

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4953124号  
(P4953124)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int. Cl. F 1  
**CO8F 4/6592 (2006.01)** CO8F 4/6592  
**CO8F 10/00 (2006.01)** CO8F 10/00 510

請求項の数 6 (全 15 頁)

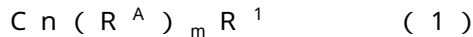
(21) 出願番号	特願2007-41438 (P2007-41438)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成19年2月21日 (2007.2.21)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2008-201962 (P2008-201962A)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(43) 公開日	平成20年9月4日 (2008.9.4)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成20年7月29日 (2008.7.29)		弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁
		(72) 発明者	中村 栄一
			東京都文京区本駒込5-3-3-1001
		(72) 発明者	松尾 豊
			東京都中央区佃2-2-11-1611
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン用重合触媒

(57) 【特許請求の範囲】

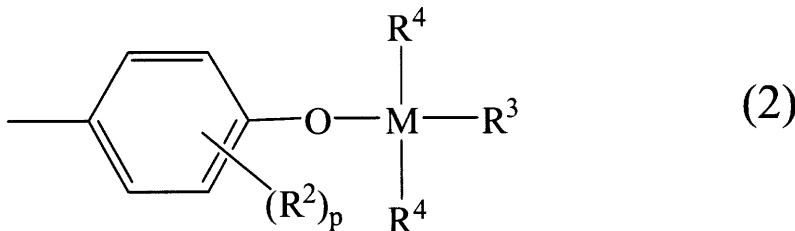
【請求項1】

一般式(1)



(式中、C<sub>n</sub>は炭素数nのフラレンを示し、mは1~10の整数を示し、R<sup>1</sup>は水素原子または有機基を示し、R<sup>A</sup>はそれぞれ独立して、一般式(2)

【化1】



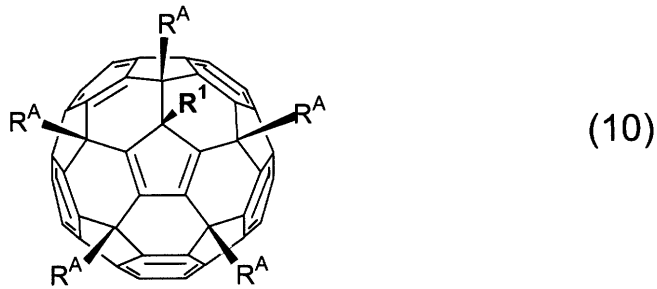
(式中、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して有機基を示し、pは0~4の整数を示し、Mは周期律表の第4族の金属原子、R<sup>3</sup>は置換基を有してもよいシクロペンタジエニル基、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して有機基またはハロゲン原子を示す。)で示される基である。)

で表されるフラレン誘導体を含むオレフィン用重合触媒。

【請求項2】

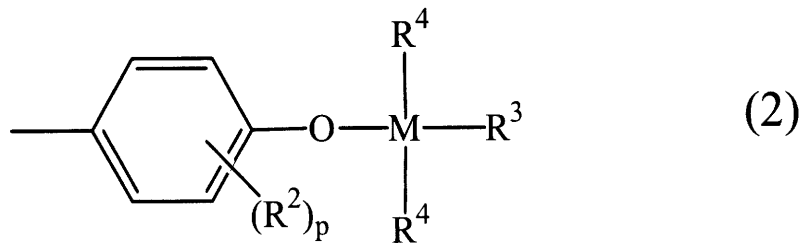
一般式(10)

【化2】



(式中、 $R^1$  は水素原子または有機基を示し、 $R^A$  はそれぞれ独立して、一般式(2)

【化3】



(式中、 $R^2$  はそれぞれ独立して有機基を示し、 $p$  は0 ~ 4の整数を示し、 $M$  は周期律表の第4族の金属原子、 $R^3$  は置換基を有してもよいシクロペンタジエニル基、 $R^4$  はそれぞれ独立して有機基またはハロゲン原子を示す。) で示される基である。)

で表されるフラレン誘導体を含むオレフィン用重合触媒。

【請求項3】

$R^2$  が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基または $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基であり、 $p$  が0 ~ 2の整数である、請求項1または2に記載のオレフィン用重合触媒。

【請求項4】

$R^3$  が、ペンタメチルシクロペンタジエニル基( $Cp^*$ )である、請求項1 ~ 3のいずれかに記載のオレフィン用重合触媒。

【請求項5】

$R^4$  がそれぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基である、請求項1 ~ 4のいずれかに記載のオレフィン用重合触媒。

【請求項6】

請求項1 ~ 5のいずれかに記載のオレフィン用重合触媒を含むエチレン用重合触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン用重合触媒に関し、具体的には、第4族遷移金属を有するフラレン誘導体を含むオレフィン用重合触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスター(以下、「フラレン」ともいう)の合成法が確立されて以来、フラレンに関する研究が精力的に展開されている。その結果、数多くのフラレン誘導体が合成されてきた。

【0003】

また、フラレンが金属に結合したフラレン金属錯体の合成に関する研究も精力的になされており、フラレンの5員環部がシクロペンタジエニル配位子として<sup>5</sup>型で金属に配位した錯体、フラレンから誘導される炭素クラスターアニオン、共役系骨格を有す

10

20

30

40

50

る有機配位子を含有する遷移金属錯体等が知られている（特開平11-255508号公報（特許文献1）, 特開2002-241389号公報（特許文献2））。

【0004】

他方、シクロペンタジエニルが金属に配位したメタロセン錯体は、特定のアルミニウム化合物やホウ素化合物等と組み合わせることにより、エチレンやプロピレン等のオレフィン用重合触媒として注目され、メタロセン錯体を用いるオレフィン用重合触媒の製造方法については多くの報告がなされている（特開昭58-19309号公報（特許文献3）, 特開2003-292520号公報（特許文献4）, Organometallics, 10, 840 (1991)（非特許文献1））。重合触媒の組成や性状が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることが知られており、新しい重合触媒の開発に向けてさらに活発な研究が続けられている。

10

【特許文献1】特開平11-255508号公報

【特許文献2】特開2002-241389号公報

【特許文献3】特開昭58-19309号公報

【特許文献4】特開2003-292520号公報

【非特許文献1】Organometallics, 10, 840 (1991)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の状況の下、例えば、重合活性が高いオレフィン用重合触媒が望まれている。特に、例えば、触媒活性の中心となる金属の密度や反応場の構造を制御したオレフィン用重合触媒が望まれている。

20

また、例えば、入手の容易な配位子を持つオレフィン用重合触媒が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、フラーレン骨格に遷移金属を含む有機基が付加したフラーレン誘導体をオレフィン用重合触媒に用いることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明は、以下のようなオレフィン用重合触媒等を提供する。

【0007】

[1] 一般式(1)



(式中、 $C_n$ は炭素数 $n$ のフラーレンを示し、 $m$ は1~10の整数を示し、 $R^1$ は水素原子または有機基を示し、 $R^A$ はそれぞれ独立して周期律表の第4族遷移金属を含む有機基を示す。)

30

で表されるフラーレン誘導体を含むオレフィン用重合触媒。

[2]  $C_n$ がフラーレン $C_{60}$ である、[1]に記載のオレフィン用重合触媒。

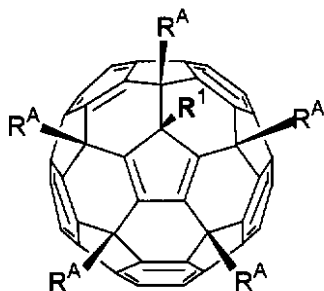
[3]  $m$ が1~5の整数である、[1]または[2]に記載のオレフィン用重合触媒。

【0008】

[4] 一般式(10)

【化3】

40



(10)

(式中、 $R^1$ は水素原子または有機基を示し、 $R^A$ はそれぞれ独立して周期律表の第4族遷

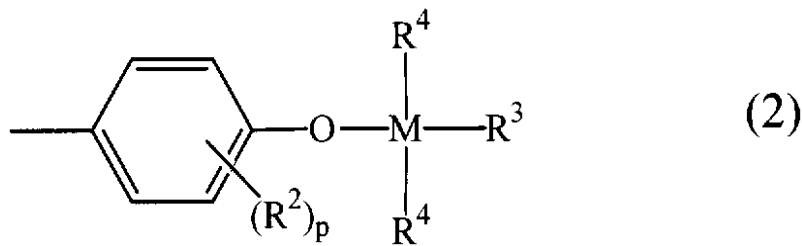
50

移金属を含む有機基を示す。)

で表されるフラレン誘導体を含むオレフィン用重合触媒。

[ 5 ]  $R^A$ が、一般式( 2 )

【化 4】



10

( 式中、 $R^2$ はそれぞれ独立して有機基を示し、 $p$ は0 ~ 4の整数を示し、 $M$ は周期律表の第4族の金属原子、 $R^3$ は置換基を有してもよいシクロペンタジエニル基、 $R^4$ はそれぞれ独立して有機基またはハロゲン原子を示す。)

で表される、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載のオレフィン用重合触媒。

[ 6 ]  $R^2$ が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基または $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基であり、 $p$ が0 ~ 2の整数である、[ 5 ]に記載のオレフィン用重合触媒。

[ 7 ]  $R^3$ が、ペンタメチルシクロペンタジエニル基( $C_5H_5^+$ )である、[ 5 ]または[ 6 ]に記載のオレフィン用重合触媒。

20

[ 8 ]  $R^4$ がそれぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基である、[ 5 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載のオレフィン用重合触媒。

[ 9 ] [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のオレフィン用重合触媒を含むエチレン用重合触媒。

【発明の効果】

【0009】

本発明の好ましい態様に係るオレフィン用重合触媒は、例えば、触媒活性の中心となる金属の密度を高くできる。また、本発明の好ましい態様に係るオレフィン用重合触媒は、例えば、重合活性が高い。また、本発明の好ましい態様に係るオレフィン用重合触媒では、例えば、重合反応の反応場の構造を制御できる。さらに、本発明の好ましい態様に係るオレフィン用重合触媒は、例えば、安いコストで合成できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明における新規な遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

なお、本明細書において「重合」という語は、特に限定がなければ、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられる。また、「重合体」という語は、特に限定がなければ、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0011】

40

### 1 本発明の触媒で用いられるフラレン誘導体

上述したとおり、本発明の触媒で用いられるフラレン誘導体は、一般式( 1 )  $C_n(R^A)_m R^1$  ( 1 )

で表されるフラレン誘導体である。

式( 1 )中、 $C_n$ は炭素数 $n$ のフラレンを示すが、フラレンとは、炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスターの総称であり( 現代化学 2000年6月号46頁, Chemical Reviews, 98, 2527(1998)参照)、たとえば、フラレン $C_{60}$ (いわゆるバクミンスター・フラレン)、フラレン $C_{70}$ 、フラレン $C_{76}$ 、フラレン $C_{78}$ 、フラレン $C_{82}$ 、フラレン $C_{84}$ 、フラレン $C_{90}$ 、フラレン $C_{94}$ 、フラレン $C_{96}$ 等が挙げられる。

50

また、式(1)中、 $R^A$ と $R^1$ は、フラレン骨格に付加する基であり、 $m$ はフラレン骨格に付加する $R^A$ の数である。

ここで、 $R^1$ は水素原子または有機基である。また、 $R^A$ はそれぞれ独立して周期律表の第4族遷移金属を含む有機基である。ここで、周期律表の第4族遷移金属には、Ti、ZrおよびHfが挙げられる。

【0012】

一般式(1)で表されるフラレン誘導体において、一般式(10)で表されるフラレン誘導体がさらに好ましい。

【0013】

本明細書中、「有機基」とは特に限定されるものではないが、たとえば、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基(  $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$ は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基を有していてもよいアリアルチオ基(  $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$ は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基を示す。)、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基(  $-SO_2Y^3$ 、式中、 $Y^3$ は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基を有していてもよいアリアルスルホニル基(  $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$ は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基を示す。)を示す。

【0014】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリアル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリアルアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基、( $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

【0015】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

【0016】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

【0017】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

【0018】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げることができる。

【0019】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアル基であることが好ましい。アリアル基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、

10

20

30

40

50

2 - ナフチル、インデニル、ピフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0020】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリアル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリアル基であることが好ましい。アルキルアリアル基の例としては、制限するわけではないが、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、*o*-クメニル、*m*-クメニル、*p*-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

【0021】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アリアルアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリアルアルキル基であることが好ましい。アリアルアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

10

【0022】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0023】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

20

【0024】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

【0025】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアルオキシ基であることが好ましい。アリアルオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等を挙げることができる。

30

【0026】

本明細書において、「アルキルチオ基(-SY<sup>1</sup>、式中、Y<sup>1</sup>は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)」及び「アルキルスルホニル基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>、式中、Y<sup>3</sup>は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)」において、Y<sup>1</sup>及びY<sup>3</sup>は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

40

【0027】

本明細書において、「アリアルチオ基(-SY<sup>2</sup>、式中、Y<sup>2</sup>は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基を示す。)」及び「アリアルスルホニル基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>、式中、Y<sup>4</sup>は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基を示す。)」において、Y<sup>2</sup>及びY<sup>4</sup>は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアル基であることが好ましい。アリアル基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0028】

「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「アルキルチオ基」、「アリアルチオ基」、「アル

50

キルスルホニル基」、「アリールスルホニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、エステル基、カルボキシ基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上、置換可能な最大数まで導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0029】

本明細書において、「置換基を有してもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

10

【0030】

本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、制限するわけではないが、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

【0031】

また、 $R^A$ は好ましくは、上記式(2)で表される基である。ここで、式(2)中、ベンゼン環の置換基である $R^2$ は有機基であり、好ましくは $C_2 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基または $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基である。これらの中でも $R^2$ は、イソプロピル( $^iPr$ )が好ましい。なお、 $R^2$ の数 $p$ は0～4である。ここで、 $p$ が0とは $R^2$ が置換されていないことを意味する。

20

【0032】

また、 $R^4$ はそれぞれ独立して有機基であり、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルケニル基または $C_1 \sim C_{10}$ アルキニル基である。これらの中でも $R^4$ は、それぞれ独立して $C_1 \sim C_5$ アルキル基が好ましく、メチルが最も好ましい。

【0033】

## 2 本発明のフラーレン誘導体の製造方法

本発明のオレフィン用重合触媒に含まれるフラーレン誘導体の製造方法は公知の方法で製造でき、特に限定されるものではない。

30

【0034】

本発明のオレフィン用重合触媒に含まれるフラーレン誘導体は、たとえば、以下の工程を経て合成することができる。なお、本明細書中、「Me」はメチルを表す。

(1) オルトジクロロベンゼン溶液等の有機溶媒に溶解したフラーレンに、銅試薬( $CuBr \cdot Me_2S$ 等)または極性物質( $N, N$ -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン等)と、付加基を含むグリニャール試薬とを加えて反応させて、付加基の末端に $-OMe$ を有するフラーレン誘導体Aを合成する。

(2) フラーレン誘導体Aの有機溶媒溶液に、ルイス酸等( $BBr_3 \cdot SMe_2$ 等)を加えて、反応を行い、フラーレン誘導体1の付加基の末端の $-OMe$ を $-OH$ に変換し、フラーレン誘導体Bを合成する。

40

(3) フラーレン誘導体Bの有機溶媒溶液に、周期律表の第4族遷移金属(M)錯体(例えば、第4族遷移金属を有するシクロペンタジエニル錯体)を加えて攪拌し、第4族遷移金属を含む有機基を有する本発明のフラーレン誘導体を合成する。

【0035】

## 3 本発明のオレフィン用重合触媒

### 3.1 重合に使用されるオレフィン

本発明のオレフィン用重合触媒が重合触媒として用いられる際に原料として使用されるオレフィンは特に限定されないが、炭素数が2～20のオレフィン、炭素数が2～20のジオレフィン等を用いることができる。また、重合反応において、1種類のモノマーを用

50

いることもできるし、2種類以上のモノマーを用いることもできる。

本発明のオレフィン用重合触媒が重合触媒として用いることができるオレフィンを以下に例示するが、本発明は下記のオレフィンに限定されるものではない。

【0036】

本発明のオレフィン用重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、例えば、炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐鎖状の - オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの、 - 不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；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、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、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、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの、 - 不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。

【0037】

また、本発明のオレフィン用重合触媒により重合することができるオレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4～30、好ましくは4～20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0038】

3.2 重合反応

本発明のオレフィン用重合触媒が重合触媒を用いた重合の方法も特に限定されるものではないが、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、メチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、スラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等を用いることができる。また、連続重合および回分式重合のどちらも用いることができる。



## 【0039】

重合温度に関しては、目的とする重合体の種類、触媒の種類等によって好ましい温度範囲が変化するが、通常 - 50 ~ 200 の範囲が好ましく、0 ~ 100 がさらに好ましい。

重合圧力に関しても同様に、目的とする重合体の種類、触媒の種類等によって好ましい圧力範囲が変化するが、常圧 ~ 10 MPa の範囲が好ましい。

重合時間は、目的とする重合体の種類、反応装置等により異なるが、一般的に、1分間 ~ 20時間が好ましい。また、製造される重合体の分子量を調節するために、水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

## 【0040】

3.3 本発明のオレフィン用重合触媒と組み合わせて用いることができる助触媒

本発明のオレフィン用重合触媒は、メタロセン触媒を用いる際に用いられるメチルアルミノキサン(MAO)等のアルミニウム化合物、非配位性陰イオンである  $[B(C_6F_5)_4]^-$  を含むホウ素化合物等の助触媒と組み合わせて用いられることが好ましい。これらの中でも、特に、 $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $Li^+[B(C_6F_5)_4]^-$  等のホウ素化合物を、助触媒として好適に用いることができる。

## 【0041】

本発明のオレフィン用重合触媒をアルミニウム化合物の助触媒と組み合わせて用いる場合、本発明の重合触媒と助触媒とのモル比(助触媒/本発明の重合触媒)は、0.1 ~ 10000が好ましく、1 ~ 2000がさらに好ましい。

また、本発明のオレフィン用重合触媒をホウ素化合物の助触媒と組み合わせて用いる場合、本発明の重合触媒と助触媒とのモル比(助触媒/本発明の重合触媒)は、0.01 ~ 100が好ましく、0.5 ~ 10がさらに好ましい。

## 【実施例】

## 【0042】

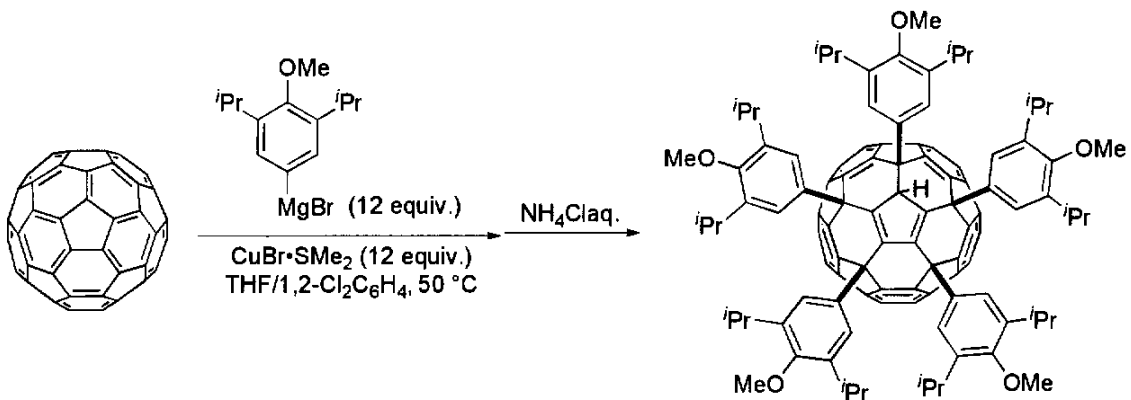
以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0043】

[実施例1]  $C_{60}(C_6H_2-OMe-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  の製造

## 【化5】

スキーム1



スキーム1に示すように、窒素雰囲気下室温にてフラーレンC<sub>60</sub>(300mg, 0.417mmol)をオルトジクロロベンゼン(30mL)に溶かした。CuBr·Me<sub>2</sub>S(1.03g, 5.00mmol)のTHF(20mL)懸濁液に(3,5-iPr<sub>2</sub>-4-OMe)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>MgBrのTHF溶液(0.843M, 5.93mL, 5.00mmol)を加え、室温で10分間攪拌した。この溶液に上記のC<sub>60</sub>オルトジクロロベンゼン溶液をカニュラーで移し、35 で2時間攪拌した。この溶液に脱気した飽和塩化アンモニ

10

20

30

40

50

ウム水溶液 1.0 mL を加え、反応を停止した。系を減圧にし、系中に存在する THF とジメチルスルフィドを除いた。濃縮された茶色の溶液にトルエン (50 mL) を加え、シリカゲルのカラムで濾過した。得られた濾液を減圧下、固体がわずかに析出するまで濃縮した。メタノール (50 mL) を加えて析出させ、濾取・乾燥により目的物であるフラーレン誘導体  $C_{60}(C_6H_2-OMe-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  が得られた (633 mg、収率 95%)。

【0044】

得られたフラーレン誘導体  $C_{60}(C_6H_2-OMe-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  について、IR、 $^1H-NMR$ 、 $^{13}C-NMR$  および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

【0045】

IR (powder,  $cm^{-1}$ ): 2960 (s), 2928 (s), 2869 (s), 2827 (m) ( $C-H$ ), 1479 (s), 1461 (s), 1428 ( $C-C$ );

$^1H-NMR$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.865 (d, 12H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $CHCH_3$ ), 0.883 (d, 12H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $CHCH_3$ ), 0.887 (d, 12H,  $^3J = 6.9$  Hz,  $CHCH_3$ ), 0.975 (d, 12H,  $^3J = 6.9$  Hz,  $CHCH_3$ ), 0.985 (d, 12H,  $^3J = 7.32$  Hz,  $CHCH_3$ ), 3.08-3.22 (m, 10H,  $CHCH_3$ ), 3.66 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.67 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 3.72 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 5.70 (s, 1H,  $FCpH$ ), 7.19 (s, 2H, Ph), 7.32 (s, 4H, Ph), 7.48 (s, 4H, Ph);  $^{13}C-NMR$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 23.65 (4C,  $CHCH_3$ ), 23.65 (4C,  $CHCH_3$ ), 23.73 (4C,  $CHCH_3$ ), 23.83 (4C,  $CHCH_3$ ), 23.89 (4C,  $CHCH_3$ ), 26.66 (2C,  $CHCH_3$ ), 26.83 (4C,  $CHCH_3$ ), 26.95 (4C,  $CHCH_3$ ), 58.65 (2C,  $C_{60}$ ), 59.05 (2C,  $C_{60}$ ), 61.02 (1C,  $OCH_3$ ), 61.80 (2C,  $OCH_3$ ), 61.82 (2C,  $OCH_3$ ), 61.98 (1C,  $C_{60}$ ), 63.69 (1C,  $FCpH$ ), 122.72 (4C, Ph), 123.22 (2C, Ph), 123.31 (4C, Ph), 135.79 (2C, Ph), 136.57 (3C, Ph), 142.10 (4C+2C, Ph,  $C_{60}$ ), 142.14 (2C, Ph), 142.28 (4C, Ph), 143.07 (2C,  $C_{60}$ ), 143.60 (2C,  $C_{60}$ ), 143.96 (2C,  $C_{60}$ ), 144.07 (2C,  $C_{60}$ ), 144.10 (2C,  $C_{60}$ ), 144.34 (2C,  $C_{60}$ ), 144.51 (2C,  $C_{60}$ ), 144.79 (2C,  $C_{60}$ ), 145.52 (3C,  $C_{60}$ ), 145.86 (2C,  $C_{60}$ ), 146.07 (2C,  $C_{60}$ ), 146.38 (2C,  $C_{60}$ ), 147.03 (1C,  $C_{60}$ ), 147.16 (2C,  $C_{60}$ ), 147.25 (2C,  $C_{60}$ ), 147.76 (2C,  $C_{60}$ ), 148.06 (2C,  $C_{60}$ ), 148.12 (2C,  $C_{60}$ ), 148.20 (2C,  $C_{60}$ ), 148.33 (2C,  $C_{60}$ ), 148.64 (2C,  $C_{60}$ ), 148.66 (2C,  $C_{60}$ ), 151.67 (2C,  $C_{60}$ ), 153.08 (2C,  $C_{60}$ ), 153.19 (2C,  $C_{60}$ ), 153.08 (1C, Ph-a), 154.34 (2C, Ph-a), 154.58 (2C, Ph-a), 155.56 (2C,  $C_{60}$ );

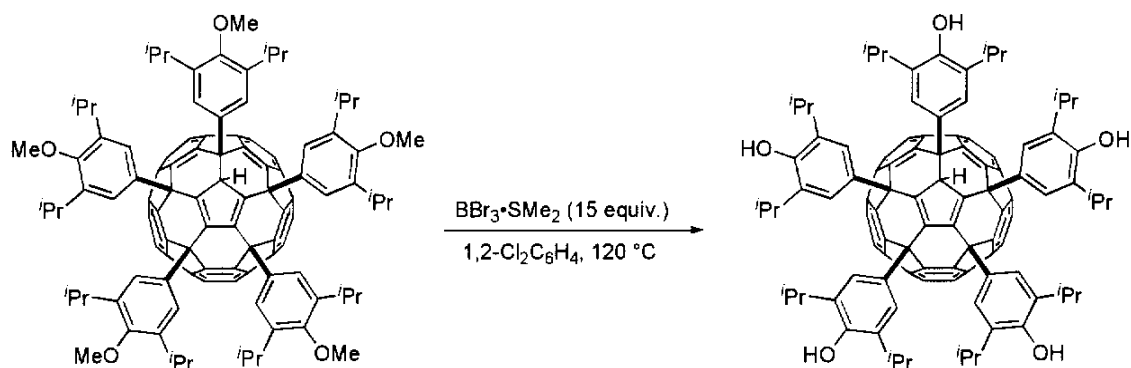
APCI-HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{125}H_{95}O_5$  [ $M-H^+$ ], 1675.71795, found, 1675.71220.

【0046】

[実施例 2]  $C_{60}(C_6H_2-OH-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  の製造

【化 6】

スキーム 2



スキーム 2 に示すように、実施例 1 で合成された  $C_{60}(C_6H_2-OMe-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  (280 mg、0.167 mmol) をオルトジクロロベンゼン溶液 (50 mL) に溶解し、 $BBr_3 \cdot SMe_2$  (515 mg、2.51 mmol) を加えた。得られた赤色の溶液を 120 で 24 時間攪拌した後、水 (20 mL) を加えて反応を停止し

10

20

30

40

50

た。酢酸エチルで有機層を3回抽出し、合わせた赤色の溶液に  $MgSO_4$  を加えて乾燥させた。 $MgSO_4$  を濾過して除いた後、減圧下で溶媒を留去させた。高速液体クロマトグラフィ (カラム: Nakalai Tesque社製 Buckyprep, 20 mm×250 mm, 溶離液: トルエン/2-プロパノール = 7/3) で精製を行った。精製後、メタノールを加えて析出させ、濾過・乾燥させて目的物である  $C_{60}(C_6H_2-OH-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  を得た (単離収率 57%)。

【0047】

得られたフラーレン誘導体  $C_{60}(C_6H_2-OH-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  について、IR、 $^1H-NMR$ 、 $^{13}C-NMR$  および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

【0048】

IR (powder,  $cm^{-1}$ ): 3606 (m), 3593 (m), 3564 (m) ( $O-H$ ), 2958 (s), 2929 (s), 2867 (s) ( $C-H$ ), 1459 (s), 1449 (s) ( $C-C$ );

$^1H-NMR$  (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.892 (d, 12H,  $^3J = 6.85$  Hz,  $CHCH_3$ ), 0.916 (d, 24H,  $^3J = 6.85$  Hz,  $CHCH_3$ ), 1.00 (d, 12H,  $^3J = 6.90$  Hz,  $CHCH_3$ ), 1.01 (d, 12H,  $^3J = 6.90$  Hz,  $CHCH_3$ ), 2.84-3.03 (m, 10H,  $CHCH_3$ ), 4.68 (s, 2H, OH), 4.70 (s, 1H, OH), 4.74 (s, 2H, OH), 5.55 (s, 1H, FCpH), 7.14 (s, 2H, Ph), 7.21 (s, 4H, Ph), 7.38 (s, 4H, Ph);  $^{13}C-NMR$  (125 MHz,  $CDCl_3$ ): 22.02 (8C,  $CHCH_3$ ), 22.15 (4C,  $CHCH_3$ ), 22.17 (4C,  $CHCH_3$ ), 22.26 (4C,  $CHCH_3$ ), 27.37 (2C,  $CHCH_3$ ), 27.42 (4C,  $CHCH_3$ ), 27.57 (4C,  $CHCH_3$ ), 58.57 (1C, C(sp<sup>3</sup>)), 58.84 (2C, C(sp<sup>3</sup>)), 60.84 (2C, C(sp<sup>3</sup>)), 63.62 (1C, FCpH), 122.65 (4C, Ph), 123.01 (2C, Ph), 123.28 (4C, Ph), 131.91 (2C, Ph), 132.40 (2C, Ph), 132.40 (2C, Ph), 133.65 (4C, Ph), 133.93 (6C, Ph), 138.47 (2C, Ph), 143.01 (2C,  $C_{60}$ ), 143.84 (2C,  $C_{60}$ ), 144.04 (2C,  $C_{60}$ ), 144.12 (2C,  $C_{60}$ ), 144.27 (4C,  $C_{60}$ ), 144.86 (2C,  $C_{60}$ ), 145.70 (2C,  $C_{60}$ ), 146.05 (2C,  $C_{60}$ ), 146.25 (2C,  $C_{60}$ ), 146.47 (2C,  $C_{60}$ ), 146.94 (1C,  $C_{60}$ ), 147.09 (2C,  $C_{60}$ ), 147.17 (2C,  $C_{60}$ ), 147.69 (2C,  $C_{60}$ ), 147.99 (4C,  $C_{60}$ ), 148.14 (1C,  $C_{60}$ ), 148.30 (2C,  $C_{60}$ ), 148.38 (2C,  $C_{60}$ ), 148.59 (4C,  $C_{60}$ ), 148.62 (2C,  $C_{60}$ ), 149.41 (1C, Ph-a), 149.82 (2C, Ph-a), 149.93 (2C, Ph-a), 152.18 (2C,  $C_{60}$ ), 152.63 (2C,  $C_{60}$ ), 153.18 (2C,  $C_{60}$ ), 156.10 (2C,  $C_{60}$ );

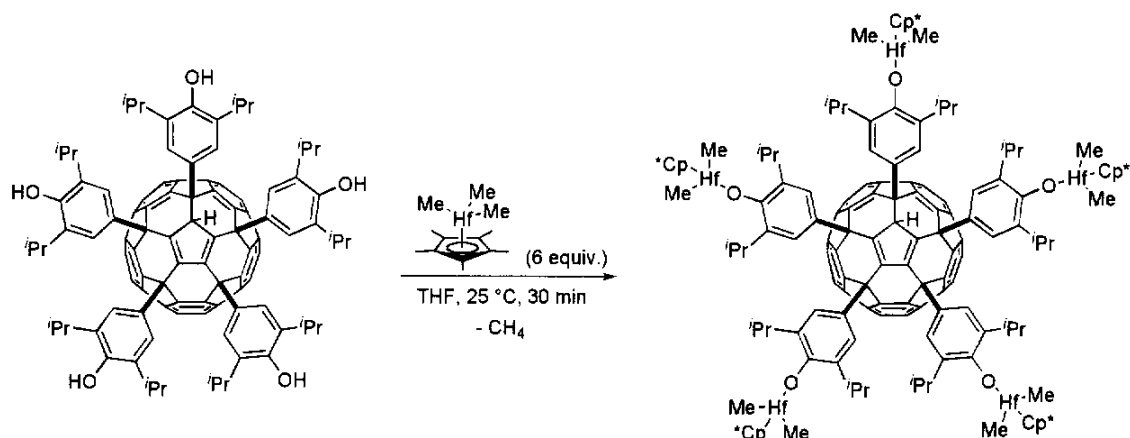
APCI-HRMS:  $m/z$  calcd. for  $C_{120}H_{86}O_5 [M^-]$ , 1606.64752, found, 1606.64839.

【0049】

[実施例3]  $C_{60}(C_6H_2-[OHf(C_5Me_5)Me_2]-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  の製造

【化7】

スキーム3



スキーム3に示すように  $Hf(C_5Me_5)Me_3$  (40.0mg, 0.115 mmol) の THF (5.0 mL

10

20

30

40

50

)溶液に、実施例2で合成された  $C_{60}(C_6H_2-OH-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  (29.9 mg, 0.0186 mmol)の THF 溶液 (5.0 mL) をカニュラーで加えた。反応溶液を室温で30分攪拌すると赤色の溶液が得られた。溶媒を減圧下で留去した後、得られた固体をアルゴン下でアセトニトリルにより3回洗浄し、減圧で乾燥させたところ、目的のフルレン五核ハフニウム錯体が赤色の固体として得られた(収率95%)。

【0050】

得られた固体を一部 NMR サンプル管に採り、重 THF (0.5 mL) を加え、脱気封管した後、 $^1H-NMR$ 、 $^{13}C-NMR$  を測定した。結果を以下に示す。

【0051】

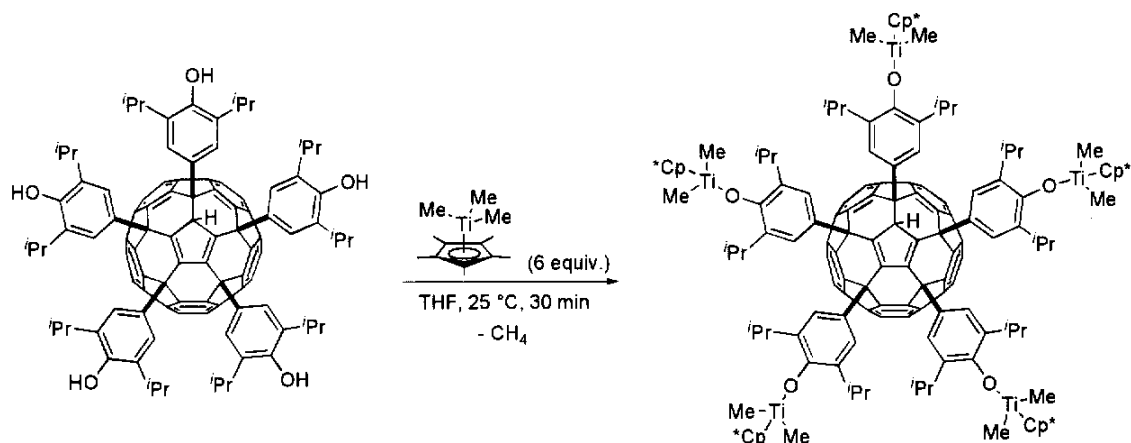
$^1H-NMR$  (500 MHz, THF- $d_8$ ): -0.240 (s, 6H, HfCH<sub>3</sub>), -0.221 (s, 6H, HfCH<sub>3</sub>), -0.214 (s, 6H, HfCH<sub>3</sub>), -0.193 (s, 6H, HfCH<sub>3</sub>), -0.187 (s, 6H, HfCH<sub>3</sub>), 0.884 (d, 12H, J = 6.8 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 0.909 (d, 24H, J = 6.8 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.00 (d, 12H, J = 6.8 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.01 (d, 12H, J = 6.8 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 15H, Cp\*), 2.01 (s, 30H, Cp\*), 2.03 (s, 30H, Cp\*), 3.10 (m, 10H, CHCH<sub>3</sub>), 5.79 (s, 1H, FCpH), 7.24 (s, 2H, Ph), 7.37 (s, 4H, Ph), 7.53 (s, 4H, Ph);  $^{13}C-NMR$  (125 MHz, C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): 11.05 (5C, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 11.10 (5C, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 11.15 (5C, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 23.776 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 23.781 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 23.83 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 24.00 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 24.11 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 27.82 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 27.85 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 27.98 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 46.20 (4C, HfCH<sub>3</sub>), 46.10 (4C, HfCH<sub>3</sub>), 46.18 (2C, HfCH<sub>3</sub>), 59.89 (1C, C<sub>60</sub>), 60.26 (2C, C<sub>60</sub>), 62.25 (2C, C<sub>60</sub>), 64.86 (1C, FCp), 119.77 (5C, C(Cp\*)), 119.81 (10C, C(Cp\*)), 119.84 (10C, C(Cp\*)), 122.87 (4C, Ph), 123.26 (2C, Ph), 123.45 (4C, Ph), 132.26 (4C, Ph), 132.82 (4C, Ph), 138.44 (2C, Ph-b), 138.45 (4C, Ph), 138.75 (4C, Ph), 139.26 (2C, Ph), 143.84 (2C, C<sub>60</sub>), 144.75 (2C, C<sub>60</sub>), 144.86 (2C, C<sub>60</sub>), 144.87 (2C, C<sub>60</sub>), 144.91 (2C, C<sub>60</sub>), 145.16 (2C, C<sub>60</sub>), 145.71 (2C, C<sub>60</sub>), 146.02 (2C, C<sub>60</sub>), 146.74 (2C, C<sub>60</sub>), 147.02 (2C, C<sub>60</sub>), 147.32 (2C, C<sub>60</sub>), 147.86 (2C, C<sub>60</sub>), 147.91 (1C, C<sub>60</sub>), 148.06 (2C, C<sub>60</sub>), 148.16 (2C, C<sub>60</sub>), 148.61 (2C, C<sub>60</sub>), 148.86 (1C, C<sub>60</sub>), 148.90 (2C, C<sub>60</sub>), 149.05 (2C, C<sub>60</sub>), 149.20 (2C, C<sub>60</sub>), 149.41 (2C, C<sub>60</sub>), 149.45 (2C, C<sub>60</sub>), 149.50 (2C, C<sub>60</sub>), 149.64 (2C, C<sub>60</sub>), 153.36 (2C, C<sub>60</sub>), 154.01 (2C, C<sub>60</sub>), 154.67 (2C, C<sub>60</sub>), 156.78 (1C, Ph-a), 157.21 (2C, Ph-a), 157.27 (2C, C<sub>60</sub>), 157.48 (2C, Ph).

【0052】

[実施例4]  $C_{60}(C_6H_2-[OTi(C_5Me_5)Me_2]-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  の製造

【化8】

スキーム4



原料錯体として  $Ti(C_5Me_5)Me_3$  を用いた以外は、実施例3と同じ条件で  $C_{60}(C_6H_2-[OTi(C_5Me_5)Me_2]-4-i-Pr_2-3,5)_5H$  を合成した(収率

95%)。

【0053】

得られた固体を一部NMRサンプル管に採り、重THF(0.5mL)を加え、脱気封管した後、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRを測定した。結果を以下に示す。

【0054】

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>): 0.382 (s, 6H, TiCH<sub>3</sub>), 0.391 (s, 6H, TiCH<sub>3</sub>), 0.397 (s, 6H, TiCH<sub>3</sub>), 0.426 (s, 6H, TiCH<sub>3</sub>), 0.428 (s, 6H, TiCH<sub>3</sub>), 0.964 (d, 12H, J = 6.85 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 0.976 (d, 24H, J = 6.85 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.05 (d, 12H, J = 6.85 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.07 (d, 12H, J = 6.85 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 15H, Cp\*), 1.92 (s, 30H, Cp\*), 1.94 (s, 30H, Cp\*), 3.05-3.18 (m, 10H, CHCH<sub>3</sub>), 5.99 (s, 1H, FCpH), 7.37 (s, 2H, Ph), 7.48 (s, 4H, Ph), 7.61 (s, 4H, Ph); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): 11.83 (5C, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 11.87 (5C, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 11.92 (5C, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 24.40 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 24.41 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 24.62 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 24.70 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 24.78 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 27.46 (8C, CHCH<sub>3</sub>), 27.64 (4C, CHCH<sub>3</sub>), 54.57 (2C, TiCH<sub>3</sub>), 54.60 (2C, TiCH<sub>3</sub>), 54.61 (2C, TiCH<sub>3</sub>), 54.70 (2C, TiCH<sub>3</sub>), 54.85 (2C, TiCH<sub>3</sub>), 59.97 (1C, C<sub>60</sub>), 60.40 (2C, C<sub>60</sub>), 62.39 (2C, C<sub>60</sub>), 64.90 (1C, FCp), 122.85 (2C, Ph), 123.37-123.41 (33C, br, Ph and C(Cp\*)), 133.20 (4C, Ph), 134.18 (4C, Ph), 139.42 (2C, Ph), 139.70 (2C, Ph), 139.83 (4C, Ph), 140.03 (4C, Ph), 143.83 (2C, C<sub>60</sub>), 144.72 (2C, C<sub>60</sub>), 144.84 (2C, C<sub>60</sub>), 144.86 (2C, C<sub>60</sub>), 144.87 (2C, C<sub>60</sub>), 145.14 (2C, C<sub>60</sub>), 145.83 (2C, C<sub>60</sub>), 146.05 (2C, C<sub>60</sub>), 146.73 (2C, C<sub>60</sub>), 147.08 (2C, C<sub>60</sub>), 147.38 (2C, C<sub>60</sub>), 147.88 (2C, C<sub>60</sub>), 147.91 (1C, C<sub>60</sub>), 148.07 (2C, C<sub>60</sub>), 148.18 (2C, C<sub>60</sub>), 148.61 (2C, C<sub>60</sub>), 148.86 (1C, C<sub>60</sub>), 148.90 (2C, C<sub>60</sub>), 149.05 (2C, C<sub>60</sub>), 149.19 (2C, C<sub>60</sub>), 149.39 (2C, C<sub>60</sub>), 149.42 (2C, C<sub>60</sub>), 149.50 (2C, C<sub>60</sub>), 149.64 (2C, C<sub>60</sub>), 153.27 (2C, C<sub>60</sub>), 154.40 (2C, C<sub>60</sub>), 154.71 (2C, C<sub>60</sub>), 157.01 (2C, C<sub>60</sub>), 159.06 (1C, Ph), 159.56 (2C, Ph), 159.72 (2C, Ph).

【0055】

【実施例5】C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-[OHf(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Me<sub>2</sub>]-4-i-Pr<sub>2</sub>-3,5)<sub>5</sub>Hを用いたエチレンの重合反応

シュレンク管(パイレックス(登録商標)ガラス製,内容積25mL)に実施例3で合成されたC<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-[OHf(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Me<sub>2</sub>]-4-i-Pr<sub>2</sub>-3,5)<sub>5</sub>H(7.80mg、2.25μmol)とトルエン(3mL)を入れ、系にエチレンを入れた風船を取り付けて、シュレンク管内部をエチレン雰囲気にした。助触媒として、市販のトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートPh<sub>3</sub>C<sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>(東ソウ・ファインケム(株):商品名Tri-FABA)(10.4mg、11.25μmol)のトルエン溶液(0.5mL)を素早く加え室温で30分攪拌したところ、徐々に白色の固体が析出した。塩酸のメタノール溶液(20mL)を加えて反応を停止し、得られた白色固体を濾取した。メタノールで三回洗浄し、減圧乾燥により17.3mgのポリエチレンを得た。触媒1モル当たり、1時間当たりの触媒活性は3.09×10<sup>3</sup>(g-PE/mol of Hf·h)であった。

【0056】

【実施例6】C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-[OTi(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Me<sub>2</sub>]-4-i-Pr<sub>2</sub>-3,5)<sub>5</sub>Hを用いたエチレンの重合反応

C<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-[OHf(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Me<sub>2</sub>]-4-i-Pr<sub>2</sub>-3,5)<sub>5</sub>Hの代わりに、触媒として実施例4で合成されたC<sub>60</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-[OTi(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Me<sub>2</sub>]-4-i-Pr<sub>2</sub>-3,5)<sub>5</sub>H(6.34mg、2.25μmol)を用いた以外は、実施例5と同様の条件で重合反応を行い、88.1mgのポリエチレンを得た。触媒活性は1.57×10<sup>4</sup>(g-PE/mol of Ti·h)であった。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の活用法として、例えば、ポリエチレン等の重合体の合成を挙げることができる

o

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩下 暁彦  
東京都世田谷区太子堂1 - 13 - 11 - 502

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特開2000 - 063394 (JP, A)  
特開2002 - 241389 (JP, A)  
特開平10 - 167994 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 4/60 - 70  
C08F10/