

明 細 書

発明の名称：新規なボレート化合物

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィンやジエンの重合用の助触媒として有用なボレート化合物、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来からオレフィンやジエンの重合用触媒として、メタロセン化合物やジイミン錯体、フェノキシ錯体等の非メタロセン系金属錯体触媒が使用されることが数多く報告されている。これら金属錯体触媒のカチオン性活性種を安定化させるために用いる助触媒として、アルキルアルミニウム、メチルアルミノオキサン等のアルミノオキサン（MAO）、アンモニウムボレート等のブレンステッド酸塩、及びトリフェニルカルベニウムボレート等のルイス酸塩が使用されている（非特許文献1）。

[0003] 前記ブレンステッド酸塩による触媒活性化反応は、金属錯体触媒上の脱離基がプロトン化され、金属錯体触媒から脱離し、金属錯体触媒のカチオン性活性種を生成することにより、ブレンステッド酸塩由来の非配位性アニオンが活性種を安定化させる。当該ブレンステッド酸塩を構成する、ブレンステッド塩基としては、非配位性アニオンであるテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の種々のボレート化合物が報告されており（非特許文献1）、ブレンステッド酸としては、窒素、リン、酸素、及び／又は硫黄を含有するブレンステッド酸が知られている（特許文献1）。

[0004] 前記ブレンステッド酸塩として、ジメチルアニリニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルピロリジニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の窒素を含有するブレンステッド酸塩（アンモニウムボレート）が知られている（特許文献2）。これらアンモニウムボレートによる触媒活性化反応では、プロトン化段階でプロト

ンを失うことによりアミン化合物が生成する。かかるアミン化合物は、金属錯体触媒のカチオン性活性種と相互作用する可能性があり、その場合は重合反応に悪影響を及ぼすことが懸念される。

[0005] また、重合で使用される溶媒としては、非極性の炭化水素溶媒が使用されている。特に臭気や毒性の観点からトルエン等の芳香族炭化水素溶媒よりも *n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒への切り替えが進んでいる。

[0006] しかし、通常の特トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート化合物は、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に難溶であること、または、溶解したとしても、ボレート化合物が溶解した濃厚相と溶解していない希薄相の液-液2相に分離することが知られている(特許文献3)。

[0007] また、特トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート化合物は、*n*-ヘキサンや *n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒には難溶であることから、脂肪族炭化水素溶媒に可溶な化合物が望まれ、提案されている(特許文献4)。特許文献4に記載のジ(オクタデシル)メチルアンモニウム 特トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートやビス(水添牛脂アルキル)メチルアンモニウム 特トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートは、炭化水素溶媒に可溶な化合物として有用である。

[0008] しかし、特許文献4に記載のジ(オクタデシル)メチルアンモニウム 特トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートやビス(水添牛脂アルキル)メチルアンモニウム 特トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを使用する場合、触媒活性化反応後に生成するトリアルキルアミンが求核性を有するため、オレフィンやジエンの重合反応の触媒毒となり得ることが懸念される。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1: Chem. Rev., 2000, 100, 1391-1434

特許文献

[0010] 特許文献1: 米国特許第5132380号明細書

特許文献2：国際公開第2010/014344号

特許文献3：特開2018-104335号公報

特許文献4：特表2000-507157号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

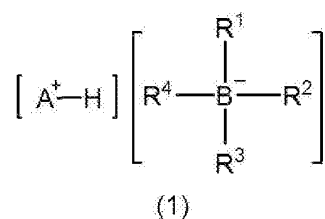
[0011] 本発明は、これら従来技術を鑑み、炭化水素溶媒に可溶であり、且つオレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用なボレート化合物及びその工業的製法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、鋭意検討した結果、

下記式(1)：

[0013] [化1]



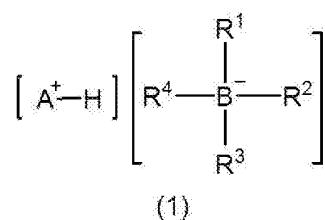
[0014] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表し、 $[A^+-H]$ は、同一又は異なる2個以上の、 C_{1-30} アルキル基又は C_{1-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数25以上の5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。]

で表される化合物（以下、「本発明の化合物」とも言う。）が、オレフィンやジエンの重合反応の触媒毒となる化合物を発生させず、オレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用であることを初めて見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 下記式(1)：

[0016] [化2]



[0017] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表し、 $[A^+-H]$ は、同一又は異なる2個以上の、 C_{1-30} アルキル基又は C_{1-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数25以上の5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。]

で表される化合物。

[2] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基でそれぞれ置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、9-フェナントリル基又は3-フェナントリル基である、前記[1]に記載の化合物。

[3] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が全て、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基である、前記[1]に記載の化合物。

[4] Aが、同一又は異なる2個の、 C_{9-30} アルキル基又は C_{9-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数25以上の5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の化合物。

[5] 5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物が、ピリジン又はイミダゾールである、前記[4]に記載の化合物。

[6] 前記[1]～[5]のいずれかに記載の化合物からなる、オレフィン

及びジエンからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーの重合用の助触媒。

[7] 前記[1]～[5]のいずれかに記載の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを重合することを含む、重合体の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、炭化水素溶媒に可溶であり、且つオレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用な、前記ボレート化合物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本明細書中に用いられる用語及び各記号の定義について、以下に説明する。

[0020] 本明細書中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。

[0021] 本明細書中、「アルキル(基)」とは、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1以上のアルキル基を意味する。

[0022] 本明細書中、「 C_{1-30} アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～30のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル等が挙げられる。

[0023] 本明細書中、「 C_{9-30} アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数9～30のアルキル基を意味し、例えば、ノニル、デシル、ウンデシル、

ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル等が挙げられる。

[0024] 本明細書中、「 C_{1-6} アルキル（基）」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～6のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、2-エチルブチル等が挙げられる。中でも、 C_{1-4} アルキル基が好ましい。

[0025] 本明細書中、「ハロ C_{1-6} アルキル（基）」は、前記「 C_{1-6} アルキル」基中の1以上の水素原子がハロゲンで置換された基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2-クロロエチル、2-ブロモエチル、2-ヨードエチル、2-フルオロエチル、2, 2-ジフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、5, 5, 5-トリフルオロペンチル、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル等が挙げられる。中でも、「ハロ C_{1-4} アルキル」が好ましい。

[0026] 本明細書中、「フルオロ C_{1-6} アルキル（基）」とは、前記「ハロ C_{1-6} アルキル」基中のハロゲン原子がフッ素原子である基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2, 2-ジフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、5, 5, 5-トリフルオロペンチル、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル等が挙げられる。中でも、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエ

チル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル等の「フルオロC₁₋₄アルキル(基)」が好ましく、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル又はペンタフルオロエチルがより好ましく、トリフルオロメチルが特に好ましい。

[0027] 本明細書中、「シクロアルキル(基)」とは、環状アルキル基を意味し、特に炭素数範囲の限定がない場合には、好ましくは、C₃₋₈シクロアルキル基である。

[0028] 本明細書中、「C₃₋₈シクロアルキル(基)」とは、炭素原子数3～8の環状アルキル基を意味し、例えば、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、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。中でも、C₃₋₆シクロアルキル基が好ましい。

[0029] 本明細書中、「アルコキシ(基)」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基が酸素原子と結合した基を意味する。

[0030] 本明細書中、「C₁₋₃₀アルコキシ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～30のアルコキシ基を意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、1, 1-ジメチルブトキシ、2, 2-ジメチルブトキシ、3, 3-ジメチルブトキシ、2-エチルブトキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシ、ノナデシルオキシ、エイコシルオキシ、ドコシルオキシ、トリコシルオキシ、テトラコシルオキシ、ペンタコシルオキシ、ヘキサコシルオキシ、ヘプタコシルオキシ、オクタコシルオキシ、ノナコシルオキシ、トリアコンチルオキシ等が挙げられる。

[0031] 本明細書中、「C₉₋₃₀アルコキシ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原

子数9～30のアルコキシ基を意味し、例えば、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシ、ノナデシルオキシ、エイコシルオキシ、ドコシルオキシ、トリコシルオキシ、テトラコシルオキシ、ペンタコシルオキシ、ヘキサコシルオキシ、ヘプタコシルオキシ、オクタコシルオキシ、ノナコシルオキシ、トリアコンチルオキシ等が挙げられる。

[0032] 本明細書中、「 C_{1-6} アルコキシ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～6のアルコキシ基を意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましい。

[0033] 本明細書中、「ハロ C_{1-6} アルコキシ(基)」は、前記「 C_{1-6} アルコキシ」基中の1以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、2-クロロエトキシ、2-ブロモエトキシ、2-ヨードエトキシ、2-フルオロエトキシ、2, 2-ジフルオロエトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ、5, 5, 5-トリフルオロペンチルオキシ、6, 6, 6-トリフルオロヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、「ハロ C_{1-4} アルコキシ」が好ましい。

[0034] 本明細書中、「フルオロ C_{1-6} アルコキシ(基)」とは、前記「ハロ C_{1-6} アルコキシ」基中のハロゲン原子がフッ素原子である基を意味する。具体的には、例えば、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、2-フルオロエトキシ、2, 2-ジフルオロエトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ、5, 5, 5-トリフルオロペンチルオキシ、6, 6, 6-トリフルオロ

ヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ等の「フルオロC₁₋₄アルコキシ（基）」が好ましく、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ又はペンタフルオロエトキシがより好ましく、トリフルオロメトキシが特に好ましい。

[0035] 本明細書中、「アリール（基）」とは、芳香族性を示す単環式あるいは多環式（縮合）の炭化水素基を意味し、具体的には、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-ビフェニリル、3-ビフェニリル、4-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、3-フェナントリル、9-フェナントリル等のC₆₋₁₄アリール基が挙げられる。中でも、フェニル、1-ナフチル又は2-ナフチルが好ましい。

[0036] 本明細書中、「5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物」とは、環構成原子として炭素原子以外に窒素原子、硫黄原子および酸素原子から選ばれる1～4個のヘテロ原子を含有する5又は6員の単環式の芳香族複素環化合物であって、環構成原子として少なくとも1個以上の窒素原子を含有する化合物を意味する。

該「5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物」の好適な例としては、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等が挙げられ、中でも、ピリジン又はイミダゾールがより好ましい。

[0037] 本明細書中、「置換されていてもよい」とは、無置換、又は1個以上の置換基を有することを意味し、該「置換基」としては、特に言及がない限り、

(1) ハロゲン原子、(2) ニトロ基、(3) シアノ基、(4) C_{1-30} アルキル基、(5) ハロ C_{1-6} アルキル基、(6) C_{3-8} シクロアルキル基、(7) C_{1-30} アルコキシ基、(8) ハロ C_{1-6} アルコキシ基、(9) C_{6-14} アリール基等が挙げられる。中でも、ハロゲン原子、シアノ基、 C_{1-6} アルキル基、ハロ C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロ C_{1-6} アルコキシ基又はフェニル基が好ましく、ハロゲン原子(例、フッ素原子)、 C_{1-6} アルキル基(例、メチル、エチル)、 C_{1-6} アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)又はハロ C_{1-6} アルキル基(例、トリフルオロメチル)がより好ましい。また、複数の置換基が存在する場合、各置換基は、同一でも異なってもよい。上記置換基は、また、さらに、それぞれ1個以上の、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基等で置換されていてもよい。

[0038] 本明細書中、「炭化水素溶媒」とは、芳香族炭化水素溶媒、及び／又は脂肪族炭化水素溶媒を包含する溶媒を意味する。中でも、臭気や毒性の観点から脂肪族炭化水素溶媒が好ましい。

[0039] 本明細書中、「芳香族炭化水素溶媒」としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0040] 本明細書中、「脂肪族炭化水素溶媒」としては、例えば、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、それらの混合溶媒等が挙げられる。

[0041] 本明細書中、「炭化水素溶媒に可溶」とは、25℃下で炭化水素溶媒と本発明の化合物との溶液において、本発明の化合物が、5重量%以上の濃度で溶解し、透明の均一溶液を形成することを意味する。

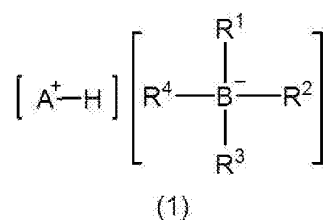
[0042] (本発明の化合物)

以下、本発明の化合物について説明する。

[0043] 本発明の化合物は、下記式(1)：

[0044]

[化3]



[0045] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表し、 $[A^+-H]$ は、同一又は異なる2個以上の、 C_{1-30} アルキル基又は C_{1-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数25以上の5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。]で表される化合物である。

[0046] Aの好ましい態様について、以下に説明する。

Aとしては、同一又は異なる2個の、 C_{9-30} アルキル基又は C_{9-30} アルコキシ基で置換された、5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物（例、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等）が好ましく、同一又は異なる2個の、 C_{14-30} アルキル基又は C_{14-30} アルコキシ基で置換された、ピリジン又はイミダゾールがより好ましい。

また、Aの総炭素数は、25以上が好ましく、30以上がより好ましく、35以上がさらに好ましい。

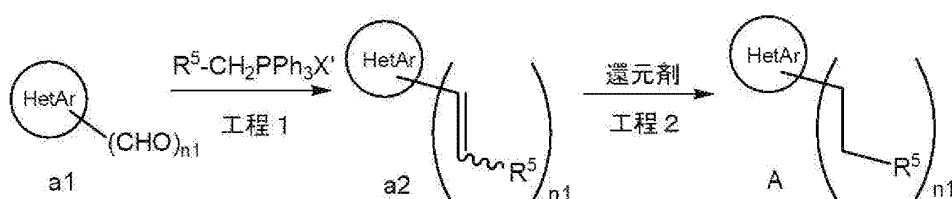
[0047] Aの好ましい具体例としては、例えば、2, 5-ジノナデシルピリジン、2, 6-ジノナデシルピリジン、2-ノナデシル-5-オクタデシルピリジン、2-ノナデシル-4-オクタデシルオキシピリジン、2-ノナデシル-6-オクタデシルオキシピリジン、4-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾール、5-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾール、2-ノナデシ

ルー 1 - オクタデシルイミダゾール等が挙げられる。

[0048] (A (同一又は異なる 2 個以上の、 C_{1-30} アルキル基又は C_{1-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数 25 以上の 5 又は 6 員の単環式含窒素芳香族複素環化合物) の製造方法)

前記 A は、下式：

[0049] [化4]



[0050] (式中、式：

[0051] [化5]



[0052] で表される基は、5 又は 6 員の単環式含窒素芳香族複素環基を表し、 X' は、ハロゲン原子を表し、 R^5 は、置換されていてもよい C_{1-30} アルキル基を表し、 $n1$ は、2 以上の整数を表す。) で示されるように、反応に影響を及ぼさない溶媒中で、塩基存在下、化合物 (a1) にホスホニウム塩 ($R^5-CH_2PPh_3X'$) を反応させることにより化合物 (a2) を得 (工程 1)、還元剤との反応 (工程 2) により A を製造することができる。

[0053] 前記工程 1 において、使用される塩基としては、例えば、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、tert-ブトキシカリウム等が挙げられる。

塩基の使用量は、化合物 (a1) のホルミル基の当量 (1 モル) に対して、1 ~ 2 モル (好ましくは、1 ~ 1.2 モル) である。

使用されるホスホニウム塩 ($R^5-CH_2PPh_3X'$) の使用量も、化合物 (a1) のホルミル基の当量 (1 モル) に対して、1 ~ 2 モル (好ましくは、1 ~ 1.2 モル) である。

工程 1 の反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、テトラヒドロ

フラン、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が好ましい。

工程1の反応温度は、室温から180℃が好ましい。

工程1の反応時間は、通常、0.5時間から48時間である。

[0054] 前記工程2においては、還元剤として、例えば、金属触媒存在下、水素、ギ酸アンモニウム、塩化アンモニウム等を使用することができる。当該金属触媒としては、Pd/C、Pt/C等の遷移金属触媒が好ましい。

金属触媒の使用量は、化合物(a2)の二重結合の当量(1モル)に対して、0.001~1.0モル(好ましくは、0.01~0.5モル)である。

工程2の反応溶媒としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、エタノール等が好ましく、それらの混合溶媒を用いてもよい。

工程2の還元反応は、反応の進行状況に応じて、常圧、中圧等の条件を適宜選択することができる。

工程2の反応温度は、室温から180℃が好ましい。

工程2の反応時間は、通常、1時間から72時間である。

[0055] 前記式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」とも言う。)の好ましい態様について、以下に説明する。

[0056] 以下、化合物(1)の各基について説明する。

[0057] R¹、R²、R³及びR⁴は、好ましくは、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロC₁₋₄アルキル基(例、トリフルオロメチル基)で置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基又は9-フェナントリル基であり、より好ましくは、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基であり、特に好ましくは、R¹、R²、R³及びR⁴が全て

同一の、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6' -ノナフルオロ-4-(1, 1' -ビフェニリル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基である。

[0058] A由来のカチオンである $[A-H]^+$ 中のAの好ましい態様は、前記と同様である。

[0059] 好適な化合物(1)としては、以下の化合物が挙げられる。

[0060] [化合物(1-1)]

前記式(1)中の

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基(例、トリフルオロメチル基)で置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基、又は9-フェナントリル基であり、

Aが、同一又は異なる2個以上の、 C_{9-30} アルキル基又は C_{9-30} アルコキシ基で置換された、5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物(例、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン等)であり、且つ

総炭素数25以上(好ましくは、30以上)である、

化合物(1)。

[0061] [化合物(1-2)]

前記式(1)中の

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は2

ーナフチル基であり、

Aが、同一又は異なる2個の、 C_{14-30} アルキル基又は C_{14-30} アルコキシ基で置換された、ピリジン又はイミダゾール（好ましくは、2, 5-ジノナデシルピリジン、2, 6-ジノナデシルピリジン、2-ノナデシル-5-オクタデシルピリジン、2-ノナデシル-4-オクタデシルオキシピリジン、2-ノナデシル-6-オクタデシルオキシピリジン、4-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾール、5-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾール、又は2-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾール）であり、且つ総炭素数35以上である、化合物（1）。

[0062] [化合物（1-3）]

前記式（1）中の

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基（好ましくは、ペンタフルオロフェニル基）であり、

Aが、同一又は異なる2個の、 C_{14-30} アルキル基又は C_{14-30} アルコキシ基で置換されたピリジン（好ましくは、2, 5-ジノナデシルピリジン、2, 6-ジノナデシルピリジン、2-ノナデシル-5-オクタデシルピリジン、2-ノナデシル-4-オクタデシルオキシピリジン又は2-ノナデシル-6-オクタデシルオキシピリジン）であり、且つ総炭素数35以上である、化合物（1）。

[0063] 化合物（1）の好ましい具体例としては、例えば、2, 6-ジノナデシルピリジニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、2-ノナデシル-5-オクタデシルオキシピリジニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾリウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、5-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾリウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレ

ート、2-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾリウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0064] 本発明の化合物は、室温（15～30℃）下で炭化水素溶媒に可溶である。また、従来公知のボレート型助触媒は、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒に不溶であるのに対し、本発明の化合物は、脂肪族炭化水素溶媒に対しても可溶性を示すことから、均一系のオレフィンやジエンの重合反応の助触媒として有用である。

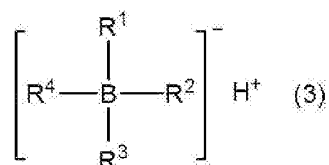
[0065] （本発明の化合物の製造方法）

以下、本発明の化合物の製造方法（以下、「本発明の製造方法」とも言う。）について説明する。

[0066] 本発明の化合物は、総炭素数が、7以下のエーテル化合物と錯体を形成して触媒毒となり得る、後述する式（3）で表される水素化ボレート化合物（例えば、水素化テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート）、又は後述するテトラ置換されたボレート化合物の金属塩（例えば、リチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート）を含有しないことが好ましい。また、本発明の組成物は、触媒毒となり得る、総炭素数が、7以下のエーテル化合物を含有しないことが好ましい。総炭素数が、7以下のエーテル化合物を含有しないとは、¹H-NMR分析の結果、総炭素数が、7以下のエーテル化合物が検出されないことを意味する。

[0067] 本発明の製造方法は、下記式（3）：

[0068] [化6]



[0069] [式中のR¹、R²、R³及びR⁴の定義は、前記と同義である。]

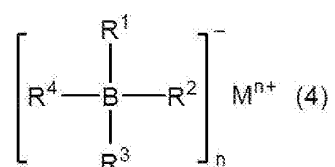
で表される水素化ボレート化合物（以下、「化合物（3）」とも言う。）と前記Aとを反応させる工程を含み、且つ化合物（3）1モルに対して等モル量（1～1.01モルであり、好ましくは1モルである。）のAを用いること

を特徴とする。

[0070] 本製造方法において、原料として用いられる化合物(3)としては、例えば、水素化テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、水素化テトラキス(ノナフルオロ[1, 1'-ビフェニル]-4-イル)ボレート、水素化テトラキス(ヘプタフルオロ-2-ナフチル)ボレート、水素化[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート等の公知化合物が挙げられる。

[0071] 化合物(3)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、式(4)：

[0072] [化7]



[0073] [式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロC₁₋₄アルキル基で置換されたC₆₋₁₄アリール基を表し、Mは、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、又はカルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属を表し、及びnは、1又は2を表す。]で表される化合物(以下、「化合物(4)」とも言う。)をプロトン酸で処理する方法等が挙げられる。

[0074] 化合物(3)の製造に使用される前記化合物(4)は、市販品や精製品を用いてもよいし、自体公知の方法(例えば、Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48(40), 7444-7447参照)により調製したものをを用いてもよい。

[0075] 化合物(3)の製造の際に使用される溶媒としては、特に限定されないが、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒、n-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサ

ン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒を用いることが望ましい。また、これら溶媒を単独または混合して使用してもよい。

[0076] また、化合物（４）を処理する際に使用されるプロトン酸としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等が挙げられる。

[0077] 化合物（３）の製造に使用されるプロトン酸の使用量は、化合物（４）１モルに対して等モル量（１～１．０１モルであり、好ましくは１モルである。）であることが望ましい。１モル以上のプロトン酸を使用する場合は、処理後の有機相に使用したプロトン酸が残存しないように、水洗後の水相のｐＨが３以上になるまで有機相を水洗することが好ましい。水相のｐＨが３未満の場合には、有機相に使用したプロトン酸塩が残存し、続くＡとの反応において、Ａのプロトン酸塩が生成し、本発明の組成物中に残存することで、重合時の触媒毒となることが懸念される。

[0078] 本製造方法においては、上記のように調製された化合物（３）の溶液を、そのままＡとの反応に使用することができる。

[0079] 本発明の製造方法に使用されるＡとしては、前記した総炭素数２５以上（好ましくは、３０以上、より好ましくは、３５以上）の５又は６員の単環式含窒素芳香族複素環化合物が挙げられる。Ａの具体例としては、例えば、２，５－ジノナデシルピリジン、２，６－ジノナデシルピリジン、２－ノナデシル－５－オクタデシルピリジン、２－ノナデシル－４－オクタデシルオキシピリジン、２－ノナデシル－６－オクタデシルオキシピリジン、４－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、５－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール、２－ノナデシル－１－オクタデシルイミダゾール等が挙げられる。

[0080] 中でも、化合物（３）と、 C_{9-30} アルキル基（好ましくは、 C_{14-30} アルキル基）又は C_{9-30} アルコキシ基（好ましくは、 C_{14-30} アルコキシ基）を２個以上（好ましくは、２個）有する、総炭素数２５以上のＡとの反応により得られる、化合物（１）は、炭化水素溶媒にも可溶となる。

- [0081] 本発明の製造方法における、反応温度及び時間は特に限定されないが、反応温度は、通常、 0°C ～ 40°C 、好ましくは、 10°C ～ 35°C 、より好ましくは、室温（ 15°C ～ 30°C ）であり、時間は、10分以上である。
- [0082] 化合物（3）と前記Aとの反応終了後、反応液を無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等の乾燥剤で脱水した後、溶媒を除去することにより、化合物（1）を得ることができる。
- [0083] また、別法として、化合物（3）と前記Aとの反応終了後、反応溶媒の一部を留去することにより、又は溶媒希釈、溶媒留去（溶媒置換）を単回、又は複数回行うことにより、化合物（1）の溶液を得ることができる。
- [0084] 前記化合物（3）の好ましい態様は、前記化合物（1）におけるアニオン部分の好ましい態様（化合物（1-1）～化合物（1-3）のアニオン部分）に準ずる。
- [0085] また、更なる別法として、前記Aとプロトン酸との塩（例えば、Aの塩酸塩）をあらかじめ調製し、等モル量の当該塩と化合物（4）とを溶媒中で混合し、攪拌することによっても、化合物（1）の溶液を得ることができる。
- [0086] 別法における、プロトン酸及び溶媒の種類、反応温度、反応時間等は、前記した本発明の製造方法に準ずる。
- [0087] 好適な化合物（4）としては、以下の化合物が挙げられる。

[化合物（4-1）]

前記式（4）中の

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基（例、トリフルオロメチル基）で置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基又は9-フェナントリル基であり、

Mが、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はバリウムであり、且つ

n が、1 又は 2 である、
化合物 (4)。

[0088] [化合物 (4-2)]

前記式 (4) 中の

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、1 個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換された、フェニル基、1-ナフチル基又は 2-ナフチル基であり、

M が、リチウム、ナトリウム又はカリウムであり、且つ

n が、1 である、
化合物 (4)。

[0089] [化合物 (4-3)]

前記式 (4) 中の

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、全て同一の、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基であり、

M が、リチウム又はナトリウムであり、且つ

n が、1 である、
化合物 (4)。

[0090] 化合物 (4) の好ましい具体例としては、例えば、リチウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ナトリウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、リチウム テトラキス (ノナフルオロ [1, 1'-ビフェニル] -4-イル) ボレート、リチウム テトラキス (ヘプタフルオロ-2-ナフチル) ボレート、リチウム [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、ナトリウム [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、リチウム テトラキス (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル) ボレート、リチウム テトラ

キス（１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル）ボレート、ナトリウム テトラキス（２，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－１－ナフチル）ボレート、ナトリウム テトラキス（１，３，４，５，６，７，８－ヘプタフルオロ－２－ナフチル）ボレート等の公知化合物が挙げられる。

[0091] 本発明の化合物は、炭化水素溶媒に可溶であり、且つ、塩基性及び求核性の高いアミン化合物やそのプロトン酸塩、総炭素数が７以下のエーテル化合物等の触媒毒となり得る化合物を含有しない。そのため、オレフィンやジエンの重合用助触媒として有用である。

[0092] 本発明は、本発明の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンから成る群から選ばれる少なくとも１種のモノマーを重合することを含む、重合体の製造方法を包含する。

[0093] 本発明の化合物を助触媒として使用する重合体の製造は、具体的には、例えば、後述する試験例に記載の方法に準じて、実施することができる。

実施例

[0094] 以下の製造例及び実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの製造例及び実施例のみに限定されるものではない。％は、収率についてはmol/mol％を示し、その他については特記しない限り、重量％を示す。また、室温とは、特記しない限り、１５℃から３０℃の温度を示す。

[0095] なお、分析に際しては下記機器を使用した。

¹H-NMR及び¹⁹F-NMR：日本電子株式会社（JEOL）製400YH

また、下記実施例において使用した溶媒及び試薬は、特に明記していない場合は、シグマアルドリッチ、東京化成工業株式会社、富士フイルム和光純薬株式会社、純正化学株式会社、関東化学株式会社、コンビ・ブロック社等の販売業者から購入した。NMR測定に使用した重溶媒は、ケンブリッジアイソトープ研究所から購入した。

[0096] [製造例１]

2, 6-ビス(ノナデセー１-ニル)ピリジンの合成

ピリジン-2, 6-ジカルバルデヒド(1.0 g, 7.4 mmol)、臭化オクタデシルトリフェニルホスホニウム(10 g, 17 mmol)及びテトラヒドロフラン(100 mL)の混合物に、tert-ブトキシカリウム(2.0 g, 18 mmol)を室温に加えた。混合物を60℃で2時間攪拌し、室温に放冷した。反応混合物を注意深く水に加え、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。得られた残渣をジエチルエーテルに懸濁させて、不溶物を濾別し、濾液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/酢酸エチル=98/2から90/10)で精製することにより、2, 6-ビス(ノナデセー１-ニル)ピリジン(E/Z混合物; 3.9 g, 86%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.20-1.48 (60H, m), 2.56-2.62 (4H, m), 5.82-5.89 (1H, m), 6.42-6.49 (2H, m), 7.04 (2H, d), 7.26-7.35 (1H, m), 7.53-7.57 (1H, m).

[0097] 〔製造例2〕

2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジンの合成

製造例1で得られた2, 6-ビス(ノナデセー１-ニル)ピリジン(E/Z混合物; 3.5 g, 5.8 mmol)、10% Pd/C(50%含水; 0.70 g)及びテトラヒドロフラン(100 mL)の混合物を水素雰囲気下、室温常圧で15時間攪拌した。混合物を濾過した後、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/酢酸エチル=95/5)で精製することにより、2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジン(3.0 g, 85%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.17-1.40 (64H, m), 1.65-1.70 (4H, m), 2.72-2.76 (4H, m), 6.93 (2H, d), 7.48 (1H, t).

[0098] 〔製造例3〕

2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジン塩酸塩の合成

製造例2で得られた2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジン(3.0 g, 4.9 mmol)のn-ヘキサン溶液(30 mL)に1 M 塩化水素-ジエチルエーテル溶液(10 mL)を室温に加え、1時間攪拌した。得られた沈殿物を濾取し、n-ヘキサンで洗浄、減圧下で乾燥することにより、2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジン塩酸塩(3.0 g, 94%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.24-1.45 (64H, m), 1.79-1.87 (4H, m), 3.32 (4H, br), 7.41 (2H, d), 8.08 (1H, br).

[0099] [実施例1]

2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

製造例3で得られた2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジン塩酸塩(0.50 g, 0.77 mmol)及びリチウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの一ジエチルエーテル錯体(0.59 g, 0.78 mmol)をジクロロメタン(20 mL)に懸濁させた後、室温下、1時間攪拌した。得られた懸濁液を濾過し、濾液を50°Cで減圧濃縮することにより、2, 6-ジ(ノナデシル)ピリジニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.99 g, 99%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.85-0.89 (6H, m), 1.23-1.35 (64H, m), 1.72-1.76 (4H, m), 2.94-2.98 (4H, t), 7.57 (2H, d), 8.27 (1H, dd);

^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -133.3 (8F, t), -163.2 (4F, t), -167.7 (8F, t).

[0100] 実施例1で得られた化合物は、10重量%の濃度でメチルシクロヘキサンに溶解することを確認した。

[0101] [製造例4]

2-(ノナデセ-1-ニル)-5-オクタデコキシピリジンの合成

5-オクタデコキシピリジン-2-カルバルデヒド(2.0 g, 5.3 mmol)、臭化オクタデシルトリフェニルホスホニウム(7.0 g, 12 mmol)及びテトラヒドロフラン(100 mL)の混合物に、tert-ブトキシカリウム(1.4 g, 12 mmol)を室温に加えた。混合物を60

℃で2時間攪拌し、室温に放冷した。反応混合物を注意深く水に加え、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をジエチルエーテルに懸濁させて、不溶物を濾別し、濾液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン／酢酸エチル＝98／2～90／10）で精製することにより、2-（ノナデセ-1-ニル）-5-オクタデコキシピリジン（*E*/*Z*混合物；3.1 g, 95%）を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.87 (6H, t), 1.24-1.50 (60H, m), 1.76-1.80 (2H, m), 2.48-2.54 (2H, m), 3.95-4.00 (2H, m), 7.71-7.78 (1H, m), 6.36-6.40 (1H, m), 7.13-7.18 (2H, m), 8.2-8.27 (1H, m).

[0102] [製造例5]

2-ノナデシル-5-オクタデコキシピリジンの合成

製造例4で得られた2-（ノナデセ-1-ニル）-5-オクタデコキシピリジン（*E*/*Z*混合物；2.5 g, 4.1 mmol）、10% Pd/C（50%含水；0.70 g）、*n*-ヘキサン（100 mL）及びテトラヒドロフラン（100 mL）の混合物を水素雰囲気下、室温常圧で15時間攪拌した。反応混合物を濾過後、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン／酢酸エチル＝95／5）で精製することにより、2-ノナデシル-5-オクタデコキシピリジン（1.0 g, 40%）を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.87 (6H, t), 1.17-1.40 (64H, m), 1.42-1.76 (4H, m), 2.67-2.72 (2H, m), 3.95 (1H, t), 7.02 (2H, d), 7.10 (2H, dd), 8.19 (1H, d).

[0103] [製造例6]

2-ノナデシル-5-オクタデコキシピリジン塩酸塩の合成

製造例5で得られた2-ノナデシル-5-オクタデコキシピリジン（1.0 g, 1.63 mmol）と*n*-ヘキサン（100 mL）の混合物に1.0 M塩化水素-ジエチルエーテル（10 mL）を加え、1時間攪拌した。減圧

下で溶媒を留去することにより、標題化合物（0.98 g, 93%）を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.24–1.45 (62H, m), 1.78–1.83 (4H, m), 3.14 (2H, t), 4.96 (2H, t), 7.50 (1H, d), 7.73–7.76 (1H, m), 8.20 (1H, d).

[0104] [実施例2]

2-ノナデシル-5-オクタデコキシピリジニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの合成

製造例6で得られた2-ノナデシル-5-オクタデコキシピリジン塩酸塩（0.25 g, 0.38 mmol）及びリチウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート ジエチルエーテル錯体（0.29 g, 0.38 mmol）をシクロヘキサン（50 mL）に懸濁させた後、室温下、1時間攪拌した。食塩水を加えて、有機相を洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。45℃で減圧乾燥することにより、標題化合物（0.45 g, 90%）を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.86–0.90 (6H, m), 2.00–1.44 (62H, m), 1.70–1.86 (4H, m), 2.91 (2H, t), 4.04 (2H, t), 7.66 (1H, d), 7.83 (1H, d), 7.93 (1H, dd);

^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -134.0 (8F, d), -163.4 (4F, t), -167.5 (8F, t).

[0105] 実施例2で得られた化合物は、10重量%の濃度でメチルシクロヘキサンの溶解することを確認した。

[0106] [製造例7]

1-オクタデシルイミダゾール-2-カルバルデヒドの合成

1H-イミダゾール-2-カルバルデヒド（2.0 g, 21 mmol）、1-ブロモオクタデカン（7.5 g, 22 mmol）、炭酸カリウム（4.5 g, 33 mmol）及びN,N-ジメチルホルムアミドの混合物を室温で15時間攪拌した。混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラ

フィー（*n*-ヘキサン-酢酸エチル＝98／2～90／10）で精製することにより、1-オクタデシルイミダゾール-2-カルバルデヒド（6.45 g, 89%）を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t), 1.24-1.30 (34H, m), 1.75-1.79 (2H, m), 4.36-4.40 (2H, m), 7.15 (1H, s), 7.29 (1H, d), 9.81 (1H, s).

[0107] [製造例8]

2-(ノナデセ-1-ニル)-1-オクタデシルイミダゾールの合成

製造例7で得られた1-オクタデシルイミダゾール-2-カルバルデヒド（5.0 g, 14 mmol）、臭化オクタデシルトリフェニルホスホニウム（10 g, 16.8 mmol）及びテトラヒドロフラン（50 mL）の混合物に、*tert*-ブトキシカリウム（2.0 g, 17.8 mmol）を室温で加えた。混合物を60℃で2時間攪拌し、室温に放冷した。反応混合物を注意深く水に加え、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をジエチルエーテルに懸濁させて、不溶物を濾別し、濾液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン／酢酸エチル＝98／2～90／10）で精製することにより、2-(ノナデセ-1-ニル)-1-オクタデシルイミダゾール（E/Z混合物；7.5 g, 89%）を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.11-1.73 (64H, m), 2.20-2.26 (2H, m), 3.85-3.90 (2H, m), 6.11-6.23 (1H, m), 6.67-6.74 (1H, m), 6.81-6.82 (1H, m), 6.98-7.09 (1H, m).

[0108] [製造例9]

2-ノナデシル-1-オクタデシルイミダゾールの合成

製造例8で得られた2-(ノナデセ-1-ニル)-1-オクタデシルイミダゾール（E/Z混合物；1.5 g, 2.6 mmol）、10%Pd/C（50%含水；0.30 g）及びテトラヒドロフラン（100 mL）の混合物を水素雰囲気下、室温常圧で15時間攪拌した。混合物を濾過した後、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-

ーヘキサン／酢酸エチル＝95／5)で精製することにより、2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾール(1.0g, 67%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.25-1.75 (66H, m), 2.60-2.64 (2H, m), 3.79-3.82 (2H, m), 6.79 (1H, d), 6.93 (1H, d).

[0109] [製造例10]

2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾール塩酸塩の合成

製造例9で得られた2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾール(0.88g, 1.5mmol)及びn-ヘキサン(100mL)の懸濁液に1M塩化水素-ジエチルエーテル溶液(10mL)を室温に加え、1時間撹拌した。得られた懸濁液の溶媒を減圧留去することにより、2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾール塩酸塩(0.98g, 100%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.25-1.40 (62H, m), 1.80-1.88 (4H, m), 3.02-3.07 (2H, t), 3.96-4.00 (2H, t), 6.97 (1H, d), 7.29 (1H, d).

[0110] [実施例3]

2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾリウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの合成

製造例10で得られた2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾール塩酸塩(0.98g, 1.57mmol)及びリチウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート ジエチルエーテル錯体(1.19g, 1.57mmol)をシクロヘキサン(30mL)に懸濁させた後、室温下、1時間撹拌した。食塩水を加えて、有機相を洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。45℃で減圧乾燥して、2-ノナデシルー1-オクタデシルイミダゾリウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.82g, 94%)を得た。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (6H, t), 1.25-1.43 (62H, m), 1.66-1.82 (4H, m), 2.81 (2H, t), 3.94 (2H, t), 6.99 (1H, d), 7.03 (1H, d);

^{19}F NMR (CDCl_3) δ : -133.9 (8F, t), -164.1 (4F, t), -167.9 (8F, t).

[0111] 実施例3で得られた化合物は、10重量%の濃度でメチルシクロヘキサン

に溶解することを確認した。

[0112] [試験例] (重合性能評価)

本発明の化合物又は組成物を助触媒として用いた一般的な重合方法を以下に示す。

[0113] グローブボックス内で、100mLのオートクレーブに、1-オクテン、トリイソブチルアルミニウム (TIBA, 0.55M n-ヘキサン溶液)、溶媒 (メチルシクロヘキサン (MCH)) を加え、モノマー溶液を調製した。重合触媒 (ジメチルシリレン (tert-ブチルアミド) - (テトラメチルシクロペンタジエニル) - チタニウム (IV) - ジクロリド (CGC))、トリイソブチルアルミニウム (0.55M n-ヘキサン溶液) 及び溶媒を加え、あらかじめ定めた濃度の触媒溶液を調製し、シュレンク管に移した。助触媒を溶媒に溶解し、あらかじめ定めた濃度の助触媒溶液を調製し、シュレンク管に移した。モノマー溶液、触媒溶液、及び助触媒溶液を混合した後の反応時には、溶媒総量及びトリイソブチルアルミニウム総量が一定になるように調製した。オートクレーブ内をエチレンガスでパージした後に、触媒溶液及び助触媒溶液をオートクレーブに順次加えてすぐに、エチレン圧力をあらかじめ定めた圧力に調節し、あらかじめ定めた温度 (25℃) であらかじめ定めた時間撹拌した。反応混合物を氷冷後、エチレンガスを抜いた後、混合物を、塩酸 (3mL) を含むメタノール (100mL) に注ぎ、30分間室温で撹拌した。沈殿物を濾取し、減圧下、60℃で乾燥することにより、エチレン-オクテン共重合体を得た。

[0114] (融点測定)

示差走査熱量測定法 (DSC) による測定を DSC 6220 機器 (Seiko Instruments Inc.) を用いて行い、試料 (重合体) を 10℃/分の速度で 40℃から 150℃に加熱し、融点を測定した。

[0115] 以下、各種助触媒を用いた 25℃での重合反応の結果を、それぞれ表 1 に示す。比較例 1 の助触媒としては、自体公知の方法 (例えば、米国特許第 6121185 号明細書等参照) により得られた N, N-ジオクタデシルメチ

ルアンモニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いた。

[0116] [表1]

助触媒	触媒量 (μmol)	溶媒	時間 (分)	収量 (g)	活性 (kg/mol of Ti · h)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
比較例 1 ¹⁾	0.5	MCH	6	0.033	5660	77.6
実施例 1	0.5	MCH	3	0.185	7400	79.3
実施例 2	0.5	MCH	3	1.76	70400	N.D.

反応条件；触媒：CGC、触媒：助触媒=1:1、TIBA（総量 3000 μmol ）、溶媒：メチルシクロヘキサン、溶媒総量（40 mL）、1-オクテン（1 mL）、エチレン圧（8 気圧）、25 $^{\circ}\text{C}$

¹⁾ ジ（オクタデシル）メチルアンモニウム テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

[0117] 表 1 によれば、実施例 1 及び 2 は、いずれも比較例 1 よりも高い重合活性を示すことが確認された。

産業上の利用可能性

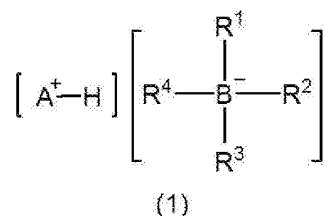
[0118] 本発明の化合物は、炭化水素溶媒に可溶であり、触媒毒にならないことから、オレフィンやジエンの重合用助触媒として有用である。

[0119] 本出願は、日本国で 2020 年 12 月 17 日に出願された特願 2020-209071 を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含されるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)：

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はフルオロ C_{1-4} アルキル基で置換された C_{6-14} アリール基を表し、

$[A^+-H]$ は、同一又は異なる2個以上の、 C_{1-30} アルキル基又は C_{1-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数25以上の5又は6員の単環式含窒素芳香族複素環化合物の環窒素原子がプロトン化されたカチオンを表す。]

で表される化合物。

[請求項2] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、1個以上の、フッ素原子又はトリフルオロメチル基でそれぞれ置換された、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、9-フェナントリル基又は3-フェナントリル基である、請求項1に記載の化合物。

[請求項3] R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が全て、ペンタフルオロフェニル基、2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロ-4-(1, 1'-ビフェニリル)基、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基又は1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基である、請求項1に記載の化合物。

[請求項4] Aが、同一又は異なる2個の、 C_{9-30} アルキル基又は C_{9-30} アルコキシ基で置換された、総炭素数25以上の5又は6員の単環式含窒

素芳香族複素環化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項5] 5 又は 6 員の単環式含窒素芳香族複素環化合物が、ピリジン又はイミダゾールである、請求項 4 に記載の化合物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の化合物からなる、オレフィン及びジエンからなる群より選択される少なくとも 1 種のモノマーの重合用の助触媒。

[請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の化合物を助触媒として使用して、オレフィン及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを重合することを含む、重合体の製造方法。