

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-535756

(P2005-535756A)

(43) 公表日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(51) Int. Cl.⁷

CO8F 4/642
CO8F 10/00
// CO7F 7/00
CO7F 7/28

F I

CO8F 4/642
CO8F 10/00 510
CO7F 7/00 CSPA
CO7F 7/28 F

テーマコード(参考)

4H049
4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2004-528262 (P2004-528262)
(86) (22) 出願日 平成15年8月19日(2003.8.19)
(85) 翻訳文提出日 平成17年4月18日(2005.4.18)
(86) 国際出願番号 PCT/CN2003/000688
(87) 国際公開番号 W02004/016627
(87) 国際公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)
(31) 優先権主張番号 60/404,452
(32) 優先日 平成14年8月19日(2002.8.19)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 504404227
ザ ユニバーシティ オブ ホンコン
中華人民共和国、ホンコン、ボクフラム
ロード、エリオットホール、ジー18
(74) 代理人 100090446
弁理士 中島 司朗
(72) 発明者 チャン、チワン、マイケル
中華人民共和国、香港、18 パーク ロ
ード、ウィルトン プレイス、11/エフ
、フラット シー
(72) 発明者 クイ、チファイ
中華人民共和国、香港、ニュー テリトリ
ーズ、ツェン ワン、ツェン カム セン
ター、ブロック 1、17/エフ、フラッ
ト ビー

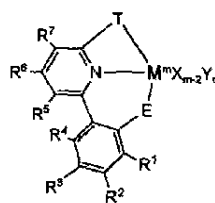
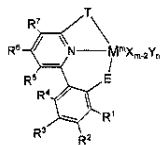
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非共有結合的な相互作用を利用したポリオレフィン触媒成分

(57) 【要約】

以下の式Iで表される化合物である。

【化18】



(I)

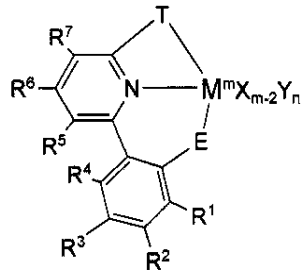
(R¹ ~ R⁷, M, T, X, Y, m, および n については、本文で定義されている)。当該化合物は、適切な活性体と組み合わせた場合、オレフィンの重合に対して活性を示す。R¹ ~ R⁷ および T 基の特定の組合せに対して、こうした触媒は、弱い非共有結合の引き付け相互作用で、ポリマーチェーンと結びつくことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下に示す式で表される触媒であって、

【化16】



当該式において、

R¹ 乃至 R⁷ はそれぞれ独立して、-H, -halo, -NO₂, -CN, -(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -O(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -N((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₂, -Si((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₃, -(C₁-C₃₀)heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylであって、それらは各々、1以上の-R⁸基と置換されていても、置換されていなくてもよく、あるいは、R¹ 乃至 R⁷ の2つが連結されて環状基 (cyclic group) を形成することとしてもよい；

R⁸ は、-halo, -(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -O(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -NO₂, -CN, -Si((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₃, -N((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₂, -(C₁-C₃₀)heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylである；

Tは -CR⁹R¹⁰- であり、そこで、R⁹ および R¹⁰ は、上記のR¹ の場合のように規定される；

Eは16族の要素である；

Mは、金属の3族乃至10族の要素およびランタノイド系列 (series) 要素から成るグループから選択された金属である；

mはMの酸化状態である；

Xは-Hを除いたR¹ であり、この場合、XはMに結合されている；

YはMに供与結合された中性配位子である；そして、

nは0から5までの範囲の整数である、

ということを特徴とする前記触媒。

【請求項2】

Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであること、

を特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

Xはハロゲン化物、置換されていない-(C₁-C₃₀)hydrocarbyl、または、置換された-(C₁-C₃₀)hydrocarbylであること、

を特徴とする請求項2に記載の触媒。

【請求項4】

Xはベンジルであること、

を特徴とする請求項3に記載の触媒。

【請求項5】

Eは-Oであること、

を特徴とする請求項2に記載の触媒。

【請求項6】

請求項1に記載の触媒および活性体から作られること、を特徴とするオレフィン重合触媒系。

【請求項7】

活性体は、trimethylaluminum, triethylaluminum, tri-isobutylaluminum, tri-n-oct

ylaluminum, methylaluminum dichloride, ethylaluminum dichloride, dimethylaluminum chloride, diethylaluminum chloride, aluminoxanes, tetrakis(pentafluorophenyl)borate, dimethylphenylammonium tetra(pentafluorophenyl)borate, trityl tetra(pentafluorophenyl)borate, tris(pentafluorophenyl)boron, tris(pentabromophenyl)boron、および、それらの混合物から成るグループから選択されること、

を特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項8】

請求項7に記載のオレフィン重合触媒系でオレフィンとコンタクトするステップを有すること、を特徴とするオレフィン重合方法。

【請求項9】

オレフィンとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン(1-butene)、2-ペンテン(2-pentene)、1-ヘキセン(1-hexene)、1-オクテン(1-octene)、スチレン、1,3-ブタジエン(1,3-butadiene)、ノルボルネン(norbornene)であり、それらは各々、置換してもよいし、置換しなくてもよく、また、それらの混合物としてもよいこと、を特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】

オレフィンとは、エチレンまたは1-ヘキセン(1-hexene)であること、

を特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】

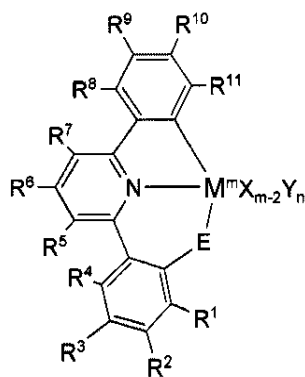
R¹乃至R⁷およびR⁹乃至R¹⁰の少なくとも1つは、-C(halide)₃, CH(halide)₂および-CH₂(halide)から成るグループから選択されること、

を特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項12】

下の式で表される触媒であって、

【化17】



上記式において、

R¹乃至R¹¹はそれぞれ独立して、-H, -halo, -NO₂, -CN, -(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -O(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -N((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₂, -Si((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₃, -(C₁-C₃₀)heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylであって、それらは各々、1以上の-R¹²基と置換されていても、置換されていなくてもよく、あるいは、R¹乃至R⁷の2つが連結されて環状基を形成することとしてもよい；

R¹²は独立して、-halo, -NO₂, -CN, -(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -O(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, -N((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₂, -Si((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₃, -(C₁-C₃₀)heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylである；

Eは16族の要素である；

Mは、金属の3族乃至10族の要素およびランタノイド系列要素から成るグループから選択された金属である；

mはMの酸化状態である；

Xは-Hを除いたR¹であり、この場合、XはMに結合されている；
 YはMに供与結合された中性配位子である；そして、
 nは0から5までの範囲の整数である、
 ということの特徴とする前記触媒。

【請求項13】

Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであること、
 を特徴とする請求項12に記載の触媒。

【請求項14】

MはTiまたはZrであり；Eは-Oであり；mは4であり；nは0または1であり；そして、
 Xはhalo, -(C₁-C₃₀)hydrocarbyl, またはbenzylであること、
 を特徴とする請求項13に記載の触媒。

【請求項15】

R¹は-CF₃であること、
 を特徴とする請求項13に記載の触媒。

【請求項16】

MはZrであり；R¹およびR³は-C(CH₃)₃であり；R²およびR⁴乃至R¹¹は-Hで
 あり；Xは-CH₂(C₆H₅)であり；そして、nは0であること、
 を特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項17】

MはZrであり；R¹およびR³は-C(CH₃)₃であり；R²およびR⁴乃至R¹¹は-Hで
 あり；Xは-Clであり；nは1であり；そして、Yは-tetrahydrofuranであること、
 を特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項18】

MはZrであり；R¹およびR³は-C(CH₃)₃であり；R⁹およびR¹¹は-CF₃であり
 ；R²、R⁴乃至R⁸およびR¹⁰は-Hであり；Xは-CH₂(C₆H₅)であり；そして、nは
 0であること、
 を特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項19】

MはTiであり；R¹およびR³は-C(CH₃)₃であり；R⁹およびR¹¹は-CF₃であり
 ；R²、R⁴乃至R⁸およびR¹⁰は-Hであり；Xは-CH₂(C₆H₅)であり；そして、nは
 0であること、
 を特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項20】

MはZrであり；R¹およびR³は-C(CH₃)₃であり；R⁹は-CF₃であり；R²、R⁴
 乃至R⁸およびR¹⁰乃至R¹¹は-Hであり；Xは-CH₂(C₆H₅)であり；そして、nは0
 であること、
 を特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項21】

MはZrであり；R¹およびR³は-C(CH₃)₃であり；R⁹は-CF₃であり；R¹¹は-F
 であり；R²、R⁴乃至R⁸およびR¹⁰は-Hであり；Xは-Clであり；nは1であり；そ
 して、Yはtetrahydrofuranであること、
 を特徴とする請求項14に記載の触媒。

【請求項22】

請求項12に記載の触媒および活性体から作られること、を特徴とするオレフィン重合
 触媒系。

【請求項23】

活性体は、trimethylaluminum, triethylaluminum, tri-isobutylaluminum, tri-n-oct
 ylaluminum, methylaluminum dichloride, ethylaluminum dichloride, dimethylaluminu
 m chloride, diethylaluminum chloride, aluminoxanes, tetrakis(pentafluorophenyl)b
 orate, dimethylphenylammonium tetra(pentafluorophenyl)borate, trityl tetra(penta

fluorophenyl)borate, tris(pentafluorophenyl)boron, tris(pentabromophenyl)boron、および、それらの混合物から成るグループから選択されること、
を特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項24】

請求項23に記載のオレフィン重合触媒系でオレフィンをコンタクトするステップを有すること、を特徴とするオレフィン重合方法。

【請求項25】

オレフィンとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン、1,3-ブタジエン、ノルボルネンであり、それらは各々、置換してもよいし、置換しなくてもよく、また、それらの混合物としてもよいこと、
を特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】

オレフィンはエチレンまたは1-hexeneであること、
を特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】

R^1 乃至 R^{11} のうちの少なくとも1つは、 $-C(\text{halide})_3$ 、 $CH(\text{halide})_2$ および $-CH_2$ (halide) から成るグループから選択されること、
を特徴とする請求項24に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属錯体および適当な活性体を有する非メタロセン触媒系に関し、当該活性体はオレフィン重合プロセスにおいて高い活性を示すものである。

【背景技術】

【0002】

本出願は、2002年8月19日になされた米国仮出願：60/404,452号の利益を主張し、その開示内容全体をこの参照により本願に含むものとする。

ポリオレフィンとは主に、従来型のジエグラー (Ziegler) システムを用いて作られてきたが、近年、ジエグラー触媒をメタロセンベース系に置き換える動きが始まっている。メタロセン触媒 (1以上のサイクロペンタジエニル (“Cp”) 環配位子を有する遷移金属化合物) は通常、高い活性をもたらす活性体としての aluminoxanes と共に用いられる。多くの場合、遷移金属はチタン又はジルコニウムである。メタロセン・ポリオレフィン触媒はジエグラー触媒が直面する問題 (低活性、残留触媒から生じる汚染および不安定性、広い分子分散、そして、無効なモノマー合体 (incorporation) など) の多くに解決をもたらすものであり、当分野ではよく知られている。

【0003】

オレフィン重合用のメタロセン触媒が商業化された結果として、非メタロセンの同相触媒の設計に対する関心が大きくなった。新しい世代の触媒は、活性の向上を示すと共に公知のポリオレフィンよりも手段を提供し、メタロセン触媒では不可能だったプロセスや製品にも道を開くかもしれない。加えて、非サイクロペンタジエニルの配位子や化合物の代替類似物は合成が容易であり、それゆえ、非メタロセン触媒は費用効率も高くなる。

【0004】

少なくとも1つのフェノレート基を備えた非メタロセン・ポリオレフィン触媒は、本分野では公知である (米国特許：4,452,914号 (Coleman, III、その他) および 5,079,205号 (Canich) を参照)。米国特許：5,840,646号 (Katayama、その他) および欧州特許：EP 0 606 125 B1号 (Shell International Researchに譲渡) には、オレフィン重合のための、2座の bis(phenolate) のチタンおよびジルコニウムの触媒が開示されている。

【0005】

非メタロセン・ポリオレフィン触媒用の配位子として注目を集めているのは、多座陰イオンのoxygen-based基およびnitrogen-based基である。2座配位子については、pyridinocy配位子およびquinolinoxy配位子が報告されている(例えば、米国特許:5,637,660号(Nagy、その他);米国特許:5,852,146号(Reichle、その他);米国特許:6,020,493号(Liu);Bei、その他による“Organometallics 17:3282”(1997年);そして、Tsukahara、その他による“Organometallics 16:3303”(1997年)を参照)。

【0006】

Amine-bis(phenolate)基を含んだ3座陰イオン配位子(phenolate(フェノラート)は芳香性ヒドロキシル基)は最近、Kol、Goldschmidtおよび共同研究者によって、ポリオレフィン触媒に適用されている(米国特許:6,333,423号(Kol、その他);Tshuva、その他による“Chem. Commun. 379(2000年)”および“Chem. Commun. 2120(2001年)”を参照)。Shao、その他による“Organometallics 19:509(2000年)”では、ポリオレフィン触媒として、3座のキレートamine-bis(alkoxide)配位子のジルコニウム錯体(alkoxide(アルコキシド)は脂肪族ヒドロキシル基)について記述されているが、観察される活性は非常に低い。また、Bouwkamp、その他による“Organometallics 17:3645(1998年)”には、ポリオレフィン触媒として、対称3座のamine-bis(-aryl)陰イオン配位子を2つ備えたジルコニウム錯体の記述があったが、観察される活性は中程度でしかない。

【0007】

そこで、本分野では、新しいオレフィン重合触媒、さらに具体的に言えば、pyridine-phenolate型の多座配位子を含んだ触媒、が必要とされている。また、本分野では、非対称またはキラールの配位子を含んだ非メタロセンのポリオレフィン触媒の発見および最適化が必要とされている。その理由は、これが、1-olefin(alpha-olefin)の立体選択的な重合という結果を実現し、特有の形態および特性を備えたポリオレフィンに通じるかもしれないからである。メタロセン触媒(特に、キラールおよび/または低対称性のもの)は、立体規則性のポリオレフィンの製造に用いられる(例えば、G. W. Coatesによる“Chem. Rev. 100:1223(2000年)”、および、そこで触れられている参考文献を参照)。こうした触媒は、立体選択性の制御を単純な立体効果に依存する。

【0008】

本分野では、弱い非共有結合的な引き付け相互作用を用いて立体選択性を実現する技術は確立されていない。また、本分野では、弱い非共有結合の引き付け相互作用を用いてオレフィン重合における反応中間体を安定化する技術は確立されていない。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

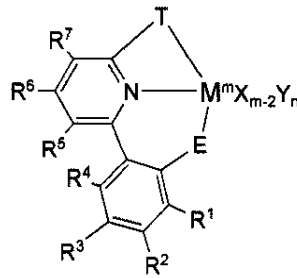
本発明は上記の課題を解決することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明はポリオレフィン触媒系に関し、これは、第3~10族の金属原子またはランタニド金属を含んだcyclometallated触媒と適切な活性体とを有するものである。また、本発明は、下に示す式Iのcyclometallated触媒に関する。

【0011】

【化1】



上の式において：

R^1 乃至 R^7 はそれぞれ独立して、-H, -halo, $-\text{NO}_2$, -CN, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_2$, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_3$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylであって、それらは各々、1以上の- R^8 基と置換されていても、置換されていなくてもよく、あるいは、 R^1 乃至 R^7 の2つが連結されて環状基 (cyclic group) を形成することとしてもよい；

R^8 は、-halo, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-\text{NO}_2$, -CN, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_3$, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_2$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylである；

Tは $-\text{CR}^9 \text{R}^{10}-$ であり、そこで、 R^9 および R^{10} は、上記の R^1 の場合のように規定される；

Eは16族の要素である；

Mは、金属の3族乃至10族の要素およびランタノイド系列 (series) 要素から成るグループから選択された金属である；

mはMの酸化状態である；

Xは上で定義した R^1 から-Hを除いたものであり、この場合、XはMに結合されている；

YはMに供与結合された中性配位子である；そして、

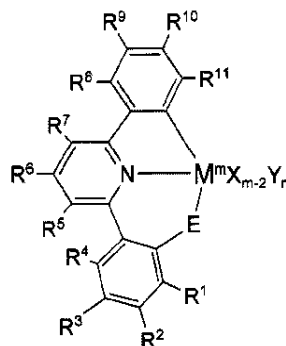
nは0から5までの範囲の整数である。

【0012】

本発明はさらに、下に示す式IIのcyclometallated触媒に関する。

【0013】

【化2】



上の式において：

R^1 乃至 R^{11} はそれぞれ独立して、-H, -halo, $-\text{NO}_2$, -CN, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_2$, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_3$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylであって、それらは各々、1以上の- R^{12} 基と置換されていても、置換されていなくてもよく、あるいは、 R^1 乃至 R^7 の2つが連結されて環状基を形成することとしてもよい；

R^{12} はそれぞれ独立して、-halo, $-\text{NO}_2$, -CN, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbyl, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_2$, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_3$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ heterohydrocarbyl, -aryl, あるいは、-heteroarylである；

C_{30})hydrocarbyl, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_2$, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl})_3$,
 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{heterohydrocarbyl}$, $-\text{aryl}$, あるいは、 $-\text{heteroaryl}$ である；

Eは16族の要素である；

Mは、金属の3族乃至10族の要素およびランタノイド系列要素から成るグループから
 選択された金属である；

mはMの酸化状態である；

Xは-Hを除いた R^1 であり、この場合、XはMに結合されている；

YはMに供与結合された中性配位子である；そして、

nは0から5までの範囲の整数である。

【発明の効果】

【0014】

1つの実施の形態では、式(I)および/または式(II)のcyclometallated触媒を適切な
 活性体と組み合わせてオレフィン重合触媒を形成する。

1つの実施の形態では、式(I)および/または式(II)のcyclometallated触媒を適切
 な活性体と組み合わせて、1-olefinsの立体選択的重合に有用な触媒を形成する。

1つの実施の形態では、式Iにおける $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ およびTの基および式IIにおける R^1
 $\sim \text{R}^{11}$ 基は、鎖状ポリマーとの間に弱い非共有結合の引き合い相互作用を示す。

【0015】

本発明は更に、式Iおよび/または式IIのcyclometallated触媒を含むオレフィン重合の
 方法に関する。当該重合のプロセスは、気体、高压液体、スラリー、バルク、溶液、ある
 いは懸濁液相(suspension phase)の技術および、それらの組合せを含むが、それに限定
 されるわけではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本文書で使用される場合、用語「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl}$ 」は、1~30の炭素原子
 を含んだhydrocarbon基を指す。「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl}$ 」基について、非限定的な例
 を挙げれば、「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{alkanes}$ 」；「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{alkenes}$ 」；「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{alky}$
 nes 」がある。

また、本文書で使用される場合、用語「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{heterohydrocarbyl}$ 」は、「 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbyl}$ 」であって、その中にある炭素原子のうち1つ以上が、炭素または水
 素以外の原子(すなわちヘテロ原子。例：N、P、Si、Ge、O、およびS)と置き換
 わっているものを指す。

【0017】

また、本文書で使用される場合、用語「heteroaryl」はアリール(aryl)リングの中に
 炭素以外の原子を含んでいるアリール基を指す。「heteroaryls」について非限定的な例
 を挙げると、ピロール(pyrrole)、ピリジン(pyridine)などがある。

また、本文書で使用される場合、フレーズ「alkylaluminum化合物」は、有機ラジカルと
 アルミニウム金属との結合を含んだ化合物を指す。

【0018】

また、本文書で使用される場合、フレーズ「単独重合(homopolymerization)プロセス」
 は、モノマーを1種類だけ用いてポリオレフィンを形成する方法を意味する。そして、
 その結果として生じるポリマーを「ホモポリマー(homopolymer)」と呼ぶ。

また、本文書で使用される場合、フレーズ「共重合(copolymerization)プロセス」は
 、重合プロセスの中でも、2つ以上の異なるオレフィンモノマーが同じポリマーに組み込
 まれて「共重合体/コポリマー(copolymer)」を形成するものを意味する。

【0019】

また、本文書で使用される場合、フレーズ「cyclometallated触媒」は、化合物の中
 でも、金属の3~10族またはランタニドの要素が、4~8の原子を含んだ「配位子-金属」
 環系の一部となっており、そこで、「配位子-金属」環系は金属-炭素[M-C]結合
 を含む、という化合物を意味する。環系はキレート効果のために安定している。すなわち

、配位子は少なくとも2つの結合によって金属に配位されている。

【0020】

また、本文書で使用される場合、フレーズ「中性 (neutral) 配位子」は帯電していない分子を指す。これについては、単座または2座の分子であって、配位子原子と金属原子との間で与格結合を形成するもの、としてもよい。中性配位子について非限定的な例を挙げれば、N-ドナー配位子 (例: アミン、テトラヒドロ (tetrahydro) ピロール、ピロール、ピペラジン、そして、ピリジン) ; P-ドナーグループ (例: ホスフィン、テトラヒドロホスホール (phosphole)、そして、ホスホール) ; O-ドナーグループ (例: テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran)、ジオキサン、そして、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテルを含むエーテル) ; そして、グライム (例: ジメトキシエタン)、がある。

【0021】

また、本文書で使用される場合、フレーズ「非求核陰イオン」は活性体塩 (activator salt) の陰イオン部分を指し、当該陰イオンはルイス塩基であって、弱い (weak)、または貧しい (poor) ものである。

また、本文書で使用される場合、用語「オレフィン」は、少なくとも1つの「炭素-炭素」2重結合を含んだ炭化水素分子 (例: エチレン) を指す。置換基がオレフィンの重合を防げないのであれば、オレフィンは置換してもよいが、逆に置換しなくてもよい。

【0022】

また、本文書で使用される場合、フレーズ「16族の要素」とは、酸素、硫黄、セレン、そしてテルルを指す。

また、本文書で使用される場合、用語「ハロゲン化物 (halide)」とは、フッ化物、塩化物 (chloride)、臭化物、そしてヨウ化物を指す。

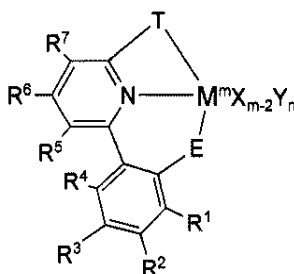
本発明は、cyclometallated触媒と適当な活性体とを有するポリオレフィン触媒系であって、金属が3~10族の遷移金属、またはランタニド金属である、という触媒系に関する。[cyclometallated触媒は、キレート効果によって安定させられた、[X-M-C]環系の一部として、金属-炭素 [M-C] 結合を含み、そこで、Xは、金属に結合できるものであれば、どんな要素でもグループでもよい。] 好ましい構成として、金属はTi、ZrまたはHfである。

【0023】

本発明はまた、以下の式 I のcyclometallated触媒に関する :

【0024】

【化3】



(凡例)

R¹ 乃至 R⁷ はそれぞれ独立して、-H、-halo、-NO₂、-CN、-(C₁-C₃₀)hydrocarbyl、-O(C₁-C₃₀)hydrocarbyl、-N((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₂、-Si((C₁-C₃₀)hydrocarbyl)₃、-(C₁-C₃₀)heterohydrocarbyl、-aryl、あるいは、-heteroarylであって、それらは各々、1以上の-R⁸基と置換されていても、置換されていなくてもよく、あるいは、R¹ 乃至 R⁷ の2つが連結されて環状基 (cyclic group) を形成することとしてもよい;

R⁸ は、-halo、-(C₁-C₃₀)hydrocarbyl、-O(C₁-C₃₀)hydrocarbyl、-NO₂、-CN、

$-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_3)_0\text{hydrocarbyl})_3$, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_3)_0\text{hydrocarbyl})_2$, $-(\text{C}_1-\text{C}_3)_0\text{heterohydrocarbyl}$, $-\text{aryl}$, あるいは、 $-\text{heteroaryl}$ である；

Tは $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$ であり、そこで、 R^9 および R^{10} は、上記の R^1 の場合のように規定される；

Eは16族の要素である；

Mは、金属の3族乃至10族の要素およびランタノイド系列(series)要素から成るグループから選択された金属である；

mはMの酸化状態である；

Xは上で規定された R^1 で、 $-\text{H}$ を除いた形であり、この場合、XはMに結合されている；

YはMに供与結合された中性配位子である；そして、

nは0から5までの範囲の整数である。

【0025】

実施の形態の1つにおいて、本発明は、式Iで表される触媒であって、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである、というものに関する。

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式Iで表される触媒であって、Eは $-\text{O}-$ であり、それによって、3座のphenolate-pyridine-carbanion配位子がMに配位されている、というものに関する。

【0026】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式Iで表される触媒であって、Xが $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{benzyl}$ 、または $-\text{halo}$ である、というものに関する。そして、好ましくは、Xは、 $-\text{benzyl}$ 、または、 $-\text{chloride}$ である。

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、Yが不在となった構造の式Iの触媒に関する。

【0027】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、YがN-ドナー配位子、P-ドナー配位子、As-ドナー配位子、O-ドナー配位子、またはS-ドナー配位子となった構造の式Iの触媒に関する。中性配位子の非限定的な例を以下に挙げる。N-ドナー配位子としては、例えば、アミン、テトラヒドロピロール、ピロール、ピペラジン、そしてピリジンがある。P-ドナーのグループとしては、例えば、trialkylphosphine、dialkylarylphosphine、alklydiarylphosphine、そしてtriarylphosphineがあり、ここでは、アルキル基またはアリール基のうちの1つ以上がアルコキシ基またはアリーロキシ基と置換されて亜リン酸(phosphite)が形成される場合もある。As-ドナーのグループとしては、例えば、trialkylarsine、dialkylarylarsine、alklydiarylarsine、そしてtriarylarsineが含まれ、ここでは、アルキル基またはアリール基のうちの1つ以上がアルコキシ基またはアリーロキシ基と置換されてアルサイト(arsite)が形成される場合もある。そして、O-ドナーのグループとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテルを含むエーテル、および、グライム(例：ジメトキシエタン)がある。そして、好適な実施の形態では、Yはテトラヒドロフランまたはジエチルエーテルである。さらに好ましい構成では、Yはテトラヒドロフランである。

【0028】

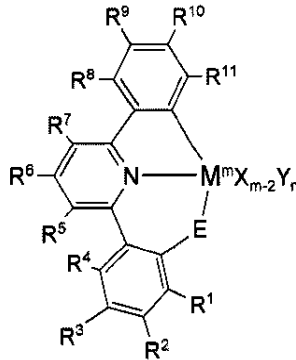
また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ およびTの基がポリマーチェーンとの間に非共有結合性の弱い引き付け相互作用を示す、という構成を有する、式Iの触媒に関する。非共有結合性の弱い引き付け相互作用については、理論に拘束されなくとも、そうしなければ重合プロセスおよび/または回転率(turnover rate)を損なうおそれのあるような相互作用を回避しなければならない、と信じられる。分子内における非共有結合性の弱い引き付け相互作用の根拠は、ここで記述する非メタロセンポリオレフィン触媒に関しては、既に得られている。

【0029】

本発明はまた、式 (II) で表す非メタロセン触媒に関する：

【0030】

【化4】



(凡例)

R^1 乃至 R^{11} はそれぞれ独立して、-H, -halo, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbonyl, $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbonyl, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbonyl})_2$, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbonyl})_3$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ heterohydrocarbonyl, -aryl, あるいは、-heteroarylであって、それらは各々、1以上の R^1 基と置換されていても、置換されていなくてもよく、あるいは、 R^1 乃至 R^7 の2つが連結されて環状基を形成することとしてもよい；

R^{12} は独立して、-halo, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbonyl, $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ hydrocarbonyl, $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbonyl})_2$, $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30})\text{hydrocarbonyl})_3$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ heterohydrocarbonyl, -aryl, あるいは、-heteroarylである；

Eは16族の要素である；

Mは、金属の3族乃至10族の要素およびランタノイド系列要素から成るグループから選択された金属である；

mはMの酸化状態である；

Xは-Hを除いた R^1 であり、この場合、XはMに結合されている；

YはMに供与結合された中性配位子である；そして、

nは0から5までの範囲の整数である、

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、Mがチタン、ジルコニウムまたはハフニウムとなった構造の式2の触媒に関する。

【0031】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIで表される触媒であって、Eは-O-であり、それによって、3座のphenolate-pyridine-carbanion配位子がMに配位されている、というものに関する。

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIで表される触媒であって、Xが $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, -benzyl, または-haloである、というものに関する。そして、Xは、-benzyl, または、-chlorideとするのが好ましい。

【0032】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、Yが不在となった構造の式IIの触媒に関する。

また、実施の形態の1つにおける本発明は、Yが、式Iの触媒に対して上で規定されたのと同様に規定されている、という構造の式IIの触媒に関する。好ましい実施の形態では、Yはテトラヒドロフランとする。

【0033】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒であって、MがZr； R^1 および R^3 が $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ； R^2 および $R^4 \sim R^{11}$ が-H；Eが-O-；mは4；Xは $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ；そして、nは0である、というものに関する。

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒であって、MがZr； R^1 およ

び R^3 が $-C(CH_3)_3$; R^2 および $R^4 \sim R^{11}$ が $-H$; E が $-O-$; m は4; X は $-Cl$; n は1; そして、 Y は-tetrahydrofuranである、というものに関する。

【0034】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒であって、 M が Zr ; R^1 および R^3 が $-C(CH_3)_3$; R^9 および R^{11} が $-CF_3$; R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および R^{10} が $-H$; E が $-O-$; m は4; X は $-CH_2(C_6H_5)$; そして、 n は0である、というものに関する。

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒であって、 M が Ti ; R^1 および R^3 が $-C(CH_3)_3$; R^9 および R^{11} が $-CF_3$; R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および R^{10} が $-H$; E が $-O-$; m は4; X は $-CH_2(C_6H_5)$; そして、 n は0である、というものに関する。

【0035】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒であって、 M が Zr ; R^1 および R^3 が $-C(CH_3)_3$; R^9 が $-CF_3$; R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および $R^{10} \sim R^{11}$ が $-H$; E が $-O-$; m は4; X は $-CH_2(C_6H_5)$; そして、 n は0である、というものに関する。

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒であって、 M が Zr ; R^1 および R^3 が $-C(CH_3)_3$; R^9 が $-CF_3$; R_{11} が $-F$; R^2 、 $R^4 \sim R^8$ および R^{10} が $-H$; E が $-O-$; m は4; X は $-Cl$; n は1; そして、 Y はテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)である、というものに関する。

【0036】

また、実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIにおける $R^1 \sim R^{11}$ の基がポリマーチェーンとの間に非共有結合性の弱い引き付け相互作用を示す、という構成を有する、式IIの触媒に関する。非共有結合性の弱い引き付け相互作用については、理論に拘束されなくとも、そうしなければ重合プロセスおよび/または回転率を損なうおそれのあるような相互作用を回避しなければならない、と信じられる。分子内における非共有結合性の弱い引き付け相互作用の根拠は、ここで記述する非メタロセンポリオレフィン触媒に関しては、既に得られている。

【0037】

実施の形態の1つにおいて、本発明は、式IIの触媒(例6に触媒3として示してあるもの)であって、 M が Zr ; E が $-O-$; X は $-benzyl$; R^9 および R^{11} は $-CF_3$; R^1 および R^3 は $-tert-butyl$; R^2 、 $R^4 \sim R^8$ 、 R^{10} は $-H$; そして、 Y は不在である、という構造のものに関する。この実施の形態では、3.3Hz (1H NMR, 図1参照)の $^1HJ(H \cdots F)$ カップリング、および、5.9Hz (^{13}C NMR)の $^2HJ(C \cdots F)$ カップリングが、 R^{11} において、 $-CF_3$ の基と $benzyl-CH_2$ -protonsのうち1つとの間に観察される。それに続く 1H NMRスペクトルの ^{19}F -デカップリングが、このカップリングを確定する。同様に、 $^{19}F\{1H\}$ NMRスペクトルのカップリングが明らかには解決されない一方で、 $^{19}F\{1H\}$ スペクトルは、 R^{11} においてのみ、 $-CF_3$ の基に関し、 -58.09 ppmで、低磁場共振(downfield resonance)のために重大な狭窄化(narrowing)を受ける(図2)。よって、これらの観察は、非共有結合性の弱い $[C-H \cdots F-C]$ 水素結合の引き付け相互作用を介して、分子間に「スルースペース(through space)」カップリングが存在することを示している。このカップリングに対する極性溶媒の影響はすでに究明されており、 C_6D_6 および CD_2Cl_2 での3.3および3.1Hzのそれぞれに関して、 $^1HJ(H \cdots F)$ の値が得られている。一方、 $d8-THF$ においては、前記カップリングは解明されてはいないが、それでも明らかである(図1)。触媒3の Zr を Ti と置き換えた形で公式IIの触媒(例7において触媒4として示すもの)を用いても、実質的に同一の分子間 $[CH \cdots FC]$ 相互作用が得られ、これは、類似の(analogous) NMR実験(図3)によって示される通りであるが、スルースペースカップリングはわずかに弱くなる(C_6D_6 : $^1hJ_{HF}$ ca. 2Hz, $^2hJ_{CF}$ = 5.3Hz)。

【0038】

このモデルは、オレフィン重合の間に生じる活性中間物にも適用することができ、その

場合、分子間(例: C-H...F-C)の弱い引き付け相互作用は、機能化された(functionalized)配位子およびポリマー鎖の間で把握することができる。前記の弱い非共有結合的な相互作用を利用して、触媒反応性およびポリマー特性を変更または操作する技術は、本分野では未だ確立されていない。前記の弱い非共有結合的な相互作用を利用して、反応性中間体を安定させる、あるいは、オレフィン重合における立体選択性を達成する技術も、本分野では確立されていない。たとえば、分子間の弱い非共有結合的な引き合い相互作用のこれら種類は、重合の間の鎖終了プロセスやH-transferを抑制することができ、さらに、非常に立体選択的なポリマーを生じる場合もある。

【0039】

必要な配位子の準備法は、多目的に利用でき、文献(例えば、Silvaその他による“Tetrahedron 53:11645(1997年)”;Dietrich-Bucheckerその他による“Tetrahedron 46:503(1990年)”を参照)に記述された手順を変更することで実現することができる。

酸の陽子を含んだ、置換2-(phenol)-6-arylpyridine基板のメタレーション(metallation)は、基本的な金属試薬との反応によって達成することができ、その試薬としては、tetrabenzyltitanium(IV), $Ti(CH_2Ph)_4$, tetrabenzylzirconium(IV), $Zr(CH_2Ph)_4$, bisbenzylzirconium(IV)dichloride, $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2$ 、そして、tetrabenzylhafnium(IV), $Hf(CH_2Ph)_4$ などがあり、これは、トルエンの除去を伴い、cyclometallation(すなわち、金属およびアリール基の間の「金属-炭素」結合の形成)が室温で容易に起こる。その結果として生じる金属錯体は、phenolate-pyridine-carbanion配位子を含み、これは、三座配位子午線式(meridional fashion)にキレート化される。その反応混合物に中性の0-ドナー溶媒(例:テトラヒドロフランまたはジエチルエーテル)を加えて錯体の分離を容易にするが、溶質形(solvated form)となる場合がある。¹H NMRスペクトロスコピーによって(および、いくつかの場合ではX線結晶構造解析で)決定されるように、残りの2つのハロゲン化物またはアルキルの配位子はcis配座にあって、その点が、こうした複合体をポリオレフィン触媒として用いることに関しては重要である。

【0040】

本発明はまた、本発明のcyclometallated触媒および活性体を有する触媒系に関する。一般に、活性体はcyclometallated触媒を陽イオン活性種に変換する。これに適した活性体は当分野でよく知られており、trimethylaluminum(TMA), triethylaluminum(TEA), tri-isobutylaluminum(TIBA), tri-n-octylaluminum, methylaluminum dichloride, ethylaluminum dichloride, dimethylaluminum chloride, diethylaluminum chloride, aluminoxanesなどがある(ただし、これらに限定されない)。Aluminoxanesは本分野では通常、alkylaluminum化合物(例: trimethylaluminum)に制御しながら水を加えることで作られるオリゴマーの化合物として知られている。aluminoxanes化合物の例としては、methylaluminoxane(MAO), modified methylaluminoxane(MMAO), ethylaluminoxane, そしてdiisobutylaluminoxaneがある。本発明では、methylaluminoxane(MAO)のようなalkylaluminoxanesが好ましい。この文脈において留意すべき点は、「alkylaluminoxane」という用語が、本明細書において用いられる場合、それは市場で入手可能なalkylaluminoxanesを含んでおり、対応するtrialkylaluminumを通常は約10wt%(ただし、任意で最高50wt%)の割合で含んでもよい、ということである。例えば、市販のMAOは通常、約10wt%のtrimethylaluminum(TMA)を含み、一方、市販のMMAOはTMAおよびTIBAを両方とも含む。ここで言及したalkylaluminoxaneの量には、そうしたtrialkylaluminum不純物が含まれ、それに伴って、ここで言及するtrialkylaluminum化合物の量にも、それが存在する場合、alkylaluminoxaneの内部に組み込まれた何らかの AlR_3 化合物に加わる形で、式 AlR_3 の化合物を含むと考えられる。

【0041】

適した活性体にも、非求核陰イオンを含んだ酸性塩が含まれる。こうした化合物は一般に、ホウ素またはアルミニウムに付いた大きな(bulky)配位子から成る。適した活性体について非限定的な例を挙げれば、tetrakis(pentafluorophenyl)borate, dimethylphenyl

lammonium tetra(pentafluorophenyl)borate, trityl tetra(pentafluorophenyl)borate などがある。適した活性体にはさらに、trialkylまたはtriarylboronの化合物(例えば、tris(pentafluorophenyl)boron, tris(pentabromophenyl)boronなど)が含まれる。その他の適当な活性体については、例えば、Turnerによる米国特許：5,064,802号および5,599,761号に記述されている。

【0042】

実施の形態の1つにおける活性体は、trimethylaluminum, triethylaluminum, tri-isobutylaluminum, tri-n-octylaluminum, methylaluminum dichloride, ethylaluminum dichloride, dimethylaluminum chloride, diethylaluminum chloride, aluminoxanes, tetraakis(pentafluorophenyl)borate, dimethylphenylammonium tetra(pentafluorophenyl)borate, trityl tetra(pentafluorophenyl)borate, tris(pentafluorophenyl)boron, tris(pentabromophenyl)boron、およびそれらの混合物から成るグループから選択される。

【0043】

本発明の触媒の生成において、使用される活性体の量はルーチン試験によって決定される。使用される量は、cyclometallated化合物1モルにつき、アルミニウム(またはホウ素)が0.1~20,000モルとなる(好ましくは、1~2000)。

好適な実施の形態では、式Iおよび/または式IIのポリオレフィン触媒を、上記の活性体剤またはその混合物のうち1つ以上と組み合わせて、オレフィン重合プロセスに対して活性のあるcyclometallated触媒系を形成する。

【0044】

本発明はさらに、cyclometallated触媒系を用いたオレフィン重合方法に関する。こうした重合プロセスには、気相、高圧、液体、スラリー、バルク、溶液または懸濁液相の技術、およびその組合せが含まれるが、それに限定されるわけではない。こうしたプロセスは、オレフィンの単独重合および/または共重合を実現するのに用いることができる。

適したオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、スチレン、1,3-butadiene, norborneneなど(いずれについても、置換していても、置換していなくてもよい)のうち1つ以上、あるいは、その組合せが挙げられる。オレフィンの重合を妨げないものが、置換基としては適している。適したオレフィン置換基の非限定的な例としては、-alkyl, -aryl, および、-Si(alkyl)₃がある。

【0045】

1つの実施の形態では、オレフィンは、エチレン、プロピレン、1-butene, 2-pentene, 1-hexene, 1-octene, スチレン、1,3-butadiene, norbornene、および、それらの混合物からなるグループから選択される。

1つの実施の形態では、エチレン、プロピレンまたは、その混合物からなるグループから選んだオレフィンを、1-butene, 1-hexeneおよび1-octeneから成るグループから選んだオレフィンと共重合する。

【0046】

好ましくは、オレフィンはエチレンまたは1-hexeneである。

1つの実施の形態では、エチレンのホモポリマーが生産される。

別の実施の形態では、1-hexeneのホモポリマーが生産される。

本発明のcyclometallated触媒系は、さらに別の遷移金属化合物(例えば、通常のZiegler触媒、メタロセン触媒、限定形状(constrained geometry)触媒、熱反応支持(supported)酸化クロム(例：Phillips型触媒)を含むことにしてもよい。

【0047】

式Iおよび式IIのcyclometallated触媒および/またはcyclometallated触媒系は、任意の形として、無機固体または有機ポリマー支持体(support)と共に用いられる。適した支持体としては、二酸化ケイ素、アルミナ、マグネシア、チタニア、クレイ、ゼオライト、重合支持体(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、機能化(functionalized)ポリスチレンなど)がある。支持体については、前もって熱的または化学的に処理しておくことで、触媒生産性や生成物特性を改善することもできる。cyclometallated触媒、

活性体またはcyclometallated触媒については、所望のどんな様態でも、支持体上に置くことができる。例えば、触媒を溶媒に溶かして、適当な支持体と結合させてから乾燥させる、ということが可能である(乾燥は必須ではない)。それ以外にも、含浸法(incipient-wetness)技術を用いることができる。さらに、単純な形として、支持体は触媒と分けて反応器に導入することができる。

【0048】

上で触れた通り、cyclometallated触媒は、公知の様々なオレフィン重合プロセス(気体、高圧液体、スラリー、バルク、溶液、または懸濁液相の技術、およびこれらの組合せなど)で用いることができる。液相プロセスは、適当な重合溶媒の中でオレフィンモノマーをcyclometallated触媒系と接触させるステップと、前記モノマーを前記cyclometallated触媒系の存在する状態でしばらくの間、ポリオレフィンの生産に十分な温度および圧力において反応させるステップと、を有する。用いられる圧力は通常、約10psiから約15,000psiまでの範囲となる。重合温度は、約-100°Cから約300°Cまでの範囲となる。より好ましくは、重合温度の範囲は、約-80°Cから約200°Cまでとする。最も好ましい重合温度は、約-60°Cから約100°Cまでとする。

【0049】

本発明の重合プロセスは非常に生産性が高い。すなわち、重合プロセスで消費される触媒の量が非常に少ない。このようにプロセスの生産性が非常に高いというのは望ましいことである。なぜなら、触媒や完成したポリマーにおける残余物の量が非常に小さく、残った触媒をポリマー生成物から分離または除去する必要がなくなるからである。

1つの実施の形態では、本発明のエチレン重合プロセスの活性は、1エチレン気圧につき(per atmosphere of ethylene)、1時間当たり1mmolの触媒について、ポリマー1700gを超えることも可能である。そしてそれは、1エチレン気圧につき1時間当たり 6.1×10^4 を超える触媒活性値(TOF: turnover frequency)に相当する。

【0050】

好ましくは、cyclometallated触媒、活性体、およびcyclometallated触媒系の生成および保管は、酸素および水分のない条件の下で行う。例えば、準備反応は、無水溶媒を用いて不活性環境(例えば、ヘリウムまたは窒素の中で)で実行する。

これ以降に示す例は、本発明の説明のため記載するものであり、本発明の範囲をこれに限定しようとするものではない。当業者であれば、本発明の精神および特許請求の範囲内で、多くの変形例がありうることは理解できるであろう。

(例)

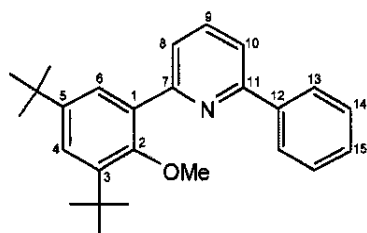
全ての実験は、窒素環境の下で標準的なSchlenk技術を使用して、および/または、M. Braun (Garching, ドイツ) から入手可能な乾燥ボックスにおいて実施した。¹Hおよび¹³CのNMRスペクトルを、Bruker AVANCE™ 600、500DRX、400または300FT-NMR分光計(ppm)に記録した。¹⁹F NMRスペクトルは、Bruker AVANCE™ 400に記録した。質量スペクトル(EIおよびFAB)は、Finnigan MAT™ 95質量分析計で取得した。ポリマー融解温度は、Perkin Elmer DSC 7™を用いて求めた。触媒活動は、触媒1ミルモルにつき、時間単位、気圧単位でのポリマーのグラム数として計測した。Methylaluminoxane (MAO, トルエンに入れた10~15wt %の溶液)は、Turnerによる米国特許4,665,208号に従って準備した。

・例1

例1では中間体1の構造を説明する;

【0051】

【化5】



Silva (および、その他) による “Tetrahedron 53 : 11645 (1997年)” に記述された手順に従い、THF (30ml) に入れた、3,5-di-tert-butyl-2-methoxyacetophenone (2.000g, 7.62mmol) と potassium tert-butoxide (1.700g, 15.24mmol) との混合物を、窒素環境の下で室温において2時間攪拌した。その結果生じた青白い茶色の懸濁液に、THFに入れた1-N,N-dimethylamino-3-phenyl-3-oxo-1-propeneの溶液 (1.330g, 7.62mmol; アセトフェノンから作ったもの) を加え、その結果生じた混合物を室温で12時間攪拌すると、暗い赤色の溶液が生じた。その溶液に、酢酸 (30ml) に入れたアンモニウムアセートの溶液を2M加えてから、2時間にわたって蒸留を行ってTHFを除去した。そして、その結果生じた混合物をCH₂Cl₂ (100ml) に加えた。有機層が形成されると、水で洗浄して余分な酢酸を除去し、飽和重炭酸ナトリウム溶液で中和してから、塩水で洗浄した。無水マグネシウム硫酸塩の上において有機層を乾燥させ、揮発性物質は真空内で除去した。その結果生じた赤色の油 (シリカゲル; n-hexane : ethyl acetate (20 : 1) eluent) に対し、フラッシュクロマトグラフィを行ってから真空内で溶媒を蒸発させると、黄色い粉末の形で中間体1が生じる。生産量 : 1.96g, 69%。

【0052】

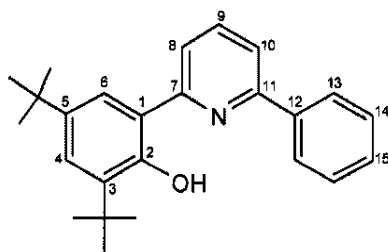
中間体1 : ¹H (500MHz, CDCl₃) : δ 1.37 (s, 9H, 5-tBu), 1.45 (s, 9H, 3-tBu), 3.38 (s, 3H, OMe), 7.40-7.44 (m, 2H, H⁶ およびH¹⁵), 7.49 (t, J=7.8Hz, 2H, H¹⁴), 7.64 (d, J=2.6Hz, 1H, H⁴), 7.69および7.74 (2つのdd, J=1.2Hz, J=6.5Hz, 2H, H⁸ およびH¹⁰), 7.78 (t, J=7.7Hz, 1H, H⁹), 8.13 (d, J=8.0Hz, 2H, H¹³)。

・例2

例2では中間体2の構造を説明する :

【0053】

【化6】



Dietrich-Buchecker (および、その他) による、Tetrahedron 46 : 503 (1990年) に記述の手順を用い、中間体I (1.670g, 4.48mmol) と 溶融塩基ピリジニウム (10.347g, 89.54mmol) との混合物を、N₂ 環境下、230℃の温度で12時間攪拌した。結果として生じた粗い黄色の固体を、低温のn-ペンタン (n-pentane) で洗浄すると、黄色の固体の形で中間体2が生じた。生産量 : 1.08g, 67%。

【0054】

中間体2 :

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ 1.38 (s, 9H, 5-tBu), 1.52 (s, 9H, 3-tBu), 7.43 (d, J=2.4Hz, 1H, H⁶), 7.48 (t, J=7.3Hz, 1H, H¹⁵)

⁵), 7.55 (t, J=7.5Hz, 2H, H¹⁴), 7.62 (dd, J=2.4Hz, J=3.8Hz, 1H, H⁹), 7.71 (d, J=2.4Hz, 1H, H⁴), 7.87-7.91 (m, 2H, H⁸ および H¹⁰), 7.97 (d, J=8.6Hz, 2H, H¹³), 14.75 (s, H1, OH)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃): δ 29.62 (3-CMe₃), 31.64 (5-CMe₃), 34.36 および 35.35 (CMe₃), 118.18 (C⁹), 118.26 および 138.33 (C⁸ および C¹⁰), 121.01 (C⁴), 126.26 (C⁶), 126.94 (C¹³), 129.09 (C¹⁴), 129.43 (C¹⁵); 4° carbons: 118.03, 137.63, 138.27, 139.79, 154.41, 156.85, 159.03。

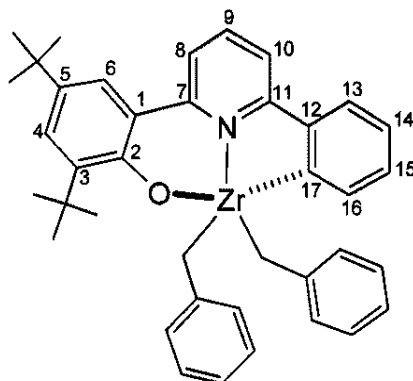
FAB-MS (+ve, m/z): 359[M⁺].

・例3

例3では触媒1の構造を説明する:

【0055】

【化7】



pentane/diethyl ether (5:1)の中に入れた中間体2の溶液(0.400g, 1.11mmol)を、-78℃でpentane/diethyl ether (5:1)に入れて攪拌しておいたZr(C₂H₅Ph)₄溶液(0.507g, 1.11mmol)に、ゆっくりと加えた。その結果生じる混合物を、室温にまで暖めておいてから12時間攪拌すると、その間に溶液が形成された。当該溶液をろ過し、およそ10mlになるまで濃縮した後、-15℃の温度で2~3日の間保管しておく、オレンジ色の結晶性固体が生じた。そして、ペンタンからの再結晶化によって、触媒1が大きなオレンジ色結晶として生成された。生産量: 0.53g, 76%。

【0056】

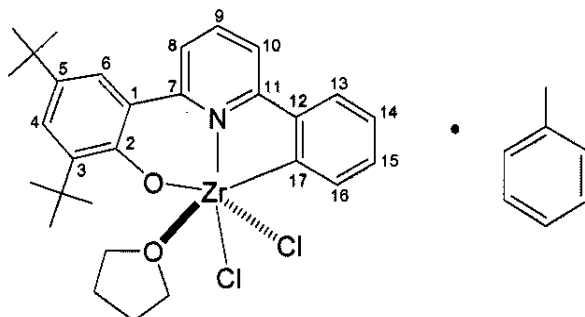
触媒1: 触媒1に関するX線結晶構造(図4)は、ベンジル基が互いに対して*cis*であることを示している。¹H NMR (400MHz, C₆D₆): δ 1.37 (s, 9H, 5-^tBu), 1.60 (s, 9H, 3-^tBu), 2.40 (d, J=9.3Hz, 2H, CH₂), 2.55 (d, J=9.3Hz, 2H, CH₂), 6.67 (m, 2H, p-Ph), 6.85 (m, 8H, o-Phおよびm-Ph), 6.90 (t, J=8.0Hz, 1H, H⁹), 7.07 (d, J=8.1Hz, 1H, H¹⁰), 7.15 (C₆D₆との融合, 1H, H⁴), 7.18 (d, J=7.9Hz, 1H, H⁸), 7.23 (t, J=7.0Hz, 1H, H¹⁵), 7.37 (d, J=7.9Hz, 1H, H¹³), 7.39 (d, J=2.3Hz, 1H, H⁶), 7.63 (d, J=2.3Hz, 1H, H⁴), 7.96 (d, J=7.0Hz, 1H, H¹⁶)。¹³C NMR (126MHz, C₆D₆): δ 30.71 (3-CMe₃), 32.19 (5-CMe₃), 34.90 および 35.89 (CMe₃), 66.36 (J_{CH} = 135.0Hz, CH₂), 116.70 (C¹⁰), 123.46 (C⁸), 123.75 (p-Ph), 123.82 (C¹³), 125.67 (C⁶), 126.85 (C⁴), 128.90 (C¹⁴), 129.20 (C¹⁵), 129.67 および 130.81 (o-Ph および m-Ph), 135.41 (C¹⁶), 139.27 (i-Ph), 140.10 (C⁹), 191.65 (C¹⁷); 4° carbons: 126.89, 136.95, 142.02, 143.99, 156.09, 159.18, 165.07。Anal. Calcd. (%) For C₃₉H₄₁NOZr (630.98): C, 74.24; H, 6.55; N, 2.22。Found: C, 65.37; H, 6.10; N, 2.47

。例4

例4では触媒2の構造を説明する：

【0057】

【化8】



トルエン/THF (5 : 1) に入れた中間体2 (0.270g, 0.75mmol) の溶液を、 -78°C で、トルエン/THF (5 : 1) に入れて攪拌しておいた $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)(\text{dioxane})_{0.5}]$ の溶液 (0.350g, 0.75mmol) にゆっくり加えた。その反応混合物を、室温になるまで暖めておいてから12時間攪拌すると、その間に黄色の溶液が形成された。溶液は、ろ過したうえで約10mlまで濃縮した後、 -78°C で2~3日の間保管した。その結果生じた黄色の固体をトルエンから分離、再結晶化させ、さらに真空内で分離、乾燥させると、トルエンの1当量を備えた触媒2が明るい黄色の結晶として生じた。生産量：0.36g, 70%。

【0058】

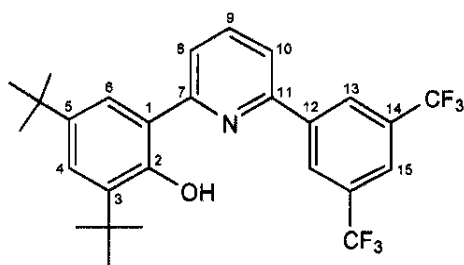
触媒2：触媒2に関するX線結晶構造 (図5) は、クロロ基が互いに対してcisであることを示す。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) : δ 1.36 (s, 9H, 5- ^tBu), 1.51 (s, 9H, 3- ^tBu), 1.66 (br, 4H, thf), 2.35 (s, 3H, PhMe), 3.75 (br, 4H, thf), 7.14–7.24 (m, 5H, PhMe), 7.27–7.32 (m, 2H, H^{14} および H^{15}), 7.50 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H, H^6), 7.54 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H, H^4), 7.71 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H, H^{16}), 7.80–7.82 (2つのd, $J=7.8$ および 8.2Hz , 2H, H^8 および H^{10}), 7.96 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, H^9), 8.25 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 1H, H^{13})。 ^{13}C NMR (126MHz, CDCl_3) : δ 21.48 (PhMe), 25.20 (thf), 30.16 (3-CMe3), 31.62 (5-CMe3), 34.59 および 35.33 (CMe3), 73.76 (thf), 116.80 および 122.98 (C^8 および C^{10}), 123.06 (C^{13}), 124.42 (C^4), 125.32, 128.25, 129.06 および 137.92 (PhMe), 127.16 (C^6), 128.85 (C^{14}), 129.67 (C^{15}), 137.04 (C^{16}), 140.73 (C^9), 187.75 (C^{17}) ; 4° carbons: 124.48, 137.44, 142.69, 142.88, 155.21, 158.01, 164.05。 Anal. Calcd. (%) For $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Zr}$ (683.87) : C, 63.23 ; H, 6.34 ; N, 2.05。 Found : C, 63.31 ; H, 6.22 ; N, 2.08。

。例5

例5では中間体3の構造を説明する：

【0059】

【化9】



上で述べた中間体1の生成手順に従い、3,5-di-tert-butyl-2-methoxyacetophenone (1.687g, 6.43mmol)と、THF(30ml)に入れたpotassium tert-butoxide (1.460g, 13.00mmol)との混合物を、窒素環境の下で室温において2時間攪拌し、THFに入れた1-N,N-dimethylamino-3-(3,5-bis(trifluoromethylphenyl))-3-oxo-1-propeneの溶液(2.000g, 6.43mmol)を加えた。その結果生じた混合物を室温で12時間攪拌すると、その間に、暗い赤色の溶液が形成された。この溶液に、酢酸(30ml)にアンモニウムアセテートを入れた2Mの溶液を加えた。そして、2時間にわたって蒸留することでTHFを除去し、その結果生じた混合物をCH₂Cl₂(100ml)に加えた。有機層が形成されると、水で洗浄して余分な酢酸を除去し、飽和重炭酸ナトリウム溶液で中和してから、塩水で洗浄した。有機層は無水マグネシウム硫酸塩の上で乾燥させ、揮発性物質は真空内で除去した。その結果生じた赤色の油(1.211g)を、例1で述べたように、窒素環境の下、230℃の温度において12時間の間、融解した塩化ピリジニウム(4.125g, 35.70mmol)と反応させると、粗い黄色の固体が生成された。その後、粗い固体を低温のn-pentaneで洗浄すると、中間体3が黄色の固体として生じた。生産量：0.89g, 70%。

【0060】

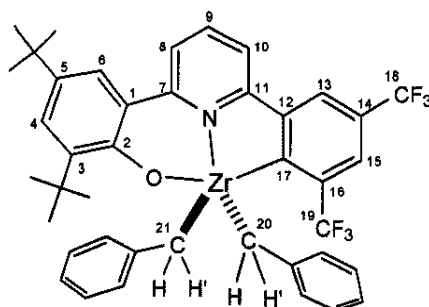
中間体3：¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ 1.38 (s, 9H, 5-^tBu), 1.50 (s, 9H, 3-^tBu), 7.46 (d, J=2.4Hz, 1H, H⁶), 7.67-7.69 (m, 2H, H⁴およびH⁹), 7.95-8.00 (m, 3H, H⁸, H¹⁰およびH¹⁵), 8.39 (s, 2H, H¹³), 13.92 (s, 1H, OH)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) : δ 29.58 (3-CMe₃), 31.61 (5-CMe₃), 31.74および34.41 (CMe₃), 118.49 (C⁹), 120.17および138.89 (C⁸およびC¹⁰), 121.26 (C⁴), 122.94 (m, C¹⁵), 126.86 (C⁶), 127.06 (m, C¹³), 132.58 (q, J_{CF}=33.6Hz, CF₃) ; 4° carbons : 117.93, 137.94, 140.41, 140.52, 151.55, 156.38, 159.88。¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) : δ -63.39。EI-MS (+ve, m/z) : 495[M⁺]

・例6

例6では触媒3の構造を説明する：

【0061】

【化10】



ペンタン/ジエチルエーテル(5:1)に入れた中間体3の溶液(0.200g, 0.40mmol)を、-78℃で、ペンタン/ジエチルエーテル(5:1)に入れて攪拌したZr(C₆H₅)₄の溶液(0.184g, 0.40mmol)にゆっくりと加えた。その反応混合物を室温にまで暖めておいてから12時間攪拌すると、その間に溶液が形成された。その溶液を濾過し、およそ10mlになるまで濃縮したうえで、-15℃の温度で2~3日保管しておく、赤色の結晶性固体が生じた。ペンタンからの再結晶化によって、赤色の大きな結晶の形で触媒3が生成された。生産量:0.23g, 75%。

【0062】

触媒3:触媒3に関するX線結晶構造(図6)は、ベンジル基が互いに対して*cis*であることを示す。¹H NMR(400MHz, C₆D₆): δ 1.36(s, 9H, 5-^tBu), 1.72(s, 9H, 3-^tBu), 3.09(dq, J=9.6Hz, ¹*h*J_{HF}=3.3Hz, 2H, H^{2 0'}およびH^{2 1'}), 3.26(d, J=9.4Hz, 2H, H^{2 0}およびH^{2 1}) 6.18(t, J=7.3Hz, 2H, *p*-Ph), 6.25(t, J=7.7Hz, 4H, *m*-Ph), 6.54(d, J=7.4Hz, 4H, *o*-Ph), 6.57(d, J=7.9Hz, 1H, H^{1 0}), 6.77(t, J=8.0Hz, 1H, H⁹), 7.25(d, J=8.0Hz, 1H, H⁸), 7.40(d, J=2.3Hz, 1H, H⁶), 7.60(s, 1H, H^{1 3}), 7.69(d, J=2.4Hz, 1H, H⁴), 7.81(s, 1H, H^{1 5})。¹³C NMR(126MHz, C₆D₆): δ 31.28(3-CMe₃), 32.12(5-CMe₃), 34.97および36.06(CMe₃), 70.50(q, ²*h*J_{CF}=5.9Hz(J_C_H=133.3Hz), C^{2 0}およびC^{2 1}), 118.10(C^{1 0}), 127.64(C⁴), 122.08(br, C^{1 5}), 123.18(br, C^{1 3}), 123.81(*p*-Ph), 124.44(C⁸), 125.35(C⁶), 129.10(*o*-Ph), 129.94(*m*-Ph), 130.78および138.49(q, J_{CF}=31.1Hz, C^{1 8}およびC^{1 9}), 136.92(*i*-Ph), 139.25(C⁹), 189.87(C^{1 7}); 4° carbons: 126.68, 138.08, 142.78, 145.09, 155.26, 159.33, 161.55。¹⁹F NMR(376MHz, C₆D₆): δ -58.09(F^{1 9}), -62.56(F^{1 8})。EI-MS(+ve, *m/z*): 765[M⁺]。Anal. Calcd. (%) For C₄₁H₃₉F₆NOZr(766.98): C, 64.21; H, 5.13; N, 1.83。Found: C, 63.99; H, 5.57; N, 1.89]。

【0063】

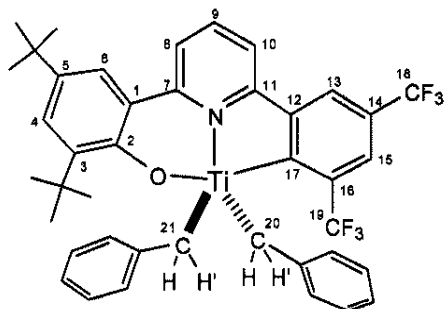
NMRデータは、-CF₃基(R^{1 1})とベンジル基との間のC-H...F-C相互作用を示す。NMRの結果は、-CF₃基とポリマーチェーンとの重合(例えばC-F...H-C)の間に、分子間の弱い引き付け相互作用も生じる場合がある、ということを示唆する。そのような弱い非共有結合相互作用は、効果的な点として、これを利用することで触媒反応性に影響を与え、反応中間体を安定させ、そしてポリマー特性(例:立体選択性)を制御することができる。たとえば、こうした種類の弱い分子間非共有結合引き付け相互作用によって、重合の間のH-transferおよび連鎖停止のプロセスを抑制することができ、さらに、非常に立体選択的なポリマーを生じることもある。

・例7

例7では触媒4の構造を説明する:

【0064】

【化11】



ペンタン/ジエチルエーテル(5:1)に入れた中間体3の溶液(0.214g, 0.43mmol)を、 -78°C で、ペンタン/ジエチルエーテル(5:1)に入れて攪拌した $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の溶液(0.178g, 0.43mmol)に徐々に加えた。その結果生じた混合物を、室温になるまで暖めておいてから12時間攪拌すると、その間に溶液が形成された。その溶液を濾過し、さらに、揮発性物質は真空内で除去した。その結果生じる粗く暗い赤色の結晶性固体は、ペンタンから再結晶化されて、赤い結晶の形で触媒4を生じた。生産量: 0.18g, 57%。

【0065】

触媒4: $^1\text{H NMR}$ (500MHz, C_6D_6): δ 1.34 (s, 9H, 5- $t\text{Bu}$), 1.77 (s, 9H, 3- $t\text{Bu}$), 4.00 (dq, $J=8.4\text{Hz}$, $^1\text{h}J_{\text{HF}}=1.2\text{Hz}$, 2H, $\text{H}^{2'}$ および $\text{H}^{2''}$), 4.04 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H, $\text{H}^{2'}$ および $\text{H}^{2''}$), 6.25 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, p-Ph), 6.32 (t, $J=7.1\text{Hz}$, 4H, m-Ph), 6.42 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H, $\text{H}^{1'}$), 6.44 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 4H, o-Ph), 6.66 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, H^9), 7.21 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, H^8), 7.40 (d, $J=2.1\text{Hz}$, 1H, H^6), 7.60 (s, 1H, H^{13}), 7.70 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H, H^4), 8.12 (s, 1H, H^{15})。 $^{13}\text{C NMR}$ (126MHz, C_6D_6): δ 31.08 (3-CMe₃), 31.73 (5-CMe₃), 34.70 および 35.71 (CMe₃), 96.19 (q, $^2\text{h}J_{\text{CF}}=5.3\text{Hz}$ ($J_{\text{CH}}=138.9\text{Hz}$), $\text{C}^{2'}$ および $\text{C}^{2''}$), 116.58 ($\text{C}^{1'}$), 122.84 (br, C^{13}), 123.19 (br, C^{15}), 123.40 (C^8), 124.07 (p-Ph), 124.38 (C^6), 127.48 (C^4), 127.57 (m-Ph), 131.13 および 137.23 (q, $J_{\text{CF}}=32.5$ および 30.2Hz , それぞれ C^{18} および C^{19}), 130.51 (o-Ph), 137.57 (i-Ph), 139.28 (C^9), 193.37 (C^{17}); 4° carbons; 127.29, 136.99, 143.08, 144.85, 156.83, 156.89, 161.35。 $^{19}\text{F NMR}$ (376MHz, C_6D_6): δ -56.45 (F^{19}), -62.60 (F^{18})。 Anal. Calcd. (%) For $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NOTi}$ (723.66): C, 68.05; H, 5.43; N, 1.93。 Found: C, 68.08; H, 5.58; N, 2.09]。

【0066】

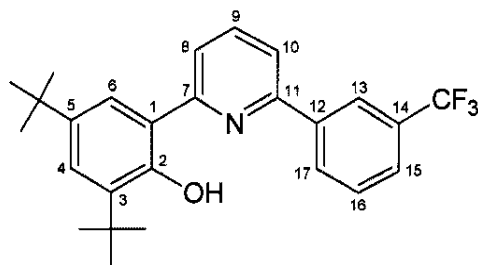
NMRデータは、 $-\text{CF}_3$ 基(R^{11})とベンジル基との間の $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$ 相互作用を示す。NMR結果は、 $-\text{CF}_3$ 基とポリマーチェーンとの重合(例えば $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$)の間に、分子間の弱い引き付け相互作用も生じる場合がある、ということを示唆する。そのような弱い非共有結合相互作用については、効果的な点として、これを用いることで触媒反応性に影響を与え、反応中間体を安定させ、そしてポリマー特性(例: 立体選択性)を制御することができる。たとえば、こうした種類の弱い分子間非共有結合引き付け相互作用によって、重合の間のH-transferおよび連鎖停止のプロセスを抑制することができ、さらに、非常に立体選択的なポリマーを生じることもある。

・例8

例8では中間体4の構造を説明する:

【0067】

【化12】



上で述べた中間体1の生成手順に従って、3,5-di-tert-butyl-2-methoxyacetophenone (2.500g, 9.53mmol) と、THF (30ml) に入れたpotassium tert-butoxide (2.200g, 19.06mmol) との混合物を、窒素環境の下で室温において2時間攪拌し、THFに入れた1-N, N-dimethylamino-3-(3'-trifluoromethylphenyl)-3-oxo-1-propeneの溶液 (2.315g, 9.53mmol) を加えた。その結果生じた混合物を12時間攪拌すると、その間に、暗い赤色の溶液が形成された。この溶液に、酢酸 (30ml) に入れたアンモニウムアセテートの2Mの溶液を加えた。そして、2時間にわたって蒸留することでTHFを除去し、その結果生じた混合物をCH₂Cl₂ (100ml) に加えた。有機層が形成されると、水で洗浄して余分な酢酸を除去し、飽和重炭酸ナトリウム溶液で中和してから、塩水で洗浄した。有機層は無水マグネシウム硫酸塩の上で乾燥させ、揮発性物質は真空内で除去した。その結果生じた赤色の油 (2.993g) を、例1で上述したように、窒素環境の下、230°Cの温度において12時間の間、融解した塩化ピリジニウム (11.760g, 102mmol) で反応させる。その結果生じた粗い黄色の固体を、低温のn-pentaneで洗浄すると、中間体4が黄色の固体として生じた。生産量：2.35g, 81%。

【0068】

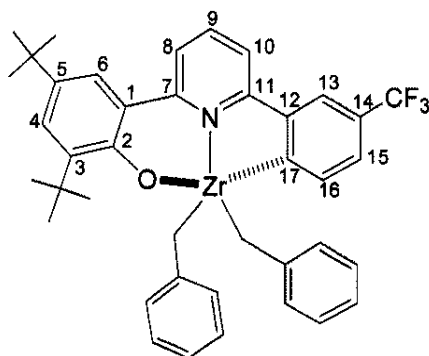
中間体4：¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ 1.38 (s, 9H, 5-^tBu), 1.50 (s, 9H, 3-^tBu), 7.44 (d, J=2.4Hz, 1H, H⁶), 7.64 (dd, J=2.5Hz, J=3.7Hz, 1H, H⁹), 7.67-7.69 (m, 2H, H⁴ およびH¹⁶), 7.73 (d, J=7.8Hz, 1H, H¹⁵), 7.91-7.95 (m, 2H, H⁸ およびH¹⁰), 8.16-8.18 (sおよびd, 2H, H¹³ およびH¹⁷), 14.36 (s, 1H, OH)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) : δ 29.62 (3-CMe₃), 31.62 (5-CMe₃), 34.39および35.37 (CMe₃), 118.32 (C⁹), 119.18および138.61 (C⁸ およびC¹⁰), 121.14 (C⁴), 123.79および126.02 (m, C¹³ およびC¹⁵), 126.55 (C⁶), 129.76および130.33 (C¹⁶ およびC¹⁷), 131.47 (q, J_{CF}=32.3Hz, CF₃) ; 4° carbons : 117.97, 137.76, 139.15, 140.10, 153.01, 156.63, 159.42。¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) : δ -63.15。EI-MS (+ve, m/z) : 427 [M⁺]。

・例9

例9では触媒5の構造を説明する：

【0069】

【化13】



ペンタン/ジエチルエーテル(5:1)に入れた中間体4の溶液(0.251g, 0.59mmol)を、 -78°C で、ペンタン/ジエチルエーテル(5:1)に入れて攪拌した $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の溶液(0.270g, 0.59mmol)に徐々に加えた。その反応混合物を、室温にまで暖めておいてから12時間攪拌すると、その間に溶液が形成された。その溶液を濾過し、およそ10mlになるまで濃縮した後、 -15°C の温度で2~3日の間保管すると、色がオレンジ赤の結晶性固体が生じた。ペンタンからの再結晶によって、触媒5が大きなオレンジ赤の結晶の形で生成された。生産量: 0.23g, 60%。

【0070】

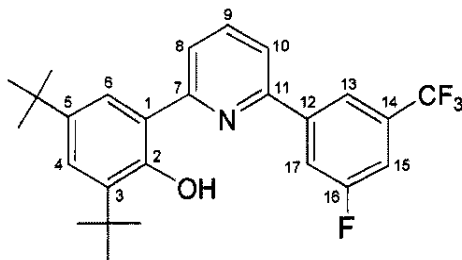
触媒5: 触媒5に関するX線結晶構造(図7)は、ベンジル基が互いに対して*cis*であることを示す。 $^1\text{H NMR}$ (500MHz, C_6D_6): δ 1.36 (s, 9H, 5- ^tBu), 1.58 (s, 9H, 3- ^tBu), 2.27 (d, $J=9.3\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.49 (d, $J=9.3\text{Hz}$, 2H, CH_2), 6.64 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, *p*-Ph), 6.71 (d, $J=7.2$, 4H, *o*-Ph), 6.80 (m, 5H, *m*-Phおよび H^{10}), 6.86 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 1H, H^9), 7.20 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H, H^8), 7.39 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H, H^6), 7.41 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, H^{15}), 7.63 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 1H, H^4), 7.70 (s, 1H, H^{13}), 7.79 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, H^{16})。 $^{13}\text{C NMR}$ (126MHz, C_6D_6): δ 30.64 (3-CMe₃), 32.13 (5-CMe₃), 34.93および35.85 (CMe₃), 66.33 ($J_{\text{CH}}=135.0\text{Hz}$, CH_2), 117.22 (C^{10}), 120.04 (m, C^{13}), 124.10 (*p*-Phおよび C^8), 124.93 (m, C^{15}), 125.71 (C^6), 127.12 (C^4), 129.55 (*o*-Ph), 130.04 (q, $J_{\text{CF}}=31.7\text{Hz}$, CF₃), 131.13 (*m*-Ph), 136.11 (C^{16}), 140.35 (C^9), 138.61 (*i*-Ph), 194.65 (C^{17}); 4° carbons; 126.89, 137.01, 142.47, 144.42, 155.75, 159.25, 163.53。 $^{19}\text{F NMR}$ (376MHz, C_6D_6): δ -62.27。 Anal. Calcd. (%) For $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{NOZr}$ (698.98): C, 68.73; H, 5.77; N, 2.00。 Found: C, 68.21; H, 5.68; N, 2.02。

・例10

例10では中間体5の構造を説明する:

【0071】

【化14】



上で述べた中間体1の生成手順に従って、3,5-di-tert-butyl-2-methoxyacetophenone (2.99g, 11.40mmol) と、THFに入れたpotassium tert-butoxide (2.56g, 22.80mmol) との混合物を、窒素環境の下で室温において2時間攪拌し、THF (30ml) に入れた1-N, N-dimethylamino-3-(3'-trifluoromethylphenyl)-3-oxo-1-propeneの溶液 (2.94g, 11.30mmol) を加えた。その結果生じた混合物を室温で12時間攪拌すると、その間に、暗い赤色の溶液が形成された。この溶液に、酢酸 (30ml) にアンモニウムアセテートを入れた2Mの溶液を加えた。そして、2時間にわたって蒸留することでTHFを除去し、その結果生じた混合物をCH₂Cl₂ (100ml) に加えた。有機層が形成されると、水で洗浄して余分な酢酸を除去し、飽和重炭酸ナトリウム溶液で中和してから、塩水で洗浄した。有機層は無水マグネシウム硫酸塩の上で乾燥させ、揮発性物質は真空内で除去した。その結果生じた赤色の油 (2.635g) を、例1で上述したように、窒素環境の下、230℃の温度において12時間の間、融解した塩化ピリジニウム (6.63g, 57.40mmol) で反応させる。その結果生じた粗い黄色の固体を、低温のn-pentaneで洗浄すると、中間体4が黄色の固体として生じた。生産量：1.74g, 68%。

【0072】

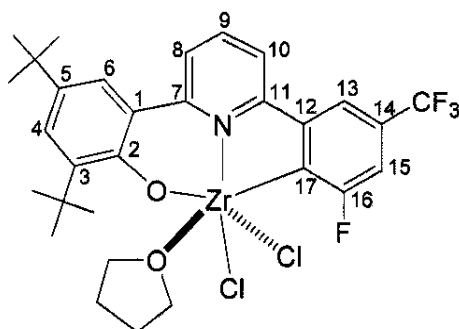
中間体5：¹H NMR (500MHz, CDCl₃) : δ 1.37 (s, 9H, 5-tBu), 1.50 (s, 9H, 3-tBu), 7.43 (d, J=8.0Hz, 1H, H¹⁵), 7.45 (d, J=2.4Hz, 1H, H⁶), 7.63 (m, 1H, H⁹), 7.68 (d, J=2.4Hz, 1H, H⁴), 7.86 (d, J=9.3Hz, 1H, H¹⁷), 7.95 (m, 2H, H⁸ および H¹⁰), 7.97 (s, 1H, H¹³), 14.06 (s, 1H, OH)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) : δ 29.76 (3-CMe₃), 31.72 (5-CMe₃), 34.55 および 35.53 (CMe₃), 113.70 (dq, ²J_{CF} = 24.8Hz, ³J_{CF} = 3.5Hz, C¹⁵), 117.52 (d, ²J_{CF} = 22.7Hz, C¹⁷), 118.57 (C⁹), 119.71 (m, ³J_{CF} = 3.7Hz, C¹³), 120.05 および 138.89 (C⁸ および C¹⁰), 121.36 (C⁴), 126.90 (C⁶), 133.50 (m, CF₃), 163.23 (d, ¹J_{CF} = 250.0Hz, C¹⁶) ; 4° carbons : δ 118.07, 138.03, 140.45, 141.90, 141.96, 151.97, 156.63, 159.83。¹⁹F NMR (376MHz, CDCl₃) : δ -63.29 (CF₃), -109.75 (F¹⁶)。FAB-MS (+ve, m/z) : 445 [M⁺]。

・例11

例11では触媒6の構造を説明する：

【0073】

【化15】



トルエン/THF (5 : 1) に入れた中間体5の溶液 (0.200g, 0.45mmol) を、 -78°C で、トルエン/THF (5 : 1) に入れて攪拌した $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2)(\text{dioxane})_{0.5}]$ の溶液 (0.208g, 0.45mmol) に徐々に加えた。その反応混合物を、室温にまで暖めておいてから12時間攪拌すると、その間に黄色の溶液が形成された。この溶液をろ過し、およそ10mlまで濃縮したうえで、 -78°C で2~3日の間保存すると、粗い黄色の固体が生じた。その固体をトルエンから分離して再結晶化すると、オレンジ色の結晶の形で触媒6が生成された。生産量：0.25g, 78%。

【0074】

触媒6 :

^1H NMR (600MHz , C_6D_6) : δ 0.83 (br, 4H, thf), 1.32 (s, 9H, 5- ^tBu), 1.68 (s, 9H, 3- ^tBu), 3.46 (br, 4H, thf), 6.84 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 1H, H^{10}), 6.99 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, H^9), 7.19 (d, $^3J_{\text{HF}}=4.0\text{Hz}$, 1H, H^{15}), 7.34 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, H^8), 7.48 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H, H^6), 7.56 (s, 1H, H^{13}), 7.68 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H, H^4)。 ^{13}C NMR (151MHz , C_6D_6) : δ 25.33 (thf), 30.68 (3- CMe_3), 32.02 (5- CMe_3), 35.06および36.05 (CMe_3), 73.87 (thf), 113.55 (dq, $^2J_{\text{CF}}=31.9\text{Hz}$, $^3J_{\text{CF}}=3.6\text{Hz}$, C^{15}), 117.15 (q, $^3J_{\text{CF}}=3.3\text{Hz}$, C^{13}), 118.36 (C^{10}), 124.22 (C^8), 125.06 (C^6), 127.98 (C^4), 133.08 (m, CF_3), 141.17 (C^9), 147.68 (d, $J_{\text{CF}}=21.4\text{Hz}$, C^{16}) ; 4° carbons, 138.71, 144.07, 155.45, 158.87, 162.52, 166.33, 167.89, 170.04, 170.46。 ^{19}F NMR (376MHz , C_6D_6) : -62.37 (CF_3) -84.01 (F^{16})。 Anal. Calcd. (%) For $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{F}_4\text{NO}_2\text{ZrCl}_2$ (679.126) : C, 53.17 ; H, 4.91 ; N, 2.07。 Found : C, 49.43 ; H, 4.89 ; N, 2.03)。

・例12

例12では、触媒3と活性体tris(pentafluorophenyl)boron, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ との反応について述べる。

【0075】

触媒3を、NMR管において、 d_8 -THFおよび CD_2Cl_2 内の $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ の1当量 (equivalent) と反応させた。図8に示すように、メチレン陽子のうちの1つに関する広いアップフィールド (upfield) ^1H のダブルレットピーク、および、近位の CF_3 基に関するダウンフィールド ^{19}F のレゾナンスは両方とも、 ^{19}F および ^1H の核のデカップリングの所で、それぞれ部分的に鋭くなっている。留意すべき点として、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトル (400MHz) は、 ZrCH_2 基に関して、 76.9ppm ($^2J_{\text{CF}} = 4\text{Hz}$) の所で、わずかに広いが分解されたカルテットシグナル (quartet signal) を含んでいる。NMRスペクトルは、 d_8 -THF配位子によって安定化させられたと考えられる η^2 -benzyl陽イオンの形成を示している。

・例13

例13では、触媒として「触媒1」を、活性体としてMAOを用いたエチレン重合の結果について述べる。

【0076】

エチレン重合は、磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス製反応器において、トルエンの中で、1atmエチレン過圧の下で実行された。触媒1(5.8mg, 9.19 μ mol)およびトルエン(20ml)を反応器に加えて攪拌することで、溶液を形成した。その反応器を23℃の温度において30分の間、流体浴に浸し、さらに、methylaluminumoxane(MAO)のトルエン溶液(9.19mmol, 1000当量)を加えた。重合は、5分の間エチレン気体を用いて浄化を行うことで開始され、反応器を、23℃の温度で10分の間、エチレンの1気圧(atm)の下に維持した。エチレン気体の供給を止めてから、HCl酸性化メタノール(40ml)を加えることで、重合を終了した。その結果生じた固体ポリマーを濾過によって収集し、酸性化メタノールで洗浄してから、60℃の温度で真空状態において12時間乾燥させると、0.013gのポリマーが生成された。融解温度:128℃。触媒1の活性値(activity)を算出すると、11.7g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例14

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒3(5.3mg, 6.91 μ mol)およびMAO(6.91mmol; 1000当量)を使用して、23℃の温度下で10分間行うことにより、0.130gのポリマーが生成された。融解温度:131℃。触媒3の活性値を算出すると、113g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例15

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒3(7.2mg, 9.39 μ mol)およびMAO(9.39mmol; 1000当量)を使用して、-3℃の温度下で10分間行うことにより、0.403gのポリマーが生成された。融解温度:130℃。触媒3の活性値を算出すると、258g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例16

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒3(5.5mg, 7.17 μ mol)およびMAO(7.17mmol; 1000当量)を使用して、50℃の温度下で10分間行うことにより、0.130gのポリマーが生成された。融解温度:132℃。触媒3の活性値を算出すると、109g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例17

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒3(5.3mg, 6.91 μ mol)およびMAO(13.8mmol; 2000当量)を使用して、23℃の温度下で10分間行うことにより、0.914gのポリマーが生成された。融解温度:131℃。触媒3の活性値を算出すると、793g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例18

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒5(4.7mg, 6.72 μ mol)およびMAO(6.72mmol; 1000当量)を使用して23℃の温度下で10分間行うことにより、0.006gのポリマーが生成された。触媒5の活性値を算出すると、4g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例19

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒6(7.1mg, 10.31 μ mol)およびMAO(10.31mmol; 1000当量)を使用して、23℃の温度下で10分間行うことにより、1.022gのポリマーが生成された。融解温度:125℃。触媒7の活動を算出すると、595g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例20

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒4(5.2mg, 7.18 μ mol)およびMAO(7.18mmol; 1000当量)を使用して、24℃の温度下で2分間行うことにより、0.396gのポリマーが生成された。融解温度:134℃。触媒4の活動を算出すると、1654g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例21

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒4(5.4mg, 7.46 μ mol)およびMAO(7.46mmol; 1000当量)を使用して、0℃の温度下

で2分間行うことにより、0.434gのポリマーが生成された。融解温度：136℃。触媒4の活性値を算出すると、1744g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例22

エチレン重合を上例13の説明で述べた通り実行するものであり、触媒4(5.0mg, 6.91μmol)およびMAO(6.91mmol; 1000当量)を使用して、50℃の温度下で2分間行うことにより、0.209gのポリマーが生成された。融解温度：133℃。触媒4の活性値を算出すると、907g mmol⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹となった。

・例23

例23では、MAOおよび触媒1から作られる触媒を用いた1-hexene重合の結果について述べる。

【0077】

1-hexeneの重合は、磁性攪拌棒を備えた100mlのガラス製反応器において、トルエンの中で、1atmの圧力の下で実行した。触媒1(5.0mg, 7.92μmol)およびトルエン(20ml)を反応器に加えて攪拌することで、溶液を形成した。methylaluminumoxane(MAO)のトルエン溶液(7.92mmol; 1000当量)を反応器に加え、内容物を攪拌した。反応器を23℃の温度で10分間液体バスに浸してから、生の1-hexene(5ml)を反応器に加え、そして、重合は5時間実行された。その後、HCl-酸性化メタノール(40ml)を追加することで、重合は終了した。その結果生じたポリマーを、CH₂Cl₂を用いて抽出し、メタノールで沈殿させてから、12時間真空において乾燥させると、0.246gのポリマーが生成された。触媒1の活性値を算出すると、6.2g mmol⁻¹ h⁻¹であった。

・例24

1-hexene重合を上例23の説明で述べた通り実行するものであり、触媒3(5.5mg, 7.17μmol)およびMAO(7.92mmol; 1000当量)を使用して、23℃の温度で5分間行うことにより、0.387gのポリマーが生成された。触媒3の活性値を算出すると、10.8g mmol⁻¹ h⁻¹となった。

・例25

1-hexene重合を上例23の説明で述べた通り実行するものであり、触媒3(6.7mg, 8.74μmol)およびMAO(8.74mmol; 1000当量)を使用して、0℃の温度下で5分間行うことにより、0.119gのポリマーが生成された。触媒3の活動を算出すると、2.7g mmol⁻¹ h⁻¹となった。

【0078】

ここまでの一般的な説明および特定の実施の形態から明らかなように、ここまでに図示および説明した本発明の形式以外に、本発明の精神および範囲から逸脱しない形で、様々な変更が可能である。よって、本発明を上記形式に限定することは意図していない。

多数の文献に触れたが、それらについては、本文での参照によって全体が開示内容に含まれるものとする。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】触媒3の¹H NMRスペクトル(400MHz, C₆D₆, 300K)を示す図であり、¹9F-減結合および溶媒極性がdiastereotopic methylene hydrogens(* = C₆D₆, +=残余トルエン)に与える効果を示す図である。

【図2】触媒3について、¹9F[1H](手前)および¹9F{1H}(後方; 分かりやすくするために横方向の目盛りをずらしてある)のNMRスペクトル(376MHz, C₆D₆, 300K)を示す図であり、[]で囲んであるのは、NMRスペクトルがカップルモードで走らされたことを意味し、一方、{}で囲んであるのは、NMRスペクトルがデカップルモードで走らされたことを意味する。

【図3】触媒4の¹H NMRスペクトル(400MHz, 300K)を示す図であり、¹9F-デカップリングおよび溶媒極性がdiastereotopic methylene hydrogens(* = 重水素化溶媒, +=残余トルエン)に与える効果を示す図である。

【図4】触媒1のX線結晶構造を示す図である。

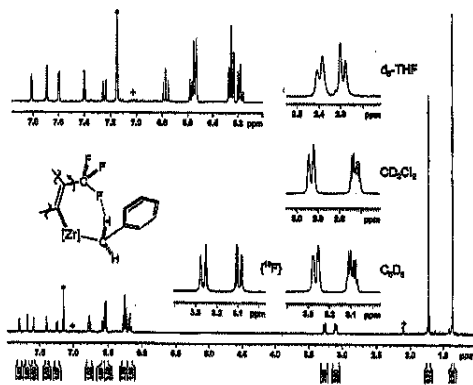
【図5】触媒2のX線結晶構造を示す図である。

【図6】触媒3のX線結晶構造を示す図である。

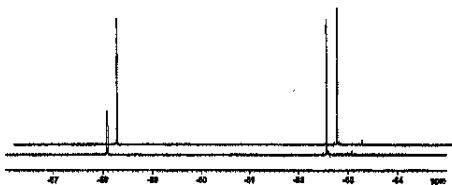
【図7】触媒5のX線結晶構造を示す図である。

【図8】触媒3が $B(C_6F_5)_3$ と反応して生じる $2-CH_2$ Ph陽イオンに関して、 1H (400 MHz) および ^{19}F (376 MHz, CF_3 領域, ppm軸は図を見やすくするためにずらしてある) のNMRスペクトル ($CD_2Cl_2 + d_8$ -THF, 300K) を示す図であり、 ^{19}F -および 1H -のデカップリングそれぞれ (* = 重水素化溶媒) の効果を示している。

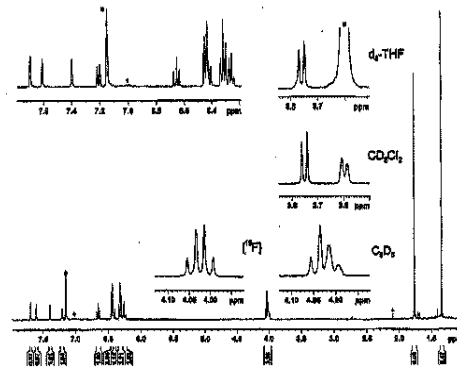
【図1】



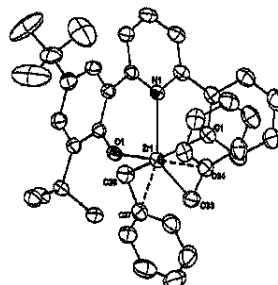
【図2】



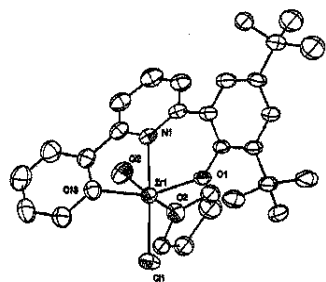
【図3】



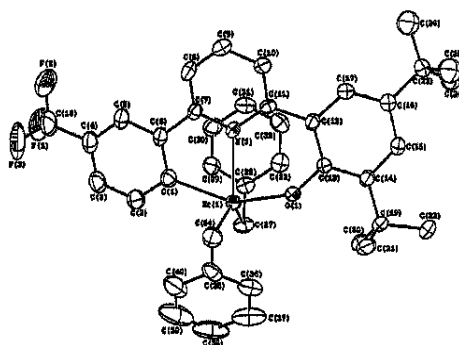
【図4】



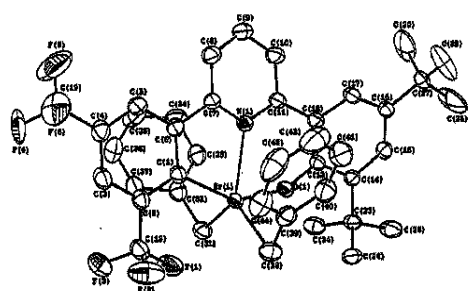
【図5】



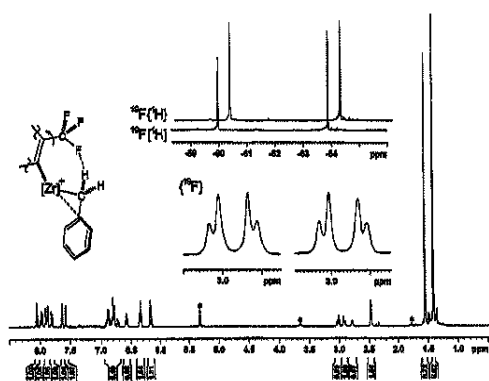
【図7】



【図6】



【図8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN03/00688		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
C07F7/00, C07F19/00, C08F4/76				
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)				
WPI: (C07F7/00+C07F19/00+C08F4/76)*pyridine*chelate+ CNPAT: 吡啶基*螯合物				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Chemical Abstract: (pyridyl or pyridine) * phenyl*(zirconium or titanium or hafnium)				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
WPI CNPAT CA				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	WO00/47586(BP CHEMICALS LIMITED) 17 Aug, 2000(17.08.2000) (with family applications)	1-27		
A	JP09-12582 14 Jan, 1997	1-27		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search 23. Oct. 2003(23/10/2003)		Date of mailing of the international search report 13 NOV 2003 (13.11.03)		
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer Zhang Yidong Telephone No. 86-10-62093107		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication Date
WO00/47586	17-08-2000	AU 200019882	29-08-2000

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4H049 VN05 VN06 VP01 VQ07 VR23 VR41 VR51 VS20 VS59 VU14
4J128 AA01 AB01 AC01 AC09 AC19 AC27 BA00A BA01B BB00A BB01B
BC12B BC15B BC16B BC17B BC25B CB05A CB05B EA01 EB02 EBO4
EB05 EB07 EB09 EB13 EB18 EB21 EC01 EC02 FA01 FA02
FA04 GA19 GB01