

(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
2011年1月6日(06.01.2011)

PCT

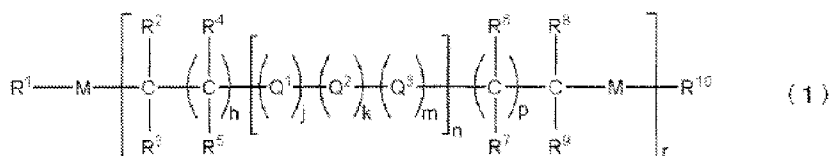
(10) 国際公開番号
WO 2011/002000 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 3/06 (2006.01) C07F 5/06 (2006.01)
C07F 3/02 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061110
- (22) 国際出願日: 2010年6月30日(30.06.2010)
- (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 2009-156560 2009年7月1日(01.07.2009) JP
特願 2009-156561 2009年7月1日(01.07.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 落合 貴志(OCHIAI, Takashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 榎尾 晴之(MAKIO, Haruyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AND PROCESS FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 有機金属化合物およびその製造方法



(57) Abstract: Provided are novel organometallic compounds which are useful in the polymerization of double-bond containing compounds as chain transfer agents or the like. Disclosed are organometallic compounds represented by general formula (1), and a process for the preparation thereof. In general formula (1), M is a magnesium atom, a zinc atom, an Al-R¹¹ group, or a Ga-R¹¹ group; R¹ and R¹⁰ are each independently a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, or R¹ and R¹⁰ may be united to form a divalent connecting group (R¹⁰¹) having 4 or more carbon atoms and thus form a ring; R² to R⁹ are each independently a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; Q¹ and Q³ are each independently a divalent hydrocarbon group; Q² is a divalent connecting group containing a heteroatom linkage (noncarbon atom linkage); h, j, k, m and p are each independently 0 or 1; n is an integer of 0 to 10; and r is an integer of 0 to 1000.

(57) 要約: 本発明は、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤等として有用な、新規な有機金属化合物を提供する。本発明は、下記一般式(1)で表される有機金属化合物およびその製造方法である。(一般式(1)中、Mはマグネシウム原子、亜鉛原子、Al-R¹¹基またはGa-R¹¹基を表し、R¹およびR¹⁰はそれぞれ独立に炭素原子数1~20の炭化水素基を表すか、もしくはR¹およびR¹⁰が互いに結合し、炭素原子数が4以上の2価の連結基であるR¹⁰¹として環を形成していても良く、R²~R⁹はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、Q¹およびQ³はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表し、Q²は炭素以外のヘテロ原子による連結を含む2価の連結基を表し、h、j、k、mおよびpはそれぞれ独立に0または1であり、nは0~10の整数であり、rは0~1000の整数である。)

WO 2011/002000 A1

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： 有機金属化合物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機金属化合物およびその製造方法に関する。より詳しくは、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤や有機合成試薬として有用な、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムまたはガリウムを含有する有機金属化合物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機金属化合物とは、炭素－金属結合をもつ化合物のことである（水素－金属結合を持つヒドリド化合物を含めることもある）。炭素－金属結合は一般的に反応性が高く、有機基の種類および金属種によって多様な反応性を持つため、有機金属化合物はさまざまな有機合成反応をはじめとして、現在の化学工業においてなくてはならない反応の試剤となっている。1分子に複数の炭素－金属結合を持つ複核有機金属化合物は、さらなる反応の多様性等が見込まれる。しかしながら、官能基を持たない複核有機金属化合物の報告例がわずかにあるものの（非特許文献1、2、3）、その合成法は工業的な合成法とはいい難く、官能基含有の複核有機金属化合物の報告例に至っては皆無である。

[0003] 一方、遷移金属重合触媒を用いてポリエチレン、ポリプロピレンなどの重合体を製造する際に、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等の有機金属化合物が分子量調節剤として働くことはよく知られている。Gibsonらはある種の遷移金属錯体を用いるオレフィン重合においてジアルキル亜鉛化合物を使用することにより、分子量分布がポアソン分布に近い、片末端が金属でキャッピングされたエチレンオリゴマーが得られる事を報告している（特許文献1）。ここでポアソン分布とは、 $\chi_p = (x^p e^{-x}) / p!$ によって表される。ここで χ_p はp個のオレフィンが重合した重合体のモル分率であり、xはポアソン分布

係数である。分子量分布がポアソン分布に近いことから、触媒から金属への連鎖移動が可逆的であると考えられ、このような性質をもつ連鎖移動剤を可逆性連鎖移動剤と呼ぶ。このように有機金属化合物への連鎖移動反応が可逆で連鎖成長反応に匹敵するほど早い場合、未反応の有機金属化合物が残ることなく、片末端が金属でキャッピングされた重合体を効率よく得ることができる。

[0004] これらのオレフィン重合における有機金属化合物への連鎖移動反応は、有機金属化学の素反応のひとつである金属交換反応を利用しており、形式上、分子量調節剤として用いた有機金属化合物由来の有機基がオレフィン重合体の片末端に結合し、もう一方の末端には有機金属化合物由来の金属が結合したオレフィン重合体が得られる。末端の炭素-金属結合を変性することにより、ポリオレフィンの末端に官能基を導入することが出来る。

[0005] さらに、両末端に官能基を持つ両末端官能性オレフィン重合体は、より多様な性能を付与することができる。このような両末端官能性オレフィン重合体は、リビング重合、メタセシス重合体の水添、ポリオレフィンの熱分解などによって合成されているが、低生産性や低官能基化率、低分子量などの問題があり、応用範囲が限られていた。

[0006] 有機金属化合物としては、有機亜鉛化合物がその温和な反応性からもたらされる官能基共存性において注目されており、多官能基化有機金属試薬として有機亜鉛化合物の開発が精力的に進められている。

[0007] これらの有機亜鉛化合物は、通常、有機リチウムやGrignard試薬とハロゲン化亜鉛から調製される。この際、ハロゲン化リチウムやハロゲン化マグネシウムなどの無機塩が副生する。このような副生無機塩は反応性に影響を及ぼす場合があるため、除去する必要がある。副生無機塩の除去法として、Charetteらは反応混合物を遠心分離し、上澄みを用いることで副生無機塩フリーの有機亜鉛試薬を調製する方法を報告しているが（特許文献2）、不活性雰囲気化での遠心分離方法は、工業的利用は困難と言わざるを得ない。

- [0008] このような無機塩の発生を伴わない方法も報告されている。有力な手段として用いられるのは、ホウ素-亜鉛交換反応である。末端アルキン、末端アルケンとボランとのヒドロホウ素化で、アルキルボランまたはアルケニルボランを得たのち、これに対して、ジメチルまたはジエチル亜鉛を作用させることで、ホウ素と亜鉛が交換したアルキルまたはアルケニル亜鉛化合物を得ることができる。副生成物は沸点の低いトリアルキルボランであるため、実験室レベルでは減圧下にするだけで容易に除去が可能であり、種々の多官能性アルキル亜鉛化合物の調製例が報告されている（非特許文献2）。同様の方法による両末端金属化した環状有機亜鉛化合物の合成も、いくつか報告例がある（非特許文献1、3）。他の無機塩の生成を伴わない方法として、ハロゲン-金属交換法が挙げられる。Knochelらは、官能基を持つヨウ化アルキル化合物とジエチル亜鉛を作用させたのち、過剰のジエチル亜鉛とヨウ化エチルを減圧下で除去することで、官能基をもつアルキル亜鉛化合物の合成法を報告している（非特許文献4）。
- [0009] しかしながら、これらの無機塩の生成を伴わない合成法においては、高い反応収率を得るために、無溶媒でかつ過剰量のジエチル亜鉛を必要とする。また、無機塩が生成しない代わりに、アルキルボラン、ハロゲン化エチル等が副生する。そのため、工業的に使用するには高度な反応制御と、無溶媒のジエチル亜鉛を使用するための高度な安全対策が必須である。また、ジエチル亜鉛を含む低沸点化合物を除去するための設備も必要となる。
- [0010] 以上のように有機亜鉛化合物をはじめとする有機金属化合物の合成法は多数報告されているが、いずれの方法においても無機塩やアルキルボラン、ハロゲン化アルキルなどの副生物が生成するためアトムエコノミーの観点から効率的であるとは言い難く、工業的に使用可能でかつ効率のよい合成法は皆無であり、より実用的な製造法が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：WO2003-014046号パンフレット

特許文献2：WO 2008-134890号パンフレット

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：J. Organomet. Chem. 1998, 562, 133-139
 非特許文献2：Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 1996, 35, 2-4
 非特許文献3：J. Organomet. Chem. 1982, 224, 217-221
 非特許文献4：J. Org. Chem., 1992, 57, 1956-1958

発明の概要

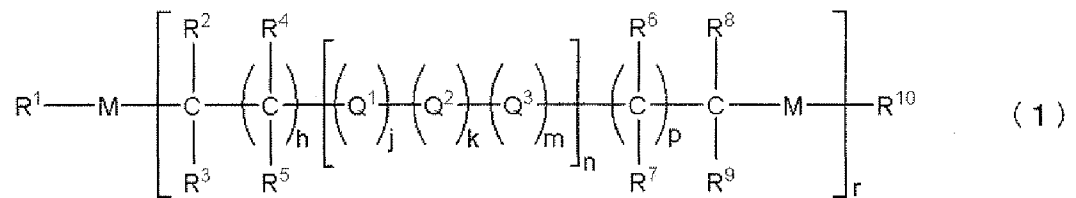
発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤等として有用に機能し、有用な両末端官能性オレフィン重合体を製造することのできる新規な有機金属化合物を提供することを目的としている。また、そのような新規な有機金属化合物を効率よく製造する方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の有機金属化合物（1）は、下記一般式（1）で表される構造を有することを特徴としている。

- [0015] [化1]



（一般式（1）中、Mはマグネシウム原子、亜鉛原子、Al-R¹¹基またはGa-R¹¹基を表し（但しR¹¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基または酸素含有基を表す）、R¹およびR¹⁰はそれぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基を表すか、もしくはR¹およびR¹⁰が互いに結合し、炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基であるR¹⁰¹として環を形成していても良く、R²～R⁹はそれぞれ

独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 Q^1 および Q^3 はそれぞれ独立に 2 価の炭化水素基を表し、 Q^2 は炭素以外のヘテロ原子による連結を含む 2 価の連結基を表し、 h 、 j 、 k 、 m および p はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 n は 0 ~ 10 の整数であり、 r は 0 ~ 10000 の整数である。

[0016] 但し、 $R^1 \sim R^{11}$ は、炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、 Q^1 および Q^3 は、2 価の炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、

h が 0 の場合は R^2 および R^3 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素基であり、 h が 1 の場合は R^4 および R^5 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 p が 0 の場合は R^8 および R^9 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素基であり、 p が 1 の場合は R^6 および R^7 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、

n が 2 以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 j 、 k および m はそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が 0 の場合は、 R^1 および R^{10} が互いに結合し、炭素原子数が 4 以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い 2 価の連結基である R^{10} として環を形成し、

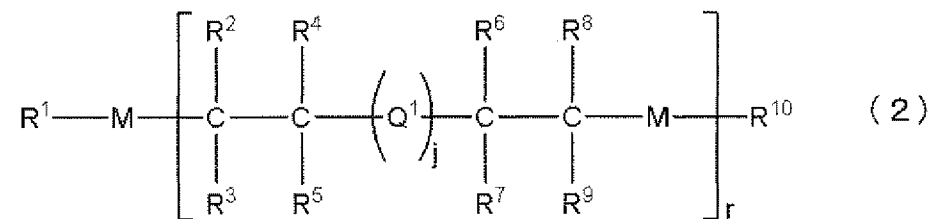
r が 1 以上の場合、複数の M はそれぞれ同一でも異なっても良く、複数の R^{11} が存在するときには、それらはそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が 2 以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 h 、 j 、 k 、 m 、 n 、 p および $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ同一でも異なっても良い。))

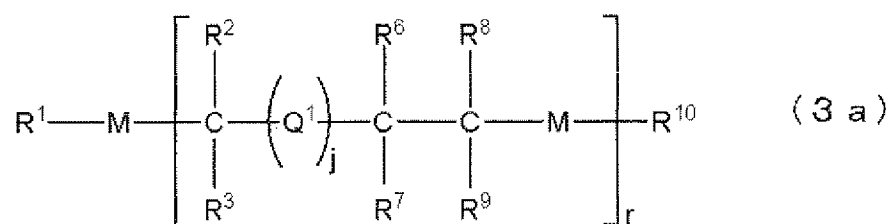
本発明の有機金属化合物 (1) には、下記一般式 (2)、(3 a)、(3 b)、(3 c) および (4) で表される構造を有するものが含まれる。

[0017]

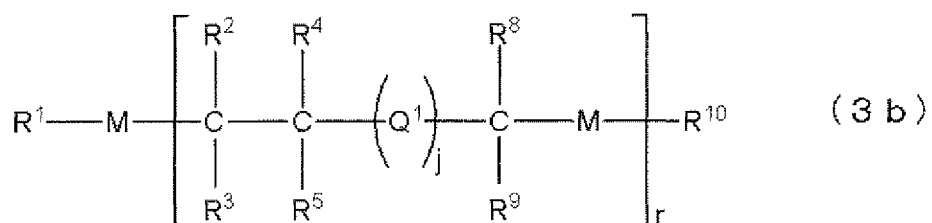
[化2]



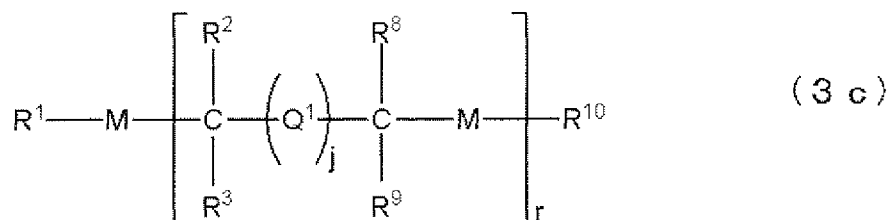
[0018] [化3]



[0019] [化4]

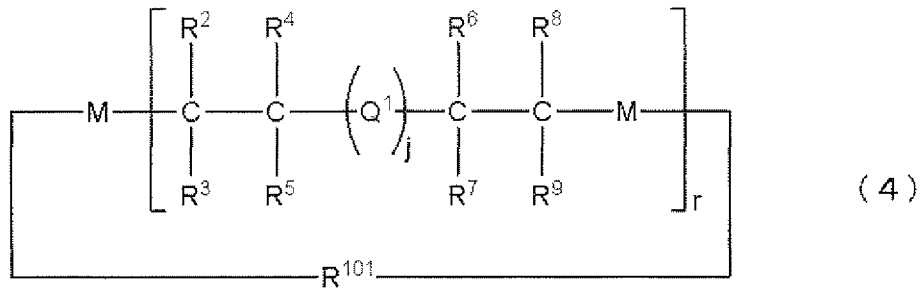


[0020] [化5]



[0021]

[化6]

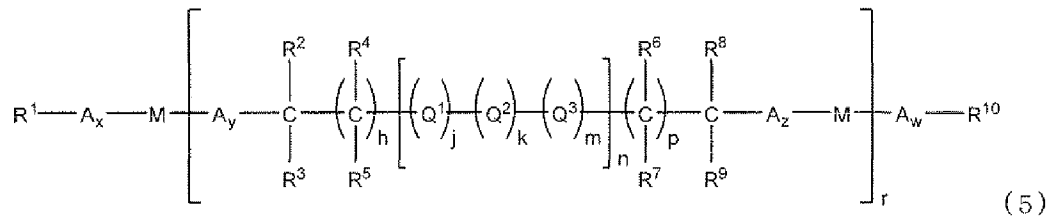


(一般式 (2)、(3 a)、(3 b)、(3 c) および (4) 中、M、R¹~R¹⁰、Q¹、j および r はそれぞれ請求項 1 の一般式 (1) と同様のものを表し、R¹⁰¹は炭素原子数が 4 以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い 2 価の連結基を表す。)

本発明の有機金属化合物 (1) においては、M が Al-R¹¹基または亜鉛原子であることが好ましい。

[0022] 本発明の有機金属化合物 (5) は下記一般式 (5) で表される。

[0023] [化7]

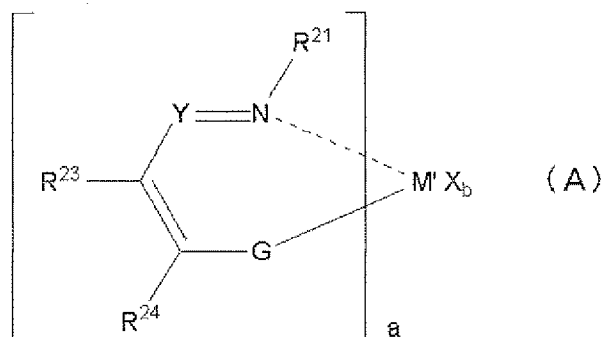


(一般式 (5) 中、A は炭素数 2~30 の直鎖状もしくは分岐状の α-オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物から導かれる単位を表し、x、y、z および w は 1 以上の整数であり、x + y + z + w = 8~100000 である。M、Q¹、Q²、Q³、h、j、k、m、n、p および R¹~R¹⁰ の定義は、それぞれ一般式 (1) におけるこれらの定義と同じである。)

本発明の有機金属化合物の製造方法は、下記一般式 (A) で表される遷移金属化合物 (A) の存在下、下記一般式 (B) で表されるジエン化合物 (B

)と下記一般式(C)で表される有機金属化合物(C)とを反応させて、前記有機金属化合物(1)を得ることを特徴としている。

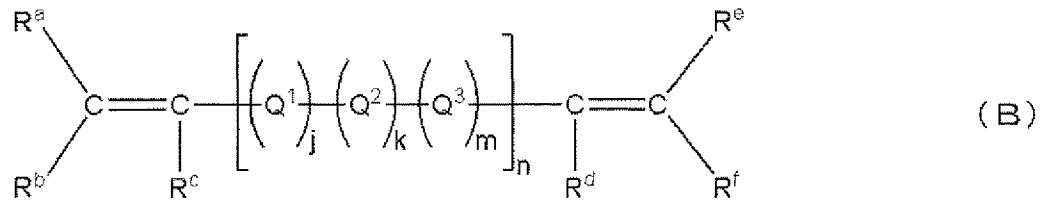
[0024] [化8]



(一般式(A)中、M'は元素周期表3~11族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる)から選ばれる遷移金属原子を表し、aは遷移金属原子M'に配位する配位子の数を表す1~3の整数であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基およびヘテロ環式化合物残基からなる群から選ばれる原子または基を表し、bはXの数を表す0~3の整数であり、bが2または3のときはそれぞれのXは同一でも異なっても良く、また複数のXが互いに結合して環を形成していても良く、Yは窒素原子または置換基R²²を有する炭素原子を表し、Gは酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基R²⁵を有する窒素原子を表し、R²¹~R²⁵は互いに同一でも異なっても良く、炭化水素基、ハロゲン原子、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基を表し、R²²~R²⁵は、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していても良く、aが2または3のときはR²¹同士、R²²同士、R²³同士、R²⁴同士、R²⁵同士は互いに同一でも異なっても良く、いずれ

か1つの配位子に含まれるR²²~R²⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR²²~R²⁵のうちの1個の基とが連結されていても良い。)

[0025] [化9]



(一般式(B)中、R^a~R^fは、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。Q¹、Q²、Q³、j、k、mおよびnの定義は、それぞれ一般式(1)におけるこれらの定義と同じである。)

[0026] [化10]

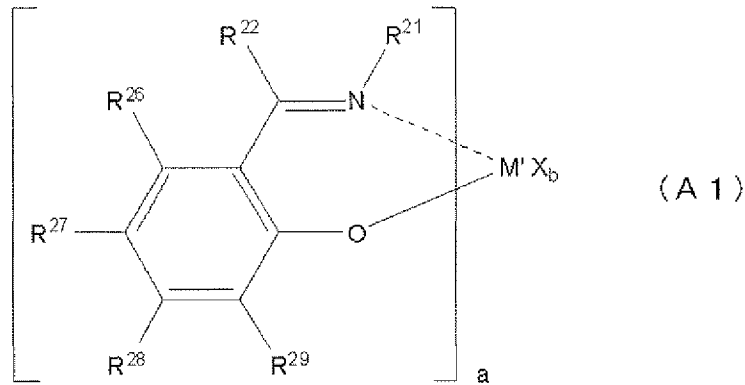


(一般式(C)中、Mの定義は、一般式(1)におけるMの定義と同じである。2つのRはそれぞれ独立に炭素原子数1~20の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。)

本発明の製造方法に用いる遷移金属化合物(A)としては、下記一般式(A1)で表される遷移金属化合物(A1)が好ましい。

[0027]

[化11]



(一般式 (A1) 中、 M' 、 a 、 X 、 b 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ請求項 1 の一般式 (A) と同様のものを表し、 $R^{26} \sim R^{29}$ は互いに同一でも異なっても良く、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基を表し、これらのうち 2 個以上が互いに連結して環を形成していても良く、 a が 2 または 3 のときは R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{26} 同士、 R^{27} 同士、 R^{28} 同士、 R^{29} 同士は互いに同一でも異なっても良く、いずれか 1 つの配位子に含まれる R^{22} 、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうちの 1 個の基と、他の配位子に含まれる R^{22} 、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうちの 1 個の基とが連結されていても良い。)

また、有機金属化合物 (C) における M が、 $Al-R^{11}$ 基または亜鉛原子であることが好ましい。

[0028] さらに、本発明の製造方法においては、助触媒および担体を用いることが好ましい。

また、本発明の有機金属化合物の製造方法は、前記有機金属化合物 (1) に炭素数 2 ~ 30 の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物を反応させることを特徴とする、前記有機金属化合物 (5) の製造方法である。

[0029] 本発明の両末端官能性ポリマーの製造方法は、前記有機金属化合物 (5)

の炭素－金属結合において官能基変換反応を行うことを特徴とする。

発明の効果

[0030] 本発明の新規な有機金属化合物は、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤として有用である。特に、重合反応における可逆性連鎖移動剤として用いることができ、両末端に炭素－金属結合をもつポリマーの製造が可能となる。この、両末端に炭素－金属結合をもつポリマーから、炭素－金属結合を周知の方法で官能基変換することにより、両末端官能性ポリマーを製造することができる。

[0031] 本発明の製造方法によれば、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤として有用で、特に、重合反応における可逆性連鎖移動剤として用いることができ、有機合成試薬や高分子材料もしくはその前駆体としても使用することができる、新規な有機金属化合物を効率よく製造することができる。本発明の方法により製造できる有機金属化合物を出発として、両末端に炭素－金属結合をもつポリマーの製造が可能となり、更に炭素－金属結合を周知の方法で官能基変換することにより、両末端官能性ポリマーを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1] 図1は、実施例1で合成された化合物X-1の¹H-NMRスペクトルである。

[図2] 図2は、実施例9で得られたポリマーの¹H-NMRスペクトルである。

[図3] 図3は、実施例10で得られたポリマーの¹H-NMRスペクトルである。

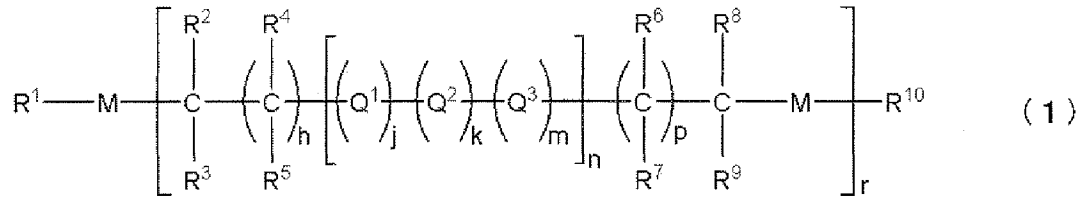
発明を実施するための形態

[0033] [有機金属化合物(1)]

本発明の有機金属化合物は、下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴としている。

[0034]

[化12]



上記一般式(1)において、Mはマグネシウム原子、亜鉛原子、Al-R¹¹基またはGa-R¹¹基であり、rが1以上の場合の複数のMはそれぞれ同一でも異なっても良い。Mは、好ましくは亜鉛原子またはAl-R¹¹基であり、全てのMが亜鉛原子であることがより好ましい。

[0035] R¹¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基または酸素含有基である。

炭化水素基としては、炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基が挙げられ、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基などを挙げることができる。これらのR¹¹としては、前記炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。なお、本願において「ヘテロ原子」とは、炭素原子および水素原子以外の全ての原子を包含する意味で用いる。このような炭化水素基がヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、アミノメチル基、アミノエチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジフェニルアミノメチル基や、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基、トリメトキシシリルメチル基、トリイソプロピルシリルメチル基、トリフェニルシリルメチル基、tert-ブチルジメチルシリルメチル基、トリメチルシリルエチル基

、トリエチルシリルエチル基、トリメトキシシリルエチル基、トリイソプロピルシリルエチル基、トリフェニルシリルエチル基、*tert*-ブチルジメチルシリルエチル基などのケイ素含有炭化水素基を挙げることができる。

[0036] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

ケイ素含有基とは、ケイ素原子を含有し、ケイ素原子に結合手を有する基であり、トリメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

[0037] 酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、*sec*-ブチルカルボニル基、*tert*-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基などのケトン、エステル基、ヒドロキシル基が挙げられる。

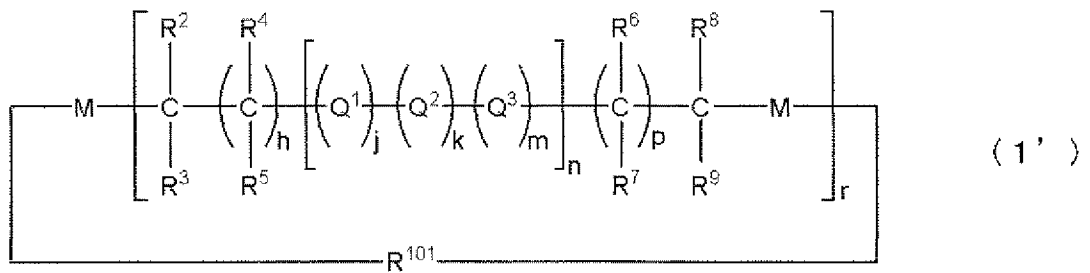
[0038] これらの原子または基のうち、 R^{11} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基、ベンジル基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基、トリイソプロピルシリルメチル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ヘキシル基、フェニル基、トリメチルシリルメチル基、ベンジル基がより好ましい。

[0039] R^1 および R^{10} は、それぞれ独立に炭素原子数1~20の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。炭素原子数1~20の炭化水素基としては、前記 R^{11} の炭化水素基と同様のものが挙げられる。 R^1 および R^{10} としては、炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基またはア

リーアルキル基が好ましく、なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、フェニル基、ベンジル基またはトリメチルシリルメチル基であることが好ましい。

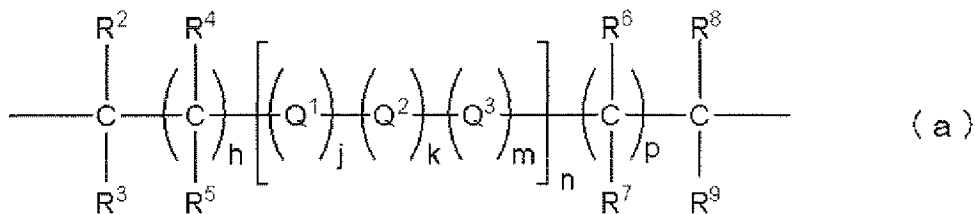
[0040] また、 R^1 および R^{10} は、互いに結合して R^{101} となり、下記一般式(1')のように全体として環を形成していても良い。

[0041] [化13]

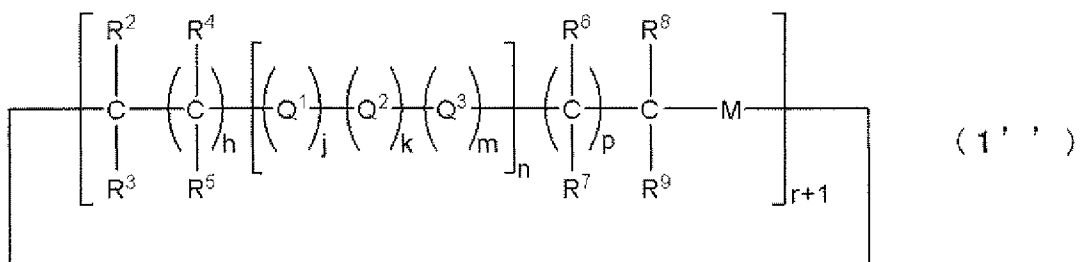


この場合、 R^{101} は炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基である。 R^{101} は、典型的には下記一般式(a)で表され、この場合、有機金属化合物全体としては下記一般式(1'')のように表される。

[0042] [化14]



[0043] [化15]



(一般式 (a) および (1'')) 中、M、R²~R⁹、Q¹、Q²、Q³、h、j、k、m、n、p および r はそれぞれ一般式 (1) と同様のものを表す。)

R²~R⁹は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。炭素原子数 1~20 の炭化水素基としては、前記 R¹¹ の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

[0044] これらの基のうち、R²、R³、R⁸、R⁹としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンジル基がより好ましい。

[0045] R⁴、R⁵、R⁶、R⁷としては水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基がより好ましい。

[0046] h および p はそれぞれ独立に 0 または 1 である。但し、h が 0 の場合は R² および R³ のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2~20 の炭化水素基であり、h が 1 の場合は R⁴ および R⁵ のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、p が 0 の場合は R⁸ および R⁹ のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2~20 の炭化水素基であり、p が 1 の場合は R⁶ および R⁷ のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1~20 の炭化水素基である。このような R²~R⁹ の構造の特徴は、本発明の有機金属化合物 (1) の製造方法に由来するものであり、これについては後述する。

[0047] Q¹ および Q³ は、それぞれ独立に 2 価の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。このような 2 価の炭化水素基として

は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ などの炭素原子数が1~20の飽和炭化水素基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ などの炭素原子数が1~20の不飽和炭化水素基、シクロペンチリデン、シクロペンチレン、シクロヘキシリデン、シクロヘキシレンなどの環状飽和炭化水素基、下式のような芳香環を有する基

[0048] [化16]



やベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6~20の環状炭化水素の残基などの芳香族炭化水素基およびその組み合わせなどが挙げられ、これらの炭化水素基の水素原子の一部が、炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ホウ素などのヘテロ原子を含む基で置換されて形成される基であっても良い。

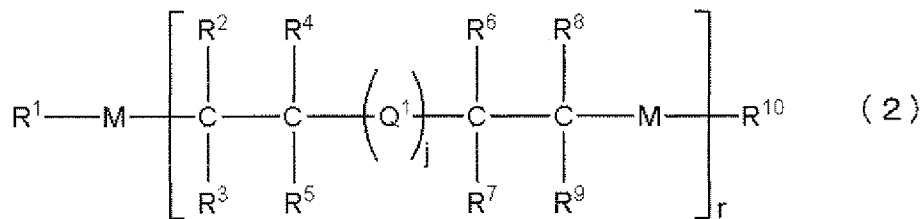
[0049] Q^2 は炭素以外のヘテロ原子による結合を含む2価の連結基である。ヘテロ原子としては、例えば、酸素、イオウ、窒素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ホウ素などが挙げられる。これらのヘテロ原子による結合を含む2価の連結基としては、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{O}-\text{(CH}_2)_2)_n-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{SiH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{SiH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-(\text{O}-\text{SiH}_2)_n-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{(SiH}_2)_n-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{PH}-$ 、 $-\text{SiH}_2-$ 、 $-\text{GeH}-$ 、 $-\text{SnH}_2-$ 、 $-\text{BH}-$ などが挙げられ、これらの連結基の水素原子の一部が炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、ホウ素などのヘテロ原子を含む基で置換されていても良い。

[0050] j 、 k および m はそれぞれ独立に0または1であり、 n は0～10の整数であり、 r は0～10000の整数である。 r は、好ましくは2～10000、更に好ましくは5～1000、特に好ましくは20～500の整数である。

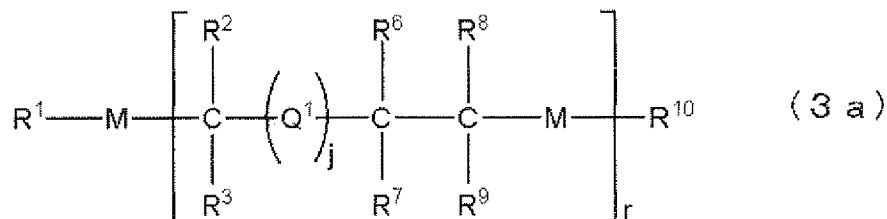
[0051] 但し、 n が2以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 j 、 k および m はそれぞれ同一でも異なっても良く、 r が0の場合は、 R^1 および R^{10} が互いに結合し、炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基である R^{10} として環を形成し、 r が1以上の場合、複数の M はそれぞれ同一でも異なっても良く、複数の R^{11} が存在するときには、それらはそれぞれ同一でも異なっても良く、 r が2以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 h 、 j 、 k 、 m 、 n 、 p および R^2 ～ R^9 はそれぞれ同一でも異なっても良い。

[0052] 上記一般式(1)で表される本発明の有機金属化合物(1)の例としては、例えば、下記一般式(2)、(3a)、(3b)、(3c)および(4)で表される構造を有するものが含まれる。

[0053] [化17]

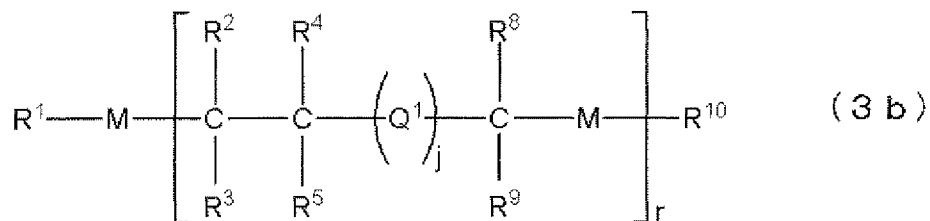


[0054] [化18]

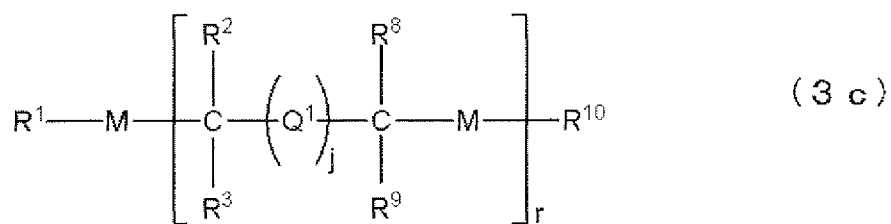


[0055]

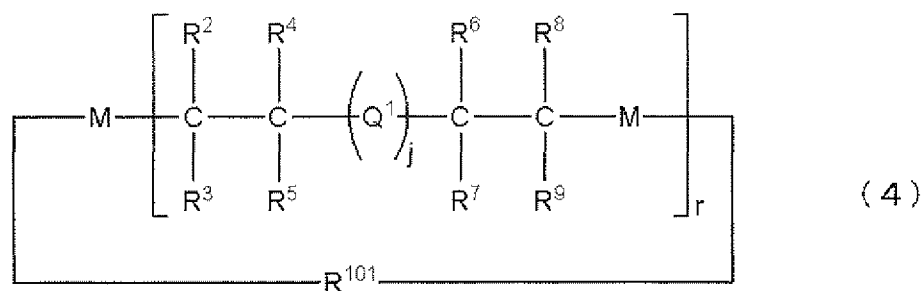
[化19]



[0056] [化20]



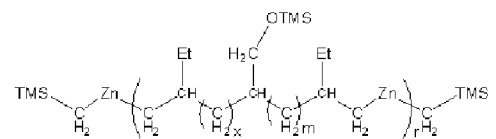
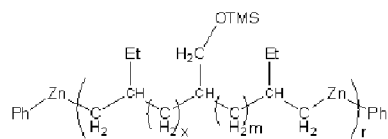
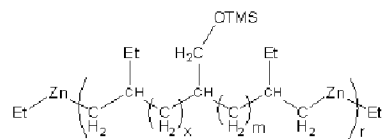
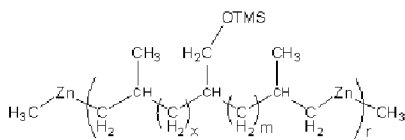
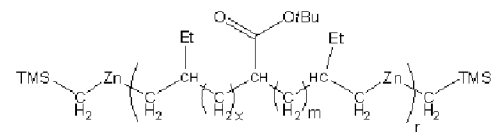
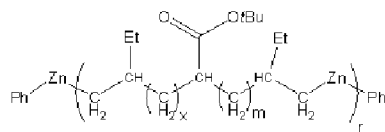
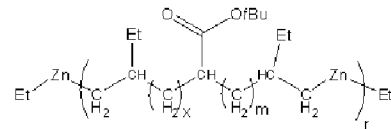
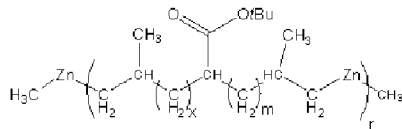
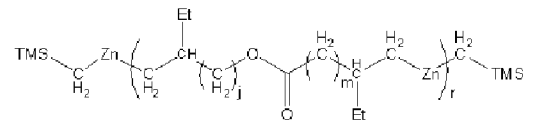
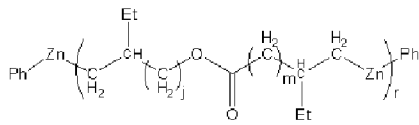
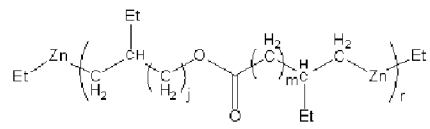
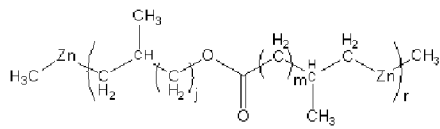
[0057] [化21]



また、上記一般式(1)で表される本発明の有機金属化合物の具体的な例としては、例えば以下の式で表される化合物が挙げられる。なお、以下の式において、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基、Phはフェニル基、TMSはトリメチルシリル基をそれぞれ表す。

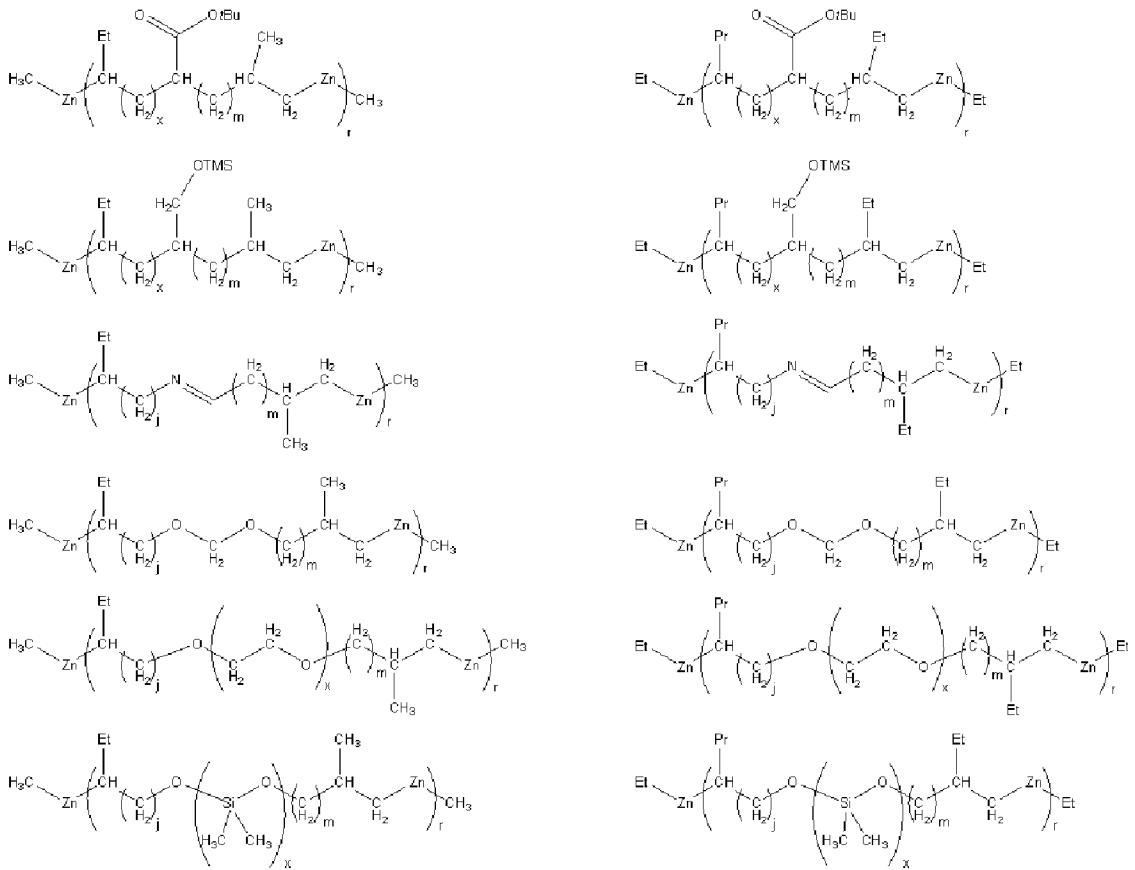
[0058]

[0060] [化24]



[0061]

[化27]



[有機金属化合物（1）の製造方法]

本発明の有機金属化合物（1）は、ハロゲン化亜鉛と対応する有機リチウムやGrignard試薬との反応または、対応するホウ素化合物とアルキル亜鉛とのホウ素亜鉛交換反応などにより製造することができるが、好ましくは、以下に述べる遷移金属化合物（A）を触媒として用いた方法で製造される。以下、遷移金属化合物（A）を触媒として用いた本発明の有機金属化合物（1）の製造方法について詳述する。

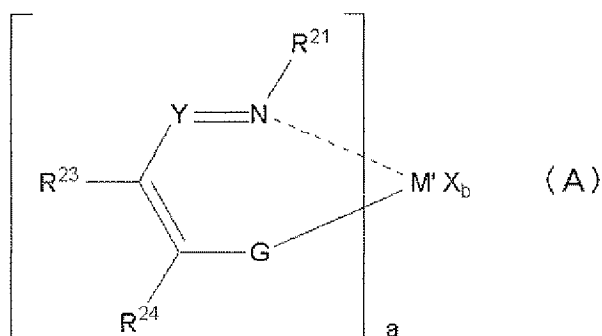
[0064] 本発明の有機金属化合物の製造方法は、下記一般式で表される遷移金属化合物（A）の存在下、下記一般式で表されるジエン化合物（B）と下記一般式で表される有機金属化合物（C）とを反応させて、上記一般式（1）で表される有機金属化合物（1）を得ることを特徴としている。

遷移金属化合物（A）

本発明の有機金属化合物（1）の製造方法に用いられる遷移金属化合物（

A) は、下記一般式 (A) で表される。

[0065] [化28]



上記一般式 (A) 中、M' は元素周期表 3 ~ 11 族 (3 族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる) から選ばれる遷移金属原子であり、好ましくは 4 族または 5 族の遷移金属原子であり、より好ましくは 4 族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

[0066] なお、ここで N · · · M' は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。

a は遷移金属原子 M' に配位する配位子の数を表す 1 ~ 3 の整数であり、a が 2 または 3 のときはそれぞれの配位子は同一でも異なっても良く、また複数の配位子が炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基からなる群から選ばれる 1 つ以上の架橋基を介して相互に結合していても良い。a は好ましくは 1 または 2 であり、より好ましくは 2 である。

[0067] X は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基およびヘテロ環式化合物残基からなる群から選ばれる原子または基であり、b は X の数を表す 0 ~ 3 の整数であり、b が 2 または 3 のときはそれぞれの X は同一でも異なっても良く、また複数の X が互いに結合して環を形成して

も良い。

[0068] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリーラルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。

[0069] ケイ素含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、残基基中にケイ素原子を1～5個含有する基であり、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

[0070] ゲルマニウム含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外のゲルマニウム原子を含有する基であり、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。またスズ含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外のスズ原子を含有する基であり、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

[0071] ホウ素含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、基中にホウ素原子を1～5個含有する基であり、具体的には、 BR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基

を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられる。

- [0072] アルミニウム含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基であり、具体的には、 $A \mid R_4$ (Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられる。
- [0073] リン含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。
- [0074] 酸素含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。
- [0075] イオウ含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリ

ールチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

[0076] 窒素含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外の、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

[0077] ハロゲン含有基は、ヘテロ環式化合物残基以外のハロゲン原子を含む基であり、前記PF₆、BF₄などのフッ素含有基、ClO₄、SbCl₆などの塩素含有基、IO₄などのヨウ素含有基が挙げられる。また、ハロゲン含有基には、炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

[0078] ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含イオウ化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。なお、ヘテロ環式化合物残基には前記窒素含有基、酸素含有基、イオウ含有基は含まれない。

[0079] Yは窒素原子または置換基R²²を有する炭素原子（—C（R²²）—）である。

Gは酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基R²⁵を有する窒素原子（—N（R²⁵）—）である。

[0080] R²¹～R²⁵は互いに同一でも異なっても良く、炭化水素基、ハロゲン原子、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有

基からなる群から選ばれる原子または基である。R²²~R²⁵は、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していても良く、aが2または3のときはR²¹同士、R²²同士、R²³同士、R²⁴同士、R²⁵同士は互いに同一でも異なっても良く、いずれか1つの配位子に含まれるR²²~R²⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR²²~R²⁵のうちの1個の基とが連結されていても良い。

[0081] R²¹~R²⁵が表すハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記一般式(A)中のXと同様のものが挙げられる。また、R²¹~R²⁵が表すハロゲン含有基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などの炭素原子数1~30、好ましくは炭素原子数1~20の炭化水素基の少なくとも1つの水素がハロゲンに置換した基が挙げられ、具体的にはトリフルオロメチル、パーフルオロエチル、ペンタフルオロフェニル、パーフルオロヘキシル、トリクロロメチル、パークロロエチル、ペンタクロロフェニル、パークロロヘキシルなどが挙げられる。

[0082] R²¹~R²⁵が表す炭化水素基としては、例えば炭素原子数1~30のものが挙げられ、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニ

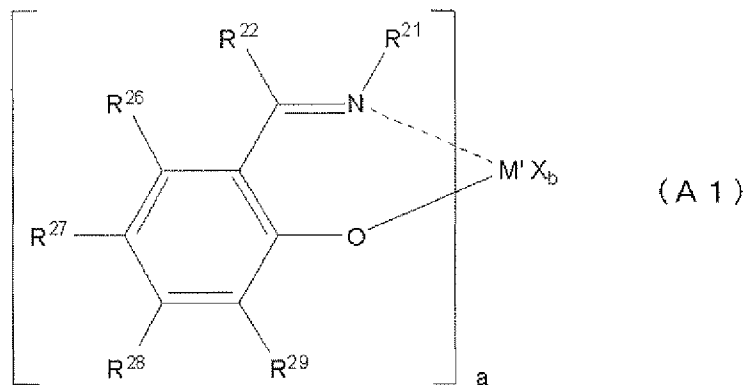
ルなどの炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、イソプロピルフェニル、tert-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。また、前記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

[0083] R²¹～R²⁵が表す炭化水素置換シリル基としては、例えば炭素原子数の合計が1～30の基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-tert-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

[0084] 上記の遷移金属化合物（A）の中でも、下記一般式で表される遷移金属化合物（A1）が好ましい。

[0085]

[化29]



一般式 (A 1) 中、 M' 、 a 、 X 、 b 、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ前記一般式 (A) で定義したものと同様のものである。

[0086] $R^{26} \sim R^{29}$ は互いに同一でも異なっても良く、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基であり、これらのうち 2 個以上が互いに連結して環を形成していても良く、 a が 2 または 3 のときは R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{26} 同士、 R^{27} 同士、 R^{28} 同士、 R^{29} 同士は互いに同一でも異なっても良く、いずれか 1 つの配位子に含まれる R^{22} 、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうちの 1 個の基と、他の配位子に含まれる R^{22} 、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうちの 1 個の基とが連結されていても良い。

[0087] $R^{26} \sim R^{29}$ が表す、炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記 $R^{22} \sim R^{25}$ が表すものと同様のものが挙げられる。

[0088] 上記のような遷移金属化合物 (A) および (A 1) としては、特開 2000-191713 号公報、特開 2000-239312 号公報、WO 01/055231 号パンフレット、および特開 2003-40953 号公報など

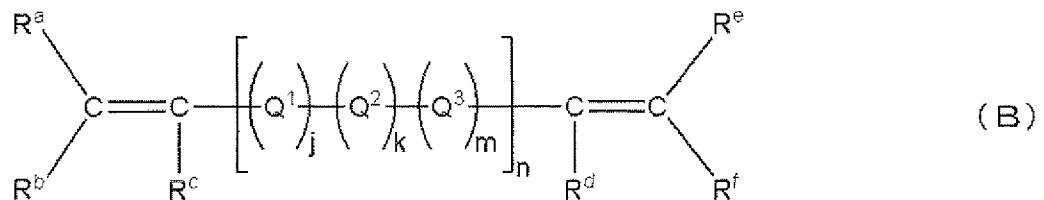
に記載されたものを適宜使用できる。

[0089] 本発明の方法において、遷移金属化合物（A）としては、1種の化合物を単独で使用することができるが、必要に応じて、異なる構造の2種以上の遷移金属化合物（A）を組み合わせ使用することもできる。

ジエン化合物（B）

本発明の有機金属化合物（1）の製造方法に用いられるジエン化合物（B）は、下記一般式で表される化合物である。

[0090] [化30]



一般式（B）中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 j 、 k 、 m および n はそれぞれ前記一般式（1）で定義したものと同一のものである。

[0091] $R^a \sim R^f$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基でも良い。炭化水素基としては、炭素原子数1～20のアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基が挙げられ、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基などを挙げるることができる。 $R^a \sim R^f$ としては、これらの原子または基のうち、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基がより好ましく、水素原子、メチル基が更に好ましい。

[0092] このようなジエン化合物としては、具体的には例えば、

1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-フェニル-2, 4-ペンタジエン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-ペンチル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン等の共役ジエン化合物、

1, 4-ペンタジエン、3-メチル-1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、4-メチル-1, 7-オクタジエン、1, 7-ノナジエン、4-メチル-1, 7-ノナジエン、1, 8-ノナジエン、4-メチル-1, 8-ノナジエン、1, 8-デカジエン、5-メチル-1, 8-デカジエン、1, 9-デカジエン、5-メチル-1, 9-デカジエン、1, 10-ウンデカジエン、1, 11-ドデカジエンなどの鎖状非共役ジエン化合物、

1, 4, 7-オクタトリエン、3-メチル-1, 4, 7-オクタトリエン、1, 5, 9-デカトリエン、4-メチル-1, 5, 9-デカトリエンなどのトリエン化合物、

5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-

2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、1,1'-ビ(3-シクロペンテン)、ジ(3-シクロペンテニル)メタン、1,3-ジ(3-シクロペンテニル)プロパン、1,4-ジ(3-シクロペンテニル)ブタン、1,5-ジ(3-シクロペンテニル)ペンタン、3-メチル-1,1'-ビ(3-シクロペンテン)、4-(3-シクロペンテニルメチル)-1-メチル-1-シクロペンテン、4-(3-(3-シクロペンテニル)プロピル)-1-メチル-1-シクロペンテン、4-(4-(3-シクロペンテニル)ブチル)-1-メチル-1-シクロペンテン、1,1'-ビ(3-シクロヘキセン)、ジ(3-シクロヘキセニル)メタン、1,3-ジ(3-シクロヘキセニル)プロパン、1,4-ジ(3-シクロヘキセニル)ブタン、1,5-ジ(3-シクロヘキセニル)ペンタンなどの環状オレフィン化合物、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンなどの環状ジエン化合物、3-クロロ-1,4-ペンタジエン、3-ブロモ-3-メチル-1,4-ペンタジエン、3-クロロ-1,4-ヘキサジエン、3-クロロ-3-メチル-1,4-ヘキサジエン、3-ブロモ-4-メチル-1,4-ヘキサジエン

、 3-クロロ-5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、 3-ブロモ-4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、 3-ブロモ-1, 5-ヘキサジエン、 3-クロロ-3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、 3-ブロモ-1, 5-ヘプタジエン、 3-クロロ-3-メチル-1, 5-ヘプタジエン、 4-ブロモ-1, 6-ヘプタジエン、 3-クロロ-4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、 4-ブロモ-1, 6-オクタジエン、 3-クロロ-4-メチル-1, 6-オクタジエン、 4-ブロモ-7-メチル-1, 6-オクタジエン、 4-クロロ-1, 7-オクタジエン、 3-クロロ-4-メチル-1, 7-オクタジエン、 4-ブロモ-1, 7-ノナジエン、 4-ブロモ-4-メチル-1, 7-ノナジエン、 4-ブロモ-1, 8-ノナジエン、 3-クロロ-4-メチル-1, 8-ノナジエン、 5-ブロモ-1, 8-デカジエン、 3-クロロ-5-メチル-1, 8-デカジエン、 5-ブロモ-1, 9-デカジエン、 3-クロロ-5-メチル-1, 9-デカジエン、 5-ブロモ-1, 10-ウンデカジエン、 5-ブロモ-1, 11-ドデカジエンなどのハロゲン含有ジエン化合物、

ビスビニルオキシシラン、ジメチルビスビニルオキシシラン、ビスアリロキシシラン、ジメチルビスアリロキシシラン、ジ(3-ブテニル)ジメチルシラン、ビス(3-ブテニルオキシ)シラン、ジメチルビス(3-ブテニルオキシ)シラン、ジ(4-ペンテニル)ジメチルシラン、ビス(4-ペンテニルオキシ)シラン、ビス(4-ペンテニルオキシ)ジメチルシラン、ジ(5-ヘキセニル)ジメチルシラン、ビス(5-ヘキセニルオキシ)シラン、ビス(5-ヘキセニルオキシ)ジメチルシランなどのシラン含有ジエン、

3-ブテニル-4-ペンテノエート、4-ペンテニル-4-ペンテノエート、4-メトキシカルボニル-1, 7-オクタジエン、4-メトキシカルボニル-1, 9-デカジエン、などのエステル含有ジエン化合物、

ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、ジ(4-ブテニルオキシ)エーテル、ジ(5-ヘキセニルオキシ)エーテルなどのエーテル含有ジエン化合物、

4-トリメチルシロキシメチル-1, 7-オクタジエン、4-トリメチルシ

ロキシメチルー 1, 9-デカジエンなどのシロキシ含有ジエン化合物などが挙げられる。

[0093] これらのジエン化合物は一般的に入手可能であったり、既知の方法で製造が可能である。

本発明の方法においては、ジエン化合物 (B) としては、1種の化合物を単独で使用するができるが、必要に応じて、異なる構造の2種以上のジエン化合物 (B) を組み合わせて使用することもできる。

有機金属化合物 (C)

本発明の有機金属化合物 (1) の製造に用いられる有機金属化合物 (C) は、下記一般式で表される化合物である。

[0094] [化31]



一般式 (C) 中、Mはマグネシウム原子、亜鉛原子、 $Al-R''$ 基または $Ga-R''$ 基であり、 R'' は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基または酸素含有基である。 R'' が表す炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基、酸素含有基としては、前記一般式 (1) で定義したものと同様のものが挙げられる。Mは、好ましくは亜鉛原子または $Al-R''$ 基であり、亜鉛原子であることがより好ましい。

[0095] 2つのRはそれぞれ独立に炭素原子数1~20の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基でも良い。

[0096] Rが表す炭化水素基としては、炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基が挙げられ、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、トリメチルシリルメチ

ル基、トリエチルシリルメチル基、トリメトキシシリルメチル基、トリイソプロピルシリルメチル基、トリフェニルシリルメチル基、*tert*-ブチルジメチルシリルメチル基、トリメチルシリルエチル基、トリエチルシリルエチル基、トリメトキシシリルエチル基、トリイソプロピルシリルエチル基、トリフェニルシリルエチル基、*tert*-ブチルジメチルシリルエチル基などを挙げるができる。これらの炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基、フェニル基、ベンジル基、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、トリメチルシリルメチル基、がより好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリルメチル基、が更に好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0097] このような有機金属化合物（C）としては、具体的には例えば、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウムなどの有機マグネシウム化合物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジブチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジベンジル亜鉛、ビス（トリメチルシリルメチル）亜鉛などの有機亜鉛化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ

２－メチルヘキシルアルミニウム、トリ３－メチルヘキシルアルミニウム、トリ２－エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物、

トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリプロピルガリウム、トリブチルガリウムなどの有機ガリウム化合物などが挙げられる。

[0098] 本発明においては、有機金属化合物（C）としては、１種の化合物を単独で使用することができるが、必要に応じて、異なる構造の２種以上の有機金属化合物（C）を組み合わせて使用することもできる。

[0099] これらの有機金属化合物は、同一金属の有機金属化合物を混合することで置換基交換が進行することが周知である。すなわち、２種以上の同一金属の有機金属化合物を任意の比率で用いることで、任意の置換基を任意の割合でもつ有機金属化合物と同様の効果を得ることができる。

[0100] また、反応性の異なる２種以上の有機金属化合物を、順次もしくはあらかじめ混合して加えることで、２種の反応性の相違を利用し、一般式（１）におけるR¹およびR¹⁰で示される末端部分に任意の置換基を優先的に導入することもできる。これにより、末端部分の反応性を制御することが可能となる。

[0101] これらの有機金属化合物（C）は工業的に容易に入手可能であったり、ハロゲンメタル交換、メタル交換などの既知の方法を用いることで合成可能である。

助触媒成分（D）

本発明の有機金属化合物（１）の製造方法においては、触媒としての遷移金属化合物（A）の存在下、ジエン化合物（B）と有機金属化合物（C）とを反応させるが、製造にあたり、触媒である遷移金属化合物（A）とともに助触媒成分（D）を使用することが好ましい。助触媒成分（D）としては、

(D-1) 有機金属化合物、
 (D-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および
 (D-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物
 から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

[0102] (D-1) 有機金属化合物として具体的には、下記のような周期表第1、
 2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

(D-1a) 一般式 $R^a_m A I (OR^b)_n H_p X_q$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

[0103] (D-1b) 一般式 $M^2 A I R^a_4$ (式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

[0104] (D-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

[0105] 前記(D-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m A I (OR^b)_{3-m}$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、
 一般式 $R^a_m A I X_{3-m}$ (式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、
 一般式 $R^a_m A I H_{3-m}$ (式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有

機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al (OR^b)_n X_q$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

[0106] (D-1 a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリス *sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリスクロヘキシルアルミニウム、トリスクロオクチルアルミニウムなどのトリスクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるトリスプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニ

ウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； R^a_2 $A I (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

[0107] また（D-1 a）に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2A I N (C_2H_5)_2$ $A I (C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

[0108] 前記（D-1 b）に属する化合物としては、 $L i A I (C_2H_5)_4$ 、 $L i A I (C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

またその他にも、(D-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

[0109] また系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを使用することもできる。

(D-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(D-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせられて用いられる。

[0110] (D-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0111] 従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウム

ムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

[0112] なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

[0113] アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記（D-1 a）に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

[0114] これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

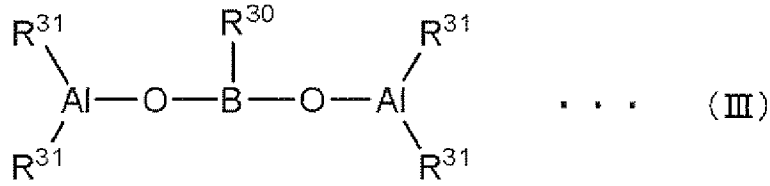
[0115] アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

[0116] またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60°Cのベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

[0117] 有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（I I I）で表され

るボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

[0118] [化32]



式中、 R^{30} は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^{31} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

[0119] 前記一般式（III）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式（IV）で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 -80°C ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

[0120] [化33]



（式中、 R^{30} は前記と同じ基を示す。）

前記一般式（IV）で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0121] このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として

具体的には、前記（D-1 a）に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げるができる。

[0122] これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0123] 上記のような（D-2）有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

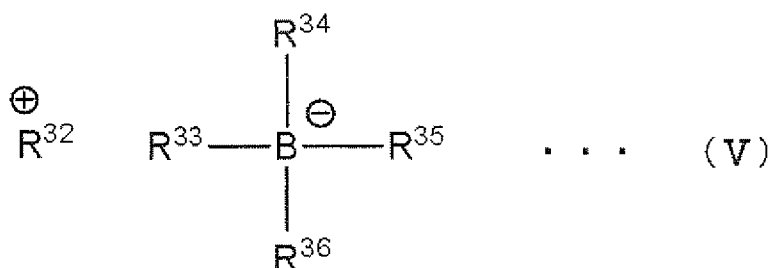
（D-3）遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）は、上記一般式（A）で表される遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物であり、このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げるができる。

[0124] 具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 （Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

[0125] イオン性化合物としては、例えば下記一般式（V）で表される化合物が挙げられる。

[0126]

[化34]



式中、 R^{32} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

[0127] $R^{33} \sim R^{36}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

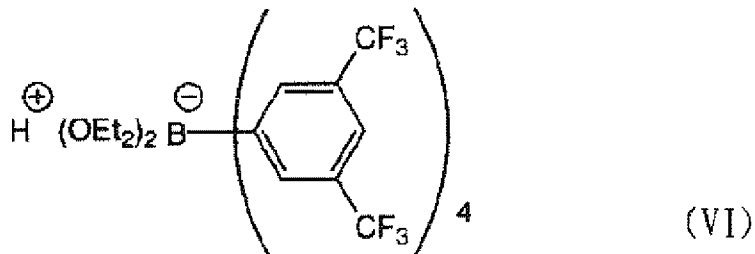
[0128] 前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（ n -ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン； N ， N -ジメチルアニリニウムカチオン、 N ， N -ジエチルアニリニウムカチオン、 N ， N -2，4，6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの N ， N -ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

[0129] 前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

- [0130] R³²としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。
- [0131] またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。
- [0132] トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。
- [0133] N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。
- [0134] ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。
- [0135] さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフ

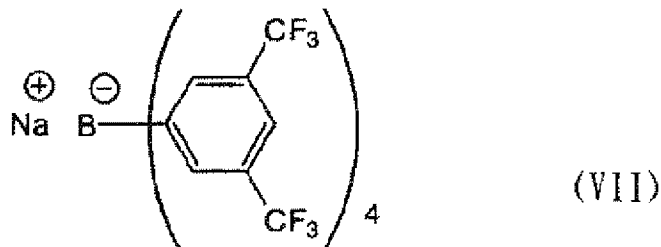
ルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (VI) または (VII) で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

[0136] [化35]



(式中、Et はエチル基を示す。)

[0137] [化36]



ボラン化合物として具体的には、例えばデカボラン (14) ; ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩 ; トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

[0138] カルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩

(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナヒドライドー7, 8-ジメチルー7, 8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナヒドライドー7, 8-ジメチルー7, 8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(I I I)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブロモオクタヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(I I I)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカヒドライドー7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(I I I)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカヒドライドー7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカヒドライドー7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(I I I)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカヒドライドー7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

[0139] ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リント

ングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

[0140] 上記のような(D-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明の有機金属化合物(1)の製造に際し、上記遷移金属化合物(A)を単独で用いてもよく、遷移金属化合物(A)と、(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(D-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも一種の助触媒成分(D)とを用いてもよい。

[0141] また本発明においては、有機金属化合物(C)と助触媒成分(D)とは同一の化合物であってもよい。

担体(E)

本発明の有機金属化合物(1)の製造に際しては、上記遷移金属化合物(A)、必要に応じて、上記(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(D-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも一種の助触媒成分(D)とともに、さらに必要に応じて下記担体(E)および/または後述するような有機化合物成分(F)を使用することができる。

[0142] 担体(E)は、無機または有機の化合物からなり、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土鉱物、および粘土鉱物以外のイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化

物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

[0143] なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

[0144] このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

[0145] 無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

[0146] 担体(E)は粘土であってもよく、粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

- [0147] イオン交換性層状化合物として、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。
- [0148] 粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。
- [0149] このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、0.3~5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴ Åの範囲について測定される。
- [0150] 半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。
- [0151] 化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土鉱物の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

[0152] イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせられて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合体、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

[0153] 粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0154] これらの無機化合物のうち、好ましいものは粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

担体（E）として使用できる有機化合物からな物質としては、粒径が10～300 μm の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。有機化合物としては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを中心成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチ

レンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

有機化合物成分（F）

有機化合物成分（F）は、必要に応じて、触媒性能を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、これらには制限されない。

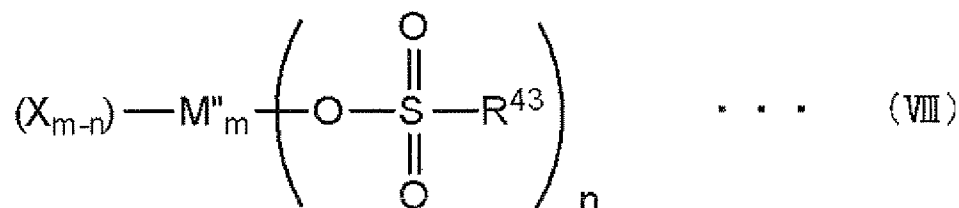
[0155] アルコール類としては、通常、 $R^{40}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{40} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。 R^{40} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。

[0156] フェノール性化合物としては、通常、 R^x-OH で表されるものが使用され、ここで、 R^x は水酸基の α 、 α' 位が炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

[0157] カルボン酸としては、通常、 $R^{41}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{41} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

[0158] リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 結合を有するホスフェート、 $P=O$ 結合を有するホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。スルホン酸塩としては、下記一般式（VII）で表されるものが使用される。

[0159] [化37]



式中、 M' は周期表1～14族の元素である。 R^{43} は水素、炭素原子数1～

20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

- [0160] Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。mは1～7の整数であり、nは1～7の整数である。

有機金属化合物（1）の製造条件

本発明の有機金属化合物（1）の製造方法においては、上記の遷移金属化合物（A）の存在下に、必要に応じて前記助触媒成分（D）、担体（E）、有機化合物成分（F）を用いて、原料であるジエン化合物（B）と有機金属化合物（C）とを反応させる。

- [0161] 反応に際しては、溶媒を使用しても使用しなくても良いが、好ましくは不活性化炭化水素溶媒を用いた溶液中で行われる。使用できる不活性化炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができる。

- [0162] 原料であるジエン化合物（B）と有機金属化合物（C）との量比は、モル比〔（B）／（C）〕で通常0.2～5の範囲であり、好ましくは0.5～4、より好ましくは0.6～3、更に好ましくは0.8～2の範囲である。

- [0163] 遷移金属化合物（A）の使用量は、ジエン化合物（B）に対して、モル比〔（A）／（B）〕で通常0.00001～1の範囲であり、好ましくは0.0001～0.1、より好ましくは0.001～0.05、更に好ましくは0.005～0.03の範囲である。

- [0164] 助触媒成分（D）を使用する場合の使用量については、（D-1）有機金属化合物を用いる場合は、（D-1）と、遷移金属化合物（A）中の全遷移金属原子（M'）とのモル比〔（D-1）／M'〕が、通常0.01～100

000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合は、(D-2)中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M')とのモル比[(D-2)/M']が、通常10~500000、好ましくは20~100000となるような量で用いられる。(D-3)イオン化イオン性化合物を用いる場合は、(D-3)と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M')とのモル比[(D-3)/M']が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

[0165] 有機化合物成分(F)を用いる場合の使用量については、助触媒成分(D)として(D-1)有機金属化合物を用いる場合はモル比[(F)/(D-1)]が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、助触媒成分(D)として(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合はモル比[(F)/(D-2)]が通常0.001~2、好ましくは0.005~1となるような量で、助触媒成分(D)として(D-3)イオン化イオン性化合物を用いる場合はモル比[(F)/(D-3)]が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

[0166] 本発明の方法では、反応時の圧力は特に制限はなく、常圧、減圧、加圧のいずれで行っても良い。通常、反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、必要に応じて水素を共存させて行っても良い。水素を共存させた場合、有機金属化合物(C)のR基またはH基のかわりに水素原子が付加した構造を有する有機金属化合物(1)が生成する。水素を用いる場合の使用量については、モル比[水素/(C)]が通常0.001~100、好ましくは0.01~50となるような量で行うのが好ましいが、反応液中に水素をバブリングしてもよい。圧力は特に制限はなく、常圧、減圧、加圧のいずれで行っても良い。

[0167] ジエン化合物(B)と有機金属化合物(C)との反応温度は、通常-80~100℃、好ましくは-30~60℃、特に好ましくは-20~50℃の範囲である。また反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法におい

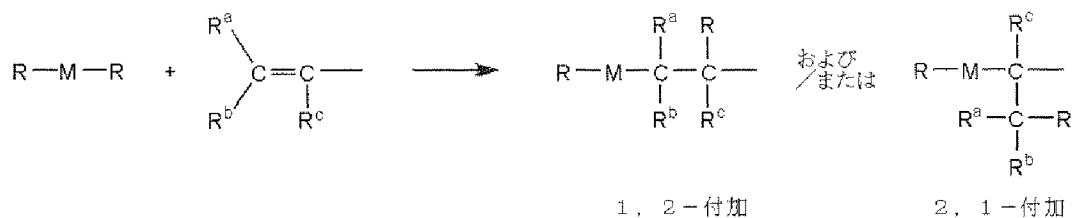
ても行うことができる。反応時間は、通常1分～100時間、好ましくは5分～50時間の範囲である。

[0168] 反応においては、遷移金属化合物（A）、ジエン化合物（B）、有機金属化合物（C）、および必要に応じて用いられる助触媒成分（D）、担体（E）、有機化合物成分（F）を任意の順番で添加混合することができる。添加の順番としては、例えば、ジエン化合物（B）、担体（E）、有機化合物成分（F）、有機金属化合物（C）、助触媒成分（D）、遷移金属化合物（A）の順番などである。

[0169] 反応終了後、生成した本発明の有機金属化合物（1）は、必要により濾過、再結晶、蒸留、吸着などの方法で取り出し精製することができる。例えば、反応混合液を濾過して担体、触媒残さ等の不溶分を除いたのち、減圧下で溶媒および残存有機化合物を除去し、再度溶媒に溶解させ、冷却、再結晶処理などを行うことができる。

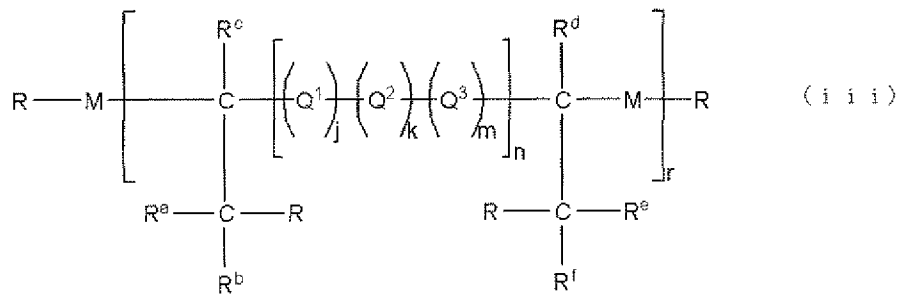
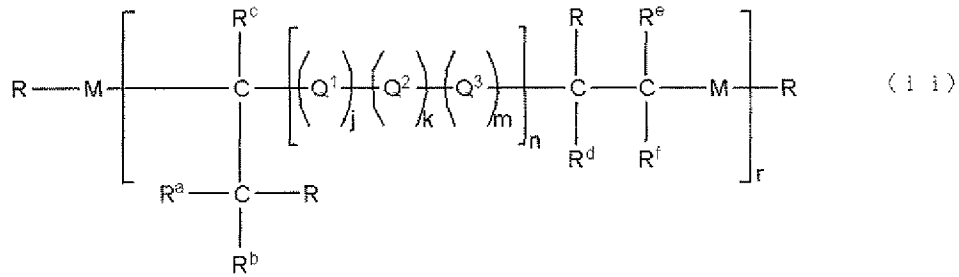
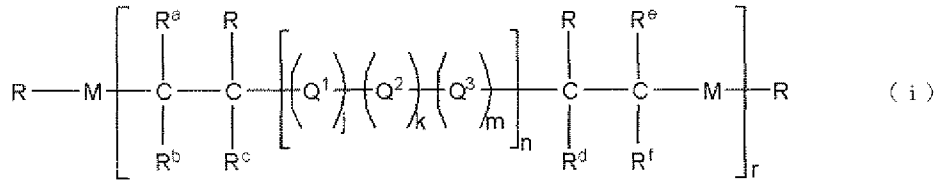
[0170] 上記の有機金属化合物（1）の製造反応では、原料であるジエン化合物（B）と有機金属化合物（C）が下記一般式で表されるような素反応により結合する（この式は反応に関与する部分のみを典型的に表したものであり、反応全体を表すものではない）。

[0171] [化38]



上記の式のように、結合の様式には1, 2-付加と2, 1-付加がある。生成する有機金属化合物（1）は、ジエン化合物（B）と有機金属化合物（C）の反応が全て1, 2-付加で進行したとすると下記一般式（i）のように表され、全て2, 1-付加で進行したとすると下記一般式（i i i）のように表され、1, 2-付加と2, 1-付加が交互に進行したとすると下記一般式（i i）のように表される。

[0172] [化39]



上記の式 (i) ~ (iii) において、有機金属化合物 (1) の一般式との置換基の対応関係は、以下の表 1 のようになる。すなわち、h および p は、1, 2-付加が起これば 1 となり、2, 1-付加が起これば 0 となる。

[0173] [表1]

表 1

(1)式	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	h	p
(i)式	R	R ^a	R ^b	R	R ^c	R	R ^d	R ^e	R ^f	R	1	1
(ii)式	R	R ^c	R ^a R ^b RC-	-	-	R	R ^d	R ^e	R ^f	R	0	1
(iii)式	R	R ^c	R ^a R ^b RC-	-	-	-	-	R ^d	R ^e R ^f RC-	R	0	0

本発明の有機金属化合物 (1) を上記の方法で製造した場合、通常は 1, 2-付加と 2, 1-付加が混在した状態で生成する。1, 2-付加と 2, 1-付加の比率は、用いる遷移金属化合物 (A) とジエン化合物 (B) および有機金属化合物 (C) の種類や反応条件等によって変化させることができる

。具体的には、用いる遷移金属化合物（A）とジエン化合物（B）および有機金属化合物（C）の種類に依存するが、一般的には、反応温度を上げることで、1, 2-付加比率が下がり、反応温度を下げると2, 1-付加比率が下がる。

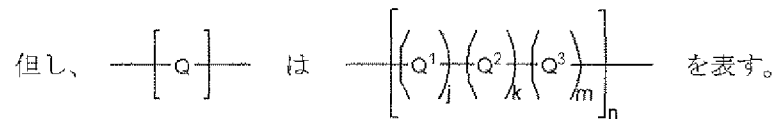
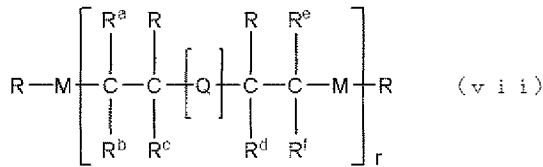
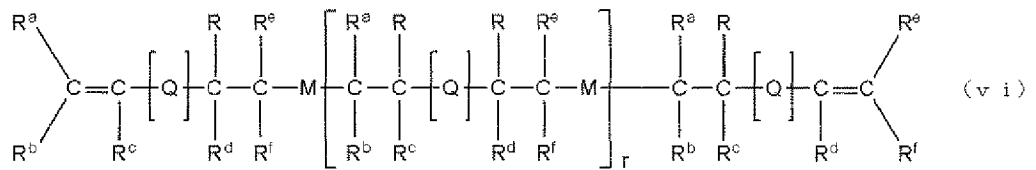
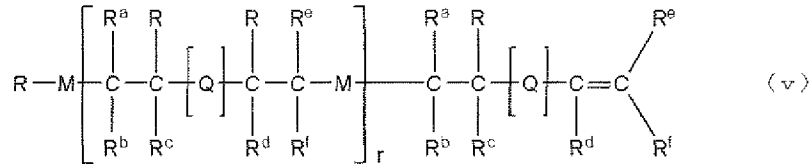
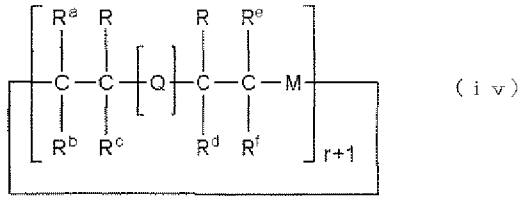
[0174] なお、1, 2-付加と2, 1-付加の比率は、 ^{13}C -NMRにて金属の α 位の炭素のシグナルから算出することができる。

別の方法として、ジエン化合物（B）の構造変化から算出することができる。具体的には、得られた有機金属化合物（i）、（ii）、（iii）の混合物を水もしくは酸と反応させ、金属-炭素結合を水素-炭素結合へ変換する。得られた有機化合物混合物の存在比を分析することで、挿入比率を算出することができる。特に、あらかじめ有機金属化合物（i）、（ii）、（iii）に対応する有機化合物のリテンションタイムを把握したのち、ガスクロマトグラフを用いて分析すると、容易に有機金属化合物（i）、（ii）、（iii）の量比を算出ことができ、その値から、挿入比率を簡便に算出することができる。

[0175] また、上記の有機金属化合物（1）の製造反応では、鎖状化合物と環状化合物が生成する。典型的には、下記一般式に示すように、ジエン化合物（B）と有機金属化合物（C）が等モルで反応すると（iv）のような環状化合物か（v）のような鎖状化合物が生成し、ジエン化合物（B）が過剰であると（vi）のような鎖状化合物が、有機金属化合物（C）が過剰であると（vii）のような鎖状化合物が生成する（なお、以下の一般式では、結合様式は全て1, 2-付加で記載しているが、2, 1-付加の場合も同様である）。

[0176]

[化40]



ジエン化合物 (B) dモルと有機金属化合物 (C) がzモルが反応するとき、有機金属化合物中の金属の価数をkとすると、平均繰り返し単位数である一般式中rの値は次のように計算できる：

1) $d > kz/2 > 0$ のとき

一般式 (v i) に示す鎖状化合物が生成し、rの値は次のように計算できる。

$$r = [2d / (2d - kz)] - k$$

2) $kz/2 > d$ のとき

一般式 (v i i) に示す鎖状化合物が生成し、rの値は次のように計算で

きる。

$$r = 2d / (kz - 2d)$$

なお、上式で求められる r が小数点以下を有する時は、四捨五入して整数とする。

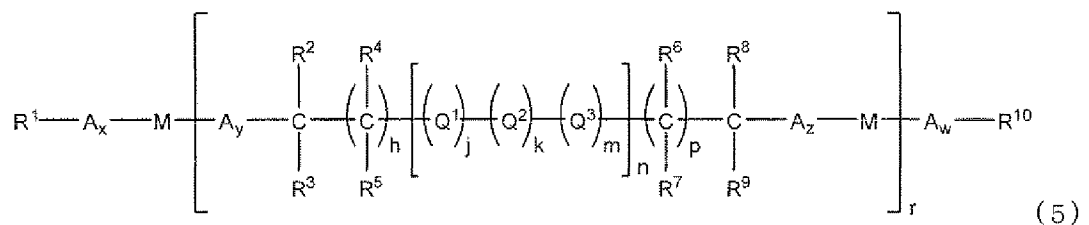
[0177] 本発明の有機金属化合物（１）を上記の方法で製造した場合、通常は鎖状化合物と環状化合物が混在した状態で生成する。

[有機金属化合物（１）の用途]

本発明の有機金属化合物（１）は、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤、特に可逆性連鎖移動剤として用いることができ、両末端に炭素－金属結合をもつポリマーの製造が可能となる。例えば、特表２００８－５３３２７７号公報やWO 2003-014046号パンフレット記載の方法に準じて、本発明の有機金属化合物（１）を連鎖移動剤として用いれば、形式的に有機金属化合物の両末端の炭素－金属結合間にポリマーが生成するため、同条件でも２倍の分子量をもち、かつ、両末端に炭素－金属結合をもつポリマーを得ることができる。

[0178] たとえば、有機金属化合物（１）に炭素数２～３０の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物を反応させることにより、下記一般式（５）で表される有機金属化合物（５）を製造することができる。

[0179] [化41]



(5)

(一般式（５）中、Aは炭素数２～３０の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化

合物から導かれる単位を表し、 x 、 y 、 z および w は1以上の整数であり、 $x + y + z + w = 8 \sim 100000$ である。

[0180] M 、 $Q1$ 、 $Q2$ 、 $Q3$ 、 h 、 j 、 k 、 m 、 n 、 p および $R1 \sim R10$ の定義は、式(1)におけるこれらの定義と同じである。)

一般式(5)中、 A は炭素数2~30の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物から導かれる。

[0181] これらの化合物としては、例えば、

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、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロペンタン、アリルシクロヘキサンなどの炭素原子数2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン；

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-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数3~30、好ましくは3~20の環状オレフィン；

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；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなど芳香族ビニル化合物；

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-デカトリエンなどの炭素原子数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または鎖状のジエンまたはポリエン；
が挙げられる。

[0182] 有機金属化合物(1)に前記ジエンまたはポリエンを反応させると、一般式(5)の A_x 、 A_y 、 A_z および A_w の部分において分岐を持つポリマーが得られる場合がある。有機金属化合物(5)はこのような分岐を持つポリマーも含有する。

[0183] これらの化合物のうち、エチレン、プロピレン、1-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、ビニルシクロヘキササン、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、ブタジエン、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、スチレン、*p*-メチルスチレンがさらに好ましい。

[0184] これらの化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、この両末端に炭素-金属結合をもつポリマーから、炭素-金属結合を周知の方法で官能基変換することにより、両末端官能性ポリオレフィンなどの両末端官能性ポリマーを製造することもできる。たとえば、上記有機金属化合物(5)の炭素-金属結合を官能基変換することにより、両末端官能性ポリマーを製造することができる。

[0185] さらに、両末端に導入した官能基を、そのまま、もしくは既知の方法で処理を行うことで、重合開始剤とし、さらに重合を行うことで、ABAブロックポリマーを製造することができる。また、両末端に導入した官能基を重合活性点として縮重合を行うことで、さまざまな構造をもつブロックポリマーを製造することができる。

[0186] また本発明の有機金属化合物（１）は、有機合成試薬や高分子材料もしくはその前駆体としても使用することができる。具体的には複数の活性点をもつ求核試剤もしくはその前駆体となる。また、金属部分を化合物に変換することで、高度に制御された構造を持つ高分子、もしくはその前駆体となる。

実施例

[0187] 以下に実施例を示して更に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。なお、実施例および比較例の分析は以下のように行った。

[m 1] NMR測定

NMRは、特に記述がない限り、270MHzもしくは500MHzのNMR装置を用い、溶媒として重水素化ベンゼン（窒素雰囲気下で活性モレキュラーシーブスによる脱水処理後、減圧蒸留によって精製したもの）を用いて測定した。¹H-NMRにおいては、溶媒である重溶媒の残留プロトンを基準とし、¹³C-NMRでは、溶媒である重溶媒の炭素を基準として解析した。

[m 2] ガスクロマトグラフ（GC）測定

GCは下記条件にて測定を行った。

<GC測定条件1>

装置 : GC-2010（島津製作所製）

カラム : DB-5MSUI（アジレントテクノロジー社製）

内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm

温度 : カラム 100℃（5分保持） → 20℃/分昇温 → 300℃（10分保持）

注入口 300℃、 検出器 300℃

キャリアーガス : ヘリウム 初期流量 1.10ml/min、 設定
圧力 90kPa、

平均線速度 27.3cm/sec

スプリット比 : 30:1

<GC測定条件2>

装置 : GC-2010 (島津製作所製)
カラム : DB-5MSUI (アジレントテクノロジー社製)
内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m
温度 : カラム 40 $^{\circ}$ C (5分保持) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/分昇温 \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (10分保持)
注入口 300 $^{\circ}$ C、 検出器 300 $^{\circ}$ C
キャリアーガス : ヘリウム 初期流量 1.10ml/min、 設定
圧力 90kPa、
平均線速度 27.3cm/sec
スプリット比 : 30:1

[m3] ガスクロマトグラファー質量分析 (GC-MS)

GC-MSは下記条件にて測定を行った。

<GC-MS測定条件1>

装置 : GCMS-QP5050A (島津製作所製)
カラム : DB-1 (アジレントテクノロジー社製)
内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m
温度 : カラム 100 $^{\circ}$ C (5分保持) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分昇温 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (10分保持)
注入口 300 $^{\circ}$ C、 検出器 300 $^{\circ}$ C
キャリアーガス : ヘリウム 初期流量 1.8ml/min、 設定圧
力 104.8kPa
平均線速度 48.5cm/sec

スプリット比 : 10:1

<GC-MS測定条件2>

装置 : GCMS-QP5050A (島津製作所製)
カラム : DB-1 (アジレントテクノロジー社製)
内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m
温度 : カラム 40 $^{\circ}$ C (5分保持) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/分昇温 \rightarrow 30

0°C (10分保持)

注入口 300°C、 検出器 300°C

キャリアーガス : ヘリウム 初期流量 1.7 ml/min、 設定圧力 100.0 kPa

平均線速度 47.4 cm/sec

スプリット比 : 10 : 1

[m4] ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)

GPCは下記条件にて測定を行った。

<GPC測定条件>

測定装置 : ゲル浸透クロマトグラフ Alliance GPC-2000 型

(Waters社製)

解析装置 : データ処理ソフト Empower 2 (Waters社製)

カラム : TSK gel GMH₆-HT×2 + TSK gel GMH₆-HTL×2

いずれも 7.5 mm I. D. × 30 cm (東ソー社製)

カラム温度 : 140°C

移動相 : オージクロロベンゼン (0.025% BHT含有)

検出器 : 示差屈折率計

流速 : 1 ml/min

資料濃度 : 0.15% (w/v)

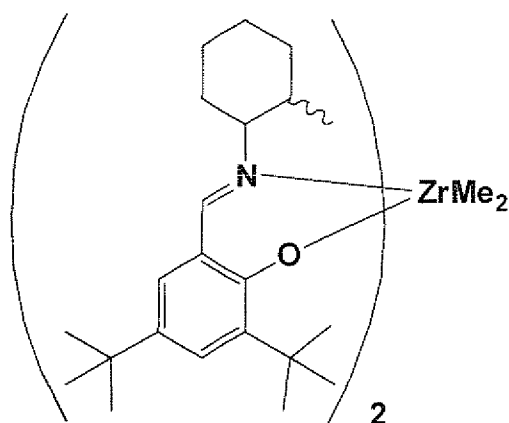
カラム較正 : 単分散ポリスチレン (東ソー社製)

また、触媒および助触媒としては、以下のものを用いた。

[0188] 「触媒1」は、下記構造を有するビスー(1-(2-メチルシクロヘキシル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニルイミノ)ジルコニウムジメチルである。

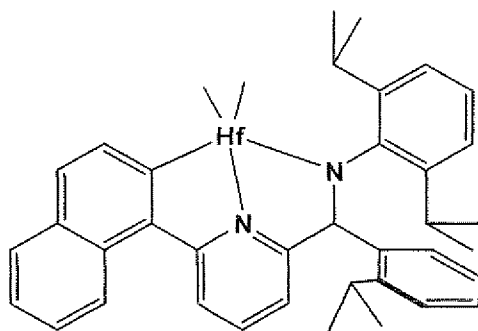
[0189]

[化42]



「触媒 2」は、下記構造を有する[N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)アミド(2-イソプロピルフェニル)(α -ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチルである。

[0190] [化43]



「助触媒 1」はトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

[実施例 1] (化合物 X-1 の合成)

攪拌子を入れ 3 方コックを接続した 50 ml の二口ナス型フラスコを乾燥窒素下で十分に乾燥し、室温で n-ヘキサン 7.5 ml、メチルアルミノキサンの 0.1 M n-ヘキサン溶液 2.0 ml (アルミニウム原子換算で 0.20 mmol)、1,9-デカジエンの 1.0 M n-ヘキサン溶液 2.0 ml (1,9-デカジエン換算で 2.0 mmol)、ジエチル亜鉛の 1.

0 M n-ヘキサン溶液 3.0 ml (亜鉛原子換算で 3.0 mmol) を加えた。反応混合液を 0°C に冷却し、攪拌しながら、助触媒 1 の 0.08 M トルエン溶液 0.5 ml (モル換算で 40 μ mol) を加え、次いで、別途、触媒 1 (60.6 mg、77.9 μ mol) とシクロヘキサン 7.8 ml で調製した触媒溶液を 2.0 ml (モル換算で 20 μ mol) 加えた。溶液はただちに橙色を呈した。遮光下で 0°C で 1 時間攪拌し、橙色混合物を得た。不活性雰囲気下で一部サンプリングし、減圧濃縮することで、黄色粘性混合物を得た。

[0191] この黄色粘性混合物約 30 mg を重ベンゼン約 0.5 ml に溶解し、NMR 用サンプルを調製した。

¹H-NMR により、-0.2~0.8 ppm にブロードニングした亜鉛の α 位のシグナル群を、0.8 ppm~2.0 ppm にブロードニングした炭化水素シグナル群を確認した。なお、オレフィン領域にはシグナルは確認されなかった。¹H-NMR スペクトルを図 1 に示す。

[0192] また、¹³C-NMR により、23~24 ppm にブロードニングした亜鉛の α 位のシグナル群がみられた。この値は J. Organomet. Chem. 1982, 224, 217-221 に示される亜鉛の α 位のシグナルとよい相関を示す。

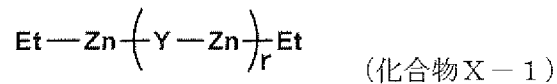
[0193] この NMR サンプル溶液に窒素雰囲気下で蒸留水を加え、十分に攪拌して亜鉛と水を反応させることで、炭素-亜鉛結合を炭素-水素結合に変換したのち、析出した固形物を綿栓濾過で除去後、2 層分離した有機層を GC 測定条件 1 によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した。

[0194] その結果、原料である 1,9-デカジエンのピークは確認されず、二つのオレフィン部位にそれぞれジエチル亜鉛が 1,2-付加した際に得られる 3,10-ジメチルドデカンのピークが保持時間 8.5 分に、1,2-付加と 2,1-付加が起こった際に得られる 3-メチルトリデカンが保持時間 8.8 分にみられた。これら 2 種のピークエリア比は、92 : 8 であった。また、二つのオレフィン部位にいずれも 2,1-付加が起こった際に得られるテトラデカンは検出されなかった。なお、リテンションタイムと化合物の相関

は、GC-MS測定条件1によって分析した。

[0195] 以上の結果から、生成した有機金属化合物は、下記式において、 $r = 2$ である化合物(X-1)であり、 $s : t : u = 92 : 8 : 0$ であることがわかった。

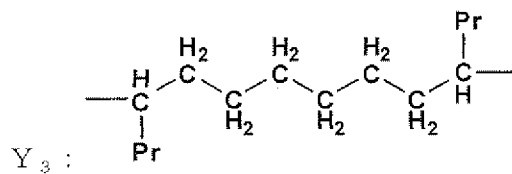
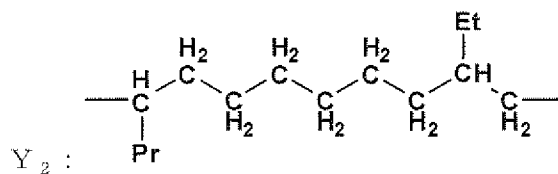
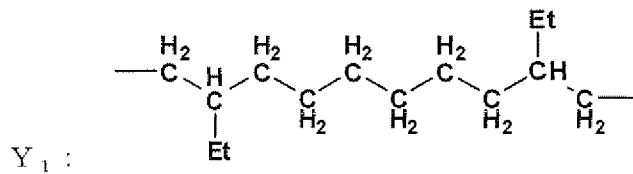
[0196] [化44]



但し、Yは下記 Y_1 、 Y_2 または Y_3 で表される構造を有し、

その比率は $Y_1 : Y_2 : Y_3 = s : t : u$ (モル比) である。

[0197] [化45]



[実施例2] (化合物X-1の合成)

実施例1において、助触媒1と触媒1を添加する温度を室温とした以外は同様に行い、黄色混合物を得た。不活性雰囲気下で一部サンプリングし、減圧濃縮することで、黄色粘性混合物を得た。

[0198] この黄色粘性混合物を一部サンプリングし、窒素雰囲気下でヘキサンと蒸留水を加え、十分に攪拌して亜鉛と水を反応させることで、炭素—亜鉛結合

を炭素—水素結合に変換した。析出した固形物を綿栓濾過で除去後、2層分離した有機層をGC測定条件1によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した。

[0199] その結果、原料である1, 9-デカジエンのピークは確認されず、二つのオレフィン部位にそれぞれジエチル亜鉛が1, 2-付加した際に得られる3, 10-ジメチルドデカンのピークが保持時間8. 5分に、1, 2-付加と2, 1-付加が起こった際に得られる3-メチルトリデカンのピークが保持時間8. 8分に、二つのオレフィン部位にいずれも2, 1-付加した際に得られるテトラデカンのピークが保持時間9. 1分にみられた。なお、リテンションタイムと化合物の相関は、GC-MS測定条件1によって分析した。

[0200] 以上の結果から、生成した有機金属化合物は、実施例1に記載した前記式において、 $r = 2$ である化合物(X-1)であり、 $s : t : u = 76 : 22 : 2$ であることがわかった。

[実施例3] (化合物X-3の合成)

攪拌子を入れ3方コックを接続した100mlの二口ナス型フラスコを乾燥窒素下で十分に乾燥し、室温で1, 9-デカジエン9. 1ml (49. 4 mmol)、ジエチル亜鉛の1. 09M n-ヘキサン溶液50. 0ml (亜鉛原子換算で54. 5 mmol)、メチルアルミノキサンの0. 1M n-ヘキサン溶液1. 0ml (アルミニウム原子換算で0. 10 mmol)、を加えた。さらに、助触媒1の0. 08Mトルエン溶液7. 0ml (モル換算で560 μ mol)を加え、次いで、触媒1の0. 01M シクロヘキサン溶液を27. 0ml (モル換算で270 μ mol)加えた。溶液はただちに濃い橙色を呈した。遮光下で1時間攪拌し、橙色混合物を得た。

[0201] この橙色混合物を一部サンプリングし、窒素雰囲気下でイソブチルアルコールを加え、十分に攪拌したのち、塩酸を加えることで、析出物を溶解した。2層分離した有機層をGC測定条件1によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した結果、生成した有機金属化合物は実施例1に記載した前記式において、 $r = 9$ である化合物(X-3)であり、 $s : t : u = 7$

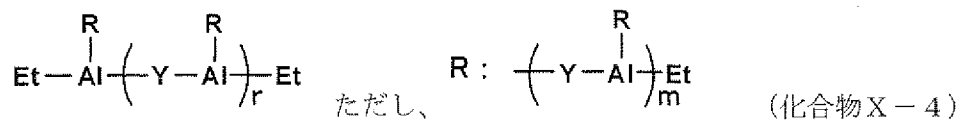
6 : 22 : 2であることがわかった。

[実施例4] (化合物X-4の合成)

攪拌子を入れ3方コックを接続した200mlの二口ナス型フラスコを乾燥窒素下で十分に乾燥し、室温で1,9-デカジエン7.4ml(40.2mmol)、トリエチルアルミニウムの1.0M n-デカン溶液28.0ml(アルミニウム原子換算で28.0mmol)を加えた。さらに、助触媒1の0.08Mトルエン溶液5.0ml(モル換算で0.4mmol)を加え、次いで、別途、触媒1の0.01M シクロヘキサン溶液を20.0ml(モル換算で0.2mmol)加えた。溶液はただちに濃い黄色を呈した。遮光下で2時間攪拌し、黄色混合物を得た。

[0202] この黄色混合物を一部サンプリングし、窒素雰囲気下でイソブチルアルコールを加え、十分に攪拌したのち、塩酸を加え、綿栓濾過した。2層分離した有機層をGC測定条件1によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した結果、下記式において、 $r + m = 22$ である化合物(X-4)の生成、 $s : t : u = 90 : 9 : 1$ であることを確認した。

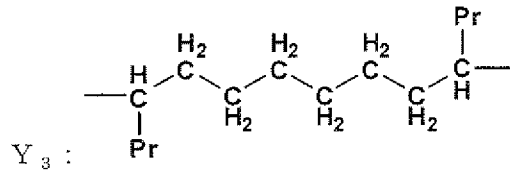
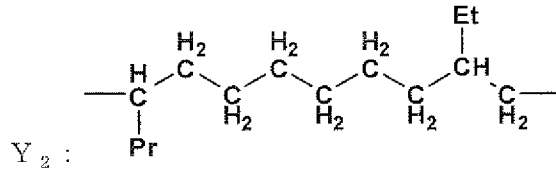
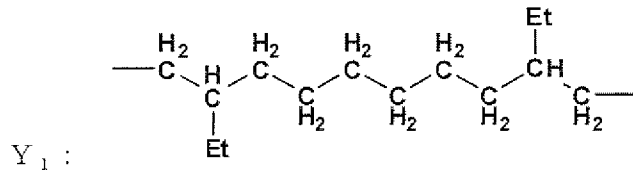
[0203] [化46]



ただし、Yは下記 Y_1 、 Y_2 または Y_3 で表される構造を有し、その比率は $Y_1 : Y_2 : Y_3 = s : t : u$ (モル比) である。

[0204]

[化47]



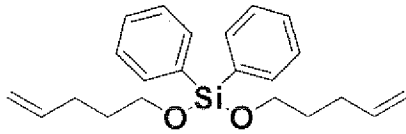
[実施例5] (化合物X-5の合成)

化合物X-5-1の合成

攪拌子を入れ3方コックと滴下漏斗を接続した100mlの二口ナス型フラスコに乾燥窒素下で、室温で4-ペンテン-1-オール3.50g(40.6mmol)、トリエチルアミン4.21g(41.6mmol)、ヘキサン30mlを装入し、攪拌しつつジフェニルジクロルシラン5.02g(19.8mmol)のヘキサン溶液(10ml)を5分かけて滴下した。室温で1時間攪拌後、0°Cに冷却し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を5ml加えて反応を停止した。反応液にヘキサンと水を加え、有機層を分離したのち、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を濃縮し減圧下で十分に乾燥することで、透明粘性液体を2.12g得た。この透明粘性液体は、重クロロホルム溶媒を用いた¹H-NMRにより、下記式で表される化合物X-5-1であることを確認した。

[0205]

[化48]

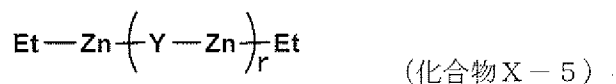


(化合物X-5-1)

化合物X-5の合成

実施例2において、1, 9-デカジエンの代わりに化合物X-5-1を用いること以外は実施例2と同様に行い、黄色混合物を得た。この黄色混合物を不活性雰囲気下で一部サンプリングし、イソブチルアルコールを加え、十分に攪拌したのち、塩酸を加えることで析出物を溶解した。2層分離した有機層をGC測定条件2によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した結果、化合物X-5-1のオレフィン部位にジエチル亜鉛が1, 2-付加した後、シリル-酸素部分が分解した際に得られる4-メチル-1-ヘキサノールのピークが保持時間9.6分に、2, 1-付加が起こった後、シリル-酸素部分が分解した際に得られる1-ヘプタノールが保持時間10.1分にみられた。これら2種のピークエリア比は、95:5であった。なお、リテンションタイムと化合物の相関は、GC-MS測定条件2によって分析した。以上の結果から、生成した有機金属化合物は、下記式において、 $r = 2$ である化合物(X-5)であり、 $s : t : u = 90 : 9 : 1$ であることがわかった。

[0206] [化49]



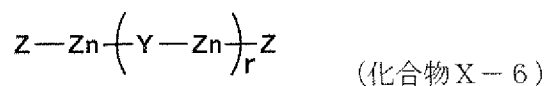
ただし、Yは下記 Y_1 、 Y_2 または Y_3 で表される構造を有し、その比率は $Y_1 : Y_2 : Y_3 = r : p : q$ (モル比) である。

[0207]

mmol) を加え、次いで、別途、触媒 1 (60.6 mg、77.9 μ mol) とシクロヘキサン 7.8 ml で調製した触媒溶液を 2.0 ml (モル換算で 20 μ mol) 加えた。溶液はただちに橙色を呈した。遮光下、室温で 1 時間攪拌後、減圧濃縮することで、橙色粘性混合物を得た。この橙色粘性混合物を不活性雰囲気下で一部サンプリングし、1.0 M の塩酸を加え、十分に攪拌して、炭素—亜鉛結合を炭素—水素結合に変換したのち、2 層分離した有機層を GC 測定条件 2 によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した。

[0208] その結果、原料である 1, 7-オクタジエンのピークは確認されず、一つのオレフィン部位にジエチル亜鉛が 1, 2-付加した際に得られる 7-メチル-1-ノネンのピークが保持時間 10.6 分に、2, 1-付加した際に得られる 1-ドデセンが保持時間 11.0 分に、二つのオレフィン部位にそれぞれジエチル亜鉛が 1, 2-付加した際に得られる 3, 8-ジメチルデカンのピークが保持時間 13.3 分に、1, 2-付加と 2, 1-付加が起こった際に得られる 3-メチルウンデカンが保持時間 13.7 分に、二つのオレフィン部位にいずれも 2, 1-付加が起こった際に得られるドデカンが保持時間 14.2 分にみられた。これら 5 種のピークエリア比は、11 : 2 : 72 : 13 : 1 であった。なお、リテンションタイムと化合物の相関は、GC-MS 測定条件 2 によって分析した。以上の結果から、生成した有機金属化合物は、下記記式において、 $r = 12$ である化合物 (X-6) であり、 $s : t : u = 84 : 15 : 1$ であり、 $v : w = 84 : 16$ であることがわかった。

[0209] [化51]

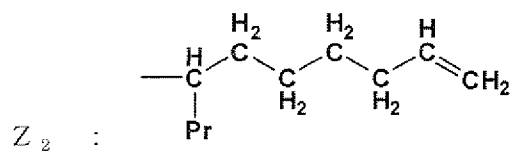
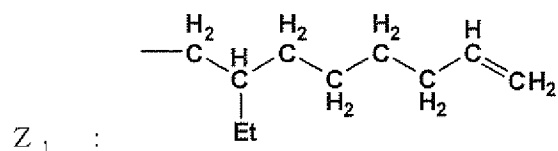
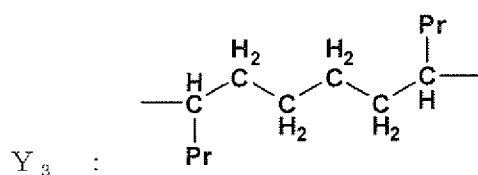
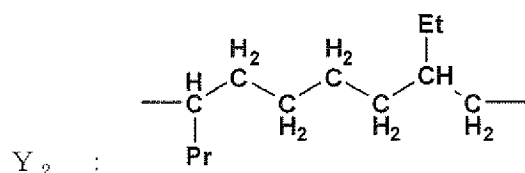
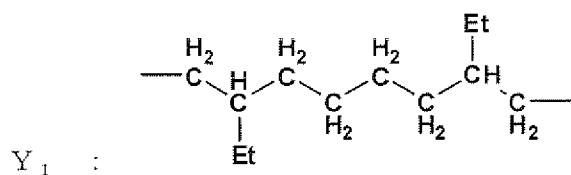


ただし、Y は下記 Y_1 、 Y_2 または Y_3 で表される構造を、Z は下記 Z_1 または Z_2 で表される構造を有し、

その比率は $Y_1 : Y_2 : Y_3 = s : t : u$ (モル比)、 $Z_1 : Z_2 = v : w$ (

モル比)である。

[0210] [化52]



[実施例7] (化合物X-7の合成)

固体成分Aの調製

窒素気流下、150°Cで5時間乾燥したシリカ（旭硝子社製、比表面積870m²/g、細孔容積0.8ml/g、平均粒子径11.9μm）30gを466mlの精製トルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサンの（アルベマール社製、20%トルエン溶液、Al原子換算で308mmol）134.3mlを1~5°Cで30分かけて滴下した。次いで1.5時間かけて昇温

し、95°Cで4時間反応させた。その後60°Cまで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。このようにして得られた固体成分A（担体（E））を精製トルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分Aのトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分Aの一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度：0.1189 g/ml、Al濃度：0.8377 mmol/mlであった。

固体触媒成分Bの調製

窒素置換した200mlのガラス製フラスコに精製トルエン45.2ml、及び上記で調製した固体成分Aのトルエンスラリー44.8ml（Al原子換算で37.5 mmol）を装入した。次に、攪拌しつつ、触媒1の0.0075 mmol/mlトルエン溶液（10ml）を5分間かけて滴下し、室温で1時間攪拌した。その後、上澄み液をデカンテーションより除去し、さらにトルエン50mlで3回洗浄し、トルエン50mlを加えて固体触媒成分Bのトルエンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分Bのトルエンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度：0.001381 mmol/ml、Al濃度：0.6745 mmol/mlであった。

化合物X-7の合成

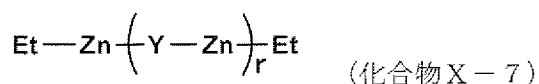
攪拌子を入れ3方コックを接続した30mlのシュレンク管を乾燥窒素下で十分に乾燥し、室温でトルエン5ml、メチルアルミノキサンの1.5M n-トルエン溶液0.13ml（アルミニウム原子換算で0.20 mmol）、1,7-オクタジエン0.29ml（モル換算で1.9 mmol）、ジエチル亜鉛の1.05M n-ヘキサン溶液1.9ml（亜鉛原子換算で0.20 mmol）を加えた。混合液を室温で攪拌しながら、助触媒1の0.08Mヘキサン溶液0.5ml（モル換算で0.04 mmol）を加え、次いで、固体触媒成分B（1.38 mMトルエンスラリー16.5ml（ジルコニウム原子換算で0.02 mmol））を加えた。遮光下、室温で20時間攪拌した。

[0211] 不活性雰囲気下で反応液を一部サンプリングし、イソブチルアルコールと

有機亜鉛を反応させることで、炭素—亜鉛結合を炭素—水素結合に変換したのち、*n*-ヘキサンを加えて2層分離した有機層をGC測定条件2によって分析することで、間接的に生成物の構造を確認した。その結果、原料である1,7-オクタジエンのピークは確認されず、二つのオレフィン部位にそれぞれジエチル亜鉛が1,2-付加した際に得られる3,8-ジメチルデカンのピークが保持時間13.3分に、1,2-付加と2,1-付加が起こった際に得られる3-メチルウンデカンが保持時間13.7分に、二つのオレフィン部位にいずれも2,1-付加が起こった際に得られるドデカンが保持時間14.2分にみられた。これら3種のピークエリア比は、84:15:1であった。なお、リテンションタイムと化合物の相関は、GC-MS測定条件2によって分析した。以上の結果から、生成した有機金属化合物は、下記式において、*r* = 32である化合物(X-7)であり、*s* : *t* : *u* = 85 : 14 : 1であることがわかった。

[0212] 得られたスラリーを5分間静置し、上澄み液をサンプリングしてICP発光法により分析したところ、亜鉛濃度は0.046M、ジルコニウム濃度は0.055mM未満であった。ジルコニウム濃度と亜鉛濃度の比は0.0012未満であり、ジルコニウム濃度が非常に低い、有機亜鉛化合物溶液が得られた。

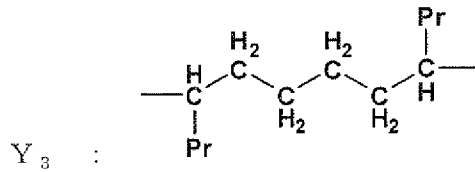
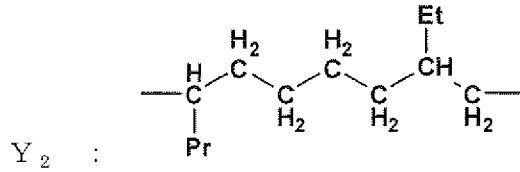
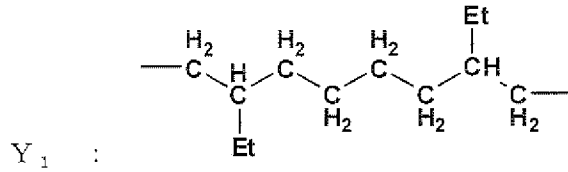
[0213] [化53]



ただし、Yは下記Y₁、Y₂またはY₃で表される構造を有し、その比率は Y₁ : Y₂ : Y₃ = *r* : *p* : *q* (モル比) である。

[0214]

[化54]



[実施例 8]

乾燥窒素下で十分に乾燥したステンレス（SUS）製オートクレーブに、*n*-ヘキサン50mlを装入した。エチレンを用いて0.5MPaまで加圧後、常圧まで放圧する作業を3回繰り返す、液層および気層をエチレンで飽和させた。攪拌を行いながら120℃に昇温した後、さらにエチレンを加え0.7MPaまで加圧した。その後、メチルアルミノキサン（MMAO）をアルミニウム原子換算で0.2mmol、実施例2で得られた黄色混合物を亜鉛原子換算で0.24mmol、助触媒1（0.08Mトルエン溶液）をモル換算で4.0μmol加え、次いで、触媒1（0.33Mトルエン溶液）をモル換算で1.0μmol加え、重合を開始した。重合中は常に0.7MPaとなるようにエチレンを添加した。120℃で10分反応させた後、5mlのイソブチルアルコールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物をメタノールに投入してポリマーを全量析出させた後、塩酸を加えてガラスフィルターでろ過した。ポリマーを80℃で、10時間、減圧乾燥した。ポリマー1.44gを得た。重合活性は8600g/mmol

-Z r · h rであった。GPCを用いて分子量を測定したところ、ポリエチレン換算で、数平均分子量 (Mn) 1990、質量平均分子量 (Mw) 3530、Mw/Mn : 1.78であった。

[0215] このポリマーを重オルトジクロロベンゼンに溶解し、¹H-NMR, ¹³C-NMRを測定した。得られた¹³C-NMRのシグナルから、末端炭素、分岐量を測定したところ、炭素1000個中のメチル分岐は確認されず、エチル分岐は2.4個、プロピル分岐は0.3個であった。この結果は、化合物X-2の炭素—亜鉛結合にエチレンが挿入したポリマーが得られたことを示すものであり、すなわち、化合物X-2が連鎖移動剤として作用することを実証するものである。

[実施例9]

乾燥窒素下で十分に乾燥した内容量500mlのガラス製反応機にデカン250mlを装入し、100°Cに昇温したのち、攪拌しながら常圧のエチレンガス(流量100L/hr)を吹き込んだ。エチレンガスを吹き込みつつ、メチルアルミノキサン(MMAO)をアルミニウム原子換算で0.20mmol、実施例3で得られた橙色混合物を亜鉛原子換算で4.02mmol、助触媒1(0.08Mトルエン溶液)をモル換算で16.0μmol加え、次いで、触媒1(0.001Mトルエン溶液)をモル換算で4.0μmol加え、重合を開始した。100°Cで10分反応させた後、エチレンガス吹き込みを停止し、代わりに窒素(流量50L/hr)を吹き込みつつ、エチルスクシニルクロリド3.4ml(23.9mmol)を装入し、100°Cで攪拌した。5分後、白色析出物がみられた。10分後、冷却しつつ純水3.0mlを加えることで、反応を停止した。室温まで冷却後、反応物をアセトン(0.5L)/メタノール(0.5L)の混合溶液に投入してポリマーを析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを100°C、12時間減圧乾燥した。ポリマーを9.87g得た。

[0216] このポリマーを重テトラクロロエタンに溶解し、¹H-NMRを測定した。¹H-NMRスペクトルを図2に示す。このスペクトルにおいて、4.1pp

m付近にエチルエステルのメチレン基に相当するカルテットが、2.7 ppm付近にエチルエステルの β 位のメチレン基に相当するピークが、2.5 ppm付近にエチルエステルの α 位のメチレン基に相当するピークが、2.3 ppm付近にエチルエステルの δ 位のメチレン基に相当するピークが、0.8 ppm付近に、ポリマーの末端メチルとエチル分岐由来のメチル基に相当するピークがみられた。4.1 ppm付近, 2.7 ppm付近, 2.5 ppm付近, 2.3 ppm付近のピークの積分値の和と、0.8 ppm付近のピークの積分値の比が、8 : 3.76であることから、ポリマーの末端総数に対する末端に存在する官能基数の比率（官能化末端率）が82%である両末端官能性ポリエチレンが得られたことが確認できた。

[実施例10]

乾燥窒素下で十分に乾燥した内容量500mlのガラス製反応機にトルエン250mlを装入し、50°Cに昇温したのち、攪拌しながら常圧のエチレンガス（流量100L/hr）および常圧のプロピレンガス（流量100L/hr）を吹き込んだ。これらのガスを吹き込みつつ、メチルアルミノキサン（MMAO）をアルミニウム原子換算で0.20mmol、実施例7で得られた有機亜鉛化合物溶液を亜鉛原子換算で4.01mmol、助触媒1（0.08Mトルエン溶液）をモル換算で16.0 μ mol加え、次いで、触媒2（0.001Mトルエン溶液）をモル換算で4.0 μ mol加え、重合を開始した。50°Cで2分反応させた後、ガスの吹き込みを停止し、代わりに窒素（流量50L/hr）を吹き込みつつ、エチルスクシニルクロリド3.4ml（23.5mmol）を装入し、50°Cで攪拌した。10分後、冷却しつつ純水3.0mlを加えることで、反応を停止した。室温まで冷却後、反応物を純水（1.0L）に投入した。分液ろうとを用いて、有機層を分離し、ついで有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、さらに純水洗浄を行い、得られた有機層を濃縮し、液状のポリマーを得た。このポリマーを100°C、12時間減圧乾燥した。ポリマーを2.96g得た。

[0217] このポリマーを重テトラクロロエタンに溶解し、¹H-NMRを測定した。¹

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図3に示す。このスペクトルにおいて、4.1 ppm付近にエチルエステルのメチレン基に相当するカルテットが、2.7 ppm付近にエチルエステルの β 位のメチレン基に相当するピークが、2.5 ppm付近にエチルエステルの α 位のメチレン基に相当するピークが、2.1から2.4 ppm付近にエチルエステルの δ 位のメチレン基に相当するピークがみられた。このことから、末端にエチルエステルを持つ両末端官能性エチレンプロピレン共重合体が得られたことが確認できた。

[実施例11]

乾燥窒素下で十分に乾燥した内容量500mlのガラス製反応機にトルエン250ml、1-オクテン15mlを装入し、50°Cに昇温したのち、攪拌しながら常圧のエチレンガス（流量100L/hr）を吹き込んだ。エチレンガスを吹き込みつつ、メチルアルミノキサン（MMAO）をアルミニウム原子換算で0.20mmol、実施例7で得られた有機亜鉛化合物溶液を亜鉛原子換算で2.0mmol、助触媒1（0.08Mトルエン溶液）をモル換算で16.0 μ mol加え、次いで、触媒2（0.001Mトルエン溶液）をモル換算で0.25 μ mol加え、重合を開始した。50°Cで10分反応させた後、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0.01Mトルエン溶液）をモル換算で0.05mmol加え、エチレンガスを継続して吹き込みつつ室温で攪拌した。2時間後、反応物をメタノール（1.0L）と濃塩酸（3ml）の混合溶液に投入してポリマーを析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを100°C、12時間減圧乾燥した。白色粘性のポリマーを1.5g得た。

[0218] このポリマーを重トルエンに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。このスペクトルにおいて、5.8 ppm付近に末端オレフィンのメチン基に相当するピークが、5.0 ppm付近に末端オレフィンのメチレン基に相当するピークがみられた。このことからこのポリマーはオレフィンを末端にもつことが確認できた。

[参考例1]

実施例7において、実施例2で得られた黄色混合物の代わりにジエチル亜鉛を亜鉛原子換算で0.24 mmol加えた以外は実施例7と同様に行い、ポリマー1.24 gを得た。

[0219] 得られたポリマーを重オルトジクロロベンゼンに溶解し、 ^{13}C -NMRを測定した。得られた ^{13}C -NMRのシグナルから、末端炭素、分岐量を測定したところ、炭素1000個中のエチル分岐、プロピル分岐は検出限界以下であった。

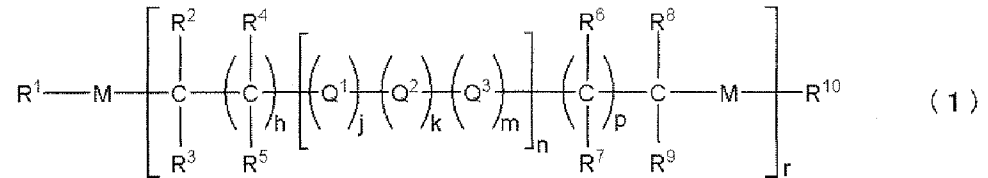
産業上の利用可能性

[0220] 本発明の新規な有機金属化合物は、二重結合含有化合物の重合反応における連鎖移動剤として有用である。特に、重合反応における可逆性連鎖移動剤として用いることができ、両末端に炭素-金属結合をもつポリマーの製造が可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される有機金属化合物（1）。

[化1]



（一般式（1）中、Mはマグネシウム原子、亜鉛原子、Al-R¹¹基またはGa-R¹¹基を表し（但しR¹¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基または酸素含有基を表す）、R¹およびR¹⁰はそれぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基を表すか、もしくはR¹およびR¹⁰が互いに結合し、炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基であるR¹⁰¹として環を形成していても良く、R²～R⁹はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、Q¹およびQ³はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表し、Q²は炭素以外のヘテロ原子による連結を含む2価の連結基を表し、h、j、k、mおよびpはそれぞれ独立に0または1であり、nは0～10の整数であり、rは0～10000の整数である。

但し、R¹～R¹¹は、炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、Q¹およびQ³は、2価の炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、

hが0の場合はR²およびR³のうちの少なくとも一方は炭素原子数2～20の炭化水素基であり、hが1の場合はR⁴およびR⁵のうちの少なくとも一方は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、pが0の場合はR⁸およびR⁹のうちの少なくとも一方は炭素原子数2～20の

炭化水素基であり、 p が1の場合は R^6 および R^7 のうちの少なくとも一方は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、

n が2以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 j 、 k および m はそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が0の場合は、 R^1 および R^{10} が互いに結合し、炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基である R^{101} として環を形成し、

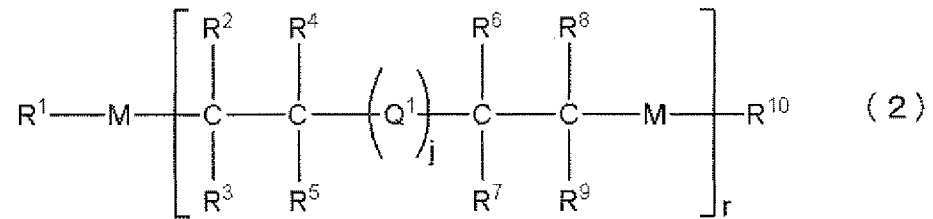
r が1以上の場合、複数の M はそれぞれ同一でも異なっても良く、複数の R^{11} が存在するときには、それらはそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が2以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 h 、 j 、 k 、 m 、 n 、 p および R^2 ～ R^9 はそれぞれ同一でも異なっても良い。))

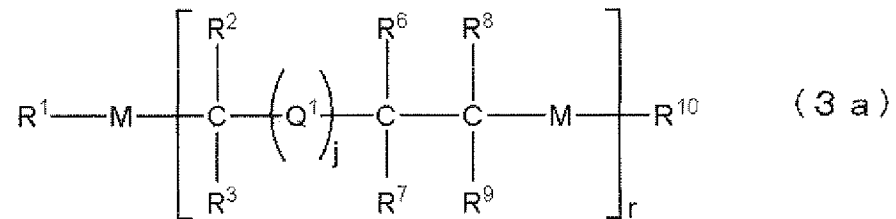
[請求項2]

下記一般式(2)、(3a)、(3b)、(3c)または(4)で表される請求項1に記載の有機金属化合物(1)。

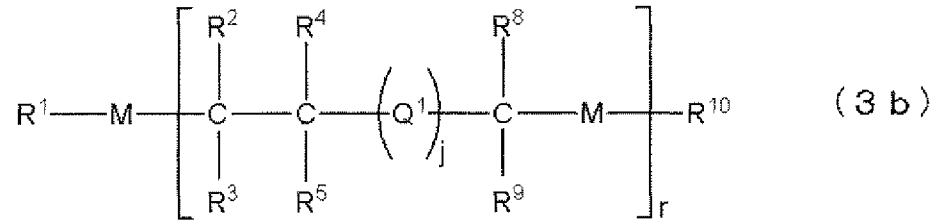
[化2]



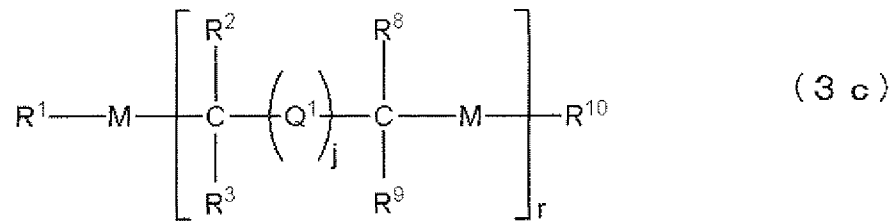
[化3]



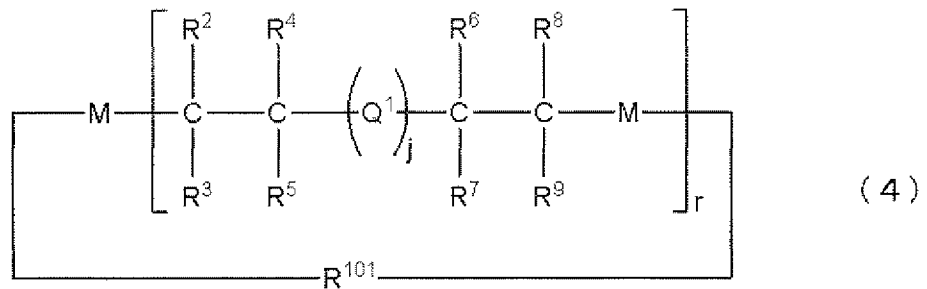
[化4]



[化5]



[化6]



(一般式(2)、(3a)、(3b)、(3c)および(4)中、M、R¹~R¹⁰、Q¹、jおよびrはそれぞれ請求項1の一般式(1)と同様のものを表し、R¹⁰¹は炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基を表す。)

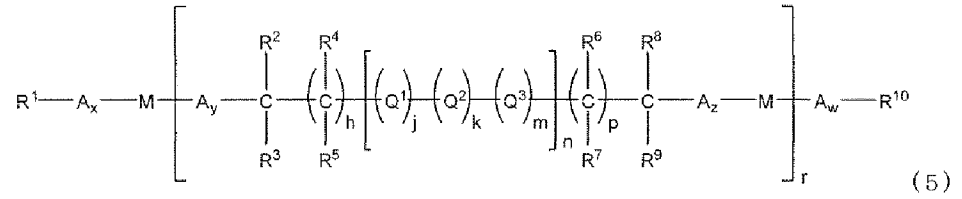
[請求項3]

MがAl-R¹¹基または亜鉛原子である請求項1または2に記載の有機金属化合物(1)。

[請求項4]

下記一般式(5)で表される有機金属化合物(5)。

[化7]



(一般式(5)中、Aは炭素数2~30の直鎖状もしくは分岐状のα-オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物から導かれる単位を表し、x、y、zおよびwは1以上の整数であり、x + y + z + w = 8 ~ 100000である。

Mはマグネシウム原子、亜鉛原子、Al-R¹¹基またはGa-R¹¹基を表し(但しR¹¹は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基または酸素含有基を表す)、R¹およびR¹⁰はそれぞれ独立に炭素原子数1~20の炭化水素基を表すか、もしくはR¹およびR¹⁰が互いに結合し、炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基であるR¹⁰¹として環を形成していても良く、R²~R⁹はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、Q¹およびQ³はそれぞれ独立に2価の炭化水素基を表し、Q²は炭素以外のヘテロ原子による連結を含む2価の連結基を表し、h、j、k、mおよびpはそれぞれ独立に0または1であり、nは0~10の整数であり、rは0~100000の整数である。

但し、R¹~R¹¹は、炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、Q¹およびQ³は、2価の炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、

hが0の場合はR²およびR³のうちの少なくとも一方は炭素原子数2~20の炭化水素基であり、hが1の場合はR⁴およびR⁵のうちの

少なくとも一方は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、 p が 0 の場合は R^8 および R^9 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2～20 の炭化水素基であり、 p が 1 の場合は R^6 および R^7 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、

n が 2 以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 j 、 k および m はそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が 0 の場合は、 R^1 および R^{10} が互いに結合し、炭素原子数が 4 以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い 2 価の連結基である R^{101} として環を形成し、

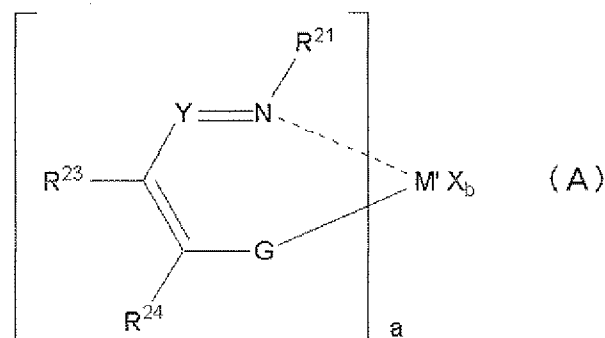
r が 1 以上の場合、複数の M はそれぞれ同一でも異なっても良く、複数の R^{11} が存在するときには、それらはそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が 2 以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 h 、 j 、 k 、 m 、 n 、 p および $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ同一でも異なっても良い。))

[請求項5]

下記一般式 (A) で表される遷移金属化合物 (A) の存在下、下記一般式 (B) で表されるジエン化合物 (B) と下記一般式 (C) で表される有機金属化合物 (C) とを反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機金属化合物 (1) の製造方法。

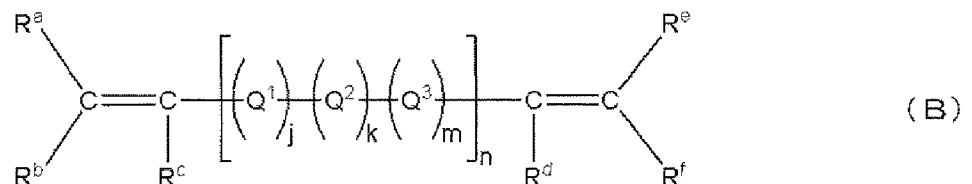
[化8]



(一般式 (A) 中、 M' は元素周期表 3～11 族 (3 族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる) から選ばれる遷移金属原子を表し、 a は遷移金属原子 M' に配位する配位子の数を表す 1～3 の整数

であり、Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基およびヘテロ環式化合物残基からなる群から選ばれる原子または基を表し、bはXの数を表す0～3の整数であり、bが2または3のときはそれぞれのXは同一でも異なっても良く、また複数のXが互いに結合して環を形成していても良く、Yは窒素原子または置換基R²²を有する炭素原子を表し、Gは酸素原子、イオウ原子、セレン原子または置換基R²⁵を有する窒素原子を表し、R²¹～R²⁵は互いに同一でも異なっても良く、炭化水素基、ハロゲン原子、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基を表し、R²²～R²⁵は、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していても良く、aが2または3のときはR²¹同士、R²²同士、R²³同士、R²⁴同士、R²⁵同士は互いに同一でも異なっても良く、いずれか1つの配位子に含まれるR²²～R²⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR²²～R²⁵のうちの1個の基とが連結されていても良い。)

[化9]



(一般式(B)中、R^a～R^fは、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。Q¹、Q²、Q³、j、k、mおよびnの

定義は、それぞれ一般式（１）におけるこれらの定義と同じである。

）

[化10]

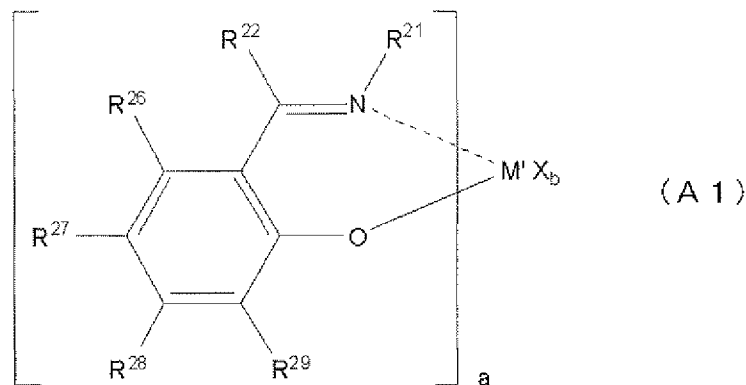


（一般式（C）中、Mの定義は、一般式（１）におけるMの定義と同じである。２つのRはそれぞれ独立に炭素原子数１～２０の炭化水素基であり、炭化水素基の水素原子の一部が、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良い。）

[請求項6]

遷移金属化合物（A）が、下記一般式（A１）で表される遷移金属化合物（A１）であることを特徴とする、請求項５に記載の有機金属化合物（１）の製造方法。

[化11]



（一般式（A 1）中、M'、a、X、b、R²¹およびR²²は、それぞれ請求項１の一般式（A）と同様のものを表し、R²⁶～R²⁹は互いに同一でも異なっても良く、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基およびスズ含有基からなる群から選ばれる原子または基を表し、これらのうち２

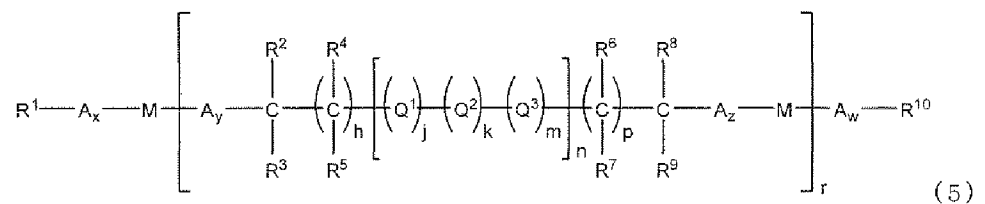
個以上が互いに連結して環を形成していても良く、 a が2または3のときは R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{26} 同士、 R^{27} 同士、 R^{28} 同士、 R^{29} 同士は互いに同一でも異なっても良く、いずれか1つの配位子に含まれる R^{22} 、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる R^{22} 、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうちの1個の基とが連結されていても良い。))

[請求項7] M が $Al-R^{11}$ 基または亜鉛原子であることを特徴とする、請求項5に記載の有機金属化合物(1)の製造方法。

[請求項8] 助触媒および担体を用いることを特徴とする、請求項5～7のいずれか1項に記載の有機金属化合物(1)の製造方法。

[請求項9] 請求項1に記載の有機金属化合物(1)に炭素数2～30の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物を反応させることを特徴とする、下記一般式(5)で表される有機金属化合物(5)の製造方法。

[化12]



(一般式(5)中、 A は炭素数2～30の直鎖状もしくは分岐状の α -オレフィン、環状オレフィン、ジエンもしくはポリエン、または芳香族ビニル化合物から導かれる単位を表し、 x 、 y 、 z および w は1以上の整数であり、 $x + y + z + w = 8 \sim 100000$ である。

M はマグネシウム原子、亜鉛原子、 $Al-R^{11}$ 基または $Ga-R^{11}$ 基を表し(但し R^{11} は水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基または酸素含有基を表す)、 R^1 および R^{10} はそれぞれ独立に炭素原子数1～20の炭化水素基を表すか、もしくは R^1 および R^{10} が互いに結合し、炭素原子数が4以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い2価の連結基である R^{101} として環を形成して

いても良く、 $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 Q^1 および Q^3 はそれぞれ独立に 2 価の炭化水素基を表し、 Q^2 は炭素以外のヘテロ原子による連結を含む 2 価の連結基を表し、 h 、 j 、 k 、 m および p はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 n は 0 ~ 10 の整数であり、 r は 0 ~ 10000 の整数である。

但し、 $R^1 \sim R^{11}$ は、炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、 Q^1 および Q^3 は、2 価の炭化水素基の水素原子の一部が炭素および水素以外のヘテロ原子を含有する置換基で置換されて形成される基であっても良く、

h が 0 の場合は R^2 および R^3 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素基であり、 h が 1 の場合は R^4 および R^5 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 p が 0 の場合は R^8 および R^9 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 2 ~ 20 の炭化水素基であり、 p が 1 の場合は R^6 および R^7 のうちの少なくとも一方は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、

n が 2 以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 j 、 k および m はそれぞれ同一でも異なっても良く、

r が 0 の場合は、 R^1 および R^{10} が互いに結合し、炭素原子数が 4 以上で、炭素および水素以外のヘテロ原子を含有していても良い 2 価の連結基である R^{101} として環を形成し、

r が 1 以上の場合、複数の M はそれぞれ同一でも異なっても良く、複数の R^{11} が存在するときには、それらはそれぞれ同一でも異なっても良く、

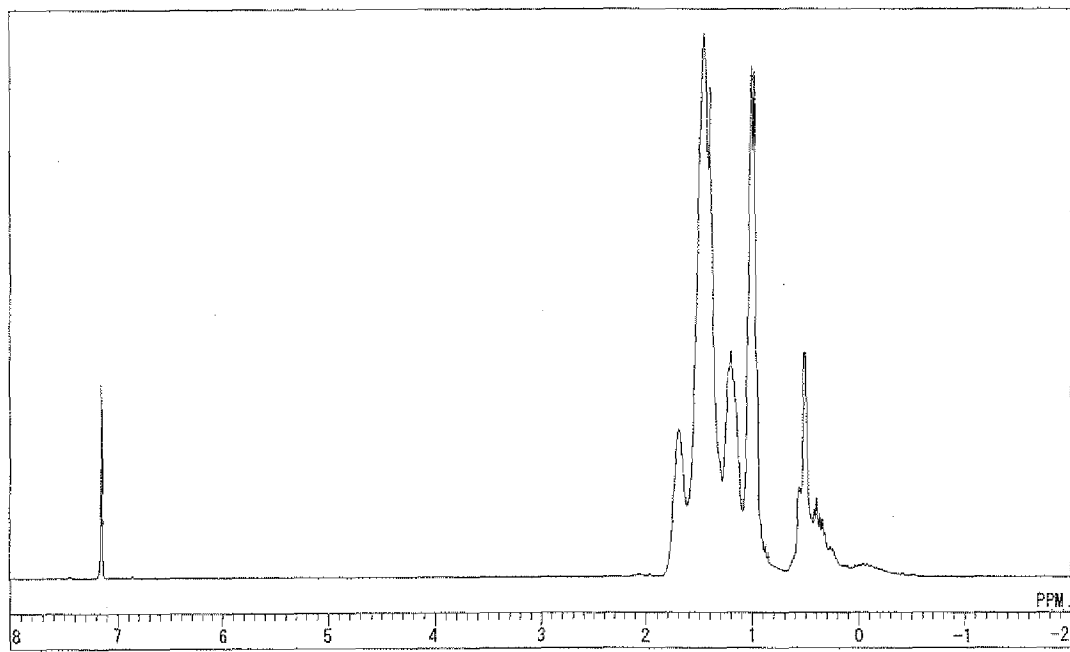
r が 2 以上の場合、複数の Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 h 、 j 、 k 、 m 、 n 、 p および $R^2 \sim R^9$ はそれぞれ同一でも異なっても良い。))

[請求項10]

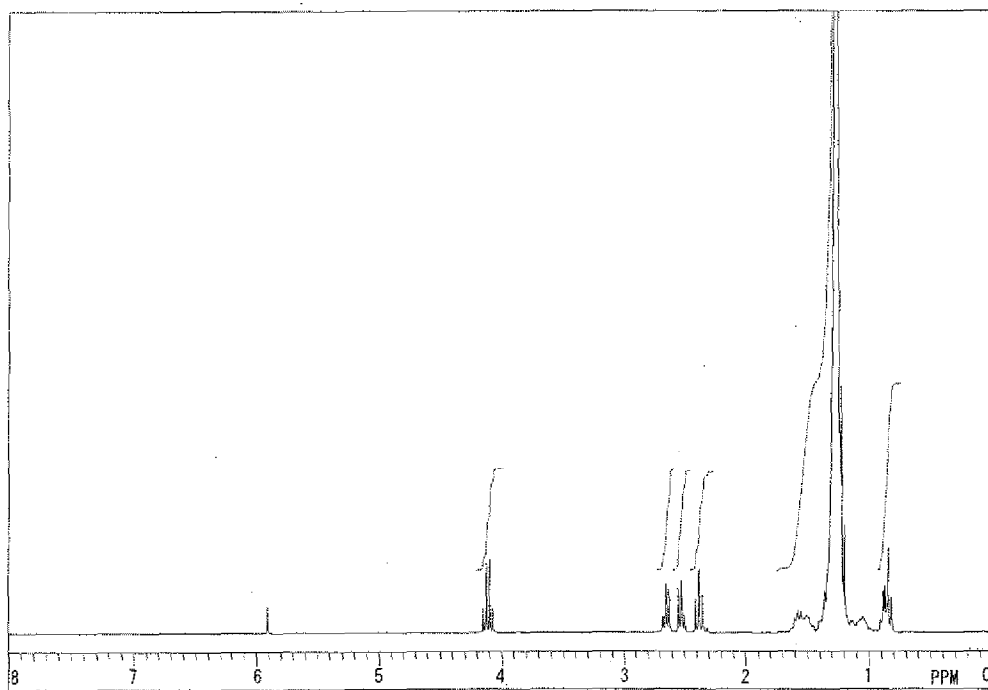
請求項 4 に記載の有機金属化合物 (5) の炭素-金属結合において

官能基変換反応を行うことを特徴とする両末端官能性ポリマーの製造方法。

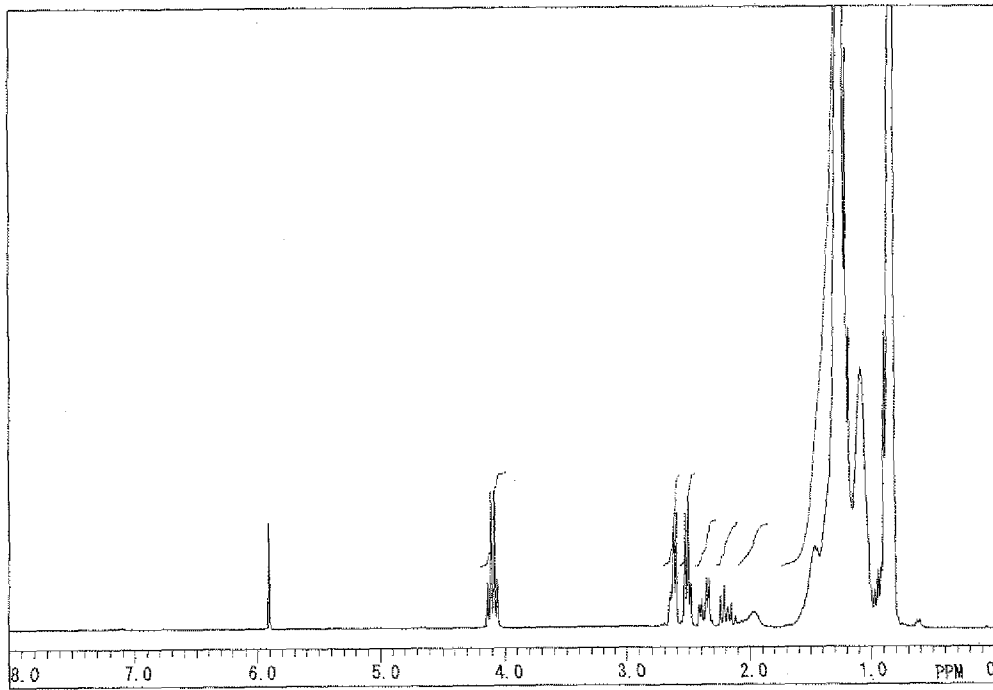
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07F3/06(2006.01) i, C07F3/02(2006.01) i, C07F5/00(2006.01) i, C07F5/06(2006.01) i, C08F2/38(2006.01) i</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) <i>C07F3/06, C07F3/02, C07F5/00, C07F5/06, C08F2/38</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/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	JP 7-503660 A (Merck Patent GmbH), 20 April 1995 (20.04.1995), claims & US 5468707 A & US 5698761 A & EP 625928 A1 & WO 94/12278 A1 & DE 4306569 A1 & DE 59308118 G & AT 162957 E & KR 10-0240533 B1	1-3 4-10								
X	EABORN, C. et al., "Attachment of the Bulky Bidentate Ligand C(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ CH ₂ CH ₂ Me ₂ Si(Me ₃ Si) ₂ C to K, Zn, Sn, and Yb. Crystal Structure of L _n MC(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ CH ₂ CH ₂ Me ₂ Si(Me ₃ Si) ₂ CML _n (ML _n =K(C ₆ H ₆) ₂ , K(THF) ₂ , SnCl ₃ , or SnMe ₂ Cl) and [CH ₂ SiMe ₂ C(SiMe ₃) ₂ ZnC(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ CH ₂ (THF=Tetrahydrofuran)", Organometallics, 1999, Vol.18, No.12, p.2342-2348, ISSN: 0276-7333	1-3								
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 16 August, 2010 (16.08.10)		Date of mailing of the international search report 31 August, 2010 (31.08.10)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07F3/06(2006.01)i, C07F3/02(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)i, C07F5/06(2006.01)i, C08F2/38(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. C07F3/06, C07F3/02, C07F5/00, C07F5/06, C08F2/38

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CA/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	JP 7-503660 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシ ユレンクテル ハフトング) 1995.04.20 特許請求の範囲	1-3
A	& US 5468707 A & US 5698761 A & EP 625928 A1 & WO 94/12278 A1 & DE 4306569 A1 & DE 59308118 G & AT 162957 E & KR 10-0240533 B1	4-10

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 16.08.2010	国際調査報告の発送日 31.08.2010
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 爾見 武志 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H	9547
--	--	----	------

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
X	<p>EABORN, C. et al., "Attachment of the Bulky Bidentate Ligand $C(SiMe_3)_2SiMe_2CH_2CH_2Me_2Si(Me_3Si)_2C$ to K, Zn, Sn, and Yb. Crystal Structure of $L_nMC(SiMe_3)_2SiMe_2CH_2CH_2Me_2Si(Me_3Si)_2CML_n$ ($ML_n=K(C_6H_6)_2$, $K(THF)_2$, $SnCl_3$, or $SnMe_2Cl$) and $\overline{CH_2SiMe_2C(SiMe_3)_2ZnC(SiMe_3)_2SiMe_2CH_2}$ (THF=Tetrahydrofuran)", <i>Organometallics</i>, 1999, Vol.18, No.12, p.2342-2348, ISSN: 0276-7333</p>	1-3