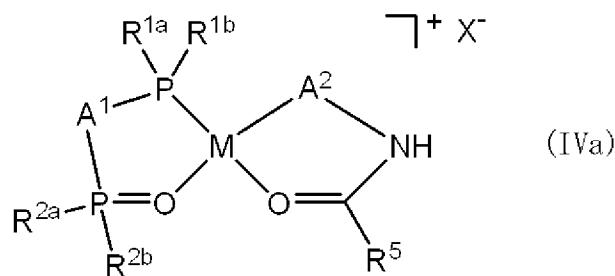
[0034] 式 (IV) の有機金属化合物においては、式 (1) で示される部分が分子内で閉環構造を形成している。ここで、従来のホスフィンースルホン酸を配位させた遷移金属錯体では、ピリジンなどの強いルイス塩基を用いて錯体を安定化させていたが、ビニルモノマーが金属に挿入・配位するのを阻害する傾向にあった。式 (IV) で示される新規有機金属化合物においては、Zとして弱いルイス塩基を導入することにより、ビニルモノマーを金属へ挿入・配位させやすくするとともに、分子内で閉環構造を形成させることで錯体を安定化させることが可能となる。

[0035] ここで、式 (1) において定義した通り、WはCまたはSを表し、Zは、O、S、NHまたはNR^a (R^aはアルキル基またはアリール基を表す。) から選択され、Yは、存在する場合、O、S、NHまたはNR^b (R^bはアルキル基またはアリール基を表す。) から選択され、R⁵は、1～10の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、OR^c (R^cはアルキル基またはアリール基を表す。) 、NR^d₂またはSR^d (R^dはアルキル基またはアリール基を表す。) である。Yが存在しない場合は、WはA²に直接結合する。YW (=Z) R⁵ (1) で示される配位子の具体例として、例えば、OC (=O) R、OC

(=O) OR、 NHC (=O) R、 NHC (=O) OR、 C (=O) OR、 OC (=S) R、 OC (=S) SR、 C (=O) NHR、 C (=O) N (R)₂、 OS (=O) OR (Rはアルキル基またはアリール基を表し、 2個ある場合は、 同一でも異なってもよい。) が挙げられる。

[0036] 本発明の一つの好ましい実施態様は、 YW (=Z) R⁵ (1) で示される配位子がNH (C=O) R⁵である以下の式 (IVa) で示される有機金属化合物である。

[化28]



式中、 M、 R^{1a}、 R^{1b}、 R^{2a}、 R^{2b}、 R⁵、 A¹、 A²、 X⁻は、 前記と同じ意味を表す。

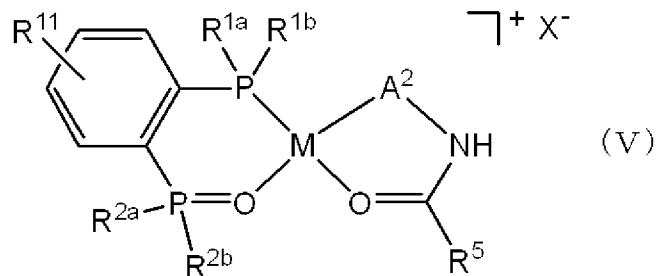
[0037] A²は、 アリーレン基、 単環式ヘテロアリーレン基、 単環式シクロアルキレン基、 単環式シクロアルケニレン基、 単環式ヘテロシクロアルキレン基、 単環式ヘテロシクロアルケニレン基、 複素環またはC 2～C 4のアルキレン基である。より具体的には、 オルトフェニレン基、 1, 2-ナフチレン基、 1, 8-ナフチレン基、 1, 2-シクロヘキシレン基、 1, 2-シクロペンチレン基、 無置換あるいはアルキル基、 アルコキシ基、 アミノ基、 エステル基が置換してもよいエチレン基 (-CH₂-CH₂-) 、 プロピレン基 (-CH₂-CH₂-CH₂-) 、 ブチレン基 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-) などが挙げられる。

[0038] 式 (IV) において、 A¹は、 アリーレン基、 単環式ヘテロアリーレン基、 複素環、 1～2の炭素原子を有するアルキレン基、 3～10の炭素原子を有するシクロアルキレン基、 2～8の炭素原子を有するアルケニレン基、 または3～10の炭素原子を有するシクロアルケニレン基を表すが、 置換または無

置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基、または置換または無置換のメチレン基であることが好ましい。

[0039] 本発明の式 (IV) で示される有機金属化合物のうち、一つの好ましい態様は、式 (V) で示される有機金属化合物である。

[化29]



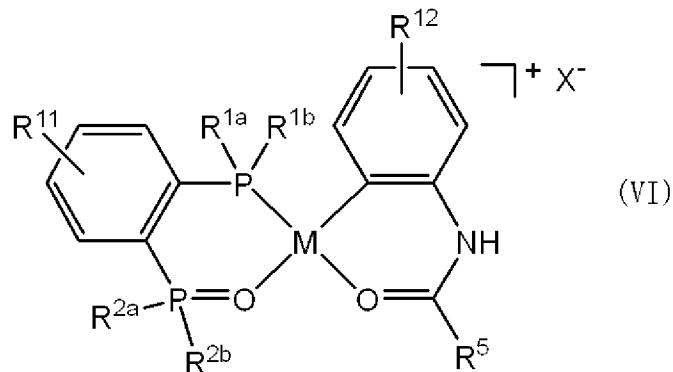
式 (V) において、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A²、R⁵、X⁻は、前記と同じ意味を表す。

R¹¹は、存在しないか、ベンゼン環中の置換可能な任意の水素と置換される1～10の炭素原子を有するアルキル基を表し、2個以上存在するR¹¹は同じであっても異なっていてもよい。

[0040] 式 (V) において、A²は、アリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、単環式シクロアルキレン基、単環式シクロアルケニレン基、単環式ヘテロシクロアルキレン基、複素環またはC 2～C 4のアルキレン基であるが、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基であることが好ましい。

[0041] また、本発明の式 (IV) で示される有機金属化合物のうち、もう一つの好ましい態様は、以下の式 (VI) で示される有機金属化合物である。

[化30]



式 (VI)において、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁵、R¹¹、X⁻は、前記同じ意味を表す。

R¹²は、存在しないか、ベンゼン環中の置換可能な任意の水素と置換される1～10の炭素原子を有するアルキル基を表し、2個以上存在するR¹²は同じであっても異なっていてもよい。

[0042] 式 (IV)～(VI)において、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}は、それぞれ独立して、1～10の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基であることが好ましく、炭素数3～5の分岐アルキル基であることがより好ましい。また、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}が、それぞれ独立して、イソプロピル基またはt-ブチル基であることが特に好ましい。さらに、R^{1a}及びR^{1b}がイソプロピル基であり、R^{2a}、R^{2b}がt-ブチル基であることがとりわけ好ましい。

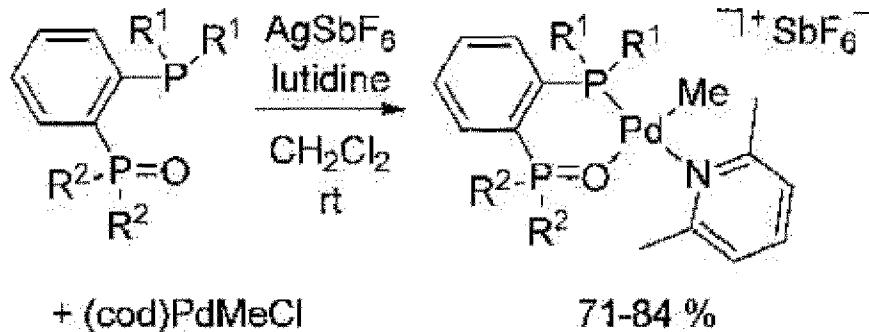
[0043] 式 (IV)～(VI)において、Mは周期律表第10族の元素であり、好ましくはニッケルまたはパラジウムであり、より好ましくはパラジウムである。

[0044] 本発明の式 (III)で示される有機金属化合物の一例であるA¹がフェニレンである有機金属化合物は例えば、以下のスキーム1により合成することができる。

[0045]

[化31]

スキーム 1

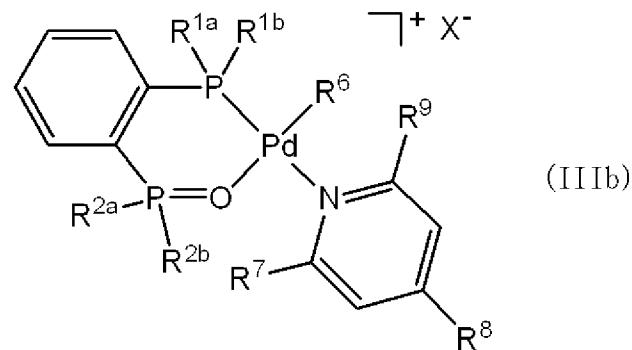


[0046] 遊離ビスホスフィンモノオキサイド (BPMO) と (cod)PdMeCl (cod = 1, 5-シクロオクタジエン) を混合した後、中間体の (BPMO) (cod)PdMeCl の錯体をヘキサフルオロアンチモン酸銀及び 2, 6-ルチジンと処理することにより得られる。

[0047] 本発明の式 (II) ~ (VI) で示される有機金属化合物の具体例を以下に示す。

式 (IIIa)において、 R^{10} が存在しない場合（ベンゼン環に R^{10} として置換基がない場合）について、以下の式 (IIIb) で示される有機金属化合物の具体例を表 I に示す。

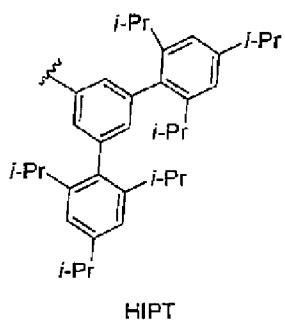
[化32]



[0048] 表 I 中、H は水素原子、Me はメチル基、Et はエチル基、n-Pr は n-プロピル基、i-Pr はイソプロピル基、tert-Bu は t-ブチル基、Neopent はネオペンチル基、CycHex はシクロヘキシル基、CycP

e nはシクロペンチル基、1-A d aは1-アダマンチル基、B i p hは2'-
-[2, 6-ビス(ジメトキシ)]ビフェニル基を表す。また、H I P Tは
以下の式で示される基を表す。

[化33]



[0049]

[表1]

表1 (1)

化合物 No	R							X
	1a	1b	2a	2b	6	7	8	
1	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	H	H	SbF ₆
2	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
3	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	SbF ₆
4	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	H	Me	SbF ₆
5	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	H	H	SbF ₆
6	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	Me	H	H	SbF ₆
7	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	tert-Bu	Me	H	H	SbF ₆
8	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	H	H	SbF ₆
9	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
10	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	Me	SbF ₆
11	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
12	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	H	H	SbF ₆
13	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	SbF ₆
14	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	Me	Me	SbF ₆
15	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	SbF ₆
16	i-Pr	i-Pr	CyHex	CyHex	Me	H	H	SbF ₆
17	i-Pr	i-Pr	CyHex	CyHex	Me	Me	H	SbF ₆
18	i-Pr	i-Pr	CyPen	CyPen	Me	H	H	SbF ₆
19	i-Pr	i-Pr	CyPen	CyPen	Me	Me	H	SbF ₆
20	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	H	H	SbF ₆
21	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	Me	H	SbF ₆
22	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	Me	Me	SbF ₆
23	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	H	Me	SbF ₆
24	i-Pr	i-Pr	Et	Et	Me	H	H	SbF ₆
25	i-Pr	i-Pr	Et	Et	Me	H	Me	SbF ₆
26	i-Pr	i-Pr	n-Pr	n-Pr	Me	H	H	SbF ₆
27	i-Pr	i-Pr	n-Pr	n-Pr	Me	H	Me	SbF ₆
28	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	H	H	SbF ₆

[0050]

[表2]

表1 (2)

化合物No	R							X
	1a	1b	2a	2b	6	7	8	
29	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
30	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	SbF ₆
31	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
32	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	Me	H	H	SbF ₆
33	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	Me	SbF ₆
34	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	Me	SbF ₆
35	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
36	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	i-Pro	Me	H	H	SbF ₆
37	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	H	H	SbF ₆
38	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	H	Me	SbF ₆
39	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	Me	Me	SbF ₆
40	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	H	Me	SbF ₆
41	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHcx	Mc	H	H	SbF ₆
42	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHex	Me	Me	H	SbF ₆
43	tert-Bu	CyPen	CyPen	CyPen	Mc	H	H	SbF ₆
44	tert-Bu	CyPen	CyPen	Me	Me	H	Me	SbF ₆
45	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	H	H	SbF ₆
46	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	Me	H	Me	SbF ₆
47	tert-Bu	tert-Bu	Et	Et	Me	H	H	SbF ₆
48	tert-Bu	tert-Bu	El	Et	Me	H	Me	SbF ₆
49	tert-Bu	tert-Bu	n-Pr	n-Pr	Me	H	H	SbF ₆
50	tert-Bu	tert-Bu	n-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	SbF ₆
51	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	Me	H	H	SbF ₆
52	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	Me	Me	II	SbF ₆
53	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	Me	II	H	SbF ₆
54	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
55	NeoPen	NeoPen	NeoPen	NeoPen	Me	H	H	SbF ₆
56	NeoPen	NeoPen	NeoPen	NeoPen	Me	H	Me	SbF ₆
57	NeoPen	NeoPen	CyHex	CyHex	Me	H	H	SbF ₆
58	NeoPen	NeoPen	Me	Me	Me	H	Me	SbF ₆

[0051]

[表3]

表I (3)

化合物 No	R						X
	1a	1b	2a	2b	6	7	
59	NeoPen	NeoPen	Et	Et	Me	Me	Me
60	NeoPen	NeoPen	n-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
61	CyHex	CyHex	i-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
62	CyHex	CyHex	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
63	CyHex	CyHex	Me	Me	Me	H	SbF ₆
64	CyHex	CyHex	Et	Et	Me	H	SbF ₆
65	CyHex	CyHex	n-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
66	CyPen	CyPen	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me
67	CyPen	CyPen	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
68	CyPen	CyPen	Me	Me	Me	H	SbF ₆
69	CyPen	CyPen	Et	Et	Me	H	SbF ₆
70	Me	Me	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me
71	Me	Me	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
72	Me	Me	NeoPen	NeoPen	Me	H	Me
73	Me	Me	CyHex	CyHex	Me	Me	SbF ₆
74	Me	Me	Et	Et	Me	Me	SbF ₆
75	Me	Me	n-Pr	n-Pr	Me	Me	SbF ₆
76	Et	Et	i-Pr	i-Pr	Me	Me	SbF ₆
77	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	SbF ₆
78	Et	Et	NeoPen	NeoPen	Me	Me	SbF ₆
79	Et	Et	CyHex	CyHex	Me	Me	SbF ₆
80	Et	Et	n-Pr	n-Pr	Me	Me	Me
81	Et	Et	Me	Me	Me	H	SbF ₆
82	n-Pr	n-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	H	SbF ₆
83	n-Pr	n-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	H	Me
84	n-Pr	n-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	H	SbF ₆
85	n-Pr	n-Pr	CyHex	CyHex	Me	H	SbF ₆
86	n-Pr	n-Pr	Me	Me	Me	H	SbF ₆
87	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	Me	H	Me
88	1-Ada	1-Ada	tert-Bu	tert-Bu	Me	H	Me

[0052]

[表4]

化合物 No	R						X
	1a	1b	2a	2b	6	7	
89	1-Ada	1-Ada	NeoPen	Me	Mc	H	Me
90	1-Ada	1-Ada	Me	Me	H	H	SbF ₆
91	1-Ada	1-Ada	Et	Me	H	H	SbF ₆
92	1-Ada	1-Ada	n-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
93	HiPT	HiPT	i-Pr	Me	Me	H	SbF ₆
94	HiPT	HiPT	tert-Bu	Me	Me	H	SbF ₆
95	HiPT	HiPT	NeoPen	Me	Me	H	SbF ₆
96	HiPT	HiPT	Me	Me	Me	H	SbF ₆
97	HiPT	HiPT	Et	Me	Me	H	SbF ₆
98	HiPT	HiPT	n-Pr	n-Pr	Me	Me	SbF ₆
99	Biph	Biph	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H
100	Biph	Biph	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	SbF ₆
101	Biph	Biph	NcoPen	NeoPen	Me	Me	SbF ₆
102	Biph	Biph	Me	Me	Me	H	SbF ₆
103	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	Me	BArF ₄
104	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	Me	BArF ₄
105	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	Me	Me	BArF ₄
106	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	tert-Bu	Me	Me	BArF ₄
107	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	BArF ₄
108	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	Me	BArF ₄
109	i-Pr	i-Pr	CyHex	CyHex	Me	Me	BArF ₄
110	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	H	BArF ₄
111	i-Pr	i-Pr	Et	Et	Me	H	BArF ₄
112	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	H	BArF ₄
113	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	Me	H	BArF ₄
114	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	H	BArF ₄
115	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHex	Me	H	BArF ₄
116	tert-Bu	tert-Bu	Me	Mc	Me	H	BArF ₄
117	tert-Bu	tert-Bu	Et	Et	Me	H	BArF ₄
118	tert-Bu	tert-Bu	n-Pr	n-Pr	Me	H	BArF ₄

[0053]

[表5]

化合物 No	R						X
	1a	1b	2a	2b	6	7	
119	NeoPen	NeoPen	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
110	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
121	NeoPen	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	BArF ₄
122	NeoPen	NeoPen	CyHex	Me	Me	H	BArF ₄
123	NeoPen	NeoPen	Mc	Me	Me	H	BArF ₄
124	CyHex	CyHex	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
125	CyHex	CyHex	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
126	CyPen	CyPen	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
127	CyPen	CyPen	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
128	Me	Me	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
129	Me	Me	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
130	Et	Et	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
131	Et	Et	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
132	n-Pr	n-Pr	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
133	n-Pr	n-Pr	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
134	1-Ada	1-Ada	i-Pr	Me	Me	H	BArF ₄
135	1-Ada	1-Ada	tert-Bu	Me	Me	H	BArF ₄
136	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	BF ₄
137	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	Me	Me	H	BF ₄
138	i-Pr	i-Pr	NeoPen	Me	Me	H	BF ₄
139	i-Pr	i-Pr	CyHex	Me	Me	H	BF ₄
140	i-Pr	i-Pr	Me	Me	Me	H	BF ₄
141	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	Me	Me	H	BF ₄
142	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	BF ₄
143	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	Me	Me	H	BF ₄
144	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHex	Me	H	BF ₄
145	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	Me	H	BF ₄
146	NeoPen	NeoPen	i-Pr	Me	Me	H	BF ₄
147	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	Me	Me	H	BF ₄
148	NeoPen	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	BF ₄

[0054]

[表6]

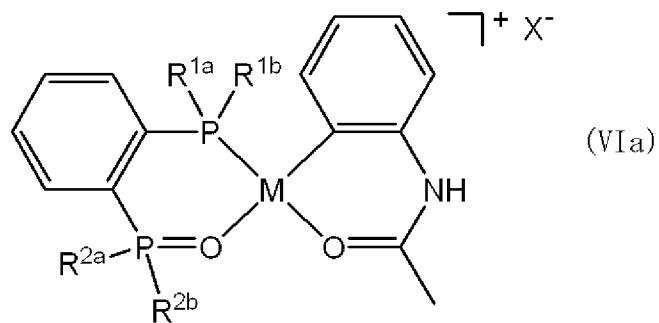
表1 (6)

化合物 No	R												X
	1a	1b	2a	2b	6	7	8	9	10	11	12	13	
149	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	BF ₄				
150	Me	Me	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	BF ₄				
151	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	BF ₄				
152	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	BF ₄				
153	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	PF ₆				
154	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	Me	PF ₆				
155	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	PF ₆				
156	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	Me	PF ₆				
157	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	PF ₆				
158	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	PF ₆				
159	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	PF ₆				
160	Me	Me	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	PF ₆				
161	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	PF ₆				
162	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	PF ₆				
163	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	ArF				
164	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	Me	ArF				
165	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	ArF				
166	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	Me	Me	H	Me	ArF				
167	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	ArF				
168	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	ArF				
169	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	ArF				
170	Me	Me	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	ArF				
171	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	H	Me	ArF				
172	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	Me	Me	H	Me	ArF				

[0055] また、式(VI)において、R¹¹及びR¹²とも存在しない場合（両方のベンゼン環にR¹¹及びR¹²として置換基がない場合）について、以下の式(VIa)で示

される有機金属化合物の具体例を表IIに示す。

[化34]



[0056] 表II中の記号は、表I中の記号と同じ意味を表す。

[表7]

表 II (1)

化合物 No	R				X
	1a	1b	2a	2b	
201	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
202	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
203	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	SbF ₆
204	i-Pr	tert-Bu	i-Pr	tert-Bu	SbF ₆
205	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
206	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
207	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
208	i-Pr	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
209	i-Pr	i-Pr	i-Pr	NeoPen	SbF ₆
210	i-Pr	i-Pr	CyHex	CyHex	SbF ₆
211	i-Pr	i-Pr	Me	Me	SbF ₆
212	i-Pr	i-Pr	Et	Et	SbF ₆
213	i-Pr	i-Pr	n-Pr	n-Pr	SbF ₆
214	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
215	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
216	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	i-Pro	SbF ₆
217	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
218	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHex	SbF ₆
219	tert-Bu	tert-Bu	CyPen	CyPen	SbF ₆
220	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	SbF ₆
221	tert-Bu	tert-Bu	Et	Et	SbF ₆
222	tert-Bu	tert-Bu	n-Pr	n-Pr	SbF ₆
223	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
224	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
225	NeoPen	NeoPen	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
226	NeoPen	NeoPen	CyHex	CyHex	SbF ₆
227	NeoPen	NeoPen	Me	Me	SbF ₆
228	NeoPen	NeoPen	Et	Et	SbF ₆
229	NeoPen	NeoPen	n-Pr	n-Pr	SbF ₆
230	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
231	CyHex	CyHex	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
232	CyHex	CyHex	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
233	CyHex	CyHex	Me	Me	SbF ₆
234	CyPen	CyPen	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
235	CyPen	CyPen	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
236	Me	Me	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
237	Me	Me	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
238	Me	Me	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
239	Me	Me	CyHex	CyHex	SbF ₆
240	Et	Et	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
241	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆

[0057]

[表8]

表 II (2)

化合物 No	R				X
	1a	1b	2a	2b	
242	Et	Et	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
243	Et	Et	Me	Me	SbF ₆
244	n-Pr	n-Pr	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
245	n-Pr	n-Pr	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
246	n-Pr	n-Pr	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
247	n-Pr	n-Pr	CyHex	CyHex	SbF ₆
248	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
249	1-Ada	1-Ada	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
250	1-Ada	1-Ada	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
251	1-Ada	1-Ada	Me	Me	SbF ₆
252	1-Ada	1-Ada	Et	Et	SbF ₆
253	HIPT	HIPT	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
254	HIPT	HIPT	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
255	HIPT	HIPT	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
256	HIPT	HIPT	Me	Me	SbF ₆
257	Biph	Biph	i-Pr	i-Pr	SbF ₆
258	Biph	Biph	tert-Bu	tert-Bu	SbF ₆
259	Biph	Biph	NeoPen	NeoPen	SbF ₆
260	Biph	Biph	Me	Me	SbF ₆
261	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
262	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
263	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	BArF ₄
264	i-Pr	i-Pr	CyHex	CyHex	BArF ₄
265	i-Pr	i-Pr	Me	Me	BArF ₄
266	i-Pr	i-Pr	Et	Et	BArF ₄
267	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
268	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
269	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	BArF ₄
270	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHex	BArF ₄
271	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	BArF ₄
272	tert-Bu	tert-Bu	Et	Et	BArF ₄
273	tert-Bu	tert-Bu	n-Pr	n-Pr	BArF ₄
274	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
275	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
276	NeoPen	NeoPen	NeoPen	NeoPen	BArF ₄
277	NeoPen	NeoPen	CyHex	CyHex	BArF ₄
278	NeoPen	NeoPen	Me	Me	BArF ₄
279	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
280	CyHex	CyHex	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
281	CyPen	CyPen	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
282	CyPen	CyPen	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
283	Me	Me	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
284	Me	Me	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
285	Et	Et	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
286	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
287	n-Pr	n-Pr	i-Pr	i-Pr	BArF ₄

[0058] [表9]

表 II (3)

化合物 No	R				X
	1a	1b	2a	2b	
288	n-Pr	n-Pr	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
289	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	BArF ₄
290	1-Ada	1-Ada	tert-Bu	tert-Bu	BArF ₄
291	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	BF ₄
292	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	BF ₄
293	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	BF ₄
294	i-Pr	i-Pr	CyHex	CyHex	BF ₄
295	i-Pr	i-Pr	Me	Me	BF ₄
296	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	BF ₄
297	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	BF ₄
298	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	BF ₄
299	tert-Bu	tert-Bu	CyHex	CyHex	BF ₄
300	tert-Bu	tert-Bu	Me	Me	BF ₄
301	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	BF ₄
302	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	BF ₄
303	NeoPen	NeoPen	NeoPen	NeoPen	BF ₄
304	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	BF ₄
305	Me	Me	i-Pr	i-Pr	BF ₄
306	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	BF ₄
307	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	BF ₄
308	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	PF ₆
309	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	PF ₆
310	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	PF ₆
311	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	PF ₆
312	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	PF ₆
313	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	PF ₆
314	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	PF ₆
315	Me	Me	i-Pr	i-Pr	PF ₆
316	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	PF ₆
317	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	PF ₆
318	i-Pr	i-Pr	tert-Bu	tert-Bu	ArF
319	i-Pr	i-Pr	NeoPen	NeoPen	ArF
320	tert-Bu	tert-Bu	i-Pr	i-Pr	ArF
321	tert-Bu	tert-Bu	NeoPen	NeoPen	ArF
322	NeoPen	NeoPen	i-Pr	i-Pr	ArF
323	NeoPen	NeoPen	tert-Bu	tert-Bu	ArF
324	CyHex	CyHex	i-Pr	i-Pr	ArF
325	Me	Me	i-Pr	i-Pr	ArF
326	Et	Et	tert-Bu	tert-Bu	ArF
327	1-Ada	1-Ada	i-Pr	i-Pr	ArF

[0059] 本発明の式 (II) ~ (VI) で示される有機金属化合物は、ビニル系モノマーの重合用触媒として好適に使用することができる。本発明の式 (II) ~ (VI) で示される有機金属化合物を含む触媒組成物は、非極性オレフィンの単独

重合に使用することができ、また、非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合用触媒としても使用することができる。

[0060] また、本発明の式 (II) ~ (VI) で示される有機金属化合物は、単離せずに、調製時の反応液を、そのまま触媒組成物として重合に使用することができる。

[0061] 本発明の触媒組成物は非極性オレフィンの単独重合に使用することができる。非極性オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の α -オレフィン、及びそれらの組み合わせから選択される。好適な非極性オレフィンはエチレンであってよい。

[0062] 本発明の触媒組成物は、上記非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合に使用することができる。使用できる極性オレフィンは、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、n-プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のビニルエステル；塩化ビニル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸フェニル等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル等からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0063] 本発明においては、極性オレフィンは、極性基を含有するアリル化合物であってもよい。極性基を含有するアリル化合物の例としては、酢酸アリル、トリフルオロ酢酸アリル、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリ

ルエチルエーテル、アリル n -プロピルエーテル、アリル n -ブチルエーテル、アリル t -ブチルエーテル、アリルフェニルエーテル、塩化アリル、臭化アリル、アリルアミン、アリルアミン塩酸塩、N-アリルアニリン、N-t-ブトキシカルボニル-N-アリルアミン、N-ベンジルオキシカルボニル-N-アリルアミン等が挙げられる。

[0064] また、本発明においては、極性オレフィンは、ビニルケトンモノマーであってもよい。ビニルケトンとしては、例えば1-ペンタデセン-3-オン、1-ヘプテン-3-オン、1-デセン-3-オン、3-ブテン-2-オン、1-ノナデセン-3-オン、1-オクテン-3-オン、1-ヘプテン-3-オン、1-ヘキセン-3-オン、1-ペンテン-3-オン、及び1-フェニル-2-プロパン-1-オンが挙げられる。

[0065] 本発明においては、極性オレフィンは、N-ビニルモノマーであってもよい。N-ビニルモノマーとして、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド；N-ビニルアセトアミド；N-ビニルフタルイミド；N-メチルビニルアセトアミド；N-ビニルカプロラクタム；5-エチル-5-メチル-3-ビニルヒダントイン；N-ビニルピロリドン；5-メチル-5-フェニル-3-ビニルヒダントイン；N-ビニルカルバゾール；N、N-ジメチルアクリルアミド；及び5-ペンタメチレン-3-ビニルヒダントイン等から選択されうる。

本発明においては、極性オレフィンは、極性ノルボルネン型モノマー、ビニルホスホン酸、及びそのエステルであってもよい。

[0066] 本発明における極性オレフィンとして、より好ましくは、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、酢酸アリル、トリフルオロ酢酸アリル、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリル n -プロピルエーテル、アリル n -ブチルエーテル、アリル t -ブチルエーテル、アリルフェニルエーテル、塩化アリル、臭化アリル、アリルアミン、アリルアミン塩酸塩、N-アリルアニリン、N-t-ブトキシカルボニル-N

ーアリルアミン、N-ベンジルオキシカルボニル-N-アリルアミンである。

- [0067] 本発明の非極性オレフィンと極性オレフィンの共重合体の製造法は30℃以上150℃以下の反応温度で行うことができる。重合の圧力は、触媒成分活性及び選択された非極性オレフィン及び極性オレフィンに従って変化する。典型的には気体状モノマー、例えば、エチレンは、高圧を必要とする。重合圧力は0.50気圧以上200気圧以下である。
- [0068] さらに、本発明の極性オレフィンモノマーの有機金属錯体に対するモル比は20:1以上500000:1以下である。高圧、特に一定の高圧、例えば400psi以上での気体状モノマーに関して、本発明の、非極性オレフィンモノマーの有機金属錯体に対するモル比は500000:1以上、例えば、600000:1以下、800000:1以下、またはさらにそれ以上であってよい。本発明の重合法において、希釈剤の量は、本発明の有機金属錯体1ミリモルあたりの希釈剤の体積(ml)として表すと0.0以上1000以下である。
- [0069] 本発明の有機金属化合物は、担体に担持して重合に使用することもできる。この場合の担体は、特に限定されないが、シリカゲル、アルミナなどの無機担体、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの有機担体などを挙げることができる。金属錯体の担持法としては、金属錯体の溶液を担体に含浸させて乾燥する物理的な吸着方法や、金属錯体と担体とを化学的に結合させて担持する方法などが挙げられる。
- [0070] 重合方法は特に制限されるものではなく、一般に使用される方法で重合可能である。すなわち、溶液重合法、懸濁重合法、気相重合法などのプロセス法が可能であるが、特に溶液重合法、懸濁重合法が好ましい。また重合様式は、バッチ様式でも連続様式でも可能である。また、一段重合でも、多段重合でも行うこともできる。
- [0071] 重合時間は、プロセス様式、重合活性などにより適宜調整することができ、数分の短い時間も、数千時間の長い反応時間も可能である。

[0072] 重合系中の雰囲気は、触媒の活性の低下を防ぐため、重合モノマー以外の窒素やアルゴンなどの不活性ガスで満たし、空気、酸素、水分などが混入しないことが好ましい。また溶液重合の場合、重合モノマー以外に不活性溶媒を使用することが可能である。不活性溶媒は、特に限定されないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペニタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどの芳香族エステルなどが挙げられる。

[0073] 重合反応終了後、生成物である（共）重合体は、公知の操作、処理方法（例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去、再沈殿など）により後処理して単離される。

実施例

[0074] 以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、合成例、実施例及び比較例に用いた測定方法は次の通りである。

[0075] [有機金属化合物の同定]

核磁気共鳴装置（日本電子（株）製、JNM-ECP500及びJNMECS400）を用い、¹H-NMR、¹³C-NMR、及び³¹P-NMRを測定した。ポリマー中の極性モノマー含有率と共重合体の分岐の度合いは、Cr(acac)₃ (acac=Acetylacetone; CH₃COCH₂COCH₃) を緩和剤として加え、¹³C-NMRで定量した。分子量はサイズ排除クロマトグラフィー (TOSOH (株) 製、HLC-8121GPC/HT) にTSKgel GMH HR-H (S) HTを接続し、ポリスチレンを基準として見積もったのち、Mark-Houwinkパラメーターをポリスチレン (K = 1. 75 × 10⁻² cm³/g、α = 0. 67)、直線状低密度ポリエチレン (K = 5. 90 × 10⁻² cm³/g)

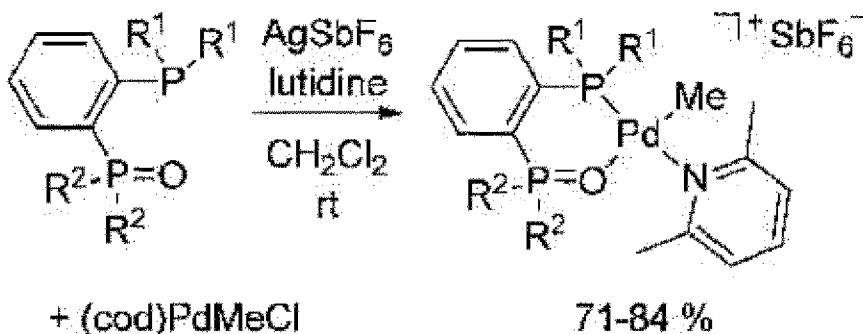
、 $\alpha = 0.$ 69)と用いて補正した。元素分析は東京大学理学部元素分析センターで行った。高分解能質量分析(HRMS)は日本電子(株)製JMS-T100LPを用い、electrospray ionization time-of-flight(ESI-TOF)法で、ポリエチレングリコールを標準に用いて測定した。

[0076] 合成例1～4

以下のスキーム1に従って、以下の化合物1～4を合成した。

[化35]

スキーム1



[0077] 化合物1 : $\text{R}^1=\text{Ph}$ 、 $\text{R}^2=\text{Ph}$

化合物2 : $\text{R}^1=\text{Ph}$ 、 $\text{R}^2=t-\text{Bu}$

化合物3 : $\text{R}^1=i-\text{Pr}$ 、 $\text{R}^2=\text{Ph}$

化合物4 : $\text{R}^1=i-\text{Pr}$ 、 $\text{R}^2=t-\text{Bu}$ (表Iの化合物No. 11に対応)

[0078] 合成例1 : 化合物1 ([メチルパラジウム(1-ジフェニルホスフィノ-2-ジフェニルホスフィニルベンゼン)(2,6-ルチジン)] [ヘキサフルオロアニチモネート]) の合成

遊離BPMO(ビスホスフィンモノオキサイド)として $\text{o}-\text{(Ph}_2\text{P)}\text{C}_6\text{H}_4\text{(P(O)Ph}_2)$ (1-ジフェニルホスフィノ-2-ジフェニルホスフィニルベンゼン)(139mg, 0.301mmol)の塩化メチレン(2ml)溶液と(cod)PdMeCl(cod=1, 5-シクロオクタジエン80mg, 0.30mmol)の塩化メチレン(2ml)溶液を25°Cで5分間混合した後、トルエンとヘキサンを加えて中間体の($\text{o}-\text{(Ph}_2\text{P)}$

$C_6H_4(P(O)Ph_2)PdMeCl$ 錯体 1 75 mg を得た。この固体と 2, 6-ルチジン (0.033 ml, 0.28 mmol) を塩化メチレン 5 ml に溶かし、ヘキサフルオロアンチモン酸銀 (97 mg, 0.28 mmol) と 25 °C で 10 分間反応させた。塩化銀をセライトろ過で取り除いたのち、溶媒を留去し、トリフルオロメチルベンゼンに溶かしてエーテルを加え、生じた沈殿を集めて乾燥させ、塩化メチレンから再結晶することで標題の化合物 1 を空気及び湿気に安定な淡橙色の結晶として 175 mg 得た。収率は 49 % であった。

[0079] 1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ 7.76–7.70 (m, 2H), 7.61–7.29 (m, 20H), 7.24–7.19 (m, 5H), 3.16 (s, 6H), 0.15 (d, J = 3.7 Hz, 3H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 102 MHz) δ 139.59, 136.73 (dd, J = 64, 10 Hz), 134.51 (d, J = 12 Hz), 134.05–133.76 (m), 132.60 (d, J = 11 Hz), 132.01, 131.45 (d, J = 12 Hz), 129.64–129.41 (m), 128.70, 128.46, 128.17, 123.66 (d, J = 9 Hz), 26.94, -0.84; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 202 MHz) δ 40.42 (d, J = 17 Hz), 29.52 (d, J = 17 Hz); ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 470 MHz) δ -113.93 – 134.61 (m); HRMS-ESI (m/z): [M]⁺ Calc'd for $C_{38}H_{36}NOP_2Pd$: 690.1307. Found: 690.1313.

[0080] 合成例 2：化合物 2（[メチルパラジウム (1-ジフェニルホスフィノ-2-ジ (t-ブチル) ホスフィニルベンゼン) (2, 6-ルチジン)] [ヘキサフルオロアンチモネート]）の合成

遊離 BPMO として $o-(Ph_2P)C_6H_4(P(O)t-Bu_2)$ を用いた以外は化合物 1 と同様の手順により、化合物 2 を得た。収率は 57 % であった。

[0081] 1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ 7.82–7.78 (m, 1H), 7.74 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.64 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.58–7.50 (m, 10H), 7.44 (m, 1H), 7.28 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 3.14 (s, 6H), 1.08 (d, J = 14.4 Hz, 18H), 0.16 (d, J = 3.0 Hz, 3H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 102 MHz) δ 158.95, 139.59, 138.38 (dd, J = 8, 3 Hz), 134.54 (d, J = 12 Hz), 134.21–133.28 (m), 132.59 (d, J = 7, 3 Hz), 132.01 (d, J = 2 Hz), 130.88 (dd, J = 12, 2 Hz), 130

.01, 129.61 (d, $J = 11$ Hz), 129.50, 123.63 (d, $J = 4$ Hz), 37.95 (d, $J = 58$ Hz), 27.26, 27.00, -2.25; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 202 MHz) δ 62.36, 35.49; Anal. Calc'd for $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{PdSb}$: C, 46.05; H, 5.00; N, 1.58. Found: C, 45.86; H, 5.28; N, 1.37.

[0082] 合成例3：化合物3（[メチルパラジウム（1-ジイソプロピルホスフィノ-2-ジフェニルホスフィニルベンゼン）（2, 6-ールチジン）] [ヘキサフルオロアンチモネート]）の合成

遊離BPMOとしてo-(i-Pr₂P)C₆H₄(P(O)Ph₂)を用いた以外は化合物1と同様の手順により、化合物3を得た。収率は49%であった。

[0083] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ 8.05 (dt, $J = 7.4, 4.4$ Hz, 1H), 7.79 (dt, $J = 7.6, 0.9$ Hz, 1H), 7.72-7.65 (m, 3H), 7.57-7.49 (m, 5H), 7.34-7.29 (m, 4H), 7.25 (dd, $J = 15.1, 7.9, 3.4, 1.1$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 7.8$ Hz 2H), 2.66 (s, 6H), 1.41 (dd, $J = 15.1, 6.9$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J = 17.6, 7.1$ Hz, 6H), 0.33 (d, $J = 2.3$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 102 MHz) δ 158.99, 139.38, 136.48 (dd, $J = 15, 9$ Hz), 134.58 (d, $J = 10$ Hz), 134.73 (dd, $J = 100, 12.5$ Hz), 134.25 (d, $J = 3$ Hz), 133.21 (dd, $J = 6, 3$ Hz), 132.91 (d, $J = 11$ Hz), 131.27 (d, $J = 6$ Hz), 131.11, 130.23, 129.73 (d, $J = 13$ Hz), 123.45 (d, $J = 3$ Hz), 27.17 (d, $J = 26$ Hz), 26.27, 19.62 (d, $J = 4$ Hz), 18.86, -6.33 (d, $J = 4$ Hz); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 202 MHz) δ 42.74 (d, $J = 9$ Hz), 42.23 (d, $J = 9$ Hz); Anal. Calc'd for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{PdSb}$: C, 44.75; H, 4.69; N, 1.63. Found: C, 44.55; H, 4.69; N, 1.52.,

[0084] 合成例4：化合物4（[メチルパラジウム（1-ジイソプロピルホスフィノ-2-ジ（t-ブチル）ホスフィニルベンゼン）（2, 6-ールチジン）] [ヘキサフルオロアンチモネート]）の合成

遊離BPMOとしてo-(i-Pr₂P)C₆H₄(P(O)t-Bu₂)を用いた以外は化合物1と同様の手順により、化合物4を得た。収率は72%で

あった。

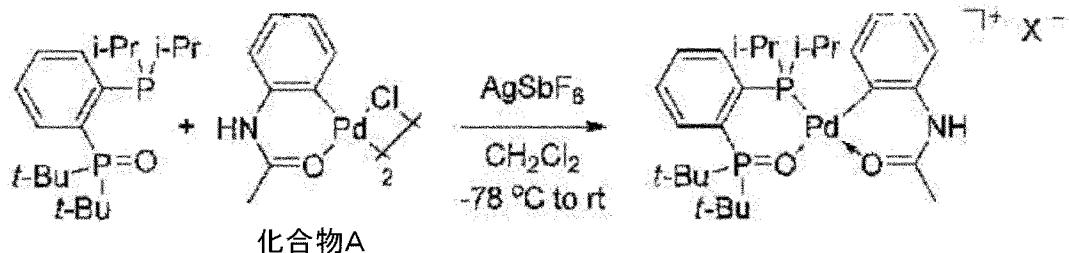
[0085] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ 8.04 (dt, $J = 7.7$ Hz, 3.9 Hz, 1H), 7.80–7.71 (m, 4H), 7.26 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 3.14 (s, 6H), 2.73–2.65 (m, 2H), 1.35–1.29 (m, 12H), 1.22 (d, $J = 14.4$ Hz, 18H), 0.39 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 102 MHz) δ 158.75, 139.38, 135.20 (d, $J = 9$ Hz), 134.47 (d, $J = 12$ Hz), 133.32–133.11 (m), 132.29 (dd, $J = 6, 3$ Hz), 130.52 (d, $J = 12$ Hz), 123.62 (d, $J = 3$ Hz), 38.27 (d, $J = 57$ Hz), 29.01 (d, $J = 26$ Hz), 27.80, 26.91, 20.13 (d, $J = 4$ Hz), 19.47, -8.11; ^3P NMR (CD_2Cl_2 , 202 MHz) δ 58.22, 44.85; Anal. Calc'd for $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{PdSb}$: C, 41.07; H, 5.91; N, 1.71. Found: C, 40.90; H, 5.96; N, 1.65.

[0086] 合成例 5～6

次に、以下のスキーム 2 に従って、化合物 5～6 を合成した。

[化36]

スキーム 2



[0087] 化合物 5 : $X = \text{SbF}_6^-$ (表IIの化合物No. 206に対応)

化合物 6 : $X = \text{BARF}_4^-$ (表IIの化合物No. 262に対応)

[0088] 化合物 A (塩化アセトアニリドパラジウム ダイマー) は文献 (Chem. Eur. J. 2010, 16, 4010–4017) に記載の方法で合成した。

[0089] 合成例 5 : 化合物 5 ([κ 2-(o-アセトアニリド) パラジウム (1-ジイソプロピルホスフィノ-2-ジ(t-ブチル) ホスフィニルベンゼン) (2, 6-ルチジン)] [ヘキサフルオロアンチモネート]) の合成
遊離 BPMO として o-(i-Pr₂P)₂C₆H₄(P(O)t-Bu₂) (1.42 mg, 0.401 mmol) と化合物 A (110 mg, 0.199 mmol) を塩化メチレン 7 mL に溶かし、25 °C で 3 時間攪拌後、この溶液を

– 78 °Cに冷却したフラスコ中のヘキサフルオロアンチモン酸銀（0.31 g, 0.90 mmol）にゆっくりと注いだ。25 °Cで30分間激しく攪拌した後、塩化銀をセライトろ過により除去し、濃縮後トルエンを注いで沈殿を得た。この沈殿をさらに塩化メチレンから再結晶し、空気及び湿気に安定な淡橙色の結晶として化合物5を得た。収率は73%であった。

[0090] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ 8.96 (s, 1H), 8.00–7.97 (m, 1H), 7.81–7.72 (m, 3H), 7.24 (ddd, J = 7.7, 4.7, 1.1 Hz, 1H), 7.09 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 6.98–6.92 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.42 (d, J = 14.4 Hz, 18H), 1.22 (dd, J = 15.4, 7.1 Hz, 6H), 1.03 (dd, J = 18.3, 7.1 Hz, 6H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 102 MHz) δ 172.55 (d, J = 3 Hz), 138.26 (d, J = 7 Hz), 135.80 (d, J = 9 Hz), 135.12, 134.36 (d, J = 11 Hz), 133.35 (dd, J = 13, 8 Hz), 132.17 (dd, J = 6, 3 Hz), 131.46 (dd, J = 33, 4 Hz), 130.73 (dd, J = 12, 2 Hz), 126.49, 125.51 (d, J = 4 Hz), 125.19 (d, J = 2 Hz), 118.50, 38.04 (d, J = 57 Hz), 27.83, 27.76 (d, J = 24 Hz), 22.49 (d, J = 4 Hz), 19.99 (d, J = 4 Hz), 19.28; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 202 MHz) δ 63.07, 52.30; Anal. Calc'd for $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{PdSb}$: C, 40.48; H, 5.34; N, 1.69. Found: C, 40.20; H, 5.41; N, 1.53.

[0091] 合成例6：化合物6（[2-(o-アセトアニリド)パラジウム(1-ジイソプロピルホスフィノ-2-ジ(t-ブチル)ホスフィニルベンゼン)(2,6-二ルチジン)] [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]）の合成

ヘキサフルオロアンチモン酸銀に代えて NaBArF_4 を用いて、化合物5の合成と同様の手順により、化合物6を得た。収率は96%であった。

[0092] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ 8.27 (s, 1H), 7.98–7.94 (m, 1H), 7.87–7.69 (m, 11H), 7.56 (s, 4H), 7.26 (ddd, J = 7.8, 4.6, 1.1 Hz, 1H), 7.12 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.00 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.82 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 2.80–2.73 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.41 (d, J = 14.4 Hz, 18H), 1.21 (dd, J = 15.4, 6.9 Hz, 6H), 1.01 (dd, J = 18.3, 7.1 Hz, 6H); ^{13}C -NMR

MR (CDCl_3 , 102 MHz) δ 172.34 (d, $J = 3$ Hz), 162.40 (q, $J = 50$ Hz), 138.59 (d, $J = 7$ Hz), 135.74 (d, $J = 10$ Hz), 135.42, 135.18 (d, $J = 12$ Hz), 134.82, 134.45 (d, $J = 11$ Hz), 133.42 (dd, $J = 13, 8$ Hz), 132.21 (dd, $J = 6, 3$ Hz), 131.27 (dd, $J = 34, 4$ Hz), 130.83 (dd, $J = 12, 2$ Hz), 129.51 (qq, $J = 32, 3$ Hz), 126.66, 126.02 (d, $J = 4$ Hz), 125.30 (d, $J = 2$ Hz), 125.21 (q, $J = 272$ Hz), 118.15, 38.12 (d, $J = 58$ Hz), 27.80, 27.75 (d, $J = 25$ Hz), 22.88 (d, $J = 3$ Hz), 19.93 (d, $J = 4$ Hz), 19.24; ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 202 MHz) δ 63.03, 52.65; ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 470 MHz) δ -62.73; Anal. Calc'd for $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{BF}_{24}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$: C, 49.42; H, 3.87; N, 0.96. Found: C, 49.18; H, 4.09; N, 0.84.

[0093] 合成例7：化合物7（[メチルパラジウム（1-ジイソプロピルホスフィノ-2-ジ（t-ブチル）ホスフィニルベンゼン）（2, 6-ールチジン）] [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]）の合成

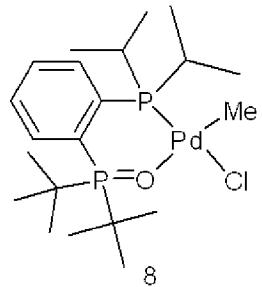
化合物4を原料として、化合物7を合成した。すなわち、アルゴン雰囲気下、[メチルパラジウム（1-ジイソプロピルホスフィノ-2-ジ（t-ブチル）ホスフィニルベンゼン）（2, 6-ールチジン）] [ヘキサフルオロアノチモネート]（化合物4；0.24 g、0.30 mmol）とテトラキス[3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル]ホウ酸ナトリウム（0.26 g、0.30 mmol）の塩化メチレン（8 mL）懸濁液を、室温で20分攪拌させた。反応液をセライト（乾燥珪藻土）でろ過し、そのろ液を減圧濃縮した。残渣の黄色固体をヘキサンで洗浄した後に、減圧乾燥を行い、化合物7を0.41 g得た。収率は95%であった。

[0094] ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.97 (td, $J = 7.6, 3.7$ Hz, 1H), 7.71 (s, 8H), 7.68-7.59 (m, 4H), 7.51 (s, 4H), 7.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.09 (s, 6H), 2.66-2.57 (m, 2H), 1.30-1.25 (m, 12H), 1.16 (d, $J = 14.5$ Hz, 18H), 0.37 (d, $J = 2.0$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 58.20, 44.83.

[0095] 合成例8：化合物7（[メチルパラジウム（1-ジイソプロピルホスフィノ-

－2－ジ(*t*－ブチル)ホスフィニルベンゼン) (2, 6－ールチジン)] [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])の合成

合成例4に記載の化合物4の合成における合成中間体である、式
[化37]

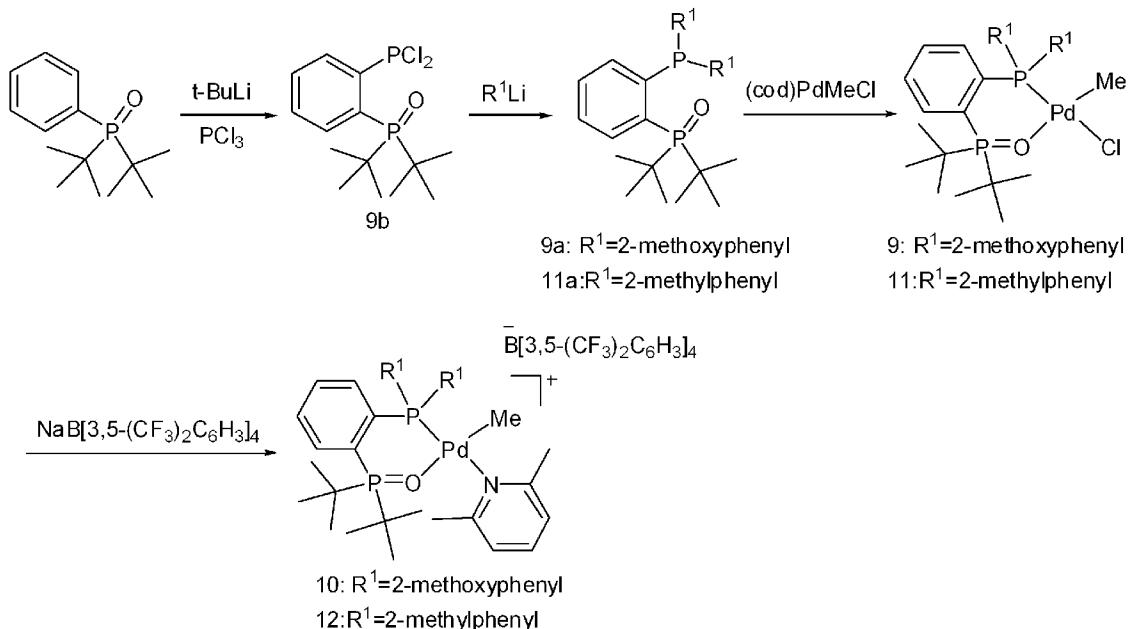


で示される化合物8を原料として、化合物7を合成した。すなわち、アルゴン雰囲気下、クロロメチルパラジウム [1－ジイソプロピルホスフィノ－2－ジ(*t*－ブチル)ホスフィニルベンゼン] (化合物8; 0. 10 g、0. 20 mmol)、テトラキス[3, 5－ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ナトリウム (0. 18 g、0. 20 mmol)、及び2, 6－ジメチルピリジン (0. 021 g、0. 20 mmol) の塩化メチレン (8 mL) 懸濁液を、室温で20分攪拌させた。反応液を、セライト(乾燥珪藻土)でろ過し、そのろ液を減圧下濃縮した。残渣の黄色固体をヘキサンで洗浄した後に、減圧乾燥を行い、化合物7を0. 26 g得た。収率は90%であった。この方法で得られた化合物7の¹H及び³¹P NMRスペクトルは、合成例7に記載したNMRスペクトルと一致した。

[0096] 合成例9～12

下記の反応スキームに従って、化合物9～12を合成した。

[化38]



[0097] 合成例9：化合物9（クロロメチルパラジウム〔1-ビス（o-メトキシフェニル）ホスフィノ-2-ジ（t-ブチル）ホスフィニルベンゼン〕）の合成

アルゴン雰囲気下、ジ（t-ブチル）フェニルホスフィンオキシドのリチオ化体と三塩化リンから合成される化合物9b（0.37g、1.0mmol）のTHF（7ml）溶液に、2-ブロモアニソール（0.34g、2.0mmol）のTHF（14ml）溶液とn-ブチルリチウム（1.64Mペンタン溶液、1.3ml、2.1mmol）を反応させた反応液を、-78°Cで加え、30分攪拌した。室温までゆっくり昇温した後、室温で1時間攪拌した。水で反応を停止し、反応液を減圧濃縮後、残渣を塩化メチレンに溶解させ、その溶液をセライトろ過した。溶媒を留去後、塩化メチレン/メタノール（30:1）を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー及びTHF/ヘキサンからの再結晶による精製操作を行い、化合物9aを0.30g得た。

さらに、アルゴン雰囲気下、得られた化合物9a（0.14g、0.30mmol）と(cod)PdMeCl（0.088g、0.33mmol）の塩化メチレン（3ml）溶液を、室温で1時間攪拌させた。反応液を、セ

ライト（乾燥珪藻土）でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレンとジエチルエーテルから再沈殿操作を行い、化合物9を0.15g得た。収率は81%であった。

[0098] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8.68 (br s, 1H), 7.65–7.61 (m, 1H), 7.55–7.53 (m, 1H), 7.50–7.48 (m, 3H), 7.40 (dd, $J_1 = J_2 = 7.7$ Hz, 1H), 7.14 (dd, $J_1 = J_2 = 7.4$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J = 8.2, 5.5$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J_1 = J_2 = 7.3$ Hz, 1H), 6.80 (dd, $J = 8.2, 3.4$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $J = 11.6, 7.4$ Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 1.45 (d, $J = 14.2$ Hz, 9H), 1.09 (d, $J = 14.2$ Hz, 9H), 0.13 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 63.46 (s, P(0)t-Bu₂), 27.69 (br s, PAr₂).

[0099] 合成例10：化合物10（[メチルパラジウム（1-ビス（2-メトキシフェニル）ホスフィノ-2-ジ（t-ブチル）ホスフィニルベンゼン）（2,6-二ルチジン）] [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]）の合成

アルゴン雰囲気下、化合物9（0.050g、0.078mmol）、2,6-ジメチルピリジン（0.013g、0.12mmol）、及びテトラキス[3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル]ホウ酸ナトリウム（0.069g、0.078mmol）の塩化メチレン（2ml）懸濁液を、室温で1時間攪拌した。反応液をセライト（乾燥珪藻土）でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレンとペンタンから再沈殿操作を行い、化合物10を0.10g得た。収率は83%であった。

[0100] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8.30 (dd, $J = 15.4, 7.8$ Hz, 1H), 7.72 (s, 8H), 7.64–7.57 (m, 10H), 7.49 (dd, $J_1 = J_2 = 7.7$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.14 (dd, $J_1 = J_2 = 7.4$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 8.1, 5.6$ Hz, 1H), 6.93–6.90 (m, 2H), 6.68 (dd, $J = 11.7, 7.8$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 3.18 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 14.2$ Hz, 9H), 1.01 (d, $J = 14.4$ Hz, 9H), -0.01 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 63.07 (s, P(0)t-Bu₂), 25.90 (s, PAr[’]

₂); Anal. Calc'd for C₆₈H₆₀BF₂₄NO₃P₂Pd: C, 51.88; H, 3.84; N, 0.89. Found: C, 51.69; H, 3.89; N, 0.71.

[0101] 合成例 1 1 : 化合物 1 1 (クロロメチルパラジウム [1-ビス(2-メチルフェニル)ホスフィノ-2-ジ(t-ブチル)ホスフィニルベンゼン]) の合成

合成例 9 に記載の方法と同様の方法で、化合物 1 1 を合成した。すなわち、アルゴン雰囲気下、化合物 9 a から合成された化合物 1 1 a (0. 10 g、0. 22 mmol) と (cod) PdMeCl (0. 064 g、0. 24 mmol) の塩化メチレン (2 mL) 溶液を、室温で 1 時間攪拌した。反応液を、セライト (乾燥珪藻土) でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレンとジエチルエーテルから再沈殿操作を行い、化合物 1 1 を 0. 10 g 得た。収率は、74 % であった。

[0102] ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.82–7.78 (m, 1H), 7.63 (dd, J₁ = J₂ = 7.6 Hz, 1H), 7.51 (dd, J₁ = J₂ = 7.4 Hz, 1H), 7.42–7.35 (m, 4H), 7.26 (dd, J₁ = J₂ = 7.9 Hz, 1H), 7.19 (dd, J₁ = J₂ = 7.2 Hz, 1H), 7.01 (dd, J₁ = J₂ = 7.6 Hz, 1H), 6.66 (dd, J₁ = J₂ = 9.4 Hz, 1H), 3.14 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.62 (d, J = 14.2 Hz, 9H), 1.07 (d, J = 14.0 Hz, 9H), 0.54 (d, J = 2.7 Hz, 3H); ³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂) δ 63.07 (s, P(O)t-Bu₂), 25.90 (s, PAr₂).

[0103] 合成例 1 2 : 化合物 1 2 ([メチルパラジウム(1-ビス(2-メチルフェニル)ホスフィノ-2-ジ(t-ブチル)ホスフィニルベンゼン)(2, 6-二ルチジン)] [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]) の合成

合成例 7 に記載の方法と同様の方法で、化合物 1 2 を合成した。すなわち、アルゴン雰囲気下、化合物 1 1 (0. 082 g、0. 14 mmol)、2, 6-ジメチルピリジン (0. 029 g、0. 27 mmol)、及びテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ナトリウム (0. 12 g、0. 14 mmol) の塩化メチレン (3 mL) 懸濁液を、室温

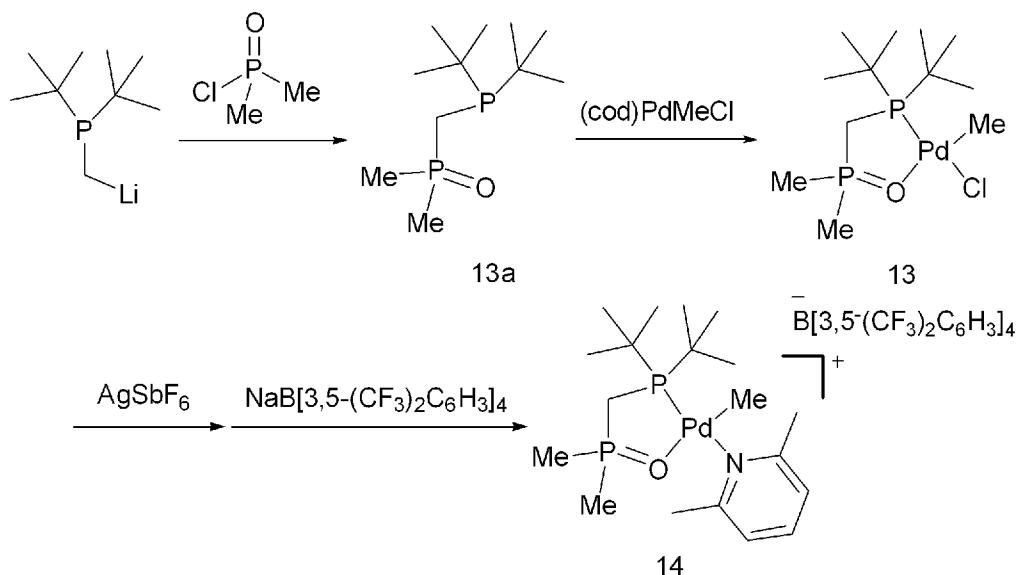
で1.5時間攪拌した。反応液をセライト（乾燥珪藻土）でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレンとペンタンから再沈殿操作を行い、化合物12を0.19g得た。収率は90%であった。

[0104] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.79–7.46 (m, 21H), 7.32–7.30 (m, 2H), 7.22 (2H, t, J = 7.2 Hz), 7.14–7.12 (m, 1H), 6.63 (dd, J = 11.3, 8.1 Hz, 1H), 3.12 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 2.94 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 1.04 (d, J = 14.4 Hz, 9H), 0.97 (d, J = 14.7 Hz, 9H), 0.18 (d, J = 2.7 Hz, 3H); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 64.25 (s, P(0)t-Bu₂), 27.37 (s, PAr'₂); Anal. Cal c'd for $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Pd}$: C, 52.95; H, 3.92; N, 0.91. Found: C, 52.57; H, 3.94; N, 0.57.

[0105] 合成例13及び14

下記の反応スキームに従って、化合物13及び14を合成した。

[化39]



[0106] 合成例13：化合物13（クロロメチルパラジウム[1-ジ(t-ブチル)ホスフィノ-2-ジメチルホスフィニルメタン]）の合成

アルゴン雰囲気下、ジ(t-ブチル)ホスフィノメチルリチウム (0.083 g, 0.50 mmol) とジメチルホスフィン酸クロリド (0.083 g, 0.50 mmol) の反応から定量的に得られる化合物13aと、(c o d) PdMeCl (0.13 g, 0.50 mmol) の塩化メチレン (1

0 m l) 溶液を室温で攪拌した。反応液をセライト(乾燥珪藻土)でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレンとヘキサンから再結晶精製を行い、化合物13を0.071 g得た。収率は36%であった。

[0107] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 2.32 (dd, $J_1 = J_2 = 9.7$ Hz, 2H), 1.78 (d, $J = 13.1$ Hz, 6H), 1.40 (d, $J = 14.7$ Hz, 18H), 0.88 (d, $J = 2.3$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 52.40 (d, $J = 13.1$ Hz), 50.83 (d, $J = 13.1$ Hz).

[0108] 合成例14：化合物14([メチルパラジウム(1-ジ(t-ブチル)ホスフィノ-2-ジメチルホスフィニルメタン)(2,6-ールチジン)] [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])の合成

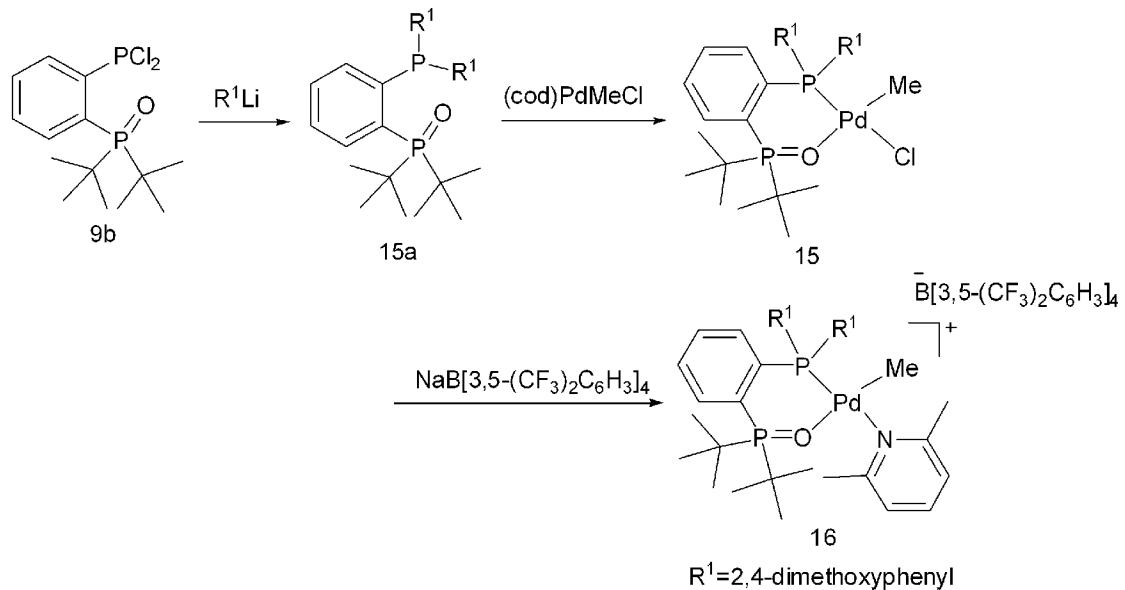
アルゴン雰囲気下、化合物13(0.071 g、0.18 mmol)、2,6-ジメチルピリジン(0.019 g、0.18 mmol)、及びヘキサフルオロアンチモン酸銀(0.062 g、0.18 mmol)の塩化メチレン(3 ml)懸濁液を、室温で攪拌した。反応液をセライト(乾燥珪藻土)でろ過した後、ろ液にテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸ナトリウム(0.15 g、0.18 mmol)を加え、再度室温で攪拌した。反応液をセライト(乾燥珪藻土)でろ過した後、ろ液の溶媒を留去し、化合物14を0.23 g得た。収率は96%であった。

[0109] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7.74 (s, 8H), 7.66 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.57 (s, 4H), 7.19 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.97 (s, 6H), 2.35 (dd, $J_1 = J_2 = 9.7$ Hz, 2H), 1.70 (d, $J = 12.8$ Hz, 6H), 1.45 (d, $J = 14.9$ Hz, 18H), 0.63 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (C_6D_6) δ 58.01 (d, $J = 8.7$ Hz), 53.25 (d, $J = 8.7$ Hz).

[0110] 合成例15及び16

下記の反応スキームに従って、化合物15及び16を合成した。

[化40]



[0111] 合成例 15：化合物 15（クロロメチルパラジウム [1-ビス（2, 4-ジメトキシフェニル）ホスフィノ-2-ジ（*t*-ブチル）ホスフィニルベンゼン]）の合成

合成例 9 及び 11 と同様の手法で化合物 15 を合成した。すなわち、アルゴン雰囲気下、ジ（*t*-ブチル）フェニルホスフィンオキシドのリチオ化体と三塩化リンから合成される化合物 9 b（0. 37 g、1. 0 mmol）の THF（7 mL）溶液に、1-ブロモ-2, 4-ジメトキシベンゼン（0. 43 g、2. 0 mmol）の THF（14 mL）溶液と *n*-ブチルリチウム（1. 64 M ペンタン溶液、1. 3 mL、2. 1 mmol）を反応させた反応液を、−78 °C で加え、30 分攪拌した。室温までゆっくり昇温した後、室温で 1 時間攪拌した。水で反応を停止し、反応液を減圧濃縮後、残渣を塩化メチレンに溶解させ、その溶液をセライトろ過した。溶媒を留去後、塩化メチレン／ヘキサンからの再結晶による精製操作を行い、化合物 15 a を 0. 40 g 得た。

さらに、アルゴン雰囲気下、得られた化合物 15 a（0. 10 g、0. 18 mmol）と（cod）PdMeCl（0. 054 g、0. 20 mmol）の塩化メチレン（2 mL）溶液を、室温で 2 時間攪拌させた。反応液を、

セライト（乾燥珪藻土）でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレン／ジエチルエーテルからの再結晶による精製操作を行い、化合物15を0.098 g得た。化合物9bからの収率は55%であった。

[0112] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8.75 (br s, 1H), 7.62–7.54 (m, 2H), 7.47–7.45 (m, 1H), 7.38 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.68–6.63 (m, 2H), 6.49 (dd, J = 4.1, 2.1 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.31 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 3.81 (d, J = 2.7 Hz, 6H), 3.65–3.63 (3H, m), 3.35 (3H, s), 1.46 (9H, d, J = 14.2 Hz), 1.05 (9H, d, J = 14.0 Hz), 0.16 (0.5H, d, J = 3.2 Hz), 0.11 (2.5H, d, J = 3.0 Hz); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 64.19 (s), 27.17 (br s).

[0113] 合成例16：化合物16（[メチルパラジウム（1-ビス（2,4-ジメトキシフェニル）ホスフィノ-2-ジ（t-ブチル）ホスフィニルベンゼン）（2,6-ルチジン）] [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】）の合成

合成例10及び12と同様の手法で化合物16を合成した。すなわち、アルゴン雰囲気下、化合物15（0.098 g、0.14 mmol）、2,6-ジメチルピリジン（0.023 g、0.27 mmol）、及びテトラキス[3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル]ホウ酸ナトリウム（0.12 g、0.14 mmol）の塩化メチレン（4 mL）懸濁液を、室温で40分攪拌した。反応液をセライト（乾燥珪藻土）でろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。残渣に対して、塩化メチレンとペンタンから再沈殿操作を行い、化合物12を0.15 g得た。収率は66%であった。

[0114] ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8.34 (1H, dd, J = 15.4, 8.7 Hz), 7.72 (t, J = 2.2 Hz, 8H), 7.65–7.52 (m, 8H), 7.47 (dd, J_1 = J_2 = 7.7 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.62 (dd, J = 11.7, 8.5 Hz, 1H), 6.58 (dd, J = 4.6, 2.3 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.40 (dd, J_1 = J_2 = 2.6 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 3.17 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 1.

05 (d, $J = 14.2$ Hz, 9H), 1.00 (d, $J = 14.4$ Hz, 9H), -0.02 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) δ 62.79 (s), 24.22 (s).

[0115] エチレンの単独重合

実施例 1 ~ 9 :

50 mL のステンレスオートクレーブを 120°C で十分に乾燥させた後、乾燥器中で室温まで冷却し、化合物 1 ~ 6 それぞれ 6.0 μモル (6.0 M) の塩化メチレン溶液を 1.0 mL (実施例 1 ~ 4, 6, 8) 及び化合物 4 ~ 6 それぞれ 0.75 μモル (0.75 M の塩化メチレン溶液を 1.0 mL) (実施例 5, 7, 9) を加えて塩化メチレンを減圧留去した。ここに、トルエン (15 mL) を加えて触媒を溶かし、エチレン (3 MPa) を圧入して 80°C (または 100°C) で 1 時間または 3 時間反応させた。

その結果を表 1 に示す。

[0116] [表10]

表 1

	触媒 (μmol)	重合時間 (h)	活性 (kgmol ⁻¹ h ⁻¹)	分子量 ^{*3} (Mn)(×10 ³)	分子量分布 (Mw/Mn)
実施例 1	化合物 1 (6.0)	3	63	0.8 (1.8)	1.8
実施例 2	化合物 2 (6.0)	3	36	16 (38)	2.5
実施例 3	化合物 3 (6.0)	1	130	0.9 (1.9)	1.8
実施例 4	化合物 4 (6.0)	1	340	39 (91)	2.3
実施例 5 ^{*1}	化合物 4 (0.75)	1	1900	15 (34)	2.6
実施例 6 ^{*2}	化合物 5 (6.0)	1	180	12 (27)	3.6
実施例 7 ^{*1}	化合物 5 (0.75)	1	1300	25 (58)	1.9
実施例 8	化合物 6 (6.0)	1	350	39 (92)	2.6
実施例 9 ^{*1}	化合物 6 (0.75)	1	2800	29 (69)	2.1

*1 : 反応を 100°C で行った

*2 : 塩化メチレン 1 mL とトルエン 14 mL の混合溶液で行った。

*3 : Mark-Houwink パラメーターによる補正済みの値。括弧内は補正前のポリスチレン換算の値である。

[0117] 表 1 より、化合物 1 ~ 4 の中でも、両リン原子を分岐アルキル基で置換した化合物 4 は、非常に高い触媒活性を有するとともに高い分子量が得られることが分かる。また、 ^{13}C - NMR 定量スペクトル分析により、化合物 4 を用いて得られたポリマーでは、1000 個の炭素原子当たり約 1 個のメチル分

岐が認められるのみで、高い線状性を有するポリエチレンが得られた。

また、触媒前駆体を変更した化合物5及び6でも非常に高い触媒活性を示している。

実施例5の生成物の¹³C-NMRチャートを図1に示す。

[0118] エチレンと酢酸ビニルとの共重合

実施例10：

ステンレススチールのオートクレーブ中に、化合物4、トルエン、エチレン(3 MPa)及び酢酸ビニルを表2に記載の量で投入し、同表に記載の温度及び時間で重合反応を行った。実施例10の生成物の¹³C-NMRチャートを図2に示す。

[0119] 実施例11：

触媒を化合物6に変更し、実施例10と同様の手順で、表2に記載の条件で重合反応を行った。

[0120] コモノマーを酢酸ビニルに用いる配位-挿入重合の報告はこれまで少ないが、化合物4及び6のいずれを用いても共重合が進行したことが確かめられた。得られたポリマーの¹³C-NMR定量スペクトル分析により、主鎖と同様にポリマー鎖の両末端において酢酸ビニルモノマーが取り込まれていることが確認された。

[0121] エチレンと酢酸アリルとの共重合

実施例12：

ステンレススチールのオートクレーブ中に、化合物4、トルエン、エチレン(3 MPa)及び酢酸アリルを表2に記載の量で投入し、同表に記載の温度及び時間で重合反応を行った。実施例12の生成物の¹³C-NMRチャートを図3に示す。

[0122] 実施例13：

触媒を化合物6に変更し、実施例12と同様の手順で、表2に記載の条件で重合反応を行った。

[0123] 化合物4及び6のいずれを用いてもエチレンと酢酸アリルの共重合が進行

したことが確かめられた。また、化合物6を用いて得られたポリマーの分子量 (M_n) は、ホスフィンースルホン酸エステル配位子触媒で報告されている場合 (J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 1232) に比べて約2倍の大きさであった。

[0124] エチレンと塩化アリルとの共重合

実施例14：

ステンレススチールのオークレーブ中に、化合物4、トルエン、エチレン (3 MPa) 及び塩化アリルを表2に記載の量で投入し、同表に記載の温度及び時間で重合反応を行った。実施例14の生成物の¹³C-NMRチャートを図4に示す。

[0125] 実施例15：

触媒を化合物6に変更し、実施例14と同様の手順で、表2に記載の条件で重合反応を行った。

[0126] 化合物4及び6のいずれを用いてもエチレンと塩化アリルの共重合が進行したことが確かめられた。また、極性モノマーの取り込み量は、前記ホスフィンースルホン酸エステル配位子触媒での報告とほぼ同様であり、分子量 (M_n) は同報告に比べて約2倍の大きさであった。

[0127] エチレンとアクリロニトリルとの共重合

実施例16：

ステンレススチールのオーカクレーブ中に、化合物4、トルエン、エチレン (3 MPa) 及びアクリロニトリルを表2に記載の量で投入し、同表に記載の温度及び時間で重合反応を行った。実施例16の生成物の¹³C-NMRチャートを図5に示す。

[0128] 実施例17：

触媒を化合物6に変更し、実施例16と同様の手順で、表2に記載の条件で重合反応を行った。

[0129] 化合物4及び6のいずれを用いてもエチレンとアクリロニトリルの共重合が進行したことが確かめられた。得られたポリマーの¹³C-NMR定量スペク

トル分析により、主鎖と同様にポリマー鎖の両末端においてアクリロニトリルモノマーが取り込まれていることが確認され、取り込み量は2.0～2.5%であった。

[0130] エチレンとブチルビニルエーテルとの共重合

実施例18：

ステンレススチールのオークレーブ中に、化合物4、トルエン、エチレン(3 MPa)及びブチルビニルエーテルを表2に記載の量で投入し、同表に記載の温度及び時間で重合反応を行った。実施例18の生成物の¹³C-NMRチャートを図6に示す。

[0131]

[表11]

実施例	触媒 (mmol)	コモノマー (mL)	コモノマー量 (mL)	溶媒量 (mL)	温度 (°C)	反応時間 (時間)	収量 (g)	活性 (kgmol ⁻¹ h ⁻¹)	Mn (×10 ³)	M _w (×10 ³)	取込み量 (%)	Me分岐 ^{*4} (/10 ³ C)
10 化合物4 (0.02)	酢酸ビニル	12	3	80	15	0.21	0.72	3.4	2.5	1.3	1.5	
11 化合物6 (0.01)	酢酸ビニル	12	3	80	16	0.18	1.1	3.0	2.5	1.4	1.7	
12 化合物4 (0.01)	酢酸アリル	3	12	80	12	0.18	1.4	17	2.7	1.0	1.0	
13 化合物6 (0.01)	酢酸アリル	3	12	80	12	0.94	7.6	35	2.2	1.2	0.7	
14 化合物4 (0.02)	塩化アリル	3	12	80	20	0.12	0.31	13	1.9	1.1	1.0	
15 化合物6 (0.01)	塩化アリル	3	12	80	20	0.18	0.93	20	2.9	0.7	0.6	
16 化合物4 (0.01)	アクリロニトリル	2.5	2.5	100	86	0.50	0.58	3.5	2.4	2.1	1.8	
17 化合物6 (0.006)	アクリロニトリル	2.5	2.5	100	72	0.30	0.69	3.5	2.7	2.5	0.1	
18 化合物4 (0.02)	ブチルビニル エーテル	5	10	80	21	0.28	0.66	21	1.9	2.0	1.4	
19 化合物6 (0.01)	ブチルビニル エーテル	5	10	80	20	0.23	1.2	19	2.4	4.1	0.5	

*4 : ¹³C NMR 定量スペクトル分析により、重合体中の 1000 個の炭素原子あたりのメチル分岐の数を決定した。

[0132] 実施例 19 :

触媒を化合物 6 に変更し、実施例 16 と同様の手順で、表 2 に記載の条件で重合反応を行った。

[0133] 従来のカチオン性 α -ジイミンパラジウム触媒では、エチレンとビニルエーテルとの共重合は困難であるとされてきたが、化合物 4 及び 6 のいずれを用いてもエチレンとブチルビニルエーテルとの共重合が進行したことが確かめられた。

[0134] 実施例 20 ~ 24 :

実施例 1 ~ 9 の触媒を化合物 7、10、12、及び 14 に変更して、同様の方法で、エチレンの単独重合を行った。重合条件を表 3 に、結果を表 4 に示す。

[表12]

表3

実施例	触媒 (μmol)	溶媒 (mL)	エチレン圧 (MPa)	重合温度 (°C)	時間 (h)
20	化合物 7 (6.0)	トルエン (15)	3.0	80	1
21	化合物 7 (0.75)	トルエン (15)	3.0	100	1
22	化合物 10 (0.75)	トルエン (15)	3.0	100	1
23	化合物 12 (0.75)	トルエン (15)	3.0	100	1
24	化合物 14 (6.0)	トルエン (15)	3.0	80	1

表4

実施例	収量 (g)	活性 ($\text{kgmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	重量平均分子量 (Mw)	数平均分子量 (Mn)	Mw/Mn
20	1.8	300	331,000	138,000	2.4
21	2.0	2,700	166,000	77,000	2.2
22	1.7	2,200	86,000	21,000	4.1
23	0.37	490	160,000	80,000	2.0
24	1.0	168	160,000	57,000	2.8

[0135] 実施例 25 ~ 28 :

実施例 12 及び 13 の触媒を化合物 7、10、及び 14 に変更して、同様の方法、あるいはエチレン圧、スケール、または反応時間を変更した条件下、エチレンと酢酸アリルの共重合を行った。重合条件を表 5 に、結果を表 6 に示す。

[表13]

表5

実施例	触媒(μmol)	酢酸アリル (mL)	トルエン (mL)	エチレン圧 (MPa)	重合温度 (°C)	時間 (h)
25	化合物7 (10)	3	12	3.0	80	12
26	化合物7 (10)	18.8	56.3	4.0	80	5
27	化合物10 (10)	3	12	3.0	80	12
28	化合物14 (10)	3	12	3.0	80	14

表6

実施例	収量 (g)	活性 ($\text{kgmol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	重量平均分子量 (Mw)	数平均分子量 (Mn)	Mw/Mn	AAC 含有率 (mol%)
25	0.78	6.5	67,000	29,000	2.3	1.2
26	0.52	10	61,000	29,000	2.1	1.2
27	0.35	2.9	24,000	12,000	2.0	1.3
28	0.23	1.6	62,000	22,000	2.8	3.8

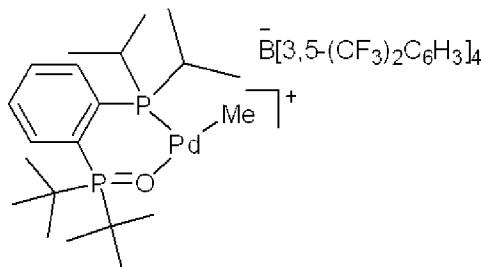
[0136] 実施例29：

触媒として化合物6を使用したエチレンと酢酸アリルとの共重合において、スケールアップ及び長時間反応を行った。すなわち、化合物6 (0.029 g、0.020 mmol)、トルエン (225 mL)、及び酢酸アリル (75 mL) を500 mLオートクレーブ中に加え、4.0 MPaになるまでエチレンを充填した後、80°Cで91時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液をメタノール (1.5 L) に加えた。析出した重合体をろ過によって回収し、減圧乾燥を行った。収量は14.9 gであり、触媒活性は8.2 kg mol⁻¹ h⁻¹と算出された。得られた重合体の分子量は、ポリスチレン基準で、重量平均分子量 (Mw) が67,000、数平均分子量 (Mn) が32,000であり、Mw/Mnが2.1と算出された。

[0137] 実施例30：

化合物8とテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ホウ酸ナトリウムを予め反応させた反応液を触媒液として使用して、エチレンの単独重合を行った。窒素雰囲気下、化合物8 (5.1 mg、0.010 mmol) とテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ホウ酸ナトリウム (9.7 mg、0.011 mmol) のトルエン (30 m

I) 溶液中、室温で30分攪拌し、この液を触媒液とした。このとき、式(I)中のR⁴が存在しない場合の有機金属化合物、すなわち式
[化41]



で示される有機金属化合物が生成すると予測される。なお、ここでは、化合物8に対応させた化合物 (R^{1a}=R^{1b}=イソプロピル基, R^{2a}=R^{2b}=t-ブチル基, A¹=オルトフェニレン基) を記載している。

続いて、上記の触媒液全量及びトルエン (45mL) を120mLオートクレーブ内に加え、3.0MPaになるまでエチレンを充填した後、80°Cで1時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液をメタノール (300mL) に加えた。析出した重合体をろ過によって回収し、減圧乾燥を行った。収量は5.4gであり、触媒活性は540kgmol⁻¹h⁻¹と算出された。得られた重合体の分子量は、ポリスチレン基準で、重量平均分子量 (M_w) が485,000、数平均分子量 (M_n) が211,000であり、M_w/M_nが2.3と算出された。酢酸アリルの取り込み量は、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂を溶媒とする¹H-NMRにより、1.4mol%と算出した。

[0138] 実施例31：

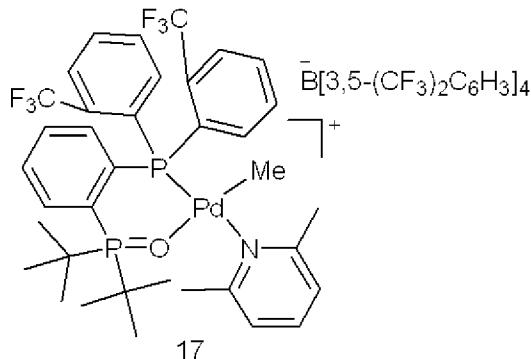
実施例30に記載された方法と同様の方法で調製した触媒液を使用して、エチレンと酢酸アリルの共重合を行った。すなわち、窒素雰囲気下、化合物8 (5.1mg、0.010mmol) とテトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ホウ酸ナトリウム (9.7mg、0.011mmol) のトルエン (30mL) 溶液中、室温で30分攪拌して得られた触媒液全量、トルエン (26.3mL) 、及び酢酸アリル (18.8mL) を

、120m lオートクレーブ内に加え、4.0MPaになるまでエチレンを充填した後、80°Cで5時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液をメタノール(300m l)に加えた。析出した重合体をろ過によって回収し、減圧乾燥を行った。収量は0.23gであり、触媒活性は4.7kgmol⁻¹h⁻¹と算出された。得られた重合体の分子量は、ポリスチレン基準で、重量平均分子量(M_w)が58,000、数平均分子量(M_n)が28,000であり、M_w/M_nが2.1と算出された。酢酸アリルの取り込み量は、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂を溶媒とする¹H-NMRにより、1.1mol%と算出した。

[0139] 実施例32～37：

化合物10、化合物16、及び化合物16と同様の合成手法で合成される下記式

[化42]



で示される化合物17を使用して、エチレンの単独重合、エチレンと酢酸アリルの共重合、エチレンとブチルビニルエーテルの共重合、及びエチレンとアクリル酸メチルとの共重合を行った。重合条件を表7に、重合結果を表8に示す。

[表14]

表7

実施例	触媒(μmol)	極性オレフィン種類(mL)	トルエン(mL)	エチレン圧(MPa)	重合温度(°C)	時間(h)
32	化合物16(0.75)	なし	15	3.0	100	1
33	化合物17(0.75)	なし	15	3.0	80	1
34	化合物16(10)	酢酸アリル(3)	12	3.0	80	12
35	化合物10(10)	ブチルビニルエーテル(5)	10	3.0	80	26
36	化合物16(10)	ブチルビニルエーテル(5)	10	3.0	80	20
37	化合物16(10)	アクリル酸メチル(2.5)	2.5	3.0	80	15

表8

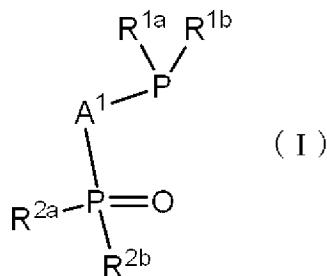
実施例	収量(g)	活性(kg mol⁻¹ h⁻¹)	重量平均分子量(Mw)	数平均分子量(Mn)	Mw/Mn	極性モノマー含有率(mol%)
32	1.6	2,200	110,000	37,000	2.9	—
33	0.53	710	270,000	130,000	2.1	—
34	0.18	1.5	20,000	8,900	2.3	0.40
35	0.20	0.76	29,000	13,000	2.2	1.0
36	0.070	0.35	22,000	9,300	2.4	0.6
37	0.040	0.24	15,000	6,900	2.2	8.6

[0140] 上記の通り、本発明の新規金属化合物は、エチレンと種々の極性モノマーとの共重合用触媒として非常に有用であることが示された。本発明の新規金属化合物を含む触媒組成物を用いると、線状性の高いポリマーが得られ、さらに、極性モノマーがポリマー鎖中でランダムに分布したコポリマーを得ることが可能になる。このように、本発明の触媒組成物は、産業上有用な官能性ポリオレフィンの製造を可能にすることから、産業上極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 式(I)

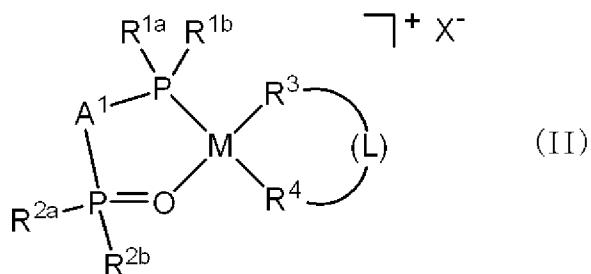
[化1]



(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} は、同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立して、1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、3～14の炭素原子を有する置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のビフェニル基、または置換または無置換のアリール基を表し、 R^{1a} 及び R^{1b} 、 R^{2a} 及び R^{2b} は結合して、環構造を形成してもよく、 A^1 は、アリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、2価の複素環基、1～2の炭素原子を有するアルキレン基、3～10の炭素原子を有するシクロアルキレン基、または3～10の炭素原子を有するシクロアルケニレン基を表す。)で示されるビスホスフィンモノオキサイド(BPMO)、及びBPMOと錯体形成している周期律表第10族の元素からなる中心金属Mを含む有機金属化合物。

[請求項2] 式(II)

[化2]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹は請求項1の記載と同じ意味を表し、R³は水素原子、1～10の炭素原子を有するアルキル基、2～10の炭素原子を有するアルケニル基、またはA²（A²はアリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、単環式シクロアルキレン基、単環式シクロアルケニレン基、単環式ヘテロシクロアルキレン基、単環式ヘテロシクロアルケニレン基、複素環またはC2～C4のアルキレン基を表す。）で示される2価の基を表し、R⁴は中性の電子供与性配位子を表し、R³とR⁴は、架橋してもよく、R³とR⁴が架橋している場合、Lは単結合、またはアルキレン基、ハロアルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基から選択される2価の基を表し、R³とR⁴が架橋していない場合（Lが存在しない場合）、R⁴は存在していなくてもよく、X⁻はカチオン性有機金属化合物の対イオンを表す。）

で示される請求項1に記載の有機金属化合物。

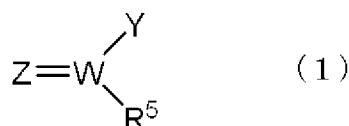
[請求項3]

配位子R⁴が、

(i) ピリジン、置換ピリジン、ニトリル化合物、アンモニア、アルキルアミン、置換アルキルアミン、アリールアミンまたは置換アリールアミンから選択されるか、または

(ii) 式(1)

[化3]

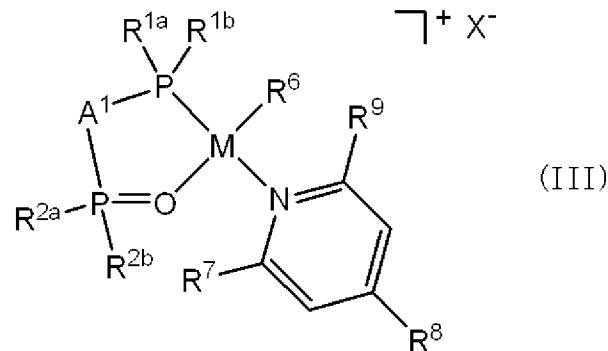


(式中、WはCまたはSを表し、ZはO、S、NHまたはNR^a（R^aはアルキル基またはアリール基を表す。）から選択され、Yは存在していなくてもよく、存在する場合は、O、S、NHまたはNR^b（R^bはアルキルまたはアリール基を表す。）から選択され、R⁵は、1～10の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、-OR^c（R^cはアルキル基またはアリール基を表す。）または-NR^d₂（R^dは

アルキル基またはアリール基を表す。) を表す。) で示される請求項 2 に記載の有機金属化合物。

[請求項4] 式 (III)

[化4]

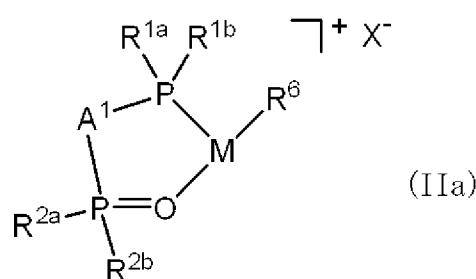


(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹、X⁻は請求項1の式(I)及び請求項2の式(II)の記載と同じ意味を表し、R⁶は、1～10の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、R⁷、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、1～4の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を表す。)

で示される請求項1～3のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項5] 式 (IIa)

[化5]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁶、A¹、X⁻は請求項1～3の記載と同じ意味を表す。)

で示される請求項1～3のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項6]

A¹が、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基、または置換または無置換のメチレン基である請求項4ま

たは5に記載の有機金属化合物。

[請求項7] R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} が、それぞれ独立して、炭素数3～6の分岐アルキル基を表す請求項4～6のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項8] R^{1a} 及び R^{1b} が、ともにイソプロピル基またはt-ブチル基である請求項1～7のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

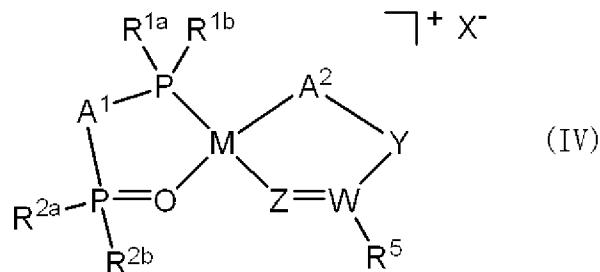
[請求項9] R^{2a} 及び R^{2b} が、ともにt-ブチル基である請求項1～8のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項10] X が、 SbF_6 、 BPh_4 、 $BArF_4$ ($ArF_4 = [3, 5-(CF_3)_2C_6H_3]_4$)、 BF_4 または PF_6 から選択される請求項4～9のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項11] M がパラジウムである請求項4～10のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項12] 式(IV)

[化6]



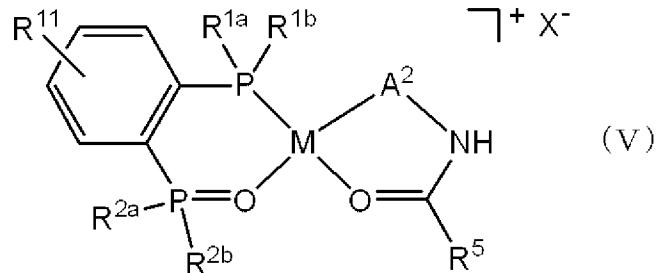
(式中、 M 、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^5 、 A^1 、 A^2 、 Y 、 Z 、 W 、 X^- は、請求項1～3の記載と同じ意味を表す。)

で示される請求項1～3のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項13] A^1 が、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のナフチレン基、または置換または無置換のメチレン基を表す請求項12に記載の有機金属化合物。

[請求項14] 式(V)

[化7]

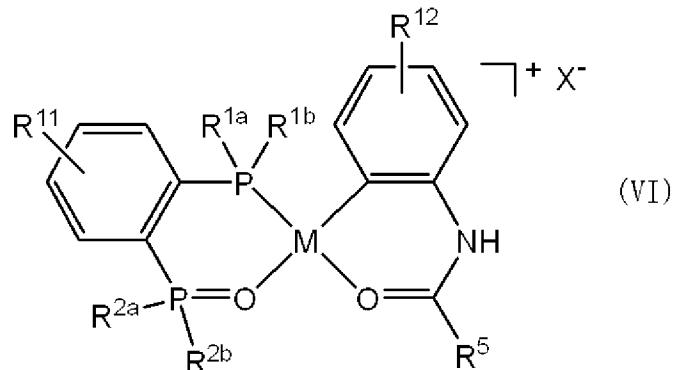


(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A²、R⁵、X⁻は、請求項1～3の記載と同じ意味を表し、R¹¹は存在しないか、ベンゼン環上に1～4個存在する1～10の炭素原子を有するアルキル基を表し、2個以上存在するR¹¹は同じであっても異なっていてもよい。)で示される請求項12または13に記載の有機金属化合物。

[請求項15] A²が、置換または無置換のフェニレン基またはナフチレン基である請求項14に記載の有機金属化合物。

[請求項16] 式(VI)

[化8]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁵、R¹¹、X⁻は、請求項1～3、請求項14の記載と同じ意味を表し、R¹²は存在しないか、ベンゼン環上に1～4個存在する1～10の炭素原子を有するアルキル基を表し、2個以上存在するR¹²は同じであっても異なっていてもよい。)で示される請求項15に記載の有機金属化合物。

[請求項17] R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}が、それぞれ独立して、炭素数3～14の分岐アルキル基である請求項12～16のいずれか1項に記載の有機金

属化合物。

[請求項18] R^{1a} 及び R^{1b} が、ともにイソプロピル基である請求項12～17のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項19] R^{2a} 及び R^{2b} が、ともにt-ブチル基である請求項12～18のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項20] X^- が、 SbF_6^- 、 BPh_4^- 、 $BArF_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- から選択される請求項12～19のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項21] M がパラジウムである請求項12～20のいずれか1項に記載の有機金属化合物。

[請求項22] 請求項1～21のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含むビニル系モノマー重合用触媒組成物。

[請求項23] 請求項1～21のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含む非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合用触媒組成物。

[請求項24] 請求項1～21のいずれか1項に記載の有機金属化合物を含む触媒組成物の存在下で、重合条件下に非極性オレフィンと極性オレフィンを反応させる工程を含む、共重合体の製造方法。

[請求項25] 極性オレフィンが式(VII)

[化9]



(式中、 R^{13} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{14} は $-COOR^{15}$ 、 $-CN$ 、 $-OCOR^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-CH_2-OCOR^{15}$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2-N(R^{16})_2$ または $-CH_2-Hal$ (R^{15} は水素原子、1～5の炭素原子を有するアルキル基、6～18の炭素原子を有するアリール基を表し、 R^{16} は水素原子、1～5の炭素原子を有するアルキル基、6～18の炭素原子を有するアリール基、またはアルコキシカルボニル基を表し、 Hal はハロゲン原子を表す。)を表す。)

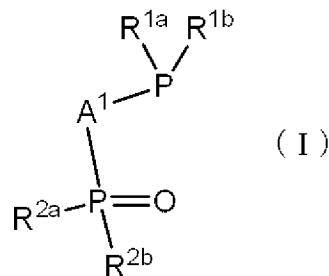
で示される請求項24に記載の共重合体の製造方法。

[請求項26] R^{14} が、 $-CH_2-OCOR^{15}$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2-N(R^{16})_2$ ま

たは $-CH_2-Hal$ (R¹⁵、R¹⁶、Halは、請求項25の記載と同じ意味を表す。)である請求項25に記載の共重合体の製造方法。

[請求項27] (1) 式(I)

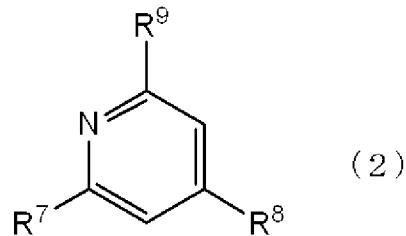
[化10]



(式中、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}は、同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立して、1～14の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、3～14の炭素原子を有する置換または無置換のシクロアルキル基、置換または無置換のビフェニル基、または置換または無置換のアリール基を表し、R^{1a}及びR^{1b}、R^{2a}及びR^{2b}は結合して、環構造を形成してもよく、A¹は、アリーレン基、単環式ヘテロアリーレン基、複素環、1～2の炭素原子を有するアルキレン基、3～10の炭素原子を有するシクロアルキレン基、2～8の炭素原子を有するアルケニレン基、または3～10の炭素原子を有するシクロアルケニレン基を表す。)で示される遊離ビスホスフィンモノオキサイド(BPMO)と(1, 5-シクロオクタジエン)MR⁶X_a(Mは周期律表第10族の元素を表し、R⁶は1～10の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を表し、X_aはハロゲン原子を表す。)とを反応させる工程、

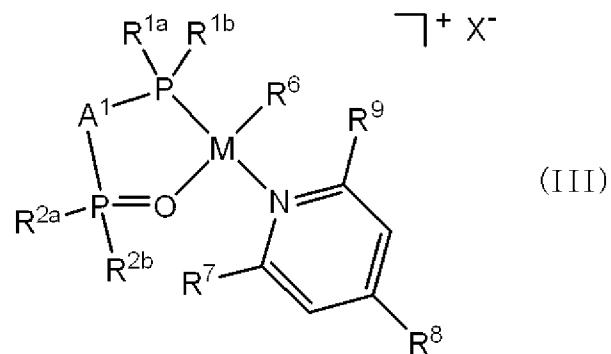
(2) 生成した(BPMO)(1, 5-シクロオクタジエン)MR⁶X_a錯体を、M²⁺X⁻(M²⁺は、Ag⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺から選択される1価の金属イオンを表し、X⁻は、SbF₆⁻、BPh₄⁻、BARF₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻から選択される対アニオンを表す。)で示される金属塩及び式(2)

[化11]



(式中、R⁷、R⁸、R⁹は、それぞれ独立して、水素原子、1～4の炭素原子を有するアルキル基、またはアルコキシ基を表す。)で示される化合物で処理する工程を含む、式 (III)

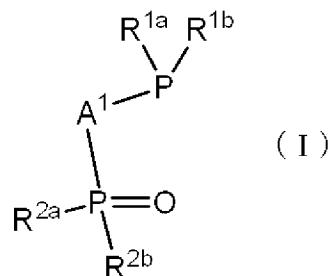
[化12]



(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、A¹、Xは前記と同じ意味を表す。)で示される有機金属化合物の製造方法。

[請求項28] (1) 式 (I)

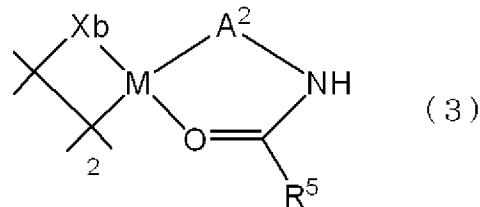
[化13]



(式中、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、A¹は請求項1の記載と同じ意味を表す。)

で示されるビスホスフィンモノオキサイド (BPMO) と式 (3)

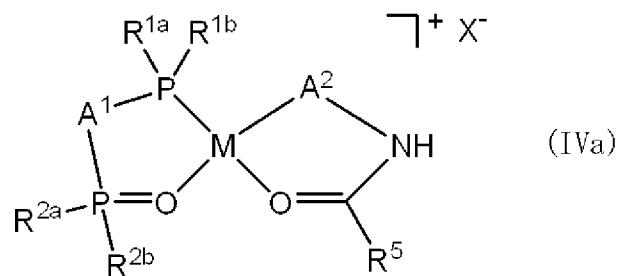
[化14]



(式中、Mは周期律表第10族の元素を表し、A²はアリーレン基、单環式ヘテロアリーレン基、单環式シクロアルキレン基、单環式シクロアルケニレン基、单環式ヘテロシクロアルキレン基、单環式ヘテロシクロアルケニレン基、複素環またはC2～C4のアルキレン基を表し、R⁵は、1～10の炭素原子を有する置換または無置換のアルキル基、OR^c（R^cはアルキル基またはアリール基を表す。）、またはNR^d₂（R^dはアルキル基またはアリール基を表す。）を表し、Xbはハロゲンを表す。）で示される化合物とを反応させる工程、

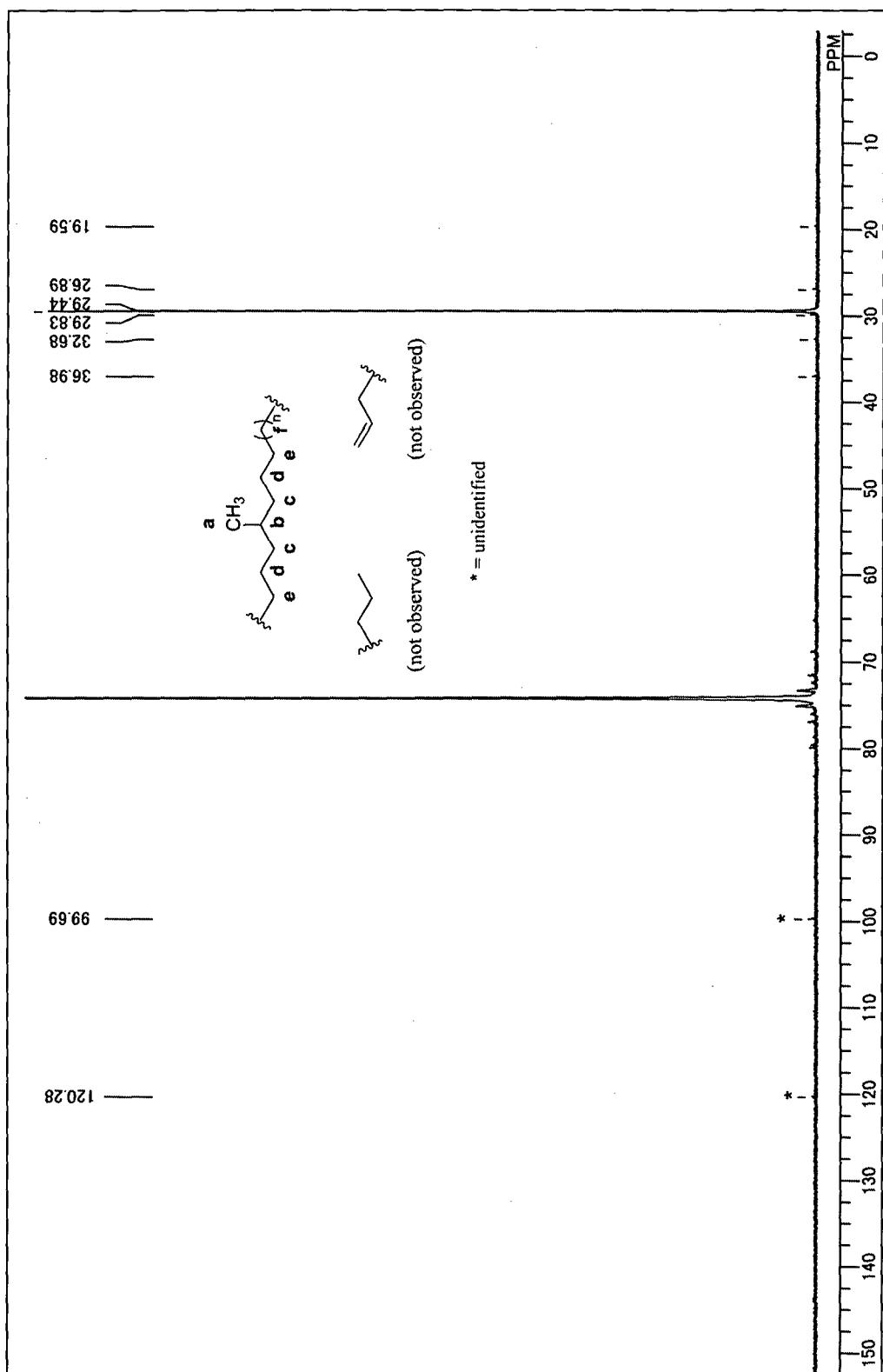
(2) (1) の工程の反応混合物にM²X（M²は、Ag、Li、Na、Kから選択される1価の金属イオンを表し、Xは、SbF₆、BPh₄、BarF₄、BF₄、PF₆から選択される対アニオンを表す。）で示される金属塩を添加する工程を含む、式 (IVa)

[化15]

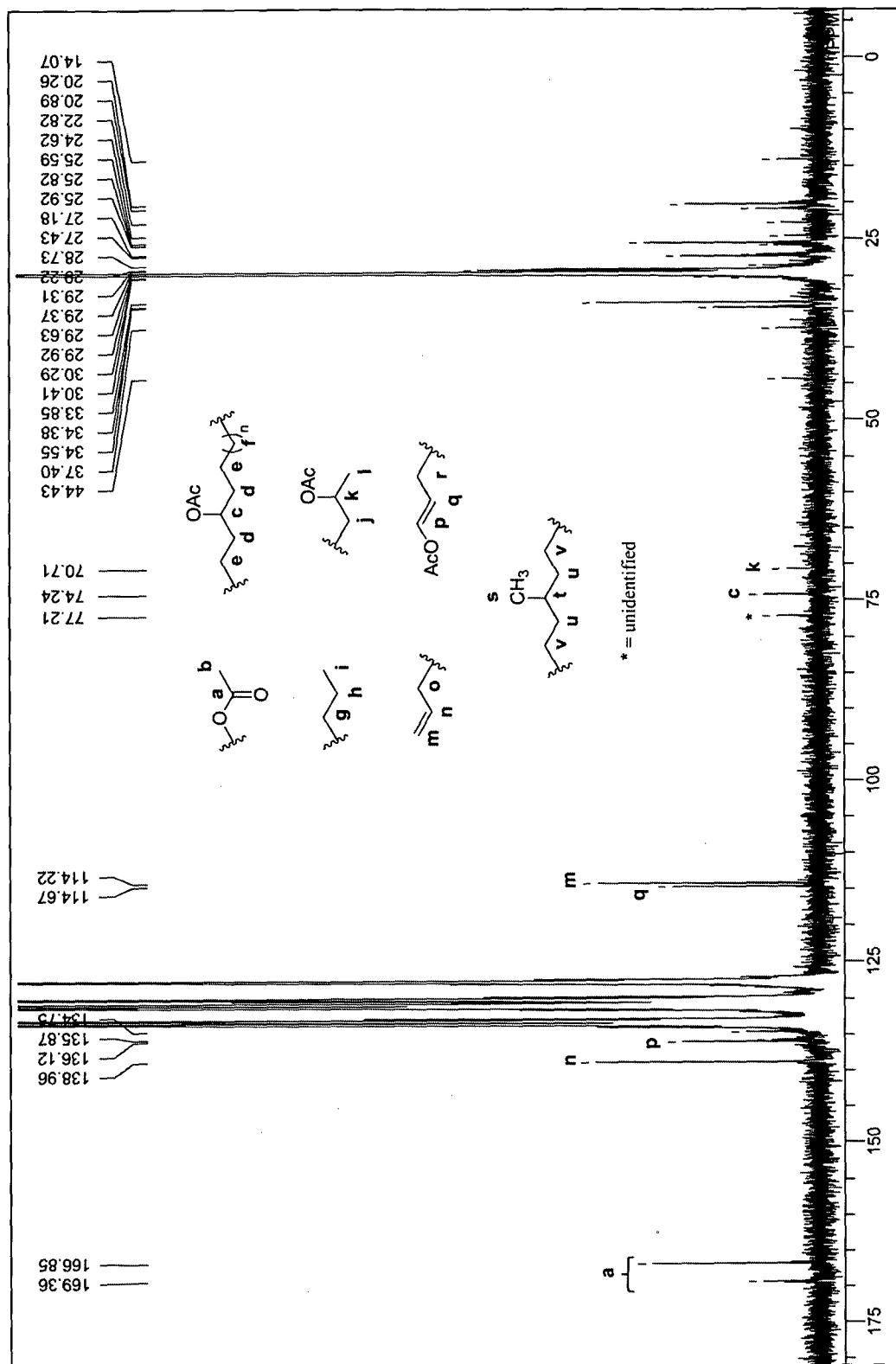


(式中、M、R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R⁵、A¹、A²、Xは前記と同じ意味を表す。）で示される有機金属化合物の製造方法。

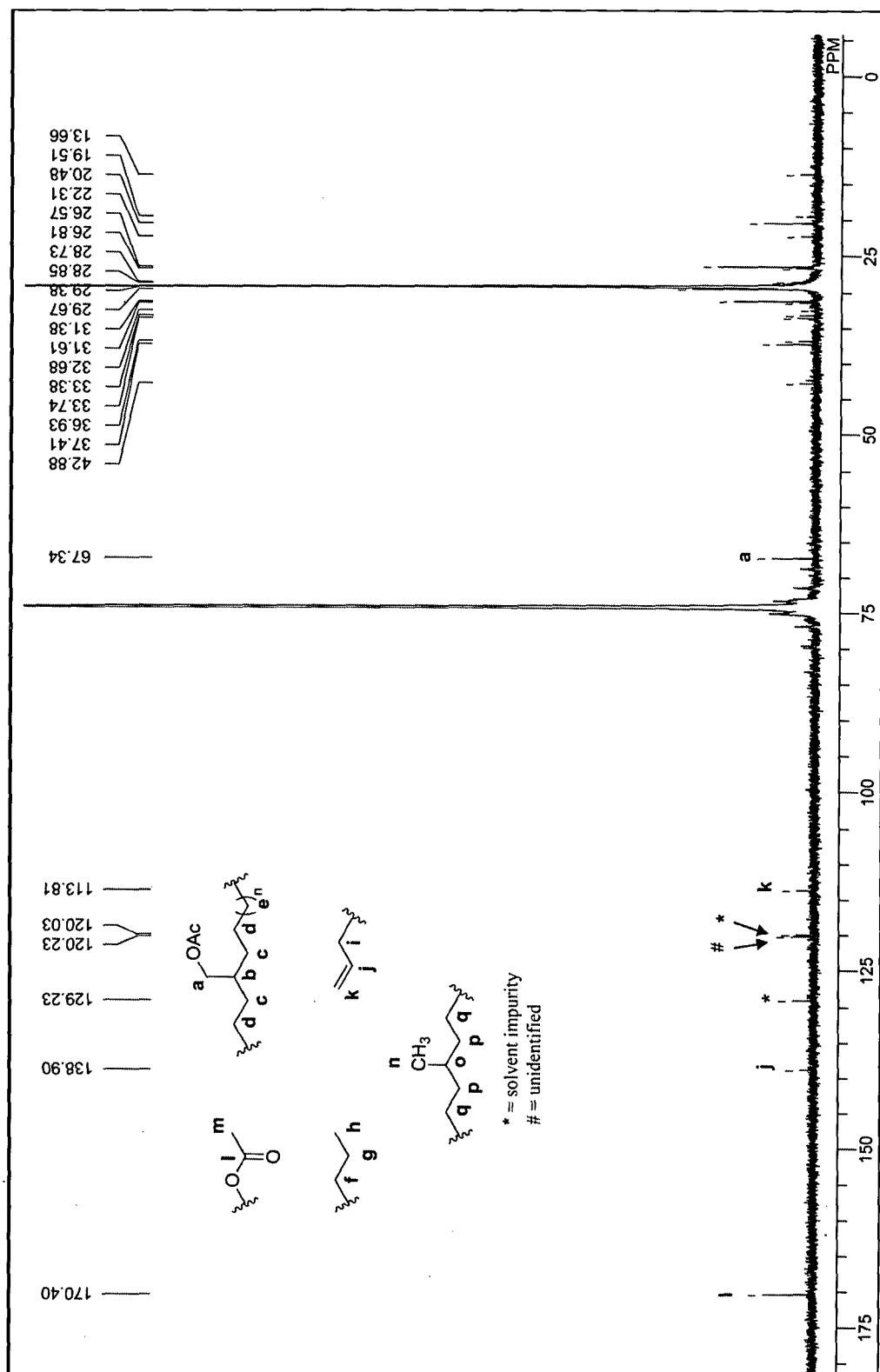
[図1]



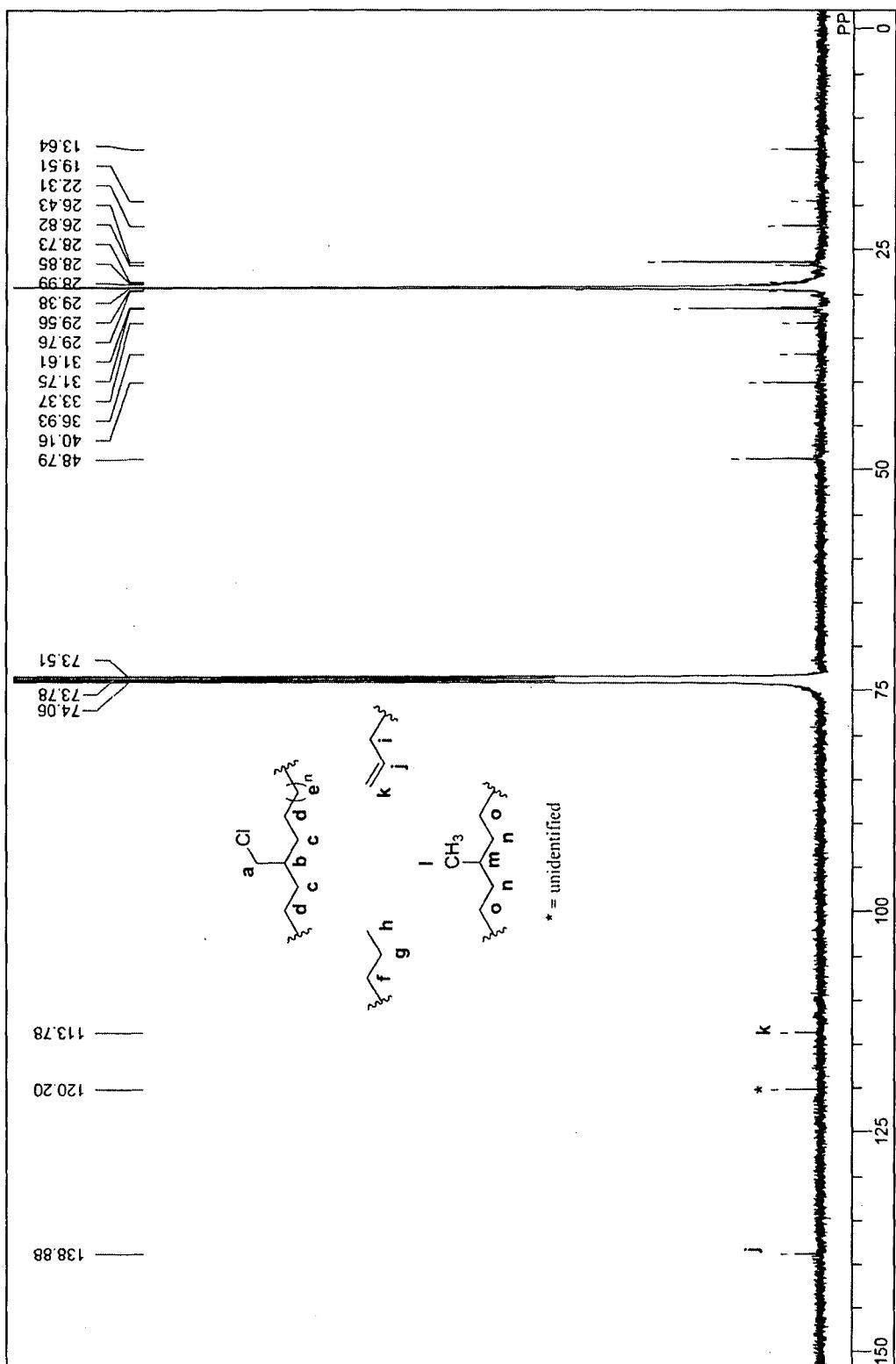
[図2]



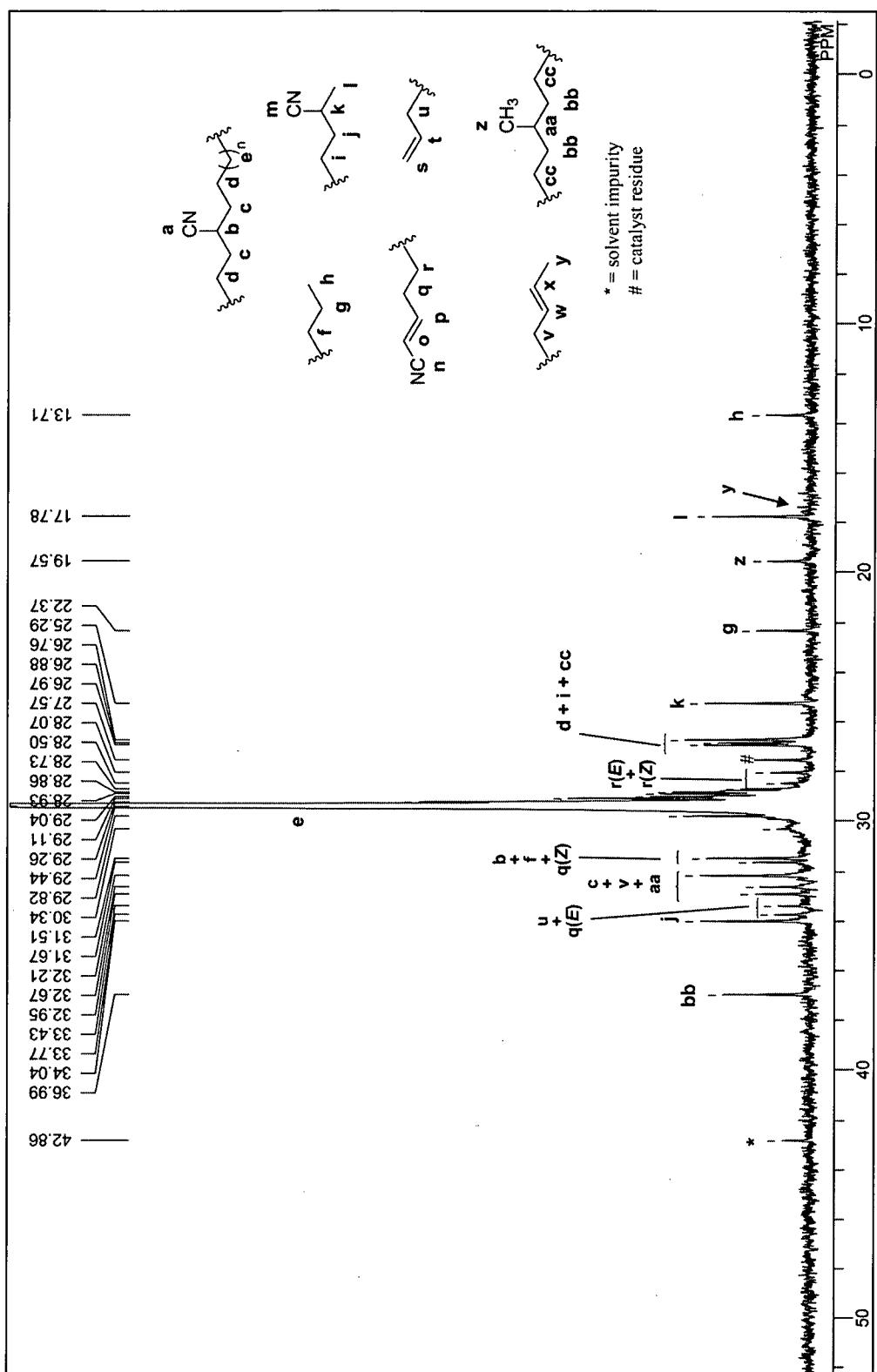
[図3]



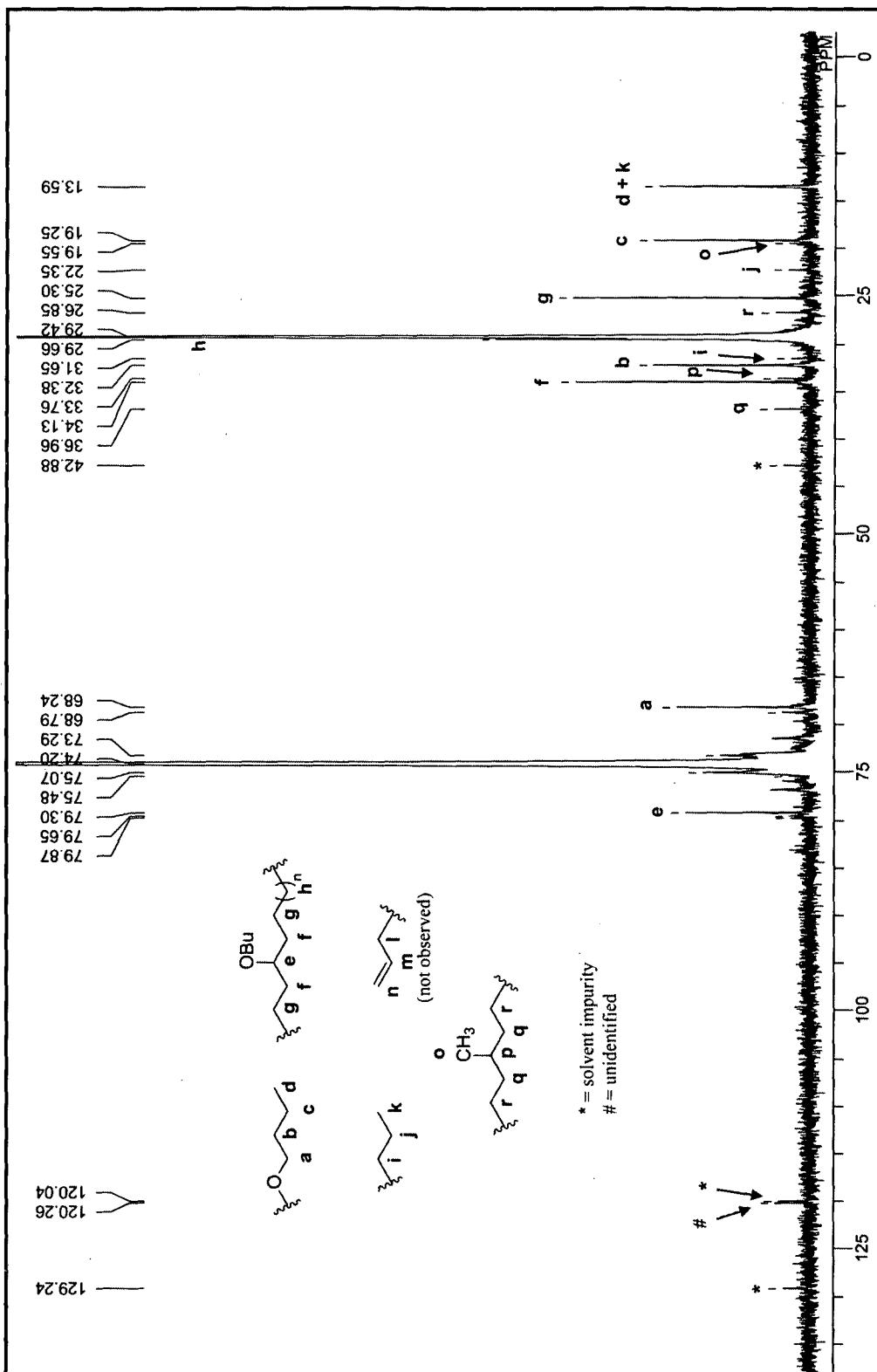
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F15/00(2006.01)i, *C07F9/50*(2006.01)i, *C07F9/53*(2006.01)i, *C07F19/00*(2006.01)i, *C08F4/70*(2006.01)i, *C08F4/80*(2006.01)i, *C08F10/00*(2006.01)i, *C08F210/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F15/00, *C07F9/50*, *C07F9/53*, *C07F19/00*, *C08F4/70*, *C08F4/80*, *C08F10/00*, *C08F210/00*

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Cplus/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 A	Martin A. Bennett, et al, Formation of (Diphenylphosphino)naphthalenes by Double Insertion of (Alkynyl)diphenylphosphines into Nickel(0)-Benzyne Complexes, Organometallics, 2000, 19(8), pp. 1522-1533, Compounds 15a, 15b, 18	1 2-28
X A	US 5482596 A (Albemarle Corp.), 09 January 1996 (09.01.1996), claims; examples 23, 25; table 4 & JP 11-505833 A & US 5902898 A & WO 1996/037453 A1	1 2-28

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
02 July, 2013 (02.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yusuke Hibi, et al, Design of AB divinyl "template monomers" toward alternating sequence control in metal-catalyzed living radical polymerization, <i>Polymer Chemistry</i> , 2011, 2(2), pp. 341-347, page 342, left column, 7th line from the bottom to right column, line 9, page 343, right column, lines 18 to 23	1-28
A	Yasumasa Hamada, et al, Synthesis and application of new chiral bidentate phosphine, 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis (methylphenylphosphino)xanthene, <i>Tetrahedron Letters</i> , 1997, 38(52), pp. 8961-8964, p8963 Scheme, Compound 8	1-28
A	JP 2002-501937 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 22 January 2002 (22.01.2002), claims; paragraph [0026]; paragraph [0094], Ligands D, E & US 5932772 A & WO 1999/038831 A1	1-28
A	JP 2012-504596 A (Firmenich S.A.), 23 February 2012 (23.02.2012), & US 2011/0190523 A1 & WO 2010/038209 A1	1-28
A	JP 61-502758 A (Union Carbide Corp.), 27 November 1986 (27.11.1986), & US 4927967 A & EP 171651 A1 & WO 1986/000889 A1	1-28
A	JP 2000-143574 A (Degussa-Huels AG.), 23 May 2000 (23.05.2000), & US 6180831 B1 & EP 1000921 A1	1-28

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C07F9/50(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, C07F19/00(2006.01)i,
C08F4/70(2006.01)i, C08F4/80(2006.01)i, C08F10/00(2006.01)i, C08F210/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C07F15/00, C07F9/50, C07F9/53, C07F19/00, C08F4/70, C08F4/80, C08F10/00, C08F210/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

Cplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Martin A. Bennett, et al, Formation of (Diphenylphosphino)naphthalenes by Double Insertion of (Alkynyl)diphenylphosphines into Nickel(0)-Benzene Complexes, Organometallics, 2000, 19(8), pp. 1522-1533, Compounds 15a, 15b, 18	1
A	US 5482596 A (Albemarle Corporation) 1996.01.09, 特許請求の範 囲、実施例23、25、Table4 & JP 11-505833 A & US 5902898 A & WO 1996/037453 A1	2-28
X		1
A		2-28

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 02.07.2013	国際調査報告の発送日 16.07.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官(権限のある職員) 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 9356

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Yusuke Hibi, et al, Design of AB divinyl "template monomers" toward alternating sequence control in metal-catalyzed living radical polymerization, Polymer Chemistry, 2011, 2(2), pp. 341-347, p342 左欄下から 7行～右欄 9行, p343 右欄 18～23行	1-28
A	Yasumasa Hamada, et al, Synthesis and application of new chiral bidentate phosphine, 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(methylphenylphosphino)xanthene, Tetrahedron Letters, 1997, 38(52), pp. 8961-8964, p8963 Scheme, Compound 8	1-28
A	JP 2002-501937 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティックス・テクノロジー・コーポレイション) 2002.01.22, 特許請求の範囲、【0026】、【0094】Ligand D、E & US 5932772 A & WO 1999/038831 A1	1-28
A	JP 2012-504596 A (フィルメニツヒ ゾシエテ アノニム) 2012.02.23, & US 2011/0190523 A1 & WO 2010/038209 A1	1-28
A	JP 61-502758 A (ユニオン カーバイド コーポレーション) 1986.11.27, & US 4927967 A & EP 171651 A1 & WO 1986/000889 A1	1-28
A	JP 2000-143574 A (デグサービスルス アクチングゼルシャフト) 2000.05.23, & US 6180831 B1 & EP 1000921 A1	1-28