

明 細 書

発明の名称：

カルボキシラート金属錯体及びオレフィン重合用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、新規な周期律表第 10 族金属錯体、それを主成分とするオレフィン重合用触媒、及びその触媒を使用した重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、オレフィン重合用触媒として後周期遷移金属錯体を用いた方法が知られている。

一般的に、配位重合に用いる触媒系として、金属－水素結合、または金属－炭素結合をもつ金属錯体が使用されてきた。

J. Am. Chem. Soc., 127, 5132 (2005) (非特許文献 1) には、周期律表第 10 族の金属錯体を使用した酢酸ビニルの重合における重合機構と触媒失活機構が示されている。特に、触媒失活機構の 1 つとして、金属－アルキル結合への酢酸ビニル挿入後の β -アセトキシ脱離を提唱しているが、これは、 β -アセトキシ脱離により生成する金属－アセトキシ錯体が重合活性を有しないことを示しており、一般に金属－酸素結合へのオレフィン挿入は起こり得ないと認識されていた。

[0003] Chem. Commun., 744 (2002) (非特許文献 2) には、0 価の後周期金属錯体とリガンドをあらかじめ反応させたものを触媒として使用したエチレンとアクリル酸メチルとの共重合が示されている。この触媒系では、金属－ヒドリド錯体が生成して、重合反応が開始していると推測される。しかしながら、金属－ヒドリド錯体の熱安定性が低いため、触媒種の分解反応が進行し、重合活性が低くなっていると考えられる。

[0004] J. Am. Chem. Soc., 131, 14606 (2009) (非特許文献 3) は、単離した金属－メチル錯体触媒を使用したエチレンと酢酸ビニルとの共重合について記載し、単離した金属－メチル錯体触媒を使用した場合、系内で形成した金属

ーヒドリド錯体に比べて、重合活性がはるかに向上している。しかしながら、一般に金属ーアルキル錯体は、重合中の不純物によって分解する傾向があるなど、安定性に問題があり、工業的使用に向けて課題があった。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1 : J. Am. Chem. Soc., 127, 5132 (2005)

非特許文献2 : Chem. Commun., 744 (2002)

非特許文献3 : J. Am. Chem. Soc., 131, 14606 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、従来のオレフィン重合用後周期金属触媒よりも安定な周期律表第10族金属錯体、それを主成分とするオレフィン重合用触媒、及びその触媒を使用した重合体の製造方法を提供することにある。なお、本明細書では「オレフィン」は、極性基の有無に関わらず、エチレン性炭素ー炭素二重結合を有する炭化水素化合物を表す。

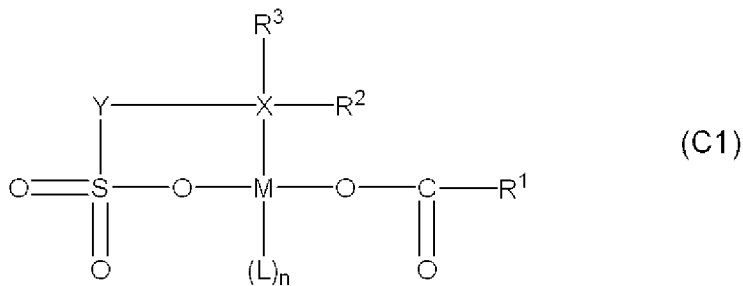
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、従来のオレフィン重合用後周期遷移金属触媒とは異なり、金属への配位原子がすべてヘテロ原子である安定な周期律表第10族金属錯体を開発し、それを触媒として使用するとオレフィン重合が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の[1]～[11]に関する。

[1] 一般式 (C1)

[化1]

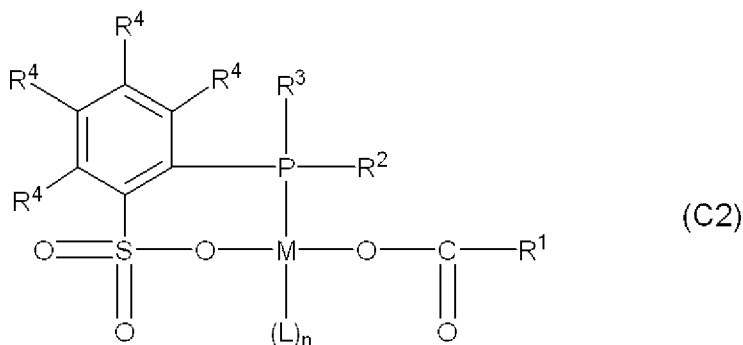


(式中、Mは周期律表第10族の金属原子を表し、Xはリン原子(P)または砒素原子(As)を表し、R¹は水素原子、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、R²とR³は結合して環構造を形成してもよく、Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素数1～70の2価の炭化水素基を表し、Lは中性の電子供与性配位子を表し、nは0、1/2、1、または2である。)

で示されるカルボキシラート金属錯体。

[2] 一般式(C1)で示されるカルボキシラート金属錯体が、一般式(C2)

[化2]



(式中、4個の R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数6～18のアリールオキシ基、またはハロゲン原子を表し、M、 R^1 、 R^2 、 R^3 、L、nは[1]の記載と同じ意味を示す。)

で示される[1]に記載のカルボキシラート金属錯体。

[3] 一般式(C2)中のMが、NiまたはPdである[2]に記載のカルボキシラート金属錯体。

[4] 一般式(C2)中の R^1 が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基である[2]または[3]に記載のカルボキシラート金属錯体。

[5] 一般式(C2)中の R^1 がメチル基またはトリフルオロメチル基である[4]に記載のカルボキシラート金属錯体。

[6] 一般式(C2)中の R^1 がメチル基である[5]に記載のカルボキシラート金属錯体。

[7] 一般式(C2)中の R^2 及び R^3 がともにイソプロピル基またはシクロヘキシル基である[2]～[6]のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体。

[8] 一般式(C2)中の R^4 がすべて水素原子である[2]～[7]のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体。

[9] 一般式(C2)中のLが2, 6-ジメチルピリジンであり、nが1である[2]～[8]のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体。

[10] [1]～[9]のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体を主成分とするオレフィン重合用触媒。

[11] [1]～[9]のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体を触媒として使用し、一般式(1)

[化3]



(式中、 R^5 は水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。)

で示されるオレフィンを単独であるいは2種以上を組み合わせる重合するか、または前記一般式(1)で示されるオレフィンと一般式(2)

[化4]



(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^7 は $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCOR}^8$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCOR}^8$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^9)_2$ または $-\text{CH}_2-\text{Hal}$ (R^8 は水素原子または炭素原子数1～5の炭化水素基を表し、 R^9 は水素原子、炭素数1～5の炭化水素基、炭素数6～18の芳香族性置換基、またはアルコキシカルボニル基を表し、 Hal はハロゲン原子を表す。)を表す。)

で示される極性基含有オレフィンとを共重合することを特徴とする重合体の製造方法。

発明の効果

[0009] 配位原子がすべてヘテロ原子である本発明の新規な周期律表第10族の金属錯体は安定で、オレフィン重合用の触媒成分として有用であり、オレフィンの単独重合、あるいは2種以上のオレフィンの共重合に長時間使用することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1で調製した金属錯体1のX線構造解析図である。

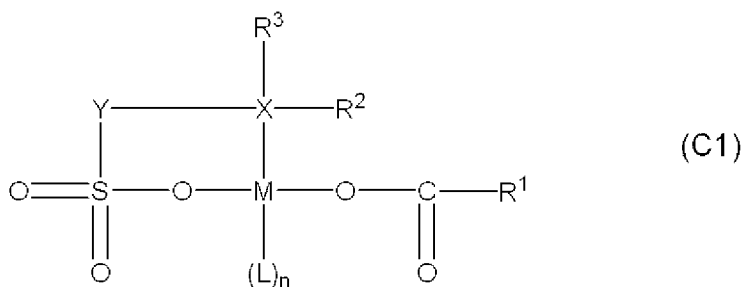
[図2]実施例2で調製した金属錯体2のX線構造解析図である。

発明を実施するための形態

[0011] [金属錯体]

本発明の金属錯体は、一般式(C1)

[化5]



で示される。

- [0012] 式中、Mは周期律表第10族の金属原子を表し、Xはリン原子(P)または砒素原子(As)を表し、R¹は水素原子、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、R²とR³は結合して環構造を形成してもよい。Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素数1～70の2価の炭化水素基を表す。Lは中性の電子供与性配位子を表し、nは0、1/2、1、または2である。

なお、本明細書では「炭化水素」は飽和、不飽和の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、及び芳香族炭化水素を含む。

- [0013] 以下、一般式(C1)で示される錯体の構造について説明する。

Mは周期律表第10族の元素を表す。周期律表第10族の元素としては、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)が挙げられるが、Ni及びPdが好ましく、Pdがより好ましい。

- [0014] Y-S(=O)₂-O-部位は電気陰性度の大きい酸素原子で金属原子Mに1電子配位している。Y-S(=O)₂-O-M間の結合電子は、MからY-S(=O)₂-O-に移動しているため、形式上、Y-S(=O)₂-O-をア

ニオン状態、Mをカチオン状態で表記することも可能である。

[0015] R¹は水素原子、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基における、炭素原子数1～30の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などが挙げられる。ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基におけるハロゲン原子はフッ素が好ましい。アルコキシ基は炭素原子数1～10のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。アリールオキシ基としては炭素原子数6～24のものが好ましく、フェノキシ基などが挙げられる。アシロキシ基としては、炭素原子数1～10のものが好ましく、アセトキシ基、ピバロキシ基が挙げられ、アミノ基としては、炭素原子数1～10のものが好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基が挙げられる。R¹としては入手が容易であることとコストの観点から、メチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基がより好ましい。

[0016] Lは中性の電子供与性配位子を表す。中性の電子供与性配位子Lとは、電子供与性基を有し、金属原子Mに2電子配位して金属錯体を安定化させることができる化合物であり、これにより金属錯体を単離することができる。

中性の電子供与性配位子としては、硫黄原子を有するものとしてジメチルスルホキシド(DMSO)が挙げられる。窒素原子を有するものとして、炭素原子数1～10のトリアルキルアミン、ジアルキルアミン、ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、キノリン、2-メチルキノリン、アニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、4-(N, N-ジメ

チルアミノ) ピリジン (DMA P)、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどが挙げられる。リン原子を有するものとして、トリメチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ (t-ブチル) ホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス (o-トリル) ホスフィン、トリフリルホスフィンなどが挙げられる。酸素原子を有するものとして、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。合成手法の観点から、窒素原子を有するもの、リン原子を有するものが好ましく、特に窒素原子を有するものが好ましい。

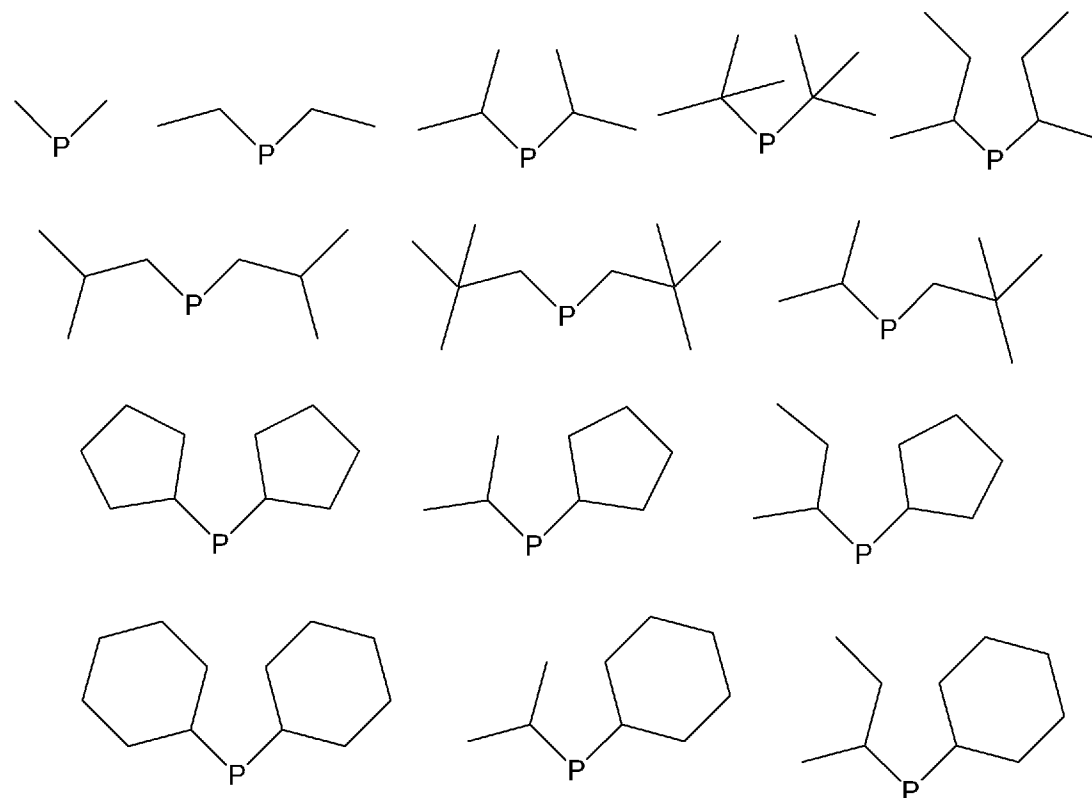
[0017] nは中性の電子供与性配位子Lの金属原子Mへの配位数を表し、0、1/2、1、または2である。nが1/2とは1つの2価の電子供与性配位子が2つの金属錯体に配位していることを意味する。nは、金属錯体を安定化させる意味で1/2または1が好ましい。なお、nが0の場合は配位子がないことを意味する。

[0018] Xはリン原子 (P) または砒素原子 (As) であり、Mに2電子配位している。Xとしては、入手容易であることと触媒コストの面からPが好ましい。

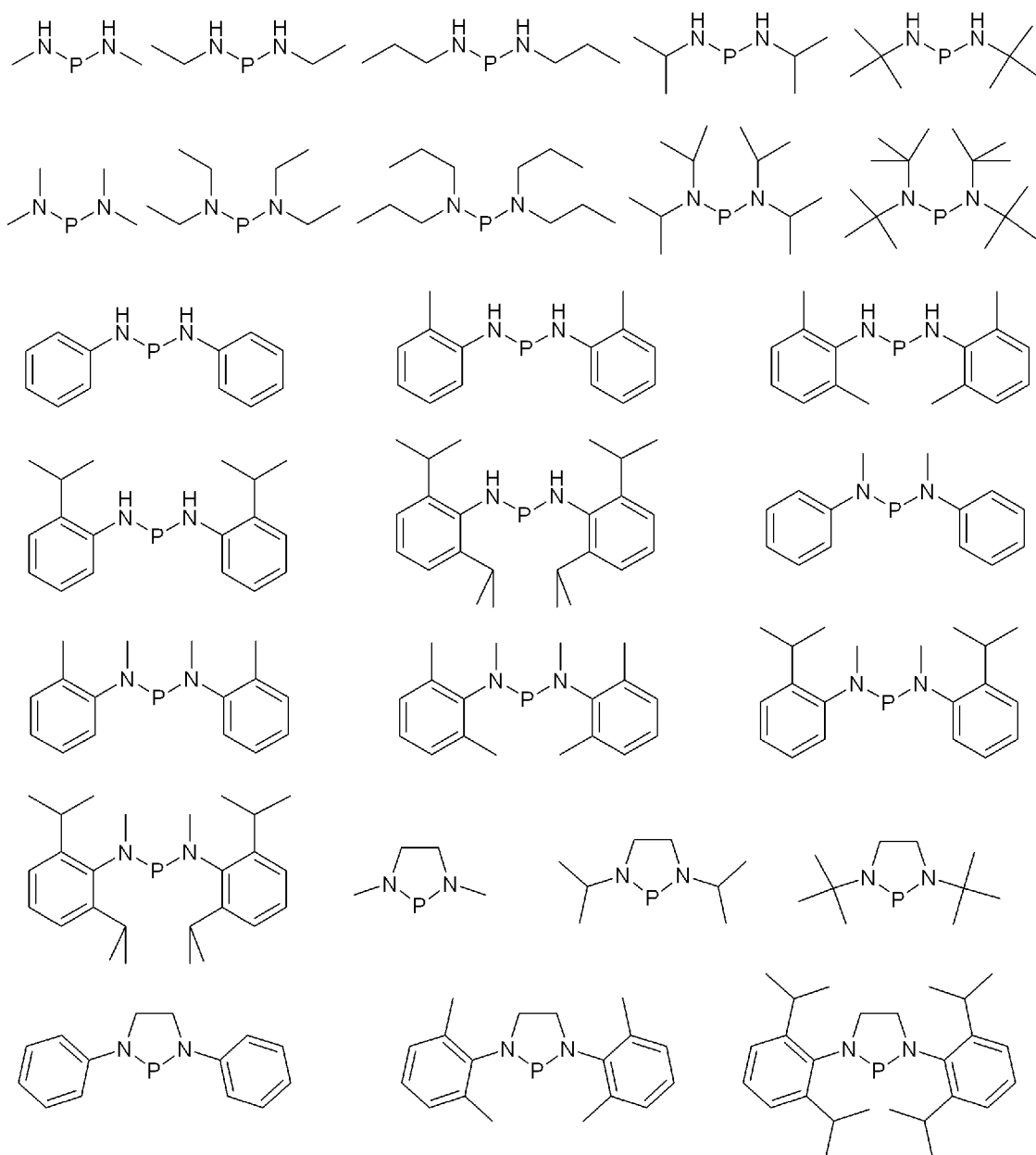
[0019] R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。アルコキシ基としては炭素原子数1~20のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。アリールオキシ基としては炭素原子数6~24のものが好ましく、フェノキシ基などが挙げられる。シリル基としてはトリメチルシリル基、アミノ基としてはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などが挙げられる。また、R²とR³は同じであっても、異なってもよい。また、R²とR³は結合して環構造を形成してもよい。R²及びR³のハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の基で置換されてい

てもよい炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基における、炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、フリル基などが挙げられる。ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる 1 つ以上の基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基における、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基の具体例としては R¹の説明と同様のものが挙げられる。R²及び R³はアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基がより好ましく、イソプロピル基、シクロヘキシル基が最も好ましい。

[0020] X が P (リン原子) の場合、[(R²)(R³)P] 部位としては、具体的に以下の構造が挙げられる。なお、下記構造式では P と M 及び Y との結合は省略している。また、構造式中、Me はメチル基、iPr はイソプロピル基、tBu は t - ブチル基を表す。

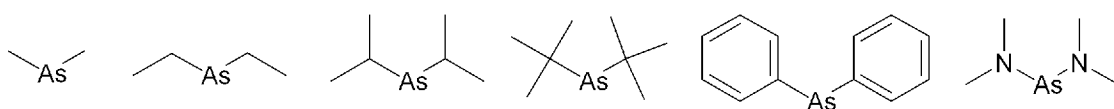


[化10]



[0021] XがAs（砒素原子）の場合、 $[(R^2)(R^3)As]$ 部位としては、具体的に以下の構造が挙げられる。なお、下記構造式ではAsとM及びYとの結合は省略している。

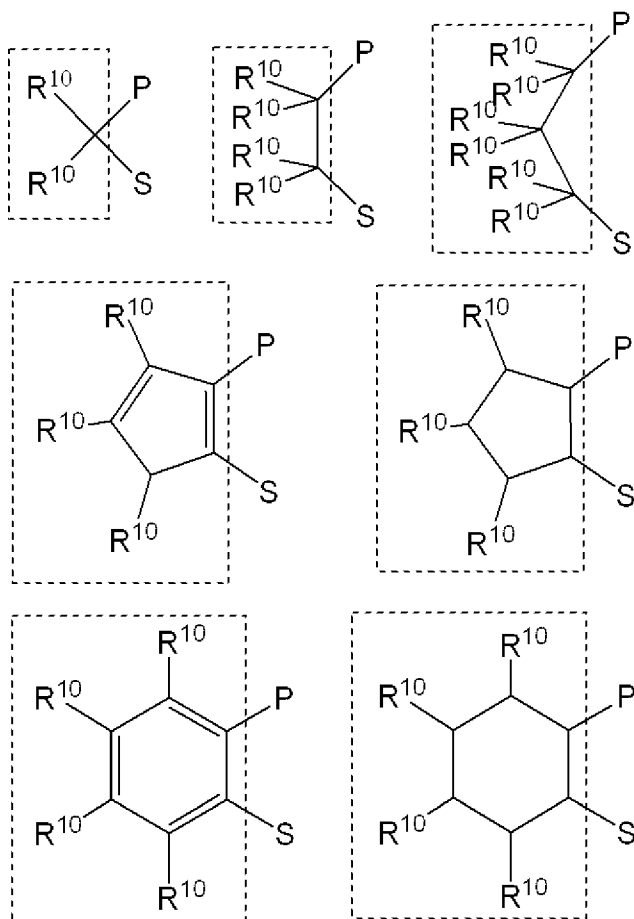
[化11]



[0022] Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、

及びアミノ基から選ばれる１つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素数１～７０の２価の炭化水素基（架橋構造）を表す。ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる１つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素数１～７０の２価の炭化水素基における、炭素原子数１～７０の炭化水素基としてはアルキレン基、アリーレン基等が挙げられる。特に好ましくはアリーレン基である。

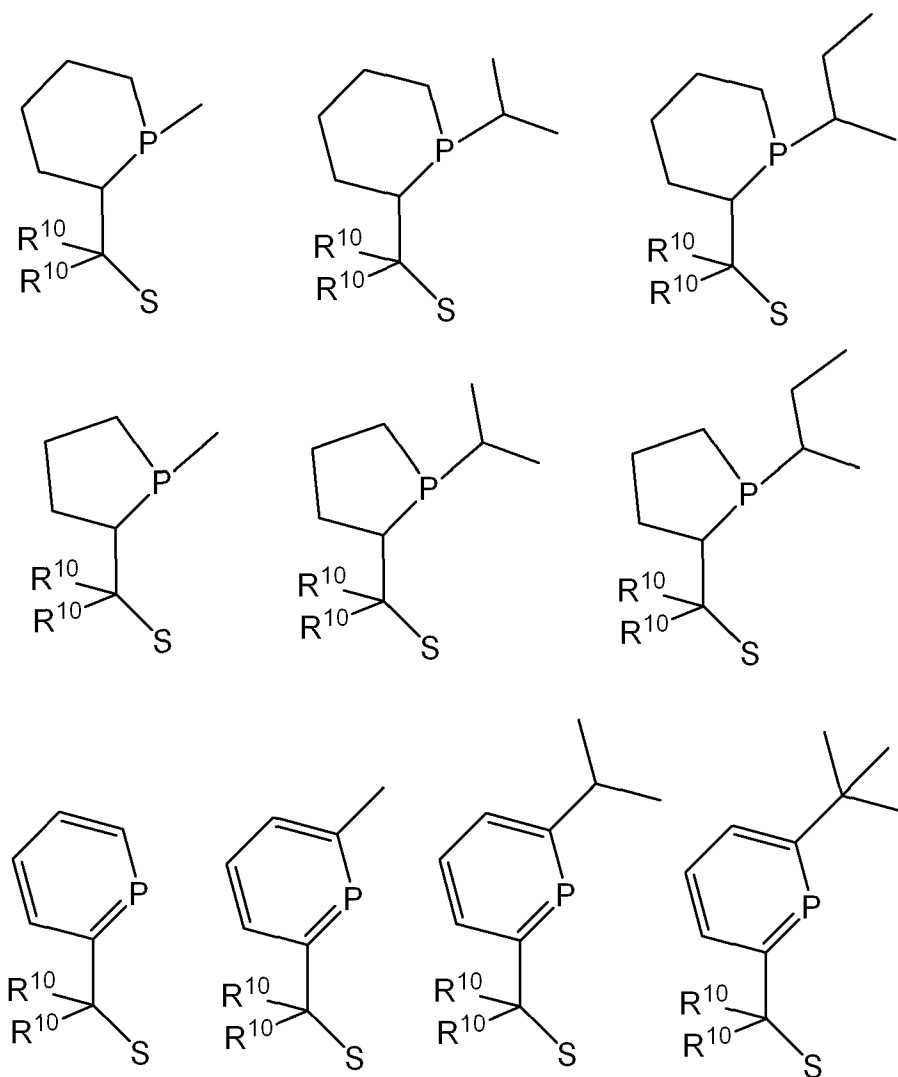
[0023] 架橋構造ＹはＸと硫黄原子（Ｓ）を結合する架橋部位である。ＸをＰ原子で示した架橋構造Ｙの具体例を以下に示す。ここで、複数の R^{10} は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子１～２０の炭化水素基、またはハロゲン原子で置換された炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。



[0024] 置換基 R^2 及び R^3 は、Ｙ部位と結合して環構造を形成してもよい。具体的に

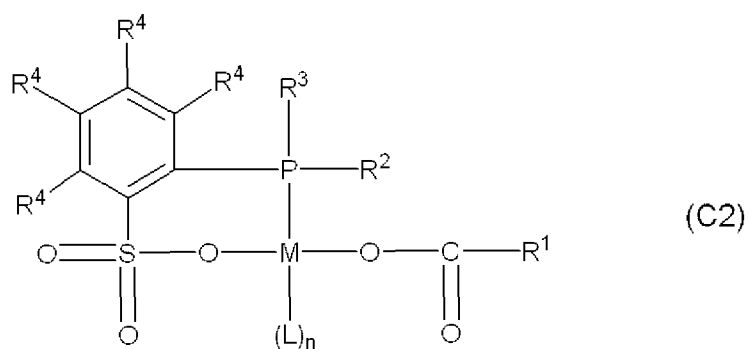
は以下の構造が挙げられる。

[化13]



[0025] 一般式 (C 1) で示される金属錯体の中でも、特に以下の一般式 (C 2) で示されるものが好ましい。

[化14]



[0026] 式中、4個の R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数6～18のアリールオキシ基、またはハロゲン原子を表し、M、 R^1 、 R^2 、 R^3 、L、及びnは一般式(C1)と同じ意味を表す。炭素原子数1～8のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基などが挙げられる。炭素原子数1～8のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。炭素原子数6～18のアリールオキシ基としてはフェノキシ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、フッ素が挙げられる。

[0027] 式(C2)においては、 R^1 はメチル基が好ましく、 R^2 及び R^3 は、ともにシクロヘキシル基またはイソプロピル基が好ましい。4個の R^4 はそれぞれ水素原子が好ましい。Lは、ジメチルスルホキシド、ピリジン、2,6-ジメチルピリジン(ルチジン)、キノリン、2-メチルキノリン、またはN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンが好ましく、特に2,6-ジメチルピリジン(ルチジン)が好ましい。nは、1/2または1が好ましく、特に1が好ましい。Mは、NiまたはPdが好ましく、特にPdが好ましい。

[0028] 本発明の金属錯体(C1)及び(C2)の合成方法は特に制限されず、公知の方法により、またはそれらを組み合わせることにより合成することができる。すなわち、0価あるいは2価のMソース、一般式(C1)または(C2)中の配位子、及び中性の電子供与性配位子Lとを反応させて合成することができる。

[0029] 0価のMソースは、パラジウムソースとして、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムが挙げられ、ニッケルソースとして、テトラカルボニルニッケル、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケルが挙げられる。

[0030] 2価のMソースは、パラジウムソースとして、(1,5-シクロオクタジ

エソ) 塩化ノニシツル、 (1, 5-シクロオクタジエン) (メチル) 塩化ノ

ニジウ△、(アリル) 塩化ニジウ△、塩化ニジウ△、臭化ニジウ△、

酢酸 CH_3COOH 、硝酸 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 H_2O 、 NaOH

[illegible]

'N 'N) (II) $\nabla \zeta \in \mathbb{N} \square \square \zeta$ ($\zeta \in \mathbb{N} \zeta \cap \mathbb{N} \zeta \neq \mathbb{N} \zeta$)

$$(II) \quad \forall G_0 \subseteq V, |G_0| \leq k-1 \quad (G_0 \cong L(G) \cap I \neq \emptyset \Rightarrow |G_0| \leq k-1 - N^-, N)$$

2. 証明 (II) 1. $\forall x \in \mathbb{N} \exists y \in \mathbb{N} (x + y = 1)$ (1) $x = 0$ のとき $0 + 1 = 1$ であるから、 $\exists y \in \mathbb{N} (0 + y = 1)$ である。

の酸ハラジウム (II) が挙げられ、ニツケルソーとして、(アリアル) 塩化

ニツケル、(アリル) 臭化ニツケル、塩化ニツケル、酢酸ニツケル、ピス(

[illegible]

□□ニツクル(II)、(1, 2-シメキシエタノ)シヅクモニツクル(II)

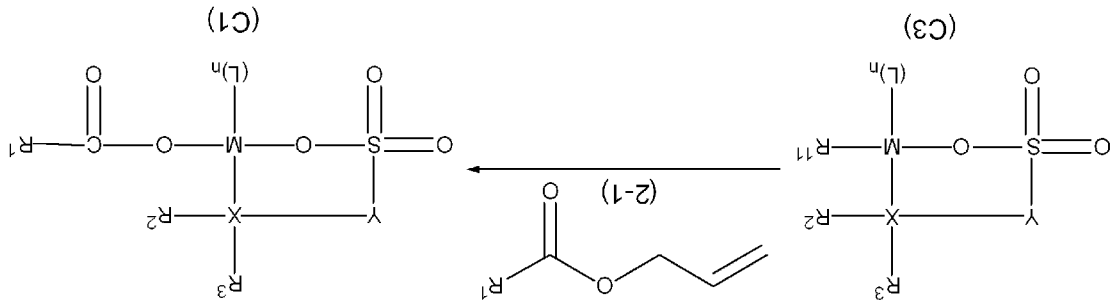
()、トリフルオロメタンスルホン酸ニツケル (II) などが挙げられる。

[0031] 一般式 (C1) 及び一般式 (C2) で示される金属錯体は、対応するM-

トトリノ錯体またはM-アルキル錯体(両者を合わせて「(C3)」とする

。) とアリルエタール (2-1) とを反応させて合成することもできる。

[517]



式中、R¹¹は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を表し、R¹、R

²、R₃、X、Y、M、L、及びnは前記と同じ意味を表す。なお、上式は金屬

錯体 (C1) の合成法を表しているが、金属錯体 (C2) も同様の方法によ

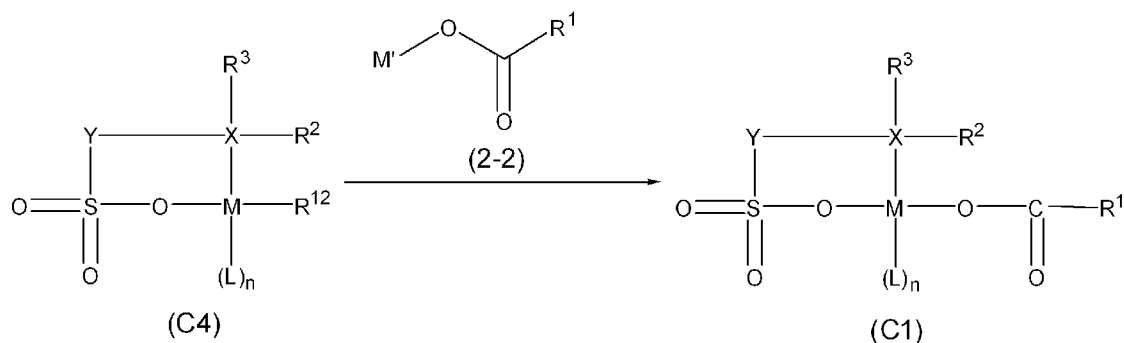
に合成できる。

[0032] また、一般式 (C1) 及び一般式 (C2) で示される金属錯体は、対応す

るM-ハロゲン錯体(C4)とカルボキシラート金属塩(2-2)と反応さ

此で合成するとしても可。

[化16]



式中、R¹²はハロゲン原子を表し、M' は金属原子を表し、R¹、R²、R³、X、Y、M、L、及びnは前記と同じ意味を表す。なお、上式は金属錯体（C1）の合成法を表しているが、金属錯体（C2）も同様の方法により合成できる。

R¹²が表すハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子が挙げられ、経済性の面から塩素原子または臭素原子が好ましい。

[0033] 本合成法で利用できるカルボキシレート金属塩（2-2）の具体例としては、酢酸銀、トリフルオロ酢酸銀、プロピオン酸銀、2-エチルヘキサン酸銀、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、プロピオン酸リチウム、2-エチルヘキサン酸リチウム、酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、酢酸カリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム等が挙げられる。

[0034] 一般式（C1）または一般式（C2）で示される金属錯体は、担体に担持して重合に使用することもできる。この場合の担体は、特に限定されないが、シリカゲル、アルミナなどの無機担体、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの有機担体などを挙げることができる。金属錯体の担持法としては、金属錯体の溶液を担体に含浸させて乾燥する物理的な吸着方法や、金属錯体と担体とを化学的に結合させて担持する方法などが挙げられる。

[0035] [モノマー]

本発明の重合体の製造方法に用いられる第1のモノマーであるオレフィン

は、一般式（１）

[化17]



で示される。

[0036] 一般式（１）において、 R^5 は水素原子または炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。 R^5 としては、水素原子、炭素原子数１～３のアルキル基または炭素原子数６～２０のアリール基が好ましい。具体的には、一般式（１）のオレフィンとして、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチルー１－ペンテン、１－オクテン、スチレンが挙げられる。この中でも特に、エチレン及びプロピレンが好ましい。またこれらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] 本発明で重合に用いられる第２のモノマーである極性基を含有するオレフィン、一般式（２）

[化18]



で示される。

[0038] 一般式（２）において、 R^6 は水素原子またはメチル基を表す。 R^7 は $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCOR}^8$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCOR}^8$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^9)_2$ または $-\text{CH}_2-\text{Hal}$ （ R^8 は水素原子または炭素原子数１～５の炭化水素基を表し、 R^9 は水素原子、炭素数１～５の炭化水素基、炭素数６～１８の芳香族性置換基、またはアルコキシカルボニル基を表し、 Hal はハロゲン原子を表す。）を表す。 R^8 は水素原子または炭素原子数１～３のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。 R^9 は、水素原子、炭素数１～３のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、 t -ブトキシカルボニル基、またはベンジロキシカルボニル基が好ましい。 Hal としては、塩素原子または臭素原子が好ましい。

[0039] 一般式（２）で示される極性基を有するビニル化合物の具体例としては、酢酸ビニル、酢酸アリル、アリルアルコール、メタクリル酸メチル、メタク

リル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸、アクリロニトリル、ア릴アミン、N-ア릴アニリン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-ア릴アミン、N-ベンジルオキシカルボニル-N-ア릴アミン、N-ベンジル-N-ア릴アミン、塩化ア릴、臭化ア릴などが挙げられる。この中でも特に、酢酸ビニル、酢酸ア릴、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、またはアクリロニトリルが好ましい。これらは1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0040] 一般式(1)で示されるオレフィンと一般式(2)で示される極性基含有オレフィンの組み合わせとしては、エチレンと酢酸ビニル、エチレンと酢酸ア릴、エチレンとア릴アルコール、エチレンとメタクリル酸メチル、エチレンとメタクリル酸、エチレンとアクリル酸メチル、エチレンとアクリル酸、エチレンとアクリロニトリル、エチレンとア릴アミン、エチレンとN-ア릴アニリン、エチレンとN-*t*-ブトキシカルボニル-N-ア릴アミン、エチレンとN-ベンジルオキシカルボニル-N-ア릴アミン、エチレンとN-ベンジル-N-ア릴アミン、エチレンと塩化ア릴、エチレンと臭化ア릴、プロピレンと酢酸ビニル、プロピレンと酢酸ア릴、プロピレンとア릴アルコール、プロピレンとメタクリル酸メチル、プロピレンとメタクリル酸、プロピレンとアクリル酸メチル、プロピレンとアクリル酸、プロピレンとアクリロニトリル、プロピレンとア릴アミン、プロピレンとN-ア릴アニリン、プロピレンとN-*t*-ブトキシカルボニル-N-ア릴アミン、プロピレンとN-ベンジルオキシカルボニル-N-ア릴アミン、プロピレンとN-ベンジル-N-ア릴アミン、プロピレンと塩化ア릴、プロピレンと臭化ア릴などが挙げられる。これらの中でも重合体の性能と経済性の面でエチレンと酢酸ビニル、エチレンと酢酸ア릴、エチレンとア릴アルコール、エチレンとメタクリル酸メチル、エチレンとアクリル酸メチル、エチレンとアクリロニトリル、エチレンと塩化ア릴、エチレンとア릴アミンが好ましい。

[0041] また、本発明の(共)重合体の製造方法では、一般式(1)と一般式(2)

）で示されるモノマーに加えて、１種類あるいはそれ以上の第３のモノマーを共重合させてもよい。

第３のモノマーとしては、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ノルボルネン、一酸化炭素などが挙げられる。

[0042] [重合方法]

重合方法は特に制限されるものではなく、一般に使用される方法で重合可能である。すなわち、溶液重合法、懸濁重合法、気相重合法などのプロセス法が可能であるが、特に溶液重合法、懸濁重合法が好ましい。また重合様式は、バッチ様式でも連続様式でも可能である。また、一段重合でも、多段重合でも行うこともできる。

[0043] 一般式（Ｃ１）または（Ｃ２）で示される金属錯体触媒とモノマー総量のモル比は、モノマー／金属錯体の比で、１～１０，０００，０００の範囲、好ましくは１０～１，０００，０００の範囲、より好ましくは１００～１０，０００の範囲が用いられる。

[0044] 一般式（１）及び一般式（２）で示されるモノマーの仕込み比は目的とする共重合体の組成比にあわせて適宜調節する。第３のモノマーを使用する場合も同様である。

[0045] 重合温度は、特に限定されない。通常－３０～２００℃の範囲で行われ、好ましくは０～１８０℃、より好ましくは２０～１５０℃の範囲で行われる。

一般式（１）で示されるオレフィンの圧が内部圧力の大半を占める重合圧力については、常圧から２０ＭＰaの範囲内、好ましくは常圧から１０ＭＰaの範囲内で行われる。

[0046] 重合時間は、プロセス様式、重合活性などにより適宜調整することができ、数分の短い時間も、数千時間の長い反応時間も可能である。

[0047] 重合系中の雰囲気は、触媒の活性の低下を防ぐため、重合モノマー以外の窒素やアルゴンなどの不活性ガスで満たし、空気、酸素、水分などが混入しないことが好ましい。また溶液重合の場合、重合モノマー以外に不活性溶媒

を使用することが可能である。不活性溶媒は、特に限定されないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどの芳香族エステルなどが挙げられる。

[0048] 重合反応終了後、生成物である（共）重合体は、公知の操作、処理方法（例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去、再沈殿など）により後処理して単離される。

（共）重合体は、通常の熱可塑性樹脂の条件で、ペレット状、フィルム状、シート状などに成形することができる。

[0049] 得られた（共）重合体は、射出成形、押出し成形、フィルム成形などの成形により、それ自体で製品にすることができる。あるいは、ポリオレフィンなどに添加して接着性、印刷性など表面特性の改質剤、無極性なポリオレフィンと極性の高い他の樹脂との相溶化剤、顔料などの分散剤として使用することができる。あるいは、塗料やインキ、接着剤、バインダー、可塑剤、滑剤、潤滑油、界面活性剤などの用途も挙げることができる。

実施例

[0050] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

[0051] [金属錯体化合物の解析方法]

実施例で得た金属錯体 1 及び金属錯体 2 の構造は、リガク（株）製 CCD 型単結晶 X 線回折装置（Mercury CCD）を用いた X 線結晶構造解析により決定した。X 線としては Mo の K_{α} 線（ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ）を用い、 $2\theta = 50^\circ$ までの反射を用いた。反射強度はローレンツ効果により補正した。構造は S I R-97 による直接法により解き、SHELXL-97 により最適化した。水素以外の

原子は異方的に最適化し、水素原子はAFIX instructionを用いて配置した。

[0052] [重合体の構造の解析方法]

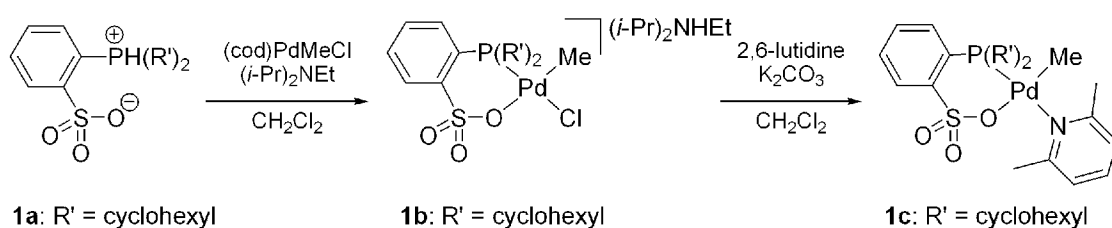
実施例で得た重合体の構造は、日本電子（株）製JNM-ECS400を用いた各種NMR解析により決定した。一般式（2）で示される極性基含有オレフィンに由来するモノマーユニットの含有率と共重合体末端構造は、溶媒として1, 2, 4-トリクロロベンゼン（0.55 mL）及び緩和試薬としてCr(acac)₃（10 mg）を用い、120℃において、逆ゲート付きデカップリング法を用いた¹³C-NMR（9.0マイクロ秒の90°パルス、スペクトル幅：31 kHz、緩和時間：10秒、取り込み時間：10秒、FIDの積算回数5,000～10,000回）によって決定した。

[0053] 数平均分子量及び重量平均分子量は、東ソー（株）製、TSK gel GMHHR-H（S）HTカラム（7.8 mm I.D. × 30 cmを2本直列）を備えた東ソー（株）製高温GPC装置、HLC-8121GPC/HTを用い、ポリスチレンを分子量の標準物質とするサイズ排除クロマトグラフィー（溶媒：1, 2-ジクロロベンゼン、温度：145℃）により算出した。

[0054] 金属錯体 1c：

下記の反応スキームに従って金属錯体 1c を合成した。

[化19]



[0055] (a) 化合物 1a の合成

アルゴン雰囲気下、ベンゼンスルホン酸（東京化成工業製、0.66 g, 4.2 mmol）のテトラヒドロフラン（THF）溶液（20 mL）に、n-ブチルリチウム（関東化学製、1.65 Mヘキサン溶液、5.1 mL, 8.4 mmol）を0℃で加え、室温で2.5時間攪拌した。反応容器を-7

8℃に冷却した後にクロロジシクロヘキシルホスフィン (Sigma-Aldrich社製, 0.89 g, 3.8 mmol) を-78℃で加え、室温で24時間攪拌した。反応をトリフルオロ酢酸 (東京化成工業製、0.50 M THF 溶液, 8.4 mL, 4.2 mmol) で停止した後に、生じた沈殿をろ過によって回収し減圧下乾燥し、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ) ベンゼンスルホン酸 (2-(dicyclohexylphosphino)benzenesulfonic acid) (化合物 1 a) を得た。収量は0.66 g (85%) であった。

[0056] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 0.98-0.27 (m, 4H), 1.30-1.58 (m, 6H), 1.62-1.78 (m, 4H), 1.88 (br s, 4H), 2.28 (br s, 2H), 3.33 (br s, 2H), 5.19 (br d, $^1J_{\text{PH}} = 370$ Hz, 1H), 7.48-7.58 (m, 2H), 7.80 (br s, 1H), 8.27 (br s, 1H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : δ 25.0 (s), 25.6-26.2 (m), 28.8 (br), 30.3 (br), 34.6 (br d, $^1J_{\text{PC}} = 40$ Hz), 113.4 (br d, $^1J_{\text{PC}} = 87$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz), 130.1 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz), 135.4 (br), 137.1 (br), 150.5 (br);

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) : δ 52.8 (d, $^1J_{\text{PH}} = 370$ Hz) (90%), 20.8 (d, $^1J_{\text{PH}} = 530$ Hz) (10%);

Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PS}$, C, 60.99; H, 7.68. found: C, 60.90; H, 7.55.

[0057] (b) 金属錯体 1 b の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 1 a ; 2-(ジシクロヘキシルホスフィノ) ベンゼンスルホン酸 (0.43 g, 1.2 mmol) とジイソプロピルエチルアミン (和光純薬工業製、1.1 mL, 6.0 mmol) の塩化メチレン溶液 (16 mL) に、(COD)PdMeCl (文献: 「Inor. Chem., 1993, 32, 5769-5778」に従って合成。COD=1, 5-シクロオクタジエン、0.32 g, 1.2 mmol) の塩化メチレン溶液 (6 mL) を加え、室温で1時間攪拌した。溶液を濃縮した後に、ろ過により沈殿物を取り除き、溶液をヘキサン中に加えた。生じた沈殿をろ過によって回収し、ヘキサンで洗浄し

た後に減圧下乾燥し、金属錯体 1 b を得た。収量は 0.66 g (85%) であった。

[0058] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.71 (d, $^3J_{\text{PH}} = 1.4$ Hz, 3H, PdCH₃), 1.11–1.35 (m, 8H), 1.45 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, HNCH(CH₃)₂), 1.57 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, HNCH(CH₃)₂), 1.57 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, HNCH₂CH₃), 1.60–1.70 (m, 6H), 1.72–1.84 (m, 4H), 2.12–2.28 (m, 4H), 3.29 (dq, $J = 7.3, 5.0$ Hz, 2H, HNCH₂CH₃), 3.92–4.01 (m, 2H, HNCH(CH₃)₂), 7.45 (dd, $J = 7.2, 7.2$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H), 7.59 (dd, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 1H), 8.21 (ddd, $J = 7.7, 3.6, 1.3$ Hz, 1H), 8.87 (br, 1H, NH) ;

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : δ -7.3 (s, PdCH₃), 12.0 (s, HNCH₂CH₃), 17.9 (s, HNCH(CH₃)₂), 19.2 (s, HNCH(CH₃)₂), 26.0 (s), 26.9–27.4 (m), 28.7 (s), 29.4 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz), 35.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 25$ Hz), 42.4 (s, HNCH₂CH₃), 54.6 (s, HNCH(CH₃)₂), 125.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 33$ Hz), 128.3 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz), 130.3 (s), 132.5 (s), 150.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz) ;

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) : δ 31.7 ;

Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{ClINO}_3\text{PPdS}$, C, 50.62; H, 7.71; N, 2.19. found: C, 50.49; H, 8.00, N, 2.12.

[0059] (c) 金属錯体 1 c の合成

アルゴン雰囲気下、炭酸カリウム (0.42 g, 3.0 mmol) と 2, 6-ルチジン (東京化成工業製、0.33 g, 3.1 mmol) の塩化メチレン懸濁液 (2 mL) に、金属錯体 1 b (0.19 g, 0.30 mmol) の塩化メチレン溶液 (4 mL) を加え、室温で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧下留去して残った固体をジエチルエーテルで洗浄した後に、塩化メチレンで抽出した。抽出液をセライト (乾燥珪藻土) でろ過し、ゆっくりとヘキサン (40 mL) 中に加えた。生じた沈殿をろ過によって回収し、ヘキサンで洗浄した後に減圧下乾燥し、金属錯体 1 c を得た。収量は 0.12 g (70%)

)であった。

[0060] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 0.32 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, 3H, PdCH₃), 1.12–1.47 (m, 8H), 1.60–1.94 (m, 10H), 2.22–2.33 (m, 4H), 3.18 (s, 6H, CH₃ of lutidine), 7.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.47 (dd, $J = 7.6$, 7.6 Hz, 1H), 7.52 (dddd, $J = 7.6$, 7.6, 1.4, 1.4 Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 8.1$, 8.1 Hz, 1H), 7.60 (dd, $J = 7.5$, 7.5 Hz, 1H), 8.29 (ddd, 7.8, 3.9, 1.5 Hz, 1H) ;

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : δ -9.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, PdCH₃), 26.3 (s, CH₃ of lutidine), 26.9–27.5 (m), 28.6 (s), 29.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 35.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26$ Hz), 122.5 (s), 122.5 (s), 124.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35$ Hz), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz), 130.7 (s), 132.4 (s), 138.1 (s), 151.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz), 159.0 (s) ;

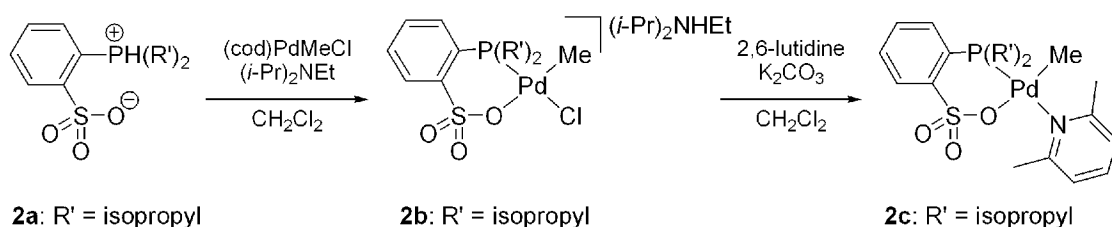
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) : δ 27.5 ;

Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{P}_2\text{PdS}$, C, 53.65; H, 6.58; N, 2.51. found : C, 53.51; H, 6.74; N, 2.40.

[0061] 金属錯体 2 c の合成 :

下記の反応スキームに従って金属錯体 2 c を合成した。

[化20]



[0062] (a) 化合物 2 a の合成

上記化合物 1 a の合成において、クロロジシクロヘキシルホスフィンの代わりにクロロジイソプロピルホスフィン (Sigma-Aldrich製, 19.0 g, 125 mmol) を用いたほかは同様にして 2- (ジイソプロピルホスフィノ) ベンゼンスルホン酸 (2-(diisopropylphosphino)benzenesulfonic acid) (化合物 2 a) を得た。収量は 26.8 g (78%) であった。

[0063] ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 1.25 (dd, $J = 21.6, 7.0$ Hz, 6H), 1.53 (dd, $J = 21.8, 7.2$ Hz, 6H), 3.45 (m, 2H), 5.42 (br d, $^1J_{\text{PH}} = 380$ Hz), 7.58 (tdd, $J = 7.6, 2.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.69 (ddd, $J = 15.1, 7.7, 0.7$ Hz, 1H), 7.83 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H), 8.27 (dd, $J = 7.5, 4.4$ Hz, 1H) ;

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 19.4 (s), 24.5-27.7 (m), 114.4 (br d, $J = 93$ Hz), 129.1 (d, $J = 8.6$ Hz), 130.3 (d, $J = 12.5$ Hz), 134.7-137.1 (m), 150.7 (br s) ;

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) : δ 62.5 (d, $^1J_{\text{PH}} = 380$ Hz) (83%), 31.0 (d, $^1J_{\text{PH}} = 460$ Hz) (17%)。

[0064] (b) 金属錯体 2 b の合成

上記化合物 1 b の合成において、化合物 1 a の代わりに化合物 2 a (2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ベンゼンスルホン酸) (16.3 g, 59.3 mmol) を用い同様にして金属錯体 2 b を得た。収量は 33.7 g (99%) であった。

[0065] ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.73 (d, $J = 1.8$ Hz, 3H), 1.20-1.29 (m, 12H), 1.45-1.59 (m, 15H), 2.54 (dt, $J = 21.9, 7.0$ Hz, 2H), 3.29 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.43-7.52 (m, 2H), 7.57 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 8.22-8.24 (m, 1H) ;

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ -7.79 (s), 12.16 (s), 17.91 (s), 18.54 (s), 19.21-19.28 (m), 25.93 (d, $J = 25.9$ Hz), 42.58 (s), 54.69 (s), 125.25 (s), 125.58 (s), 128.8 (d, $J = 6.7$ Hz), 129.13 (d, $J = 5.8$ Hz), 130.58 (s), 132.48 (s), 150.89 (d, $J = 10.5$ Hz) ;

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) : δ 38.4 (s)。

[0066] (c) 金属錯体 2 c の合成

上記金属錯体 1 c の合成において、金属錯体 1 b の代わりに金属錯体 2 b (33.7 g, 58.5 mmol) を用い同様にして金属錯体 2 c を得た。収量は 27.6 g (94%) であった。

[0067] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 0.34 (d, $J = 2.3$ Hz, 3H), 1.32 (ddd, $J = 49.9, 16.0, 7.0$ Hz, 12H), 2.58 (dt, $J = 22.3, 7.2$ Hz, 2H), 3.18 (s, 6H), 7.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.29–8.32 (m, 1H) ;

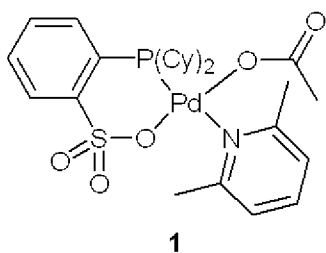
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : δ -10.10 (d, $J = 4.8$ Hz), 18.44 (s), 19.29 (d, $J = 4.8$ Hz), 25.91 (d, $J = 25.9$ Hz), 26.20 (s), 122.72 (d, $J = 3.8$ Hz), 124.56 (d, $J = 35.5$ Hz), 129.19 (t, $J = 6.7$ Hz), 131.03 (d, $J = 1.9$ Hz), 132.39 (s), 138.30 (s), 151.13 (d, $J = 10.5$ Hz), 159.17 (s) ;

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) : δ 34.4 (s) ;

Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{PPdS}$, C, 47.86; H, 6.02; N, 2.79. found: C, 47.92; H, 5.98; N, 2.51。

[0068] 実施例 1 : 金属錯体 1 の合成

[化21]



Cy = cyclohexyl

窒素雰囲気下、金属錯体 1 c (0.12 g, 0.20 mmol) のトルエン (10 mL) / 酢酸アリル (10 mL) 懸濁液を 80℃ に加熱し、1 時間攪拌した。反応液を濃縮した後、残渣に塩化メチレン (10 mL) を加え、シリンジフィルターを用いたろ過により沈殿物を取り除いた。ろ液にヘキサン (15 mL) をゆっくりと加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過により回収し、ヘキサンで洗浄した後、減圧下乾燥し、金属錯体 1 を得た。収量は 0.083 g (66%) であった。さらに、得られた金属錯体 1 は、塩化メチレン / ヘキサンから単結晶を作製し、X 線結晶構造解析により構

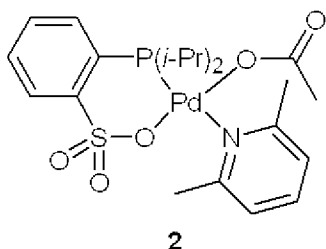
造を決定した。金属錯体 1 の X 線構造解析図を図 1 に示す。

[0069] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 1.04–1.24 (m, 25H), 3.42 (s, 6H), 7.06 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.53–7.62 (m, 4H), 8.17 (m, 1H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : δ 22.7 (s), 24.7 (s), 26.1 (s), 27.1–27.3 (m), 28.1 (d, $^1J_{\text{pc}} = 19$ Hz), 34.7 (d, $^1J_{\text{pc}} = 25$ Hz), 121.7 (s), 122.1 (s), 122.8 (d, $J_{\text{pc}} = 3$ Hz), 128.7 (d, $J_{\text{pc}} = 7$ Hz), 130.1 (d, $J_{\text{pc}} = 6$ Hz), 131.9 (s), 132.1 (s), 138.7 (s), 148.9 (d, $J_{\text{pc}} = 10$ Hz), 160.1 (s), 176.7 (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) : δ 17.0 (s)

[0070] 実施例 2 : 金属錯体 2 の合成

[化22]



金属錯体 2 c を使用して、実施例 1 と同様の方法により金属錯体 2 の合成を行った。すなわち、窒素雰囲気下、化合物 2 c (1.2 g, 2.4 mmol) のトルエン (94 mL) / 酢酸アリル (94 mL) 懸濁液を 80℃ に加熱し、2 時間撹拌した。反応液を濃縮した後、残渣に塩化メチレン (10 mL) を加え、シリンジフィルターを用いたろ過により沈殿物を取り除いた。ろ液にヘキサン (15 mL) をゆっくりと加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過により回収し、トルブチルメチルエーテル及びヘキサンで洗浄した後、減圧下乾燥し、金属錯体 2 を得た。収量は 1.1 g (83%) であった。さらに、得られた金属錯体 2 は、アセトン / ヘキサンから単結晶を作製し、X 線結晶構造解析により構造を決定した。金属錯体 2 の X 線構造解析図を図 2 に示す。

[0071] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 1.36–1.52 (m, 12H), 1.75 (s, 3H), 2.51–2.60 (m, 2H), 3.42 (s, 6H), 7.06 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.5

5-7.64 (m, 4H), 8.20 (br, 1H);

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 17.7 (s), 17.8 (s), 22.5 (s), 24.5 (s, CH_3 of lutidine), 25.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26.5$ Hz), 121.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.8$ Hz), 122.6 (s), 128.5 (d, $J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz), 129.8 (d, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz), 131.6 (s), 131.8 (s), 138.5 (s), 148.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz), 159.8 (s), 176.7 (s)。

[0072] 参考例 1 : 金属錯体 2 c と金属錯体 2 の酢酸存在下での安定性比較

金属錯体 2 c と金属錯体 2 の酢酸存在下での安定性の比較実験を実施した。すなわち、金属錯体 2 c (0.0037 mmol) 及び金属錯体 2 (0.0037 mmol) をそれぞれの NMR チューブ (内径 5 mm) に充填し、酢酸の重トルエン溶液 (0.062 M、0.6 mL、0.037 mmol) を加え、 ^1H -NMR 測定をした。この NMR チューブを 80 度で 10 時間に加熱した後、再度 ^1H -NMR 測定を行った。金属錯体 2 c を含む反応液には、金属錯体 2 c 由来のピーク以外に、金属錯体 2 由来のピーク (δ 1.74 ppm, 3.44 ppm, 8.22 ppm) 及び分解して中心金属から解離した 2,6-ジメチルピリジン (ルチジン) 由来のピーク (δ 2.38 ppm) が観測された。これらの存在比率は、ルチジンベースの積算値から、金属錯体 2 c (81.7%)、金属錯体 2 (10.6%)、解離ルチジン (7.7%) と算出した。一方、金属錯体 2 を含む反応液には、金属錯体 2 由来のピーク以外は錯体由来のピークが観測されなかった。なお、酢酸のピークは、1.59 ppm 及び 9.80 ppm に観測され、上記の金属錯体 2、金属錯体 2 c、及びルチジンのピークと区別することができる。

酢酸やアクリル酸などのプロトン酸は、重合モノマーである極性基含有オレフィン中に不純物として存在している。参考例 1 の結果は、本発明の金属錯体とその不純物に対して非常に安定であり、重合反応中でもそれによる分解が起こりにくいことを示している。

[0073] 実施例 3 : エチレンの単重合 (重合体 1 の調製)

窒素雰囲気下、120 mL オートクレーブ中に、金属錯体触媒 2 (0.5

0 mmol) のトルエン溶液 (75 mL) を加えた。エチレンを内圧が 3.0 MPa となるまで充填した後、オートクレーブを 80℃で、15 分撹拌した。室温に冷却後、反応液をメタノール (400 mL) に加えた。生じた重合体をろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後に減圧下乾燥し、重合体 1 を得た。収量は 0.24 g、数平均分子量は 19,000、重量平均分子量は 42,000、 M_w/M_n は 2.2 であった。

[0074] 実施例 4：酢酸アリルとエチレンの共重合（重合体 2 の調製）

窒素雰囲気下、酢酸アリル (37.5 mL, 34.9 g, 350 mmol) を含む 120 mL オートクレーブ中に、金属錯体触媒 2 (0.10 mmol) のトルエン溶液 (37.5 mL) を加えた。エチレンを内圧が 3.0 MPa となるまで充填した後、オートクレーブを 80℃で、5 時間撹拌した。室温に冷却後、反応液をメタノール (400 mL) に加えた。生じた共重合体をろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後に減圧下乾燥し、重合体 2 を得た。収量は 2.7 g、数平均分子量は 12,000、重量平均分子量は 25,000、 M_w/M_n は 2.1 であった。重合体 2 中の酢酸アリル含有率は、逆ゲート付きデカップリング法を用いた¹³C-NMR により、モル分率で 3.1% と決定した。

[0075] 実施例 5：酢酸アリルとエチレンの共重合（重合体 3 の調製）

窒素雰囲気下、酢酸アリル (37.5 mL, 34.9 g, 350 mmol) を含む 120 mL オートクレーブ中に、金属錯体触媒 2 (0.010 mmol) のトルエン溶液 (37.5 mL) を加えた。エチレンを内圧が 3.0 MPa となるまで充填した後、オートクレーブを 80℃で、25 時間撹拌した。室温に冷却後、反応液をメタノール (400 mL) に加えた。生じた共重合体をろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後に減圧下乾燥し、重合体 3 を得た。収量は 2.2 g、数平均分子量は 12,000、重量平均分子量は 28,000、 M_w/M_n は 2.3 であった。共重合体中の酢酸アリル含有率は、逆ゲート付きデカップリング法を用いた¹³C-NMR により、モル分率で 3.4% と決定した。

[0076] 比較例 1 : Pd-ヒドリド錯体を触媒として使用した酢酸アリルとエチレンの共重合

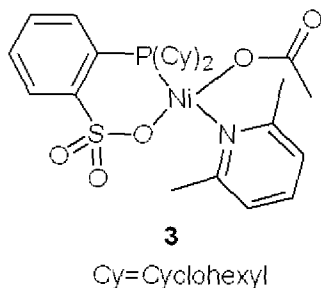
アルゴン雰囲気下、化合物 2b (0.12 mmol) と $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (DBA = ジベンジリデンアセトン, 0.10 mmol) を含む 50 mL オートクレープ中に、塩化メチレン (3.75 mL) を加え、10 分間攪拌した。このとき、触媒種として、Pd-ヒドリド錯体が形成していると考えられる (参考文献: J. Am. Chem. Soc., 131, 14605 (2009))。その後、触媒液にトルエン (3.75 mL) 及び酢酸アリル (7.5 mL, 7.0 g, 70 mmol) を加えた。エチレンを内圧が 3.0 MPa となるまで充填した後、オートクレープを 80°C で、15 時間攪拌した。室温に冷却後、オートクレープ中にメタノール (約 20 mL) を加えた。生じた共重合体をろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後に減圧下乾燥して、重合体を得た。収量は 1.7 g、数平均分子量は 4,000、重量平均分子量は 9,000、 M_w/M_n は 2.7 であった。共重合体中の酢酸アリル含有率は、逆ゲート付きデカップリング法を用いた ^{13}C -NMR により、モル分率で 2.7% と決定した。

[0077] 実施例 6 : 酢酸アリルとエチレンの共重合 (重合体 4 の調製)

窒素雰囲気下、酢酸アリル (188 mL, 174 g, 1740 mmol) を含む 500 mL オートクレープ中に、金属錯体触媒 2 (0.050 mmol) のトルエン溶液 (188 mL) を加えた。エチレンを内圧が 3.0 MPa となるまで充填した後、オートクレープを 80°C で、50 時間攪拌した。室温に冷却後、反応液をメタノール (1000 mL) に加えた。生じた共重合体をろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後に減圧下乾燥し、重合体 4 を得た。収量は 23 g、数平均分子量は 12,000、重量平均分子量は 28,000、 M_w/M_n は 2.3 であった。共重合体中の酢酸アリル含有率は、逆ゲート付きデカップリング法を用いた ^{13}C -NMR により、モル分率で 3.4% と決定した。

[0078] 実施例 7 : 金属錯体 3 の合成

[化23]



アルゴン雰囲気下、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０．１４ｇ，０．５０ｍｍｏｌ）、２－（ジシクロヘキシルホスフィノ）ベンゼンスルホン酸（化合物１ａ，０．２１ｇ，０．６０ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン（０．１１ｇ，１．０ｍｍｏｌ）、およびＴＨＦ（３０ｍＬ）を室温で５時間撹拌させた。その反応液に酢酸アリル（１ｍＬ，０．９３ｇ，９．３ｍｍｏｌ）を加え、さらに反応させた。反応液をろ過後、ろ液を減圧下濃縮し、０．１２ｇ（４３％）の橙色粉末を得た。³¹P－ＮＭＲスペクトルにより、金属錯体３であることを確認した。

³¹P－ＮＭＲ（１６２ＭＨｚ，ＣＤ₂Ｃｌ₂）：δ １６．６（s）。

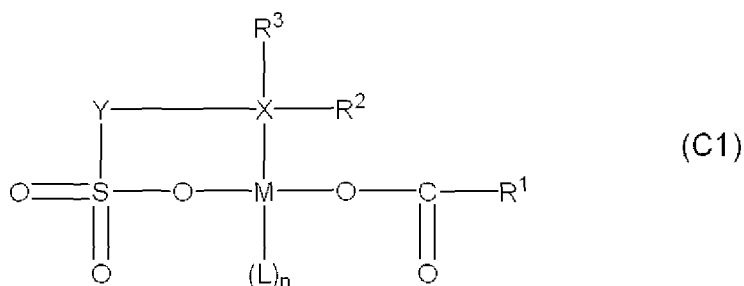
[0079] 実施例８：エチレンの単重合（重合体５の調製）

窒素雰囲気下、金属錯体触媒３（０．０５０ｍｍｏｌ）を含む５０ｍＬオートクレーブ中に、トルエン（６ｍＬ）を加えた。エチレンを内圧が３．０ＭＰaとなるまで充填した後、オートクレーブを８０℃で、７時間撹拌した。室温に冷却後、オートクレーブ中にメタノール（２０ｍＬ）を加えた。生じた重合体をろ過によって回収し、メタノールで洗浄した後に減圧下乾燥し、重合体５を得た。収量は０．１２ｇ、数平均分子量は２，８００、重量平均分子量は９，８００、Mw／Mnは３．５であった。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (C 1)

[化1]

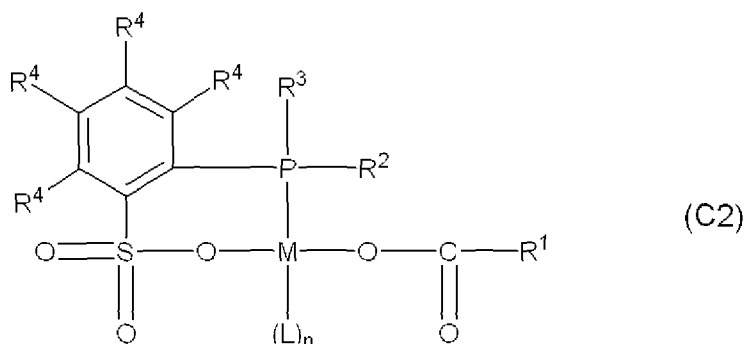


(式中、Mは周期律表第10族の金属原子を表し、Xはリン原子(P)または砒素原子(As)を表し、R¹は水素原子、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、R²及びR³はそれぞれ独立して、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、シリル基、アミノ基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基を表し、R²とR³は結合して環構造を形成してもよく、Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシロキシ基、及びアミノ基から選ばれる1つ以上の官能基で置換されていてもよい炭素数1～70の2価の炭化水素基を表し、Lは中性の電子供与性配位子を表し、nは0、1/2、1、または2である。)

で示されるカルボキシラート金属錯体。

[請求項2] 一般式 (C 1) で示されるカルボキシラート金属錯体が、一般式 (C 2)

[化2]



(式中、4個の R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数6～18のアリールオキシ基、またはハロゲン原子を表し、M、 R^1 、 R^2 、 R^3 、L、nは請求項1の記載と同じ意味を示す。)

で示される請求項1に記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項3] 一般式(C2)中のMが、NiまたはPdである請求項2に記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項4] 一般式(C2)中の R^1 が、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～30の炭化水素基である請求項2または3に記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項5] 一般式(C2)中の R^1 がメチル基またはトリフルオロメチル基である請求項4に記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項6] 一般式(C2)中の R^1 がメチル基である請求項5に記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項7] 一般式(C2)中の R^2 及び R^3 がともにイソプロピル基またはシクロヘキシル基である請求項2～6のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項8] 一般式(C2)中の R^4 がすべて水素原子である請求項2～7のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項9] 一般式(C2)中のLが2,6-ジメチルピリジンであり、nが1である請求項2～8のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体を主成分とするオレフィン重合用触媒。

[請求項11] 請求項1～9のいずれかに記載のカルボキシラート金属錯体を触媒として使用し、一般式(1)

[化3]



(式中、 R^5 は水素原子または炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。)

で示されるオレフィンを単独であるいは2種以上を組み合わせで重合するか、または前記一般式(1)で示されるオレフィンと一般式(2)

[化4]



(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 R^7 は $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OCOR}^8$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCOR}^8$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^9)_2$ または $-\text{CH}_2-\text{Hal}$ (R^8 は水素原子または炭素原子数1～5の炭化水素基を表し、 R^9 は水素原子、炭素数1～5の炭化水素基、炭素数6～18の芳香族性置換基、またはアルコキシカルボニル基を表し、 Hal はハロゲン原子を表す。)を表す。)

で示される極性基含有オレフィンとを共重合することを特徴とする重合体の製造方法。