

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6379190号  
(P6379190)

(45) 発行日 平成30年8月22日(2018.8.22)

(24) 登録日 平成30年8月3日(2018.8.3)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>BO1J</b>	<b>31/24</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	31/24	Z
<b>CO7C</b>	<b>11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	11/08	
<b>CO7C</b>	<b>11/107</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	11/107	
<b>CO7C</b>	<b>11/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	11/02	
<b>CO7C</b>	<b>2/32</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	2/32	

請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-522707 (P2016-522707)	(73) 特許権者	591007826
(86) (22) 出願日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(65) 公表番号	特表2016-528028 (P2016-528028A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(43) 公表日	平成28年9月15日 (2016.9.15)		L E S
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/051626		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(87) 国際公開番号	W02014/207394		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(87) 国際公開日	平成26年12月31日 (2014.12.31)		ワーブレオ 1エ4
審査請求日	平成29年6月22日 (2017.6.22)	(73) 特許権者	516000262
(31) 優先権主張番号	1356269		ウニヴェルスイテイト ファン アムステ
(32) 優先日	平成25年6月28日 (2013.6.28)		ルダム
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		オランダ国 アムステルダム ピー オー
(31) 優先権主張番号	1362239		ボックス 19268
(32) 優先日	平成25年12月6日 (2013.12.6)	(74) 代理人	100106091
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 松村 直部

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なニッケルベースの触媒組成物およびオレフィンのオリゴマー化方法におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィンのオリゴマー化またはダイマー化用の触媒組成物であって、

- 少なくとも1種のニッケル前駆体Aを、
- 式  $(R^1)(R'^1)P-N(R^3)-P(R^2)(R'^2)$  の少なくとも1種のジホスフィナミンリガンドB1、または
- 式  $(R^3)N=P(R^1)(R'^1)-P(R^2)(R'^2)$  のイミノビスホスフィンリガンドB2、または
- 式  $(R^3)N=P(R^2)(R'^2)-P(R^1)(R'^1)$  のイミノビスホスフィンリガンドB'2

と共に含み、ここで、

- 基  $R^1$  および  $R'^1$  は、同一であっても異なってもよいものであり、かつ、連結されてもされてなくてもよいものであり、これらは、ケイ素を含有しない非芳香族基から選択される、
- 基  $R^2$  および  $R'^2$  は、同一であっても異なってもよいものであり、かつ、連結されてもされてなくてもよいものであり、これらは、芳香族基から選択される、
- $R^3$  は、水素、ハロゲン、脂肪族炭化水素基、および芳香族基から選択され、該脂肪族炭化水素基は、環式または非環式であり、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、該芳香族基は、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、かつ、置換されてもされてなくてもよい、

10

20

触媒組成物。

【請求項 2】

基  $R^1$  および  $R'^1$  は、置換型または非置換型のメチル、エチル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソ-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、シクロヘキシルの基から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

基  $R^2$  および  $R'^2$  は、フェニル、 $o$ -トリル、 $m$ -トリル、 $p$ -トリル、メシチル、3,5-ジメチルフェニル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、2-イソプロポキシフェニル、4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジtert-ブチル-4-メトキシフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、ベンジル、ナフチルおよびピリジルから選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよく、かつ、ヘテロ元素を含有しても含有してなくてもよい、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

化合物 C をさらに含み、該化合物 C は、トリス(ヒドロカルビル)アルミニウム化合物、塩素含有または臭素含有のヒドロカルビルアルミニウム化合物、アルミノキサン、有機ホウ素化合物およびプロトンを供与することのできる有機化合物またはプロトンを受容することのできる有機化合物によって形成される群から選択され、単独でまたは混合物として用いられる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 5】

20

オレフィン供給原料のオリゴマー化方法であって、溶媒が存在するかまたは存在しないで、前記供給原料を、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の組成物と接触させる工程を含む、方法。

【請求項 6】

オレフィン、エチレン、プロピレン、 $n$ -ブテンおよび  $n$ -ペンテンから、単独でまたは混合物として、溶媒によって希釈されまたはされずに、選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ニッケルは、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \text{ mol/L}$  の濃度で存在する、請求項 5 または 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

大気圧と 20 MPa との間の範囲内の全圧および  $-40 \sim +250$  の範囲内の温度で操作される、請求項 6 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

反応は、ダイマー化反応である、請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

反応は、エチレンまたはプロピレンのダイマー化反応である、請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、新規なニッケルベースの触媒組成物に関する。本発明はまた、化学変換反応における触媒としての前記触媒組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

種々の化学領域、特に、接触変換、例えば、ヒドロホルミル化、水素添加、クロスカップリング、オレフィンのオリゴマー化の領域における適用のためにニッケルベースの触媒組成物が調製され得ることが知られている。

【0003】

例は、非特許文献 1 の論文および非特許文献 2 の論文を含み、これらには、モノホスフ

50

インの存在下でのニッケル錯体が記載されている。

【0004】

従来技術に記載されたニッケル ジホスフィナミン錯体は、対称性であり、ジホスフィナミンリガンドを用いて調製され、このジホスフィナミンリガンドにおいて、2つのリン原子は同一の芳香族タイプの基のキャリアである（非特許文献3～4）。例えば、特許出願（特許文献1）には、ニッケル ジホスフィナミン錯体が記載され、記載された対称性リガンドが、リン上で、唯一芳香族基によって置換され、これは、エチレンのポリマー化のために用いられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】国際公開第01/10876号

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】「C. R. Acad. Sci.」、1967年、C103-106

【非特許文献2】「J. Mol. Catal. A」、2001年、第169巻、p. 19-25

【非特許文献3】「Eur. J. Inorg. Chem.」、2009年、p. 3016-3024

【非特許文献4】「Organometallics」、2001年、第20巻、p. 4769-4771

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これらの触媒系は、エチレンのオリゴマー化に比較的の不活性であり、一般的に、エチレンのポリマー化のために用いられる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願人は、新規なニッケルベースの触媒組成物であって、不斉なジホスフィナミンまたはイミノビスホスフィンのリガンドから調製され、リン原子の1つが、少なくとも1個の非芳香族基を有し、他のリン原子が、少なくとも1個の芳香族基を有するものを発見した。組成物は、溶媒が存在するかどうかはどうかであれ、接触変換反応、特に、オレフィンのオリゴマー化またはダイマー化の反応の触媒作用についての改善された活性および選択性を呈することが発見された。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

（発明の詳細な説明）

（触媒組成物）

本発明の第1の目的は、新規な触媒組成物であって、

- 少なくとも1種のニッケル前駆体Aを、
- 式  $(R^1)(R'^1)P-N(R^3)-P(R^2)(R'^2)$  の少なくとも1種のジホスフィナミンリガンドB1、または
- 式  $(R^3)N=P(R^1)(R'^1)-P(R^2)(R'^2)$  のイミノビスホスフィンのリガンドB2、または
- 式  $(R^3)N=P(R^2)(R'^2)-P(R^1)(R'^1)$  のイミノビスホスフィンのリガンドB'2

40

と共に含み、式中、

- 基  $R^1$  および  $R'^1$  は、同一であっても異なってもよいものであり、かつ、連結されてもされなくてもよいものであり、これらは、非芳香族基から選択される、
- 基  $R^2$  および  $R'^2$  は、同一であっても異なってもよいものであり、かつ、連結されてもされなくてもよいものであり、これらは、芳香族基から選択される、
- $R^3$  は、水素、ハロゲン、脂肪族炭化水素基、および芳香族基から選択され、該脂肪

50

族炭化水素基は、環式また非環式であり、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、該芳香族基は、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、置換されてもされてなくてもよい、

触媒組成物に関する。

【0010】

基  $R^1$  および  $R'^1$  は、好ましくは、ケイ素を含有しない非芳香族基から選択される。 $R^1$  および  $R'^1$  は、好ましくは同一である。

【0011】

基  $R^1$  および  $R'^1$  は、好ましくは、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチルおよびシクロヘキシル基から選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよい。

10

【0012】

基  $R^2$  および  $R'^2$  は、好ましくは、フェニル、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、メシチル、3,5-ジメチルフェニル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、2-イソプロポキシフェニル、4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、ベンジル、ナフチルおよびピリジル基から選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい。 $R^2$  および  $R'^2$  は、好ましくは同一である。

【0013】

有利には、 $R^3$  は、ハロゲン、アルコキシ、アリーロキシ、硫黄、スルホナミン、スルホンアミド、ニトロ、カルボニル、アミノおよびアミド基から選択され、これらは、脂肪族の、環式のまたは芳香族の基を含んでも含んでなくてもよく、これらは、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、これらは、置換されてもされてなくてもよい。

20

【0014】

ニッケル前駆体 A は、塩化ニッケル(II)、塩化ニッケル(II)(ジメトキシエタン)、臭化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)(ジメトキシエタン)、フッ化ニッケル(II)、ヨウ化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、炭酸ニッケル(II)、ニッケル(II)ジメチルグリオキシム、水酸化ニッケル(II)、ヒドロキシ酢酸ニッケル(II)、シュウ酸ニッケル(II)、カルボン酸ニッケル(II)、例えば、2-エチルヘキサ酸ニッケル(II)、石炭酸ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、トリフルオロ酢酸ニッケル(II)、ニッケル(II)トリフラート、ニッケル(II)アセチルアセトナート、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ニッケル(0)ビス(シクロオクタ-1,5-ジエン)、ニッケル(0)ビス(シクロオクタ-1,3-ジエン)、ニッケル(0)ビス(シクロオクタテトラエン)、ニッケル(0)ビス(シクロオクタ-1,3,7-トリエン)、ビス(*o*-トリルホスフィト)ニッケル(0)(エチレン)、ニッケル(0)テトラキス(トリフェニルホスファイト)、ニッケル(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)、ニッケル(0)ビス(エチレン)、塩化-アリルニッケル(II)、臭化-アリルニッケル(II)、塩化メタリルニッケル(II)ダイマー、ヘキサフルオロリン酸<sup>3-</sup>-アリルニッケル(II)、ヘキサフルオロリン酸<sup>3-</sup>-メタリルニッケル(II)、およびニッケル(II)(1,5-シクロオクタジエン)から選択され得、それらは、水和型または非水和型の形態にあり、単独でまたは混合物として用いられる。前記ニッケル前駆体は、場合によっては、ルイス塩基と複合体化されてもよい。

30

40

【0015】

式  $(R^1)(R'^1)P-N(R^3)-P(R^2)(R'^2)$  のジホスフィナミンリガンド B1、または式  $(R^3)N=P(R^1)(R'^1)-P(R^2)(R'^2)$  のイミノビスホスフィンリガンド B2 または式  $(R^3)N=P(R^2)(R'^2)-P(R^1)(R'^1)$  のイミノビスホスフィンリガンド B'2 の調製は、文献(Inorg. Chem. 2003, 42:125-2130)から知られている方法に従って行われる。式  $(R^1)(R'^1)P-N(R^3)-P(R^2)(R'^2)$  のジホスフィナミンリガンド B1 は、1当量のクロロホスフィ

50

ンC1 - P ( R 1 ) ( R ' 1 ) および1当量のクロロホスフィンC1 - P ( R 2 ) ( R ' 2 ) を第一級アミンまたは芳香族アミンR3 - NH<sub>2</sub>と、トリエチルアミンの存在下に反応させることによって調製され、かつ単離され得る。式( R 3 ) N = P ( R 1 ) ( R ' 1 ) - P ( R 2 ) ( R ' 2 ) のイミノビスホスフィンリガンドB2は、順々に導入される第一級アミンまたは芳香族アミンR3 - NH<sub>2</sub>と1当量のクロロホスフィンC1 - P ( R 1 ) ( R ' 1 ) と1当量のクロロホスフィンC1 - P ( R 2 ) ( R ' 2 ) とを、トリエチルアミンの存在下に反応させることによって調製されかつ単離され得る。式( R 3 ) N = P ( R 2 ) ( R ' 2 ) - P ( R 1 ) ( R ' 1 ) のイミノビスホスフィンリガンドB'2は、順々に導入される、第一級アミンまたは芳香族アミンR3 - NH<sub>2</sub>と1当量のクロロホスフィンC1 - P ( R 2 ) ( R ' 2 ) と1当量のクロロホスフィンC1 - P ( R 1 ) ( R ' 1 ) とを、トリエチルアミンの存在下に反応させることによって調製されかつ単離され得る。

10

## 【0016】

(化学変換反応における触媒組成物の使用)

本発明による触媒組成物は、化学変換反応、例えば、水素添加、ヒドロホルミル化、クロスカップリングまたはオレフィンのオリゴマー化の反応において用いられ得る。特に、本発明による触媒組成物は、オレフィンであって、有利には2~10個の炭素原子を含むもののオリゴマー化の方法において；好ましくはエチレンまたはプロピレンのダイマー化の方法において用いられる。

## 【0017】

20

本発明による触媒組成物は、活性化剤として知られている化合物Cとの混合物で用いられ得る。前記活性化剤は、有利には、トリス(ヒドロカルビル)アルミニウム化合物、塩素含有または臭素含有のヒドロカルビルアルミニウム化合物、ハロゲン化アルミニウム、アルミノキサン、有機ホウ素化合物、およびプロトンを供与することのできるまたは受容することのできる有機化合物によって形成される群から選択され、これらは、単独または混合物として用いられる。

## 【0018】

トリス(ヒドロカルビル)アルミニウム化合物、塩素含有および臭素含有のヒドロカルビルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルミニウムには、好ましくは、一般式A<sub>1</sub>xR<sub>y</sub>W<sub>z</sub>が付され、ここで、Rは、一価の炭化水素基であって、例えば、12個までの炭素原子を含有するものを示し、例えば、アルキル、アリール、アラルキル、アルカールまたはシクロアルキルを示し、Wは、ハロゲン原子を示し、これは、例えば、塩素および臭素から選択され、Wは、好ましくは、塩素原子であり、xは、1と2との間の値をとり、yおよびzは、0と3との間の値をとる。挙げられてよいこのタイプの化合物の例は、エチルアルミニウム セスキクロリド(Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)、メチルアルミニウム ジクロリド(MeAlCl<sub>2</sub>)、エチルアルミニウム ジクロリド(EtAlCl<sub>2</sub>)、イソブチルアルミニウム ジクロリド(iBuAlCl<sub>2</sub>)、ジエチルアルミニウム クロリド(Et<sub>2</sub>AlCl)、トリメチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムおよびトリエチルアルミニウム(AlEt<sub>3</sub>)である。

30

## 【0019】

40

前記活性化剤が、アルミノキサンから選択される場合、前記活性化剤は、有利には、メチルアルミノキサン(methylaluminum oxane: MAO)、エチルアルミノキサンおよび改変型メチルアルミノキサン(modified methylaluminum oxanes: MMAO)から選択される。これらの活性化剤は、単独または混合物として用いられたい。

## 【0020】

好ましくは、前記活性化剤Cは、ジクロロエチルアルミニウム(EtAlCl<sub>2</sub>)およびメチルアルミノキサン(MAO)から選択される。

## 【0021】

前記活性化剤が有機ホウ素化合物から選択される場合、前記活性化剤は、好ましくは、トリス(アリール)ボランタイプのルイス酸およびトリフェニルカルベニウムカチオンま

50

たは三置換アンモニウムカチオンと結合した(アリール)ボラートから選択され、トリス(アリール)ボラントタイプのルイス酸は、例えば、トリス(ペルフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン、トリス(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペルフルオロナフチル)ボラン、トリス(ペルフルオロピフェニル)ボランおよびそれらの誘導体であり、トリフェニルカルベニウムカチオンまたは三置換アンモニウムカチオンと結合した(アリール)ボラートは、例えば、テトラキス(ペルフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(ペルフルオロフェニル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸N,N-ジエチルアニリニウムまたはテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸トリフェニルカルベニウムである。

10

## 【0022】

前記活性化剤が、プロトンを供与することのできる有機化合物から選択される場合、前記活性化剤は、好ましくは、式HYを有する酸から選択され、ここで、Yは、アニオンを示す。

## 【0023】

前記活性化剤が、プロトンを受容することのできる有機化合物から選択される場合、前記活性化剤は、好ましくは、ブレンステッド塩基から選択される。

## 【0024】

本発明による触媒組成物は、有利には、オレフィンのオリゴマー化またはダイマー化の方法において、好ましくは、エチレンまたはプロピレンのダイマー化の方法において用いられる。

20

## 【0025】

オリゴマー化またはダイマー化の方法のための溶媒は、有機溶媒から、好ましくは、エーテル、アルコール、塩素含有溶媒、および飽和の、非飽和の、芳香族性のまたは非芳香族性の、環式のまたは非環式の炭化水素から選択されてよい。特に、前記溶媒は、高純度のまたは混合物としての、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、ブタンまたはイソブタン、モノオレフィンまたはジオレフィンであって、好ましくは、4~20個の炭素原子を含有するもの、ベンゼン、トルエン、オルト-キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、メタノールおよびエタノール、およびイオン液から選択される。前記反応溶媒がイオン液である場合、それは、有利には、特許U.S. Pat. No. 6,951,831 B2およびFR 2 895 406 B1に記載されたイオン液から選択される。

30

## 【0026】

本発明による触媒組成物は、現場内(in situ)で、反応セクションその他において調製されてよい。

## 【0027】

オリゴマー化は、モノマー単位を、式C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>を有する1つの化合物または化合物の混合物に変換することとして定義され、ここで、4 ≤ p ≤ 80であり、好ましくは4 ≤ p ≤ 50であり、より好ましくは4 ≤ p ≤ 26であり、非常に好ましくは4 ≤ p ≤ 14である。

40

## 【0028】

オリゴマー化またはダイマー化の方法において用いられるオレフィンは、2~10個の炭素原子を含有するオレフィンである。好ましくは、前記オレフィンは、エチレン、プロピレン、n-ブテンおよびn-ペンテンから、単独でまたは混合物として、高純度でまたは希釈されて選択される。

## 【0029】

前記オレフィンが希釈される場合、前記オレフィンは、1種または複数種のアルカンにより希釈され、このアルカンは、例えば、接触分解または水蒸気分解等の精油方法から得られた「留分」中に見出されるものである。

50

## 【0030】

好ましくは、オリゴマー化またはダイマー化の方法において用いられるオレフィンは、エチレンまたはプロピレンである。

## 【0031】

前記オレフィン、バイオマス等の非化石源から得られてよい。例として、本発明によるオリゴマー化方法において用いられるオレフィン、アルコールから、特に、アルコールの脱水によって製造されてよい。

## 【0032】

触媒溶液中のニッケルの濃度は、有利には、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \text{ mol/L}$ の範囲内、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の範囲内である。

10

## 【0033】

リガンドB1またはB2またはB'2とニッケル前駆体Aとの間のモル比は、有利には0.05~10、好ましくは0.5~2、より好ましくは1である。

## 【0034】

活性化剤Cとニッケル前駆体との間のモル比は、アルミノキサンでは有利には1/1~10,000/1、好ましくは1/1~1,000/1であり、他のアルミニウム誘導体および他のルイス酸では好ましくは1/1~100/1である。

## 【0035】

本発明によるオリゴマー化およびダイマー化の方法は、有利には大気圧と20MPaとの間の範囲内、好ましくは0.5~8MPaの範囲内の全圧、および-40~+250

20

## 【0036】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限することなく本発明を例証する。「Cy」の表記は、トリシクロヘキシル基を示す。

## 【0037】

(実施例1)

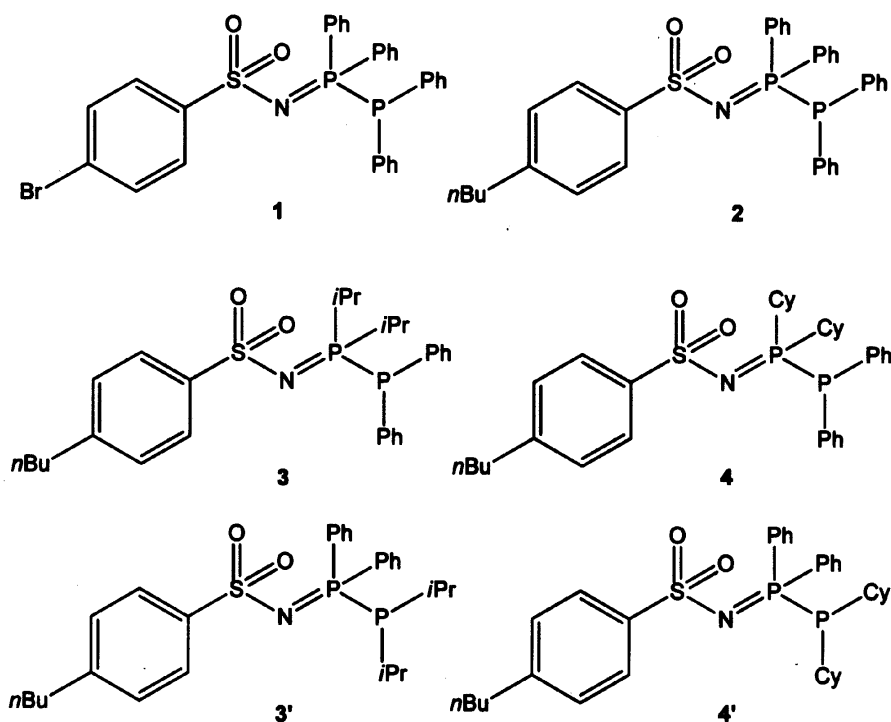
(リガンドの合成)

イミノビスホスフィンリガンド $R^1-SO_2-N=P(R^1)(R'^1)-P(R^2)(R'^2)$ は、スルホンアミドと2当量のクロロホスフィン(同一であっても異なってもよい)とを、トリエチルアミンの存在下に反応させることによって調製されかつ単離された。例は、 $R^1=R'^1=R^2=R'^2$ であるリガンド(1)および(2)(比較例)および $R^1=R'^1$ および $R^2=R'^2$ でありかつ $R^1$ は $R^2$ とは異なるリガンド(3)、(3')、(4)および(4')によって提供される。4種のリガンドの構造は、以下に示される。

30

## 【0038】

## 【化1】



10

20

## 【0039】

(リガンド(1)の合成：4-ブromo-N-(1,1,2,2-テトラフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド)

新規に蒸留されたクロロジフェニルホスフィン(0.760 mL, 4.24 mmol, 2当量)が、4-ブromoベンゼンスルホンアミド(500 mg, 2.12 mmol, 1当量)およびトリエチルアミン(1.6 mL, 11.2 mmol, 5.3当量)のTHF(10 mL)中の溶液に、周囲温度でかつ激しい攪拌下に1滴ずつ加えられた。一旦、添加が完了したところで、混合物は、5分にわたって攪拌され、次いで、懸濁液は、窒素雰囲気下に焼結ガラスフィルタ上でろ過された。溶媒および揮発成分の蒸発により、固体が形成されるに至った。この固体は、最小限のジクロロメタン中に溶解させられ、次いで、ペンタン(20 mL)が加えられた。この溶液を蒸発させることによって、沈殿物が現れた。シリンジを用いて上澄みが除去され、固体が、次いで、ペンタンにより洗浄され(2 × 10 mL)、真空下に乾燥させられて、リガンド(1)が、白色粉体の形態で提供された(単離収率：68%)。

30

$^1\text{H NMR}$ (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.82-6.89(m, 24H).  $^{31}\text{P NMR}$ (121MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 19.72(d, J=81.1Hz), -18.74(d, J=281.1Hz).

40

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(121MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 19.72(d, J=279.9Hz), -18.74(d, J=281.2Hz).

MS(FAB<sup>+</sup>): m/z  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}_2\text{BrS}$  ([MH]<sup>+</sup>) についての計算値：606.0248；実測値：606.0255

## 【0040】

(リガンド(2)の合成：4-ブチル-N-(1,1,2,2-テトラフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド)

新規に蒸留されたクロロジフェニルホスフィン(0.840 mL, 4.68 mmol, 2当量)が、4-ブチルベンゼンスルホンアミド(500 mg, 2.34 mmol, 1当量)およびトリエチルアミン(1 mL, 7.17 mmol, 3当量)のTHF(20 mL)中の溶液に、周囲温度でかつ激しい攪拌下に1滴ずつ加えられた。一旦添加が完了した

50



ところで、混合物は、5分にわたって攪拌され、次いで、懸濁液は、窒素雰囲気下に焼結ガラスフィルタ上でろ過された。溶媒および揮発成分の蒸発により、油状物が形成されるに至った。この油状物は、ジエチルエーテル(10 mL)に溶解させられ、溶液は蒸発させられた。この工程は、生成物が沈殿するまで4回繰り返された。固体は、次いで、真空下に乾燥させられて、白色粉体の形態でリガンド(2)が提供された(単離収率: 79%)。

$^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.91-6.33(m,  $-\text{CH}_{\text{Ar}}$ , 24H), 2.59(t,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CAr}$ ,  $J=7.7\text{Hz}$ , 2H), 1.57(m,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CAr}$ , 2H), 1.33(m,  $\text{CH}_3-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CAr}$ , 2H), 0.93(t,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CAr}$ ,  $J=7.3\text{Hz}$ , 3H).

$^{31}\text{P}$  NMR(121MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 19.47(d,  $J=277.9\text{Hz}$ ), -17.90(d,  $J=278.0\text{Hz}$ ).

MS (FAB+): m/z  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{NP}_2\text{S}$  についての計算値([M+H]<sup>+</sup>): 582.1786; 実測値: 582.1790

#### 【0041】

(N-ジフェニルホスフィノ-4-ブチルベンゼンスルホンアミドの合成)

新規に蒸留されたクロロジフェニルホスフィン(9.38 mmol, 1当量)が、4-ブチルベンゼン-1-スルホンアミド(9.38 mmol, 1当量)およびトリエチルアミン(25 mmol)のTHF(20 mL)中の溶液に、周囲温度でかつ激しい攪拌下に1滴ずつ加えられた。懸濁液は、一晚、周囲温度で攪拌下にしておかれた。溶媒および揮発成分の蒸発により、固体が形成されるに至った。この固体は、ジクロロメタン10 mLに溶解させられ、次いで、ペンタン(40 mL)が加えられ、沈殿物が現れた。シリンジを用いて上澄みは除去され、固体は、次いで、ペンタンにより洗浄され(2×20 mL)、真空下に乾燥させられて、白色粉体の形態でN-ジフェニルホスフィノ-4-ブチルベンゼンスルホンアミドが提供された。この化合物は、単離されかつ精製されるかまたは合成の別の段階に直接的に用いられ得た(単離収率: 74%)。

#### 【0042】

(リガンド(3)の合成: 4-ブチル-N-(1,1-ジイソプロピル-2,2-ジフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド)

ジイソプロピルクロロホスフィン(0.746 mL, 4.68 mmol, 1当量)が、N-ジフェニルホスフィノ-4-ブチルベンゼンスルホンアミド(1.86 g, 4.68 mmol, 1当量)およびトリエチルアミン(1.30 mL, 9.36 mmol, 2当量)のTHF(20 mL)中の溶液に、周囲温度でかつ激しい攪拌下に1滴ずつ加えられた。一旦添加が完了したところで、混合物は、10分にわたって攪拌され、次いで、懸濁液は、窒素雰囲気下に焼結ガラスフィルタ上でろ過された。溶媒および揮発成分の蒸発により、油状物が形成されるに至った。ペンタン(20 mL)がこの油状物に加えられ、次いで、麻痺の後、シリンジを用いてペンタンが除去された。油状物は、次いで、ペンタン(10 mL)中に懸濁させられ、溶液は、真空下に蒸発させられた。この工程は、ペンタンにより1回、次いで、ジエチルエーテル(10 mL)により2回繰り返され、固体が形成された。固体は、ペンタンにより洗浄され(2×10 mL)、次いで、真空下に乾燥させられ、白色固体の形態でリガンド(3)が提供された(単離収率: 34%)。

$^1\text{H}$ (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.98-7.83(m, 4H,  $-\text{PPh}_2$ ), 7.76-7.64(m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2$ ), 7.60-7.35(m, 6H,  $-\text{PPh}_2$ ), 7.23-7.12(m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2$ ), 2.69-2.57(t, 2H,  $J=7.4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{Ar}$ ), 2.44(m, 2H,  $\text{CH}_3-\underline{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ), 1.69-1.48(m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{Ar}$ ), 1.35(m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 1.18-0.99(m, 12H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 0.93(t,  $J=7.3\text{Hz}$ , 3H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ).

$^{31}\text{P}$ (121MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 20.13(d,  $J=311.6\text{Hz}$ ); 2.80(d,  $J=311.6\text{Hz}$ ).

#### 【0043】

(リガンド(4)の合成: 4-ブチル-N-(1,1-ジシクロヘキシル-2,2-ジフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド)

ジシクロヘキシルホスフィン(0.200 mL, 0.91 mmol, 1当量)が、N-ジフェニルホスフィノ-4-ブチルベンゼンスルホンアミド(0.361 g, 0.91 m

10

20

30

40

50

mol, 1当量)およびトリエチルアミン(0.126 mL, 1.82 mmol, 2当量)のTHF(10 mL)中の溶液に、周囲温度でかつ激しい攪拌下に1滴ずつ加えられた。一旦、添加が完了したところで、混合物は、5分にわたって攪拌され、次いで、懸濁液は、窒素雰囲気下に焼結ガラスフィルタ上でろ過された。溶媒および揮発成分の蒸発により、油状物が形成されるに至った。ペンタン(10 mL)が、この油状物に加えられ、次いで、摩砕の後、それは、真空下に蒸発させられた。この工程は、ペンタンにより1回、次いで、ジエチルエーテル(10 mL)により2回繰り返され、固体が形成された。この固体は、真空下に乾燥させられ、白色固体の形態でリガンド(4)が提供された(単離収率: 51%)。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.90(dd,  $J=12.5$ , 7.6Hz, 4H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.78-7.67(dd,  $J=8.4$ , 2.0Hz, 2H,  $\text{Ar-SO}_2$ ), 7.61-7.40(m, 6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.18(dd,  $J=8.4$ , 2.0Hz, 2H,  $\text{Ar-SO}_2$ ), 2.63(t,  $J=7.6$ Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 2.30-2.01(m, 2H,  $\text{Cy}$ ), 1.81(m, 2H,  $\text{Cy}$ ), 1.73-1.49(m, 8H,  $\text{Cy}$ ), 1.73-1.49(m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 1.33(dt,  $J=16.3$ , 7.3Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 1.17(m, 10H,  $\text{Cy}$ ), 0.93(t,  $J=7.3$ Hz, 3H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P NMR}$ (121MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 20.44(d,  $J=314.9$  Hz), -4.98(d,  $J=314.4$ Hz).

MS (FAB+) : m/z  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{NP}_2\text{S}$ についての計算値([M+H]<sup>+</sup>): 594.2725; 実測値: 594.2732.

#### 【0044】

(組成物の調製)

リガンド(1)、(2)、(3)、(3')、(4)および(4')が、 $\text{NiBr}_2(\text{dme})$ との混合物中に置かれ、それぞれ、組成物(5)、(6)、(7)、(7')、(8)および(8')が提供された。組成物(9)は、トリシクロヘキシルホスフィンおよび $\text{NiCl}_2$ を含む参照組成物である。

#### 【0045】

(組成物(5)(比較)の調製)

4-プロモ-N-(1,1,2,2-テトラフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド(1)(200 mg, 0.331 mmol, 1.01当量)および臭化ニッケル(II)(ジメトキシエタン)(101 mg, 0.327 mmol, 1当量)が、トルエン(3 mL)中に懸濁させられた。溶液は、次いで蒸発させられ、反応溶媒中に希釈された。

#### 【0046】

(組成物(6)(比較)の調製)

4-ブチル-N-(1,1,2,2-テトラフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド(2)(200 mg, 0.344 mmol, 1当量)および臭化ニッケル(II)(ジメトキシエタン)(106 mg, 0.344 mmol, 1当量)が、トルエン(3 mL)中に懸濁させられた。

#### 【0047】

(組成物(7)の調製)

4-ブチル-N-(1,1-ジイソプロピル-2,2-ジフェニルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド(3)(400 mg, 0.786 mmol, 1当量)および臭化ニッケル(II)(ジメトキシエタン)(266 mg, 0.864 mmol, 1.1当量)が、ジクロロメタン(5 mL)中に懸濁させられた。

#### 【0048】

(組成物(7')の調製)

4-ブチル-N-(1,1-ジフェニル-2,2-ジイソプロピルジホスファニリデン)ベンゼンスルホンアミド(3')(400 mg, 0.786 mmol, 1当量)および臭化ニッケル(II)(ジメトキシエタン)(266 mg, 0.864 mmol, 1.1当量)が、ジクロロメタン(5 mL)中に懸濁させられた。

#### 【0049】

(組成物(8)の調製)

10

20

30

40

50

4 - ブチル - N - ( 1 , 1 - ジシクロヘキシル - 2 , 2 - ジフェニルジホスファニリデン ) ベンゼンスルホンアミド ( 4 ) ( 98 mg , 0 . 165 mmol , 1 . 02 当量 ) および臭化ニッケル ( II ) ( ジメトキシエタン ) ( 50 mg , 0 . 162 mmol , 1 当量 ) が、ジクロロメタン ( 3 mL ) 中に懸濁させられた。

【 0050 】

( 組成物 ( 8' ) の調製 )

4 - ブチル - N - ( 1 , 1 - ジフェニル - 2 , 2 - ジシクロヘキシルジホスファニリデン ) ベンゼンスルホンアミド ( 4' ) ( 98 mg , 0 . 165 mmol , 1 . 02 当量 ) および臭化ニッケル ( II ) ( ジメトキシエタン ) ( 50 mg , 0 . 162 mmol , 1 当量 ) が、ジクロロメタン ( 3 mL ) 中に懸濁させられた。

【 0051 】

( 実施例 2 : エチレンのオリゴマー化 )

エチレンのオリゴマー化反応は、組成物 ( 5 ) および ( 6 ) および ( 7 )、( 7' ) および ( 8' ) により、メチルアルミノキサン ( MAO ) の存在下に、45 で、30 パール ( 1 パール = 0 . 1 MPa ) のエチレン下に評価された。

【 0052 】

( 操作条件 )

100 mL の反応器が、真空下に 100 で 2 時間にわたって乾燥させられ、エチレンにより加圧された。触媒が導入され ( トルエン 8 mL 中 0 . 1 mmol )、続けて、メチルアルミノキサン ( 2 mL , トルエン中 10% , 300 当量 ) が導入された。温度および圧力は、45 および 35 パールに設定された。攪拌が開始された ( t = 0 )。設定反応時間の後、反応器は、攪拌下に周囲温度に冷却されかつ減圧された。液相は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液により中和され、GC により分析された。

【 0053 】

MAO ( 300 当量 ) によって活性化された組成物 ( 5 ) および ( 6 ) は、不活性であると考えられた。エチレンの消費がごく僅かであったからである。MAO によって活性化された組成物 ( 7 )、( 7' ) および ( 8' ) は、エチレンのオリゴマー化の間、高度に活性であり (  $4 \times 10^6 \text{ g C}_2\text{H}_4 / (\text{mol Ni} \cdot \text{h})$  より高い活性 )、ポリマーは形成されなかった。GC 分析により、形成された生成物は、主として、ブテンおよびヘキセンであったことが確認された。結果は、表 1 に示される。

【 0054 】

10

20

30

【表1】

表1：(5)、(6)、(7)、(7')および(8')によって触媒されたエチレンのオリゴマー化<sup>a</sup>

項目	組成物	時間 (分)	消費 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	活性 <sup>b</sup>	オリゴマーによる分布 [重量%]				
					C4 <sup>c</sup>	C6 <sup>c</sup>	C8 <sup>tc</sup>	1-C4 <sup>d</sup>	2-C4 <sup>d</sup>
1 <sup>e</sup>	5	22	N.d. <sup>f</sup>	-	-	-	-	-	-
2 <sup>e</sup>	6	20	N.d. <sup>f</sup>	-	-	-	-	-	-
3	7	14	31.5	14. 10 <sup>6</sup>	60.3	25.7	14.0	6.6	93.4
4 <sup>g</sup>	7'	45	36.2	4.8. 10 <sup>6</sup>	71.7	17.9	10.4	20.9	79.1
5 <sup>g</sup>	8'	48	32.7	4.1. 10 <sup>6</sup>	69.2	19.7	11.1	22.2	77.8

<sup>a</sup>反応条件：n<sub>Ni</sub>=10 μmol，共触媒：MAO (300当量)，30バールC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，45℃，溶媒：トルエン (10mL)。<sup>b</sup>g<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> / (mol<sub>Ni</sub> · h)。<sup>c</sup>GCによって測定された，重量%/全オリゴマー。<sup>d</sup>重量%/留分C4の他の生成物。<sup>e</sup>比較例。<sup>f</sup>未検：無視可能なエチレン消費，観察された活性<10<sup>6</sup>。<sup>g</sup>溶媒：トルエン (50mL)。

10

20

## 【0055】

不斉ナリガンド(3)を含む組成物(7)は、活性の点で対称ナリガンド(1)および(2)を含む組成物(5)または(6)よりはるかに優れた性能につながった。不斉ナリガンド(3')および(4')をそれぞれ含む組成物(7')および(8')は、活性の点で対称ナリガンド(1)および(2)を含む組成物(5)または(6)よりはるかに優れた性能につながった。

## 【0056】

(実施例3：プロピレンのオリゴマー化)

プロピレンのオリゴマー化は、2種の異なる活性化剤：EADC (ethylaluminium dichloride：二塩化エチルアルミニウム)およびMAO (methylaluminoxane：メチルアルミノキサン)により行われた。組成物(9)NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>により行われた試験は、参照試験である。

30

## 【0057】

(EADCによる試験)

(操作条件)

250mLの反応器が、真空下に100で2時間にわたって乾燥させられ、10に冷却され、次いで、プロピレンを充填された(圧力1.4バール)。クロロベンゼン33mLおよびn-ヘプタン10mL(正確に計量された内部標準)が、次いで、導入され、続けて、プロピレン8gが導入された。反応器は、攪拌下に、-10に冷却された。EADC(二塩化エチルアルミニウム，トルエン中0.075M，15当量，2mL)活性化剤が、次いで、注入され、続いて、触媒(クロロベンゼン5mL中0.1mmol)が注入された。プロピレン12gが、次いで、導入された。攪拌が、次いで、開始された(t=0)。温度は、10分にわたって、-10に維持され、次いで、なめらかに10に上げられた。プロピレンの消費に続いて、圧力が低下させられた。液相が、次いで、除去され、NaOH水溶液により中和された。有機相が計量され、クライオスタットを備えたGCによって分析された。結果は、表2に示される。

40

## 【0058】

EADC活性化剤による活性化の後、組成物(7)、(8)および(9)は、10でのプロピレンのオリゴマー化のために高度に活性であった。組成物(7)および(8)の

50

C6選択性は、参照組成物(9)より優れていた。1-ジメチルブテンおよび2-ジメチルブテンの選択性は、活性にされた組成物(7)および(8)について約25%であった。

【0059】

【表2】

表2：EADC活性化剤によって活性にされた種々の組成物によるプロピレンのオリゴマー化<sup>a</sup>

項目	組成物	時間(分)	活性 <sup>b</sup>	オリゴマーによる分布[重量%] <sup>c</sup>			
				C6	C9	C12	C15+
1 <sup>d</sup>	6	54	不活性				
2	7	30	4	96.8	2.9	0.2	0.1
3	8	5	24	97.1	2.3	0.2	0.4
4 <sup>d</sup>	9	42	2.9	86.4	12.1	1.3	0.2

<sup>a</sup>反応条件： $n_{Ni}=10\mu\text{mol}$ ，共触媒：EADC(15当量)， $20\text{gC}_3\text{H}_6$ ， $10^\circ\text{C}$ ，溶媒：クロロベンゼン(50mL)。<sup>b</sup> $10^6\text{g}_{\text{oligo.}}\text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。<sup>c</sup>内部標準としてn-ヘプタンを用いてGCにより測定された。<sup>d</sup>比較例。

10

20

【0060】

EADC活性化剤により活性にされた組成物(7)、(8)および(9)により得られたダイマー選択性が表3に示される。

【0061】

【表3】

表3：ダイマー化の選択性

項目	組成物	4M1P	1-DMB	4M2P	2M1P	2M2P	Hex	2-DMB
2	7	1.2	23.7	35.5	13	13.4	11.4	1.8
3	8	1.1	17.3	43.3	12.4	11	13.6	1.3
4 <sup>a</sup>	9	6.6	62.2	10.9	17.2	0.5	2.4	0.2

ダイマーの選択性(重量%)，GCによって測定された。4M1P：4-メチルペンテン-1，1-DMB：2，3-ジメチルブテン-1，4M2P：4-メチルペンテン-2，2M1P：2-メチルペンテン-1，2M2P：2-メチルペンテン-2，Hex：線状ヘキセン，2-DMB：2，3-ジメチルブテン-2。<sup>a</sup>比較例。

30

【0062】

上記実施例により、本発明による方法において用いられた触媒組成物は、オレフィン(好ましくは2~10個の炭素原子を含む)のオリゴマー化、より特定的には、2~10個の炭素原子を含むオレフィンのダイマー化についての改善された活性および選択性を有することが示される。

40

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0
- (74)代理人 100079038  
弁理士 渡邊 彰
- (74)代理人 100060874  
弁理士 岸本 瑛之助
- (72)発明者 ブルイユ ピエール - アラン  
フランス国 リヨン リュ バリエ 0 0 3 1
- (72)発明者 ブーラン ピエール  
フランス国 パリ ブールパール ベルティエ 0 1 7 2
- (72)発明者 リーク ヨースト  
オランダ国 アーメルスフォート ベルヌルフスストラート 3
- (72)発明者 オリヴィエ - ブルピグ エレーヌ  
フランス国 サン ジュニ - ラヴァル フランシスク ダリシュール 0 0 1 8

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0081842 (US, A1)  
米国特許出願公開第2010/0081777 (US, A1)  
特表2010-513413 (JP, A)  
特表2016-526552 (JP, A)  
ANAGHO, L. E. et al., SYNTHESIS AND SOLID-STATE STRUCTURE OF A METAL COMPLEX OF A DIPHOSPHINEIMINE, ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, ドイツ, WILEY - V C H VERLAG GM BH & CO. KGAA, 2005年 4月21日, Vol.44, No.21, p.3271-3275, URL, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200462588>  
SONG, K. et al., SYNTHESIS, STRUCTURES, AND CATALYTIC ETHYLENE OLIGOMERIZATION BEHAVIORS OF BIS(PHOSPHANYL)AMINENICKEL(II) COMPLEXES CONTAINING N-FUNCTIONALIZED PENDANT GROUPS, EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 2009年 7月 5日, Vol.2009, No.20, p.3016-3024, URL, <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200900256>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4