

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5456482号
(P5456482)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 F 9/24 (2006. 01)	C O 7 F	9/24 C S P Z
C O 7 C 2/32 (2006. 01)	C O 7 C	2/32
C O 7 C 9/15 (2006. 01)	C O 7 C	9/15
C O 7 C 9/22 (2006. 01)	C O 7 C	9/22
B O 1 J 31/24 (2006. 01)	C O 7 F	9/24 F
請求項の数 12 (全 37 頁) 最終頁に続く		

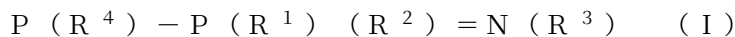
(21) 出願番号	特願2009-542080 (P2009-542080)	(73) 特許権者	390023685
(86) (22) 出願日	平成19年12月20日 (2007. 12. 20)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(65) 公表番号	特表2010-513412 (P2010-513412A)		・マーチャツピイ・ペー・ウイ
(43) 公表日	平成22年4月30日 (2010. 4. 30)		SHELL INTERNATIONAL
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/064391		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開番号	W02008/077908		PPIJ BESLOTEN VENNO
(87) 国際公開日	平成20年7月3日 (2008. 7. 3)		OTSHAP
審査請求日	平成22年12月13日 (2010. 12. 13)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(31) 優先権主張番号	06256571.8		ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(32) 優先日	平成18年12月22日 (2006. 12. 22)		30
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100140109
前置審査			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 オレフィン系モノマーの接触的オリゴマー化のための配位子及びそれらの触媒系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :



(式中:

R^1 基および R^2 基は、独立して、少なくとも1つの極性置換基を含む芳香族基から選択され；前記極性置換基が任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、任意に置換された $C_5 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、および任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルキル ($C_1 \sim C_{20}$) アルコキシ基から選択され、

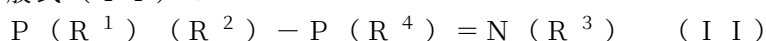
R^3 基は、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、置換 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基、および置換 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基から選択され；

R^4 基は、アリーレンジオキシ構造の2個の酸素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ構造である)

を有する配位子。

【請求項 2】

一般式 (II) :



(式中:

10

20

R¹基およびR²基は、独立して、少なくとも1つの極性置換基を含む芳香族基から選択され；前記極性置換基が任意に分岐したC₁～C₂₀アルコキシ基、任意に置換されたC₅～C₁₄アリールオキシ基、および任意に分岐したC₁～C₂₀アルキル（C₁～C₂₀）アルコキシ基から選択され、

R³基は、C₁～C₁₅アルキル基、置換C₁～C₁₅アルキル基、C₁～C₁₅アルケニル基、置換C₁～C₁₅アルケニル基、C₃～C₁₅シクロアルキル基、置換C₃～C₁₅シクロアルキル基、C₅～C₁₅芳香族基、および置換C₅～C₁₅芳香族基から選択され；

R⁴基は、アリーレンジオキシ構造の2個の酸素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ構造である）を有する配位子。

10

【請求項3】

R⁴が任意に置換されたアリーレンジオキシ基である請求項1～2のいずれか一項に記載の配位子。

【請求項4】

R⁴が任意に置換された1, 2-アリーレンジオキシ、2, 3-アリーレンジオキシ、1, 8-アリーレンジオキシ又は1, 1'-ビアリールー2, 2'-ジオキシ基である請求項1～3のいずれか一項に記載の配位子。

【請求項5】

前記R⁴基が任意に置換されたオルト-フェニレンジオキシ基である請求項1～4のいずれか一項に記載の配位子。

20

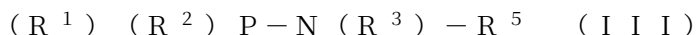
【請求項6】

- a) クロム、モリブデン又はタングステン源と、
- b) 請求項1～5のいずれか一項に記載の1つ以上の配位子と、
- c) 共触媒と

を含むオレフィン系モノマーのオリゴマー化方法のための触媒系。

【請求項7】

- i) 一般式（I I I）：



（式中：

30

R¹基およびR²基は、独立して、少なくとも1つの極性置換基を含む芳香族基から選択され；前記極性置換基が任意に分岐したC₁～C₂₀アルコキシ基、任意に置換されたC₅～C₁₄アリールオキシ基、および任意に分岐したC₁～C₂₀アルキル（C₁～C₂₀）アルコキシ基から選択され、

R³基は、C₁～C₁₅アルキル基、置換C₁～C₁₅アルキル基、C₁～C₁₅アルケニル基、置換C₁～C₁₅アルケニル基、C₃～C₁₅シクロアルキル基、置換C₃～C₁₅シクロアルキル基、C₅～C₁₅芳香族基、および置換C₅～C₁₅芳香族基から選択され；

R⁵基は、水素及びP(R⁶)(R⁷)-基から選択され；

R⁶及びR⁷基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される）を有する化合物と、

40

ii) 式X-P(R⁴)（式中、Xはハロゲン化物であり、R⁴基は、アリーレンジオキシ構造の2個の酸素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ構造である）の化合物と、

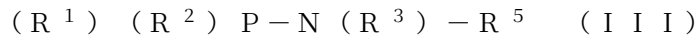
R⁵基が水素である場合、HX受容体、ここでヘテロヒドロカルビル基は炭素原子の1つ以上がSi、S、NまたはOであるヘテロ原子と置換されているヒドロカルビル基である、

を反応させる工程を含む請求項1～5のいずれか一項に記載の配位子の製造方法。

【請求項8】

50

i) 一般式 (I I I) :



(式中:

R^1 基および R^2 基は、独立して、少なくとも 1 つの極性置換基を含む芳香族基から選択され；前記極性置換基が任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、任意に置換された $C_5 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、および任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルキル ($C_1 \sim C_{20}$) アルコキシ基から選択され、

R^3 基は、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、置換 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基、および置換 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基から

10

選択され；
 R^5 基は、水素及び $P(R^6)(R^7)-$ 基から選択され；

R^6 及び R^7 基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される)

を有する化合物と、

i i) 式 $X-P(R^4)$ (式中、 X はハロゲン化物であり、 R^4 基は、アリーレンジオキシ構造の 2 個の酸素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ構造である) の化合物と、

R^5 基が水素である場合、 HX 受容体、ここでヘテロヒドロカルビル基は炭素原子の 1 つ以上が Si 、 S 、 N または O であるヘテロ原子と置換されているヒドロカルビル基である、

20

を反応させることによって形成された生成物を含む配位子系。

【請求項 9】

a) クロム、モリブデン又はタングステン源と、

b) 請求項 8 に記載の配位子系と、

c) 共触媒と

を組み合わせることによって形成された生成物を含むオレフィン系モノマーのオリゴマー化方法のための触媒系。

【請求項 10】

少なくとも 1 つのオレフィン系モノマーを請求項 6 又は請求項 9 に記載の触媒系と接触させる工程を含む、オレフィン系モノマーのオリゴマー化方法。

30

【請求項 11】

前記オレフィン系モノマーがエチレンである請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

$0 \sim 200^\circ C$ の範囲の温度で実施される請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン系モノマーのオリゴマー化に有用である配位子及びそれらの触媒系に関する。

40

【背景技術】

【0002】

1-ヘキセン及び 1-オクテンへのエチレンの三量化及び四量化などの、オレフィン系モノマーの効率的な接触的三量化又は四量化は、様々な程度の商業価値のオレフィン系三量体及び四量体の製造にとって重要な分野である。特に、1-ヘキセンは、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 用の価値のあるモノマーであり、1-オクテンは、ポリエチレンなどのポリマーの製造における価値のあるモノマーとしてだけでなく、可塑剤アルコール、脂肪酸、洗剤アルコール及び潤滑油添加剤の製造における化学中間体として価値がある。1-ヘキセン及び 1-オクテンは、三量化及び四量化ルートが好ましいが、通常の遷移金属オリゴマー化方法によって製造することができる。

50

【0003】

幾つかの異なる触媒系が、1-ヘキセンへのエチレンの三量化の技術分野で開示されてきた。多数のこれらの触媒はクロムをベースとしている。

【0004】

米国特許第5,198,563号明細書(Phillips)は、オレフィンを三量化するために有用な一座アミン配位子を含有するクロムベースの触媒を開示している。

【0005】

米国特許第5,968,866号明細書(Phillips)は、配位性非対称三座ホスファン、アルサン又はスチパン配位子とアルミノキサンとを含有するクロム錯体を含む触媒を使用して1-ヘキセンに富むアルファ-オレフィンを製造するエチレンオリゴマー化/三量化方法を開示している。

10

【0006】

米国特許第5,523,507号明細書(Phillips)は、1-ヘキセンへのエチレンの三量化で使用するためのクロム源と、2,5-ジメチルピロール配位子とアルキルアルミニウム活性剤とをベースとする触媒を開示している。

【0007】

Chem. Commun.、2002、8、858-859ページ(BP)は、エチレンの三量化のための触媒としてタイプAr₂PN(Me)PAr₂(Ar=オルト-メトキシ置換アリール基)の配位子のクロム錯体を開示している。

【0008】

国際公開第02/04119号パンフレット(BP)は、クロム、モリブデン又はタングステン源と、極性置換基を有するが、このような極性置換基が全てホスファン、アルサン又はスチパン基である場合を除く少なくとも1つのヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基に結合した少なくとも1つの燐、砒素又はアンチモン原子を含有する配位子と、任意に活性剤とを含むオレフィンの三量化のための触媒を開示している。実施例のほとんどで使用されている配位子は、(2-メトキシフェニル)₂PN(Me)P(2-メトキシフェニル)₂である。

20

【0009】

上述のBP文献に開示されている触媒は、C₆留分内の1-ヘキセンについて良好な選択率を有するが、商業的に望ましい1-ヘキセン及び1-オクテン以外の比較的高レベルの生成物が典型的に観察されている。

30

【0010】

国際公開第2005/039758号パンフレット(Shell)は、三量化触媒組成物と前記触媒組成物を使用するオレフィン系モノマーの三量化方法とを開示している。

【0011】

1-オクテンへのエチレンの四量化のための触媒系が最近記載された。多数のこれらの触媒はクロムをベースとしている。

【0012】

国際公開第2004/056478号パンフレット及び国際公開第2004/056479号パンフレット(Sasol)は、オレフィンの四量化のための触媒組成物及び方法を開示している。国際公開第2004/056478号パンフレットに開示されている触媒組成物は、遷移金属と一般式(R)_nA-B-C(R)_m(式中、A及びCは独立して、燐、砒素、アンチモン、酸素、ビスマス、硫黄、セレン、及び窒素を含む群から選択され、BはAとCとの間の連結基であり、Rは独立して、任意のホモ又はヘテロヒドロカルビル基から選択され、そのうち少なくとも1つのR基は極性置換基で置換されており、n及びmは、A及び/又はCのそれぞれの原子価及び酸化状態によって決定される)を有するヘテロ芳香族配位子とを含む。国際公開第2004/056479号パンフレットに開示されている触媒組成物は、遷移金属と一般式(R')_nA-B-C(R')_m(式中、A、B、C、n及びmは、前記定義された通りであり、R'は独立して、ホモ又はヘテロヒドロカルビル基から選択される)を有するヘテロ原子配位子とを含む。

40

50

【0013】

国際公開第2004/056480号パンフレット(Sasol)は、エチレンのタンデム四量化及び重合を開示している。具体的には、国際公開第2004/056480号パンフレットは、別個の重合触媒と別個の四量化触媒との存在下に分岐ポリオレフィンを製造するためのオレフィンの重合法であって、四量化触媒が30%超の選択率で1-オクテンを生成し、生成した1-オクテンが少なくとも部分的にポリオレフィン鎖中へ組み込まれる重合法を開示している。

【0014】

上述のSasolの文献に開示されている四量化触媒は、C₈留分内の1-オクテンについて良好な選択率を有するが、残りのC₆副生物がメチルシクロペンタン及びメチレンシクロペンタンなどの化合物を含んで、C₆組成物の約70~80重量%が1-ヘキセンであるにすぎない。非常に少ない商業用途又は価値しか持たない、これらの他のC₆組成物の存在は、経済的観点からならびに生成物分離の観点からの両方から極めて望ましくない。

Tetrahedron: Asymmetry, 6巻、2号、1995年2月(1995-02)427-438ページは、各種のカイラルジホスファゼン配位子を開示している。

Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions, 22号、2002年、4289-4295ページには、非カイラル(achiral)及びカイラルジホスファゼンの半サンドイッチシクロペンタジエニルルテニウム錯体が記載されている。

Angewandte Chemie, 44巻、2005年、3281-3295ページは、ジホスフィンイミン金属錯体の合成及び固体状態の構造に関する。

J. Gen. Chem. USSR, 54巻、2号、1984年、3289-3295ページにはテトラアルキルジホスフィンイミド及び異性ジホスファゼンが記載されている。

【0015】

Heteroatom Chemistry, 2巻、477ページは、(フェニル)₂P-N(イソプロピル)-P=カテコール及びカテコール=P-N(イソプロピル)-P=カテコールの製造を開示している。しかしながら、この文献には、オレフィンの三量化及び四量化のための触媒系におけるこれらの化合物の使用についての開示は全くない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

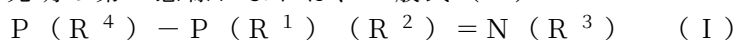
【0016】

意外にも、本発明の配位子から誘導した触媒系が、それぞれ、C₆及びC₈留分内で1-ヘキセン及び1-オクテンの両方について高い選択率の、エチレンの同時三量化及び四量化方法において高レベルのヘキセン及びオクテンの両方を提供する点で価値のあることが分かった。加えて、本発明の触媒系は、向上した活性を有し、三量化/四量化反応が触媒の速い崩壊なしに工業的に魅力的なプロセス条件(例えば、高い温度及び圧力)で進行させることができる。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の第1態様によれば、一般式(I)：



(式中：

R¹基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され；

R²基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され；

R³は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され；

R⁴ 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造である）を有する配位子を提供する。

【0018】

本発明の第 2 態様によれば、一般式 (I I) :



10

(式中 :

R¹ 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R² 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R³ 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され ;

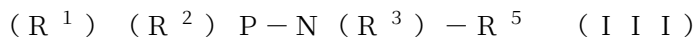
R⁴ 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造である）を有する配位子を提供する。

20

【0019】

本発明の別の態様によれば、

i) 一般式 (I I I) :



(式中 :

R¹ 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

30

R² 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R³ 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され ;

R⁵ 基は、水素及び P(R⁶)(R⁷)-基から選択され ;

R⁶ 及び R⁷ 基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される)

を有する化合物と、

ii) 式 X-P(R⁴) (式中、X はハロゲン化物であり、R⁴ 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造を含む基である) の化合物と、

40

R⁵ 基が水素である場合、HX 受容体と

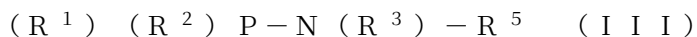
を好ましくは -30 ~ 200 °C の範囲の温度で反応させる工程を含む式 (I) 又は (I I) の配位子の製造方法を提供する。

【0020】

50

本発明の更に別の態様によれば、

i) 一般式 (I I I) :



(式中 :

R^1 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R^2 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R^3 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され ;

R^5 基は、水素及び $P(R^6)(R^7)-$ 基から選択され ;

R^6 及び R^7 基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される)

を有する化合物と、

ii) 式 $X-P(R^4)$ (式中、 X はハロゲン化物であり、 R^4 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造を含む基である) の化合物と、

R^5 基が水素である場合、 HX 受容体と

を好ましくは $-30 \sim 200^\circ C$ の範囲の温度で反応させることによって形成された生成物を含む配位子系を提供する。

【0021】

本発明の別の態様によれば、一般式 (I V)



(式中 :

R^1 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R^8 基は、少なくとも 1 つの極性置換基と、任意に 1 つ以上の非極性置換基とを含む芳香族又はヘテロ芳香族基から選択され ;

R^3 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され ;

R^4 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造である)

を有する配位子を提供する。

【0022】

本発明の別の態様によれば、

i) 一般式 (V) :



(式中 :

R^1 基は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択され ;

R^8 基は、少なくとも 1 つの極性置換基と、任意に 1 つ以上の非極性置換基とを含む芳香族又はヘテロ芳香族基から選択され ;

R^3 は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され；

R^5 基は、水素又は $P(R^6)(R^7)$ ー基から選択され；

R^6 及び R^7 基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される)

を有する化合物と、

i i) 式 $X-P(R^4)$ (式中、 X はハロゲン化物であり、 R^4 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造を含む基である) の化合物と、

R^5 基が水素である場合、 HX 受容体とを好ましくは $-30 \sim 200^\circ C$ の範囲の温度で反応させる工程を含む式 (I V) の配位子の製造方法を提供する。

【0023】

本発明によれば、一般式 (V I) ；



(式中；

R^9 及び R^{10} 基は独立して、任意に置換されたアルキル又はヘテロアルキル基から選択され；

R^3 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され；

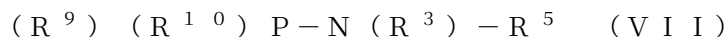
R^4 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造である)

を有する配位子を更に提供する。

【0024】

本発明の更に別の態様によれば、

i) 一般式 (V I I) ；



(式中；

R^9 及び R^{10} 基は独立して、任意に置換されたアルキル又はヘテロアルキル基から選択され；

R^3 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択され；

R^5 基は、水素又は $P(R^6)(R^7)$ ー基から選択され；

R^6 及び R^7 基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される)

を有する化合物と、

i i) 式 $X-P(R^4)$ (式中、 X はハロゲン化物であり、 R^4 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して燐原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造を含む基である) の化合物と、

R⁵基が水素である場合、HX受容体とを好ましくは−30〜200℃の範囲の温度で反応させる工程を含む上記のような一般式(VI)の配位子の製造方法を提供する。

【0025】

本発明の別の態様によれば、

- a) クロム、モリブデン又はタングステン源と、
- b) 本明細書に記載するような1つ以上の配位子と、
- c) 共触媒と

を組み合わせることによって形成された生成物を含む触媒系を提供する。

【0026】

本発明の別の態様によれば、

- a) クロム、モリブデン又はタングステン源と、
- b) 本明細書に記載するような配位子系と、
- c) 共触媒と

を組み合わせることによって形成された生成物を含む触媒系を提供する。

【0027】

本発明の更に別の態様によれば、少なくとも1つのオレフィン系モノマーを本明細書に記載する触媒系と接触させる工程を含む、オレフィン系モノマーのオリゴマー化方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0028】

発明の詳細な説明

本明細書で用いるところでは、用語「三量化」は、オレフィン系モノマーの3個の反応に由来する化合物に富む生成物組成物を生じさせるための前記オレフィン系モノマーの接触的三量化を意味する。用語「三量化」は、供給原料が2つ以上の異なるオレフィン系モノマーを含有する場合だけでなく、供給原料中のオレフィン系モノマーが全て同一である場合も含む。

【0029】

具体的には、用語「三量化」は、エチレンの三量化に関して用いる時にC₆アルケン、特に1-ヘキセンを形成するためのエチレンの三量化を意味する。

【0030】

用語「三量化選択率」は、1-ヘキセンへのエチレンの三量化に関して用いる時に生成物組成物内に生成したC₆留分の量を意味する。

【0031】

用語「1-ヘキセン選択率」は、1-ヘキセンへのエチレンの三量化に関して用いる時に生成物組成物のC₆留分内に生成した1-ヘキセンの量を意味する。エチレンの三量化での1-ヘキセンの全収率は、「1-ヘキセン選択率」を乗じた「三量化選択率」の積である。

【0032】

用語「四量化」は、オレフィン系モノマーの4個の反応に由来する化合物に富む生成物組成物を生じさせるための前記オレフィン系モノマーの接触的四量化を意味する。用語「四量化」は、供給原料が2つ以上の異なるオレフィン系モノマーを含有する場合だけでなく、供給原料中のオレフィン系モノマーが全て同一である場合も含む。

【0033】

具体的には、用語「四量化」は、エチレンの四量化に関して用いる時にC₈アルケン、特に1-オクテンを形成するためのエチレンの四量化を意味する。

【0034】

用語「四量化選択率」は、1-オクテンへのエチレンの四量化に関して用いる時に生成物組成物内に生成したC₈留分の量を意味する。

【0035】

用語「1-オクテン選択率」は、1-オクテンへのエチレンの四量化に関して用いる時に生成物組成物のC₈留分内に生成した1-オクテンの量を意味する。エチレンの四量化での1-オクテンの全収率は、「1-オクテン選択率」を乗じた「四量化選択率」の積である。

【0036】

本発明の一態様は、一般式 (I)、(II)、(IV) 及び (VI) :

$$P(R^4) - P(R^1)(R^2) = N(R^3) \quad (I)$$

$$P(R^1)(R^2) - P(R^4) = N(R^3) \quad (II)$$

$$(R^1)(R^8)P - N(R^3) - P(R^4) \quad (IV)$$

$$(R^9)(R^{10})P - N(R^3) - P(R^4) \quad (VI)$$

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹ 及び R¹⁰ は前記定義した通りである) を有する配位子に関する。

【0037】

理論に制約されたくないが、活性化金属成分(a)、例えば活性化クロムの存在下に P-P=N タイプの配位子と P-N-P タイプの配位子との間に平衡が存在する。例えば:

$$P(R^4) - P(R^1)(R^2) = N(R^3) \Leftrightarrow$$

$$P(R^1)(R^2) - P(R^4) = N(R^3) \Leftrightarrow$$

$$(R^1)(R^2)P - N(R^3) - P(R^4)$$

【0038】

用語「ヒドロカルビル」は、R¹~R¹⁰ 基に関して本明細書で用いるところでは、炭素及び水素原子のみを含有する基を意味する。ヒドロカルビル基は、飽和又は不飽和、線状、分岐又は環式であってもよい。ヒドロカルビルが環式である場合、環式基は芳香族又は非芳香族基であってもよい。特に明記しない限り、本明細書で使用するための好ましいヒドロカルビル基は、1~20 個の炭素原子を含有するものである。

【0039】

用語「置換ヒドロカルビル」は、R¹~R¹⁰ 基に関して本明細書で用いるところでは、本明細書で以下に定義する1つ以上の置換基で置換されているヒドロカルビル基を意味する。

【0040】

用語「ヘテロヒドロカルビル」は、本明細書で用いるところでは、炭素原子の1つ以上が Si、S、N 又は O などのヘテロ原子で置換されているヒドロカルビル基を意味する。ヘテロ芳香環、即ち、芳香環の環構造内の1つ以上の炭素原子がヘテロ原子で置換されているものをこの定義内に含む。

【0041】

用語「置換ヘテロヒドロカルビル」は、本明細書で用いるところでは、本明細書で以下に定義する、1つ以上の置換基で置換されているヘテロヒドロカルビル基を意味する。

【0042】

用語「芳香族」は、本明細書で用いるところでは、5~14 個の環原子を有する単環式又は多環式芳香環を意味する。多環式芳香族基の例は、ビフェニル、ピナフチル、ナフチル及びアントラセニルを含む。特に明記しない限り、好ましい芳香族基は、5~10 個の環原子を有する単環式又は多環式芳香環である。更に好ましい芳香族基は、6 個の炭素原子を含有する単環式芳香環である。最も好ましい芳香族基はフェニル基である。

【0043】

用語「ヘテロ芳香族」は、本明細書で用いるところでは、残りの環原子が炭素である状態で、N、O 及び S から選択された1~3 個のヘテロ原子を環中に含有する、5~14 個の環原子を有する単環式又は多環式ヘテロ芳香環を意味する。好ましくは、ヘテロ芳香族基は、単環式ヘテロ芳香環、更に好ましくは5~10 個の環原子、最も好ましくは5~6 個の炭素原子を有する単環式ヘテロ芳香族基である。

【0044】

用語「置換芳香族」は、本明細書で用いるところでは、芳香族基が本明細書で以下に定

10

20

30

40

50

義する1つ以上の置換基で置換されていてもよいことを意味する。

【0045】

用語「置換ヘテロ芳香族」は、本明細書で用いるところでは、芳香族基が本明細書で以下に定義する1つ以上の置換基で置換されていてもよいことを意味する。

【0046】

本発明で使用するための好適な置換基は、炭素原子及び／又はヘテロ原子を含有することができる。置換基は、極性であっても非極性であってもよい。

【0047】

極性はIUPACによって、永久的な電気双極子モーメントのある実体として定義されている。それ故、本明細書で用いるところでは、用語「極性置換基」は、永久的な電気双極子モーメントを組み入れる置換基を意味する。

10

【0048】

IUPACは、非極性を永久的な電気双極子モーメントのない実体として定義している。それ故、本明細書で用いるところでは、用語「非極性置換基」は、永久的な電気双極子モーメントを組み入れない置換基を意味する。

【0049】

好適な置換基は、直鎖又は分岐、飽和又は不飽和、芳香族又は非芳香族であってもよいヒドロカルビル及びヘテロヒドロカルビル基を含む。好適な芳香族置換基の非限定的な例は、単環式及び多環式芳香族及びヘテロ芳香族基、好ましくは5～10個の原子を環中に有する芳香族基を含み、このような基の例は、フェニル及びC₁～C₄アルキル置換フェニル基を含む。好適な非芳香族ヒドロカルビル置換基の非限定的な例は、好ましくは1～10個の炭素原子、更に好ましくは1～4個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はシクロアルキル基を含む。好適な非芳香族ヘテロヒドロカルビル置換基の非限定的な例は、線状又は分岐のアルコキシ、アルコシアルキル、アルキルスルホニル、アルキルチオアルキル、アルキルアミノ、アルキルシリル及び複素環式基を含む。

20

【0050】

他の好適な置換基は、塩化物、臭化物及びヨウ化物などのハロゲン化物、チオール、—OH、A¹—O—、—S—A¹、—CO—A¹、—NA¹A²、—CO—NA¹A²（式中、A¹及びA²は、独立して、好ましくは1～10個の炭素原子、更に好ましくは1～4個の炭素原子を有する、非芳香族ヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル基、例えば、メチル、エチル、プロピル及びイソプロピルである）を含む。

30

【0051】

好ましい置換基はヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、及びハロゲン化物、特にヒドロカルビル基である。

【0052】

R¹、R²、R⁶及びR⁷基は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される。

【0053】

好適なR¹、R²、R⁶及びR⁷基の例は、任意に置換されたベンジル、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、ピフェニル、ナフチル、アントラセニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、トリルオキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、チオフェニル、ピリジル、チオエチル、チオフェノキシ、トリメチルシリル、ジメチルヒドラジル、メチル、エチル、エテニル、プロピル、ブチル、プロペニル、プロピニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェロセニル及びテトラヒドロフラニル基を含む。

40

【0054】

R¹、R²、R⁶及びR⁷基は好ましくは独立して、任意に置換された芳香族基及び任意に置換されたヘテロ芳香族基、更に好ましくは任意に置換された芳香族基、特に任意に置換されたフェニルから選択される。

【0055】

本発明の一実施形態では、R¹及びR²基は独立して、少なくとも1つの極性置換基と

50

、任意に1つ以上の非極性置換基とを含む、芳香族又はヘテロ芳香族基、特にフェニルから選択される。

【0056】

本発明の別の実施形態では、 R^1 及び R^2 基は独立して、非置換の芳香族又はヘテロ芳香族基、好ましくは非置換芳香族基、特にフェニルから選択される。

【0057】

更に別の実施形態では、 R^1 は、少なくとも1つの極性置換基と、任意に1つ以上の非極性置換基とを含む、芳香族又はヘテロ芳香族基、特に、フェニルから選択され、 R^2 は、非置換の芳香族又はヘテロ芳香族基、特にフェニルから選択される。

【0058】

好適な非極性置換基は、ヘテロ原子を含有しないヒドロカルビル置換基を含む。

【0059】

好適な非極性置換基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、イソブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、2-メチルシクロヘキシル、シクロヘキシル、シクロペンタジエニル、フェニル、ビフェニル、ナフチル、トリル、キシリル、メシチル、エテニル、プロペニル及びベンジル基などを含む。

【0060】

好ましい非極性置換基は、アルキル基、特に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、及びイソブチル基などの $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含む。

【0061】

本明細書で使用するための好適な極性置換基は、任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基（例えば、酸素橋架け原子を介して R^1 及び R^2 基に連結した）；任意に置換された $C_5 \sim C_{14}$ アリールオキシ基（例えば、酸素橋架け原子を介して R^1 及び R^2 基に連結した）；任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ ($C_1 \sim C_{20}$) アルキル基（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基を有する $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル基）；塩化物、臭化物及びヨウ化物などのハロゲン化物；ヒドロキシル；アミノ；（ジ-） $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ；ニトロ； $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニル； $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ ($C_1 \sim C_6$) アルキル基；サルフェート；特に、少なくとも1つのN及び／又はO環原子を持った複素環基；ならびにトシル基を含むが、それらに必ずしも限定されない。

【0062】

好適な極性置換基の具体的な例は、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、フェノキシ、ペンタフルオロフェノキシ、トリメチルシロキシ、ジメチルアミノ、メチルスルホニル、トシル、メトキシメチル、メチルチオメチル、1、3-オキサゾリル、ヒドロキシル、アミノ、メトキシメチル、ホスフィノ、アルシノ、スチビノ、サルフェート、ニトロなどを含む。

【0063】

好ましくは、 R^1 及び R^2 基上の極性置換基は独立して、任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、任意に置換された $C_5 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、及び任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルキル ($C_1 \sim C_{20}$) アルコキシ基から選択される。更に好ましくは、極性置換基は独立して、任意に分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、特に、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、第三ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ヘキソキシ又はイソヘキソキシなどの任意に分岐した $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基から選択され、それらのうちメトキシ、エトキシ及びイソプロポキシが特に好ましい極性置換基である。

【0064】

一実施形態では、 R^1 及び／又は R^2 基は独立して、オルト位の少なくとも1つに極性置換基を有する。前記 R^1 及び／又は R^2 基はまた、芳香族又はヘテロ芳香族基上の任意の他の位置で極性基か非極性基かのどちらかで任意に置換することができる。

【0065】

誤解を避けるために、語句「オルト位の少なくとも1つに極性置換基を有する」は、例

10

20

30

40

50

えば、 R^1 及び／又は R^2 基がそのオルト位の 1 つ又は両方に極性置換基で置換されていることを意味する。

【0066】

用語「オルト位」とは、 R^1 及び R^2 基上の置換基に関して用いる時、置換基が隣原子に結合した原子に対してオルト位にあることを意味する。

【0067】

R^3 基は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択される。通常、 R^3 は、水素或いはアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、アルケニル、置換アルケニル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アルコキシカルボニル、カルボニルオキシ、アルコキシ、アミノカルボニル、カルボニルアミノ、ジアルキルアミノ、シリル基又はその誘導体、及びこれらの置換基又はハロゲンもしくはニトロ基のどれかで置換されたアルキル又はアリール基からなる群から選択される。

10

【0068】

好ましくは、 R^3 基は、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヘテロヒドロカルビル基、置換ヘテロヒドロカルビル基、シリル基又はその誘導体から選択される。更に好ましくは、 R^3 は、アルキル、置換アルキル（N 又は O などの少なくとも 1 つのヘテロ原子を持った複素環置換アルキル、及びヘテロ原子又はヘテロ原子基で置換されたアルキル基を含む）、シクロアルキル、置換シクロアルキル、置換環式アリール、置換アリール、アリールオキシ又は置換アリールオキシ基である。

20

【0069】

好適な R^3 基の例は、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、置換 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基、置換 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルコキシ基、及び置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルコキシ基を含む。最も好ましい R^3 基は、線状及び分岐アルキル基の両方を含む、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基であり；好適な例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチル、ペンチル、アルキル分岐ペンチル基、ヘキシル、アルキル分岐ヘキシル基、ヘプチル、アルキル分岐ヘプチル基、オクチル及びアルキル分岐オクチル基を含む。

30

【0070】

好適な $-N(R^3)-$ 基の例は、 $-N(\text{メチル})-$ 、 $-N(\text{エチル})-$ 、 $-N(\text{プロピル})-$ 、 $-N(\text{イソプロピル})-$ 、 $-N(\text{ブチル})-$ 、 $-N(\text{t-ブチル})-$ 、 $-N(\text{ペンチル})-$ 、 $-N(\text{ヘキシル})-$ 、 $-N(2\text{-エチルヘキシル})-$ 、 $-N(\text{シクロヘキシル})-$ 、 $-N(1\text{-シクロヘキシルエチル})-$ 、 $-N(2\text{-メチルシクロヘキシル})-$ 、 $-N(\text{ベンジル})-$ 、 $-N(\text{フェニル})-$ 、 $-N(2\text{-オクチル})-$ 、 $-N(4\text{-メトキシフェニル})-$ 、 $-N(4\text{-第三ブチルフェニル})-$ 、 $-N((CH_2)_3-N\text{-モルホリン})-$ 、 $-N(Si(CH_3)_3)-$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3)-$ 、 $-N(\text{デシル})-$ 及び $N(\text{アリル})-$ を含む。

【0071】

式 $X-P(R^4)$ の化合物において、ハロゲン化物基 X は通常、フッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物、好ましくはフッ化物、塩化物又は臭化物、特に臭化物又は塩化物から選択される。

40

【0072】

R^4 基は、アルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアルキレンジオキシ、アルキレンジメルカプトもしくはアルキレンジアミノ構造か、又はアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造の 2 個の酸素、硫黄もしくは窒素原子を介して隣原子に結合している任意に置換されたアリーレンジオキシ、アリーレンジメルカプトもしくはアリーレンジアミノ構造である。

50

【0073】

アリーレンジオキシ基の好適な例は、1, 2-フェニレンジオキシ、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 2-ジヒドロキシアントラセン、1, 2-ジヒドロキシフェナントレン、2, 3-ジヒドロキシフェナントレン、3, 4-ジヒドロキシフェナントレン、9, 10-ジヒドロキシフェナントレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、及び2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチルを含むが、それらに限定されない。これらの化合物のジメルカプト及び任意に置換されたジアミノ類似体は、それぞれ、好適なアリーレンジメルカプト及びアリーレンジアミノ基の例である。

【0074】

10

好適なアルキレンジオキシ基は、2, 3-ジメチル-2, 3-ブチレンジオキシ (= テトラメチルエチレンジオキシ) 及び1, 3-プロピレンジオキシを含む。これらの化合物のジメルカプト及び任意に置換されたジアミノ類似体は、それぞれ、好適なアルキレンジメルカプト及びアルキレンジアミノ基の例である。

【0075】

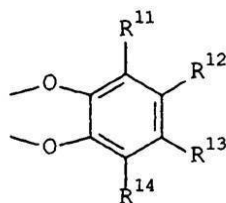
好ましい実施形態では、 R^4 は、任意に置換されたアルキレンジオキシ又はアリーレンジオキシ基である。1, 2-アルキレンジオキシ又は1, 2-アリーレンジオキシ基、特に1, 2-アリーレンジオキシ基が最も好ましい。

【0076】

特に好ましい実施形態では、 R^4 基は、オルト-アリーレンジオキシ構造の2個のオルト配置酸素原子を介して隣原子に結合している、次の構造、即ち、

20

【化1】



(式中、フェニル環上の $R^{11} \sim R^{14}$ 基は独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、不活性官能基から選択されるか、又は $R^{11} \sim R^{14}$ 基の任意の2つが結び付いて環式ヒドロカルビルもしくはヘテロヒドロカルビル構造を形成してもよい)を有する任意に置換された1, 2-アリーレンジオキシ基である。

30

【0077】

好ましくは、 $R^{11} \sim R^{14}$ 基は独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルから選択されるか、又は $R^{11} \sim R^{14}$ 基の2つが結び付いて環式ヒドロカルビルもしくはヘテロヒドロカルビル構造を形成してもよい。

【0078】

好適な $R^{11} \sim R^{14}$ 基の例は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルケニル基、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、置換 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル基、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基、置換 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族基、 $C_1 \sim C_{15}$ アルコキシ基、置換 $C_1 \sim C_{15}$ アルコキシ基、アルコール基、アミノ基及びチオール基を含む。或いはまた、 $R^{11} \sim R^{14}$ 基の2つが結び付いて環式ヒドロカルビル又はヘテロヒドロカルビル構造を形成し、このような構造の例は、任意に置換されたフェニル、ビフェニル、ナフチル、ビナフチル、アントラセニル、フェナントリル、チオフェニル、ピリジル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェロセニル及びテトラヒドロフラニル基を含む。

40

【0079】

具体的な好ましい一実施形態では、 $R^{11} \sim R^{14}$ 基は水素、即ち、オルト-フェニレンジオキシである。

50

【0080】

式 (I V) :



の配位子において、 R^1 基は、本明細書で前記定義したような、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビルから選択され； R^8 基は、少なくとも1つの極性置換基と、任意に1つ以上の非極性置換基とを含む芳香族又はヘテロ芳香族基から選択される。

【0081】

配位子 (I V) の場合には、 R^1 基は、任意に置換されたフェニルなどの、任意に置換された芳香族又は任意に置換されたヘテロ芳香族基、更に好ましくは、少なくとも1つの極性置換基で置換されたフェニル基などの、少なくとも1つの極性置換基と、任意に1つ以上の非極性置換基とを含む任意に置換された芳香族又は任意に置換されたヘテロ芳香族基から選択されることが好ましい。

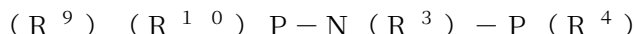
10

【0082】

配位子 (I V) の場合には、 R^1 及び R^8 が両方とも、オルト位の少なくとも1つを極性基で置換されたフェニル基であることが特に好ましい。

【0083】

配位子 (V I) :



の場合には、 R^9 及び R^{10} は独立して、任意に置換されたアルキル又はヘテロアルキル基から選択される。好適なアルキル基は、4個以上の炭素原子を有する嵩高いアルキル基、好ましくは4～8個の炭素原子を有するアルキル基を含む。好適なヘテロアルキル基は、上にリストした嵩高いアルキル基であって、炭素原子の1つ以上が Si、S、N 又は O などの1つ以上のヘテロ原子で置換されているアルキル基を含む。好ましい実施形態では、 R^9 及び R^{10} は両方とも独立して、任意に置換されたアルキル、好ましくは $C_4 \sim C_8$ アルキル、特に第三ブチルから選択される。

20

【0084】

一般式 (I) 及び (I I) の配位子は本明細書では、

i) 一般式 (I I I) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、式 (I) 及び (I I) について前記定義した通りであり、 R^5 は、水素及び $P(R^6)(R^7) -$ 基 (式中、 R^6 及び R^7 は独立して、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル及び置換ヘテロヒドロカルビル基から選択される) から選択される)

30

を有する化合物と

ii) 式 $X - P(R^4)$ (式中、X はハロゲン化物であり、 R^4 基は、一般式 (I) 及び (I I) の配位子について前記定義した通りである) の化合物とを、好ましくは $-30 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させる工程を含む方法によって製造する。

【0085】

重要なことには、 R^5 基が水素である場合、HX 受容体化合物をまた使用しなければならない。本明細書で使用するための好適な HX 受容体は、ネオペンチルリチウム、 n -ブチルリチウム、第二ブチルリチウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミンなどを含む。

40

【0086】

R^5 が $P(R^6)(R^7)$ である場合には、生成した配位子組成物がまた $X - P(R^6)(R^7)$ を副生物として含むことに注目すべきである。この副生物は、オリゴマー化反応を有意なほどには妨げず、それ故、触媒組成物の形成前に、生じた配位子組成物から除去する必要はない。

【0087】

好ましい実施形態では、 R^6 及び R^7 は、芳香族又はヘテロ芳香族基、好ましくは少な

50

くとも1つの極性置換基を含む芳香族基から選択される。

【0088】

化合物(I I I)と $X-P(R^4)$ との反応の生成物は、互いに平衡にある配位子の混合物、例えば、配位子(I)及び(I I)とそれらの $P-N-P$ 類似体(R^1)(R^2) $P-N(R^3)-P(R^4)$ との混合物を含むかもしれない。実際に、下の実施例の部において、配位子Fの製造は、 $P-P=N$ 構造と $P-N-P$ 構造との4:1混合物を生じさせる。配位子のこの混合物は、先ず個々の配位子を分離することなく、触媒組成物でそのようなものとして使用することができる。それ故に本発明の別の態様によれば、(i)本明細書で前記定義したような一般式(I I I)を有する化合物を、本明細書で前記定義したような式 $X-P(R^4)$ の化合物と反応させることによって生成した生成物を含む配位子系を提供する。

10

【0089】

一般式(I V)の配位子は、

(i)一般式(V)



(式中、 R^1 、 R^8 、 R^3 及び R^5 は前記定義した通りである)

を有する化合物と、

(ii)式 $X-P(R^4)$ (式中、X及び R^4 は前記定義した通りである)の化合物と

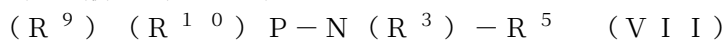
、
 R^5 基がHである場合、HX受容体とを、好ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で反応させる工程を含む方法によって製造することができる。

20

【0090】

式(V I)の配位子は、

(i)一般式(V I I)



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^3 及び R^5 は前記定義した通りである)

を有する化合物と、

(ii)式 $X-P(R^4)$ (式中、X及び R^4 は前記定義した通りである)の化合物と

、
 R^5 基がHである場合、HX受容体とを、好ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で反応させる工程を含む方法によって製造することができる。

30

【0091】

本発明の配位子及び配位子系は、オレフィンのオリゴマー化のための触媒組成物に有用である。本発明の触媒組成物は、

(a)クロム、モリブデン又はタングステン源と、

(b)本明細書に記載するような1つ以上の配位子又は配位子系と、

(c)共触媒と

を含む。

【0092】

本発明の触媒系のための、クロム、モリブデン又はタングステン源、成分(a)は、クロム、モリブデン又はタングステンの無機及び有機単塩を含むことができる。無機及び有機単塩の例は、ハロゲン化物、アセチルアセトナート、カルボン酸塩、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などである。別のクロム、モリブデン又はタングステン源はまた、配位錯体及び有機金属錯体、例えば、三塩化クロムトリスーテトラヒドロフラン錯体、(ベンゼン)トリカルボニルクロム、クロムヘキサカルボニルなどを含むことができる。好ましくは、本触媒系のための、クロム、モリブデン又はタングステン源、成分(a)は、クロム、モリブデン又はタングステンの無機及び有機単塩から選択される。

40

【0093】

本発明の一実施形態では、本触媒系のためのクロム、モリブデン又はタングステン源、成分(a)は、国際公開第02/04119号パンフレットに開示されているものなどの

50

溶媒に可溶である、クロム、モリブデン又はタングステンの無機又は有機単塩である。

【0094】

クロム、モリブデン又はタングステン源はまた、無機単塩、有機単塩、配位錯体及び有機金属錯体の任意の組み合わせの混合物を含むことができる。

【0095】

本明細書での好ましい実施形態では、成分(a)はクロム源、特にクロム(III)源である。

【0096】

本明細書で使用するための好ましいクロム源は、クロムの無機及び有機単塩ならびにクロムの配位錯体又は有機金属錯体である。本明細書で使用するための更に好ましいクロム源は、カルボン酸の塩、好ましくは1〜30個の炭素原子を含有するアルカン酸の塩、脂肪族β-ジケトンの塩及びβ-ケトエステルの塩(例えば、2-エチルヘキサン酸クロム(III)、オクタン酸クロム(III)及びクロム(III)アセチルアセトナート)、ならびに三塩化クロム、三塩化クロムトリス-テトラヒドロフラン錯体、三臭化クロム、三フッ化クロム、及び三ヨウ化クロムなどの、クロムのハロゲン化物塩などの、クロムの無機及び有機単塩である。本明細書で使用するための好ましいクロム源の具体的な例は、クロムトリス(2,4-ペンタンジオエート)とも呼ばれる、クロム(III)アセチルアセトナート、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、三塩化クロム、 CrCl_3 、及び三塩化クロムトリス-テトラヒドロフラン錯体、 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ である。

【0097】

共触媒は、原則としてクロム、モリブデン又はタングステン源、成分(a)、及び配位子、成分(b)と共に活性触媒系を生み出す任意の化合物又は化合物の混合物であることができる。

【0098】

共触媒として使用するために好適である化合物は、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、メチルリチウム及び臭化メチルマグネシウムなどの、有機塩を含む。

【0099】

特に好ましい共触媒は、有機アルミニウム化合物である。本明細書で使用するための好適な有機アルミニウム化合物は、式 AlR^{1-5}_3 (式中、各 R^{1-5} 基は独立して、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ アルキル(好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル)、酸素含有部分及びハロゲン化物から選択される)を有するもの、及び LiAlH_4 などの化合物などである。好適な有機アルミニウム化合物の非限定的な例は、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEA)、トリ-イソブチルアルミニウム(TIBA)、トリ-n-オクチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム及びアルミノキサン(アルモキサンとも呼ばれる)を含む。有機アルミニウム化合物の混合物もまた本明細書で使用するために好適である。

【0100】

本明細書での好ましい実施形態では、共触媒はアルミノキサン共触媒である。これらのアルミノキサン共触媒は、任意のアルミノキサン化合物又はアルミノキサン化合物の混合物を含んでもよい。アルミノキサンは、上述のものなどの、アルキルアルミニウム化合物への水の制御した添加によって製造してもよいし、又は商業的に入手可能である。これに関連して、用語「アルミノキサン」は、本明細書内で用いるところでは、水の添加によって相当するトリアルキルアルミニウムから誘導される、かつ、2〜15重量%、通常約5重量%、しかし任意に約10重量%のアルミニウムを含有するかもしれない、商業的に入手可能なアルミノキサンを含むことに注目すべきである。

【0101】

他の好適な共触媒は、参照によりそれらの全体を本明細書に援用する、国際公開第02/04119号パンフレット、国際公開第2004/056478号パンフレット、及び国際公開第2004/056479号パンフレットに開示されているものを含む。

【0102】

触媒系の成分は、活性な触媒を提供するために一緒に同時にか又は任意の順番で順次加えてもよい。触媒系の3つの触媒成分、(a)、(b)及び(c)は、任意の好適な溶媒の存在下に接触させてもよい。好適な溶媒は当業者に公知であり、好適な溶媒は、飽和の脂肪族、不飽和の脂肪族、芳香族、ハロゲン化炭化水素及びイオン性液体などの、共触媒成分と反応しない任意の不活性溶媒を含んでもよい。典型的な溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘプタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、1-ヘキセン、1-オクテンなどを含むが、それらに限定されない。好適な溶媒の他の例は、炭化水素溶媒及びジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどの極性溶媒などの、国際公開第02/04119号パンフレットに開示されているものである。

10

【0103】

配位子、成分(b)は、触媒の形成前に形成することができるか、触媒又は触媒成分(a)及び(b)を含む触媒前駆体の形成と同時に形成することができるか、オレフィン系モノマー、例えばエチレン雰囲気下に現場で形成することができる、のいずれかである。配位子を触媒の形成前に形成する場合、この形成は、一般式(III)、(V)又は(VII)を有する化合物と式 $X-P(R^6)$ の化合物とを上述のものなどの溶媒中で、 $-30 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させることによって通常行う。 $R^5 = H$ 又は $R^5 = P(R^8)$ (R^7)に依存して、温度はそれぞれ、 0°C より下か 100°C かである。一般式(III)、(V)又は(VII)を有する化合物と式 $X-P(R^4)$ の化合物との反応は、不活性雰囲気下に行うことができる。

20

【0104】

一般式(III)、(V)及び(VII)を有する化合物と式 $X-P(R^4)$ の化合物との反応で形成される副生物は、触媒組成物の触媒活性を妨げないので、式(I)、(II)、(IV)及び/又は(VI)を有する配位子を単離する必要はない。触媒組成物の触媒活性は副生物化合物の存在とは無関係であるので、当該技術分野で公知の任意の方法による式(I)、(II)、(IV)又は(VI)を有する配位子の任意選択の単離、及び触媒組成物での前記単離配位子の使用もまた本明細書に含める。しかしながら、単離配位子の場合のように、一緒に生成した $(R^6)(R^7)P-X$ 、例えば(o-アニシル) $_2P-Cl$ の不存在は高いターンオーバー頻度(Turnover Frequencies (TOF))によって証明されるように触媒系の高い活性につながることを観察される。式(III)、(V)又は(VII)の化合物中の R^5 が水素である本明細書で上に記載する製造方法は有利なことに、 $(R^6)(R^7)P-X$ を副生物として生成しない。

30

【0105】

本発明の一実施形態では、触媒系は、成分(a)及び(b)を含む触媒前駆体組成物に共触媒成分(c)を加えることによって形成する。

【0106】

本発明の触媒系は、オレフィン系モノマーの存在下(即ち、「現場で」)か又はオレフィン系モノマーの不存在下かのどちらかで製造してもよい。触媒系の3つの触媒成分、(a)、(b)及び(c)は、オレフィン系モノマーの不存在下に十分に組み合わせてもよいし、又はオレフィン系モノマーは、触媒系の成分と同時にもしくは触媒の成分を接触させるプロセスの任意の時点で、触媒系の成分を接触させる前に含めてもよい。

40

【0107】

触媒系の3つの成分、(a)、(b)及び(c)は、成分(b)を予め形成した場合には、 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲の温度で組み合わせてもよく、(b)を予め形成していない場合には、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度で組み合わせてもよい。

【0108】

50

本発明の方法の触媒系は、支持材に担持させなくても、担持させてもよい。好適な支持材の例は、国際公開第02/04119号パンフレット、国際公開第2004/056478号パンフレット及び国際公開第2004/056479号パンフレットに見いだすことができる。

【0109】

本発明の触媒系中の共触媒の量は通常、クロム、モリブデン又はタングステンの原子当たり0.1～20、000、好ましくは1～2000、更に好ましくは1～1000、最も好ましくは1～500の範囲のアルミニウム又はホウ素原子の比を提供するのに十分なものである。

【0110】

クロム、モリブデン又はタングステンの量、及び配位子の量は、10000：1～1：10000、好ましくは100：1～1：100、更に好ましくは10：1～1：10の範囲のモル比で触媒組成物中に存在することができる。最も好ましくは、クロム、モリブデン又はタングステン、及び配位子は、3：1～1：3の範囲のモル比で存在する。一般に、クロム、モリブデン又はタングステンの量、及び配位子の量はほぼ等しいか又は2倍、即ち、1.5：1～1：3の範囲のモル比である。

【0111】

本発明の三量化及び四量化方法で使用するための好適なオレフィン系モノマーは、三量体又は四量体に転化することができる、任意のオレフィン系モノマーであることができる。好適なオレフィン系モノマーは、エチレン、プロピレン、任意に分岐した $C_4 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ の α -オレフィン、任意に分岐した $C_4 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ の内部オレフィン、任意に分岐した $C_4 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ のビニリデンオレフィン、任意に分岐した $C_4 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ の環式オレフィン及び任意に分岐した $C_4 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ のジエン、ならびに任意に分岐した $C_4 \sim C_{24}$ 、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ の官能化オレフィンを含むが、それらに必ずしも限定されない。好適なオレフィン系モノマーの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン及び1-アイコセンなどの線状 α -オレフィン；4-メチルペンテン-1及び1-エチル-1-ヘキセンなどの分岐 α -オレフィン、2-ブテン、スチレン、シクロヘキセン、ノルボルネンなどの線状及び分岐の内部オレフィンなどを含むが、それらに必ずしも限定されない。

【0112】

オレフィン系モノマーの混合物もまた本発明の方法に使用することができる。

【0113】

本発明の三量化及び四量化方法で使用するための好ましいオレフィン系モノマーは、プロピレン及びエチレンである。エチレンが特に好ましい。

【0114】

本発明の触媒系及び方法は、1-ヘキセン及び1-オクテンへの高い選択率のエチレンのオリゴマー化に特に有用である。

【0115】

オリゴマー化反応は、溶液相、スラリー相、気相又はバルク相で行うことができる。

【0116】

オリゴマー化を溶液又はスラリー相で行う時、オリゴマー化条件下に実質的に不活性である、希釈剤又は溶媒を使用してもよい。好適な希釈剤又は溶媒は、脂肪族及び芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素であり、国際公開第02/04119号パンフレット、国際公開第2004/056478号パンフレット及び国際公開第2004/056479号パンフレットに開示されているものなどの、オリゴマー化条件下に実質的に不活性であるオレフィンを用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0117】

本発明のオリゴマー化方法は、当業者によく知られている、多数の好適な反応器のどれか1つで行ってもよい。通常本発明のオリゴマー化方法は、回分、半回分又は連続式で実施する。

【0118】

本発明のオリゴマー化方法は、以下の範囲の反応条件下に実施してもよい。通常、温度は約0℃～約150℃、好ましくは約30℃～約150℃、更に好ましくは約70℃～約150℃の範囲にある。本発明の方法を行ってもよい圧力範囲は通常、大気圧より下～約100バール（ゲージ圧）の範囲にある。好ましくは、圧力は、約0.1～約80バール（ゲージ圧）、更に好ましくは約0.5～約70バール（ゲージ圧）の範囲に、特に約1～約60バール（ゲージ圧）の範囲にある。上記のものの外側の温度及び圧力もまた用いてもよいが、反応生成物スレートは、過度の重質及び／又は固体副生物を有するか、不十分な量の三量体又は四量体を有するかのどちらかであろう。

10

【0119】

温度及び圧力を変えることによって、本発明の方法で生成する三量体及び四量体の比を変えることが可能である。観察される傾向は、本発明の方法で生成する三量体の量が温度を上げると共に増加することを示唆する。観察された別の傾向は、本発明の方法で生成する四量体の量が圧力を上げると共に増加することを示唆する。

【0120】

それ故、本発明の方法の反応条件を変えることによって、オリゴマー化生成物組成物中の三量体及び四量体の量を変えることができる。このことは、高い割合の三量体及び四量体を生成する連続又は半連続オリゴマー化方法であって、オレフィン系モノマー供給又はオリゴマー化生成物流れを中断することなく、反応器条件を変えることによって生成物組成（例えば、高割合の三量体の生成から高割合の四量体の生成まで、又はその反対に）を変えることができる方法のために有用であるかもしれない。特に、このことは、エチレンの連続又は半連続オリゴマー化方法であって、オレフィン系モノマー供給又はオリゴマー化生成物流れを中断しなければならないことなしに反応器条件を変えることによって生成物組成を（例えば、高割合の1-ヘキセンの生成から高割合の1-オクテンの生成まで、又はその反対に）変えることができる方法のために有用であるかもしれない。

20

【0121】

本発明の一実施形態では、オレフィン系モノマーのオリゴマー化方法であって、少なくとも1つのオレフィン系モノマーをオリゴマー化反応条件下に本発明の方法の触媒系と接触させる工程を含み、連続又は半連続プロセスであり、かつ、反応条件をプロセス中に変える方法である。一貫性のある生成物組成を確実にするために連続的なプロセス調整をして反応条件の変動を行うことができる。この実施形態の好ましいバージョンは、エチレンのオリゴマー化方法であって、エチレンを本発明の方法の触媒系と接触させる工程を含み、連続又は半連続プロセスであり、かつ、反応条件をプロセス中に変える方法である。

30

【0122】

生成物、反応体及び触媒の分離は、蒸留、濾過、遠心分離、液／液分離、抽出などの、当業者に公知の任意の技術によって行うことができる。

40

【0123】

反応器、溶媒、分離技術などに関する別の詳細は、国際公開第02/04119号パンフレットに見いだすことができる。

【0124】

オレフィン系モノマーの接触的オリゴマー化のための本発明の方法の使用は、オレフィン系モノマーの三量体及び四量体の簡単な製造方法を提供する。特に、エチレンの接触的オリゴマー化のための本発明の方法の使用は、それぞれC₆及びC₈留分中に形成される他の生成物の全てより1-ヘキセン及び1-オクテンについて非常に高い選択率で、1-ヘキセン及び1-オクテンを製造するための簡単な方法を提供する。

【0125】

50

本発明のエチレンの三量化及び四量化方法での１－ヘキセン及び１－オクテンの全収率は、用いる反応条件に依存する。

【０１２６】

通常、本発明の方法の三量化及び四量化選択率（即ち、全生成物組成物中のオレフィン系モノマーの三量体及び四量体の量）は、全生成物組成物の少なくとも６０重量％、好ましくは少なくとも７０重量％、更に好ましくは少なくとも８０重量％である。本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化についての三量化及び四量化選択率（即ち、全生成物組成物中の C_6 及び C_8 留分の量）は、全生成物組成物の少なくとも６０重量％、好ましくは少なくとも７０重量％、更に好ましくは少なくとも８０重量％である。

【０１２７】

本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化によって生成する１－ヘキセンの量は通常、全生成物組成物の１０重量％～９０重量％、好ましくは１１重量％～８５重量％、更に好ましくは１２重量％～８０重量％の範囲にある。本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化によって生成する１－オクテンの量は通常、全生成物組成物の１０重量％～９０重量％、好ましくは１１重量％～８５重量％、更に好ましくは１２重量％～８０重量％の範囲にある。

【０１２８】

本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化での１－ヘキセン選択率（即ち、生成物組成物の C_6 留分中に存在する１－ヘキセンの量）は、生成物組成物の C_6 留分の好ましくは少なくとも８５重量％、更に好ましくは少なくとも９０重量％、最も好ましくは少なくとも９２重量％である。

【０１２９】

本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化での１－オクテン選択率（即ち、生成物組成物の C_8 留分中に存在する１－オクテンの量）は、生成物組成物の C_8 留分の好ましくは少なくとも８５重量％、更に好ましくは少なくとも９０重量％、最も好ましくは少なくとも９２重量％である。

【０１３０】

本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化で生成する C_{10} の量は通常、多くとも約１０重量％である。

【０１３１】

本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化で生成する固形分の量は通常、多くとも約５重量％である。エチレンの三量化及び四量化で生成する固体オレフィンワックス及びポリエチレンの低いレベルは、このことが反応器機器の汚染の量を減らす、廃棄物副生物の量を減らす、及び反応器機器の保守及び清掃による運転「休止時間」の量を減らすことができるので、商業運転において望ましい。

【０１３２】

本発明の一実施形態では、本発明の方法を用いるエチレンのオリゴマー化のオレフィン系生成物組成物は通常、全生成物組成物の６０～９８重量％、好ましくは７０～９８重量％、更に好ましくは８０～１００重量％の範囲での総含有率の１－ヘキセン及び１－オクテンを含み、ここで、１－ヘキセン含有率は通常、全生成物組成物の少なくとも１０重量％であり、１－ヘキセン選択率は通常、生成物組成物の C_6 留分の少なくとも９０重量％であり、１－オクテン含有率は通常、全生成物組成物の少なくとも１０重量％であり、１－オクテン選択率は通常、生成物組成物の C_8 留分の少なくとも９０重量％であり。生成した固形分の量は全生成物組成物の多くとも約５重量％である。

【０１３３】

本発明の別の実施形態では、本発明の方法を用いるエチレンの三量化及び四量化のオレフィン系生成物組成物は、全生成物組成物の多くとも４０重量％、好ましくは多くとも３０重量％、更に好ましくは多くとも２０重量％の全含有率の１－ヘキセン及び１－オクテン以外の化合物を含み、ここで、１－ヘキセン含有率は通常、全生成物組成物の少なくとも１０重量％であり、１－ヘキセン選択率は通常、生成物組成物の C_6 留分の少なくとも

10

20

30

40

50

90重量%であり、1-オクテン含有率は通常、全生成物組成物の少なくとも10重量%であり、1-オクテン選択率は通常、生成物組成物のC₈留分の少なくとも90重量%であり、生成した固形分の量は、全生成物組成物の多くとも約5重量%である。

【0134】

本発明の方法を、以下の非限定的な実施例によって例示する。

【実施例】

【0135】

一般的な手順及び特性決定

製造に使用する全ての化学薬品は、Aldrichから購入し、特に言及しない限り別の精製なしに使用した。

10

【0136】

本触媒系を用いた作業は全て窒素雰囲気下に実施した。使用した全ての溶媒は、標準的な手順を用いて乾燥させた。無水トルエン(99.8%純度)は、4Åモレキュラーシーブ上で乾燥させた(約3ppmの最終含水率)。

【0137】

エチレン(99.5%純度)は、水及び酸素含有率を1ppm未満に低下させるために4Åモレキュラーシーブ及びBTS触媒(BASF)を含有するカラム上で精製した。

【0138】

得られたオリゴマーは、HP 5890シリーズII装置及び以下のクロマトグラフ条件を用いてオリゴマー分布を評価するために、ガスクロマトグラフィー(GC)によって特性決定した。

20

【0139】

カラム:HP-1(架橋メチルシロキサン)、フィルム厚さ=0.25µm、内径=0.25mm、長さ60m(Hewlett Packardによる);注入温度:325°C;検出温度:325°C;初期温度:40°C、10分間;温度プログラム速度:10.0°C/分;最終温度:325°C、41.5分間;内部標準:n-ヘキシルベンゼン。C₄~C₃₀オレフィンの収率は、GC分析から得た。

【0140】

主として重質ワックスとポリエチレンとからなる「固形分」の量は、反応器壁及び付属器からのその単離後に、秤量し、引き続いてガラスフィルター(P3)上でトルエンで洗浄し、真空乾燥させることによって測定した。

30

【0141】

「全生成物」の量は、GC分析に由来する主としてオレフィン系生成物の量と固形分の量との合計である。

【0142】

NMRデータは、Varian 300MHz又は400MHz装置で室温で得た。

【0143】

触媒組成物

配位子組成物A、A'、B'、C''、C'、C*、D''、D'、E、F、G''、H''、K''、L、M''、N''、Q、T'、U及びVとクロム源とを含有する多数の触媒系を製造し、以下に記載するオリゴマー化反応に使用した。

40

【0144】

クロム源

クロムトリス(アセチルアセトナート)とも呼ばれる、クロムトリス(2,4-ペンタンジオエート)を全体にわたってクロム源として使用した。

【0145】

配位子組成物A

(2-メトキシフェニル)₂PNH(メチル)と(o-フェニレンジオキシ)PClとの反応生成物(配位子組成物A)を次の通り製造した。

【0146】

50

窒素雰囲気下に、1.015 g (3.62ミリモル)の(2-メトキシフェニル)₂PCl (Aldrichから入手可能)を、50mlペンタン中の10mlのメチルアミン (THF中2M)に加えた。生じた混合物を室温で一夜攪拌した。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を、生じた溶液から真空下に除去した。ペンタンでの洗浄は、0.85 g (3.09ミリモル; (84%))の(2-メトキシフェニル)₂PNH (メチル)を白色固体としてもたらした。³¹P-NMR (C₆D₆中) δ 31.6。

【0147】

窒素雰囲気下に、133 mg (1.70ミリモル)のネオペンチルリチウムを、60 ml 乾燥トルエン中の428 mg (1.55ミリモル)の(2-メトキシフェニル)₂PNH (メチル)にゆっくり加えた。生じた混合物に、5 ml トルエン中の280 mg (1.60ミリモル)の(オ-フェニレンジオキシ)PCl (Aldrichから入手可能)をゆっくり加えた。混合物を室温で2時間攪拌した。混合物に、25 ml ペンタンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生じた粘着性の物質をペンタンで(2回)洗浄し、白色固体を単離した。³¹P-NMRによれば、生成物は少なくとも主に、1つのP原子上にオ-フェニレンジオキシ基を、他のP原子上に2つの2-メトキシフェニル基を持ったP-P=N (メチル)構造((オ-フェニレンジオキシ)P(2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)か(2-メトキシフェニル)₂P(オ-フェニレンジオキシ)PN (メチル)かのどちらか)からなった。³¹P-NMR (C₆D₆中) δ 153.1及び35.3 (J_{pp} = 359 Hz)のシグナル。

【0148】

配位子組成物A'

(2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)P(2-メトキシフェニル)₂と(オ-フェニレンジオキシ)PClとの反応生成物(配位子組成物A')を次の通り製造した。

【0149】

窒素雰囲気下に、87 mgの(オ-フェニレンジオキシ)PCl (Aldrichから入手可能)を、2 ml 乾燥トルエン中の260 mgの(2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)P(2-メトキシフェニル)₂(配位子組成物K")に加えた。生じた混合物を110℃に一夜加熱した。

【0150】

溶媒を、真空下に加熱することによって溶液から除去した。生じた混合物の一部をペンタンに溶解させ、ペンタン溶液を分離し、その後溶媒を除去し、残留物を真空下に乾燥させた。³¹P-NMR分光法によれば、生成物は、(2-メトキシフェニル)₂PClと、1つのP原子上にオ-フェニレンジオキシ基を、他のP原子上に2つの2-メトキシフェニル基を持ったP-P=N (メチル)構造((オ-フェニレンジオキシ)P(2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)か(2-メトキシフェニル)₂P(オ-フェニレンジオキシ)PN (メチル)かのどちらか)との約1対1 (モル/モル)混合物であった。³¹P-NMR (C₆D₆中) δ 153.1及び35.3 (J_{pp} = 359 Hz)。

【0151】

この混合物を、別の精製なしにエチレンオリゴマー化実験のための触媒にそのようなものとして使用した。

【0152】

配位子組成物B'

(2-メトキシフェニル)(フェニル)PN (メチル)P(フェニル)(2-メトキシフェニル)と(オ-フェニレンジオキシ)PClとの反応生成物(配位子組成物B')を次の通り製造した。

【0153】

(2-メトキシフェニル)(フェニル)PN (CH₃)P(2-メトキシフェニル)(フェニル)配位子は、先ず80 mlのテトラヒドロフラン (THF)中の0.42 gのリチウム(60ミリモル)の懸濁液を形成し、懸濁液に9.66 gの(2-メトキシフェニル)₂P(フェニル)(30ミリモル)をアルゴン雰囲気下に0℃で加えることによって

製造した。混合物を4時間攪拌し、その後5mlアリコートのメタノールを加えた。60mlのトルエンを混合物に加え、その後溶液を2つの40ml部分の水で抽出した。抽出したトルエン溶液を次に、約20ミリリットルの容量に濃縮し、懸濁液の形成をもたらした。濃縮トルエン溶液を濾過し、4.6gの C_2Cl_6 をトルエン濾液に加え、次にそれを90℃で2時間攪拌した。反応から生成したHClガスをアルカリ浴に「捕捉」した。混合物を次に室温に冷却し、溶液中に存在する残存HClの全てを除去するために窒素でページした。

【0154】

室温で、5mlアリコートのトリエチルアミンを濃縮トルエン溶液に加え、2、3分間放置し、その後6mlの2Mの H_2NMe (12ミリモル)を1回に2、3滴加えた。懸濁液を濾過し、20mlのトルエンで洗浄した。トルエン濾液とトルエン洗液部分とを組み合わせた。組み合わせたトルエン部分を蒸発乾固し、30mlのメタノールを加えた。メタノール溶液を-35℃で一晩放置し、白色の(2-メトキシフェニル)(フェニル)PN(CH_3)P(2-メトキシフェニル)(フェニル)沈殿物が溶液中に生成した。沈殿した配位子を次に単離した。

【0155】

沈殿した配位子は、2つの異性体、ラセミ異性体(RR及び/又はSSエナンチオマーの配位子)とメソ異性体(RSエナンチオマーの配位子)とからなった。これらの2つの異性体の割合は、それぞれ、2つの異なる異性体に対応する63.18及び64.8ppmのピークで ^{31}P -NMRによって測定した。これらの2つのサンプルは、それぞれ、57/43及び92/8の重量比を有するラセミ異性体及びメソ異性体の両方の混合物からなった。57/43の重量比のラセミ異性体及びメソ異性体の(2-メトキシフェニル)(フェニル)PN(CH_3)P(2-メトキシフェニル)(フェニル)のサンプルのみを使用した。

【0156】

窒素雰囲気下に、14mgの(o-フェニレンジオキシ)PClを、1.0ml乾燥 C_6D_6 中の37mgの(2-メトキシフェニル)(フェニル)PN(メチル)P(フェニル)(2-メトキシフェニル)に加えた。生じた混合物を90℃の油浴中で一夜加熱した。

【0157】

^{31}P -NMRスペクトルに基づいて、主生成物は、(2-メトキシフェニル)(フェニル)PClと、1つのP原子上にo-フェニレンジオキシ基を、他のP原子上に1つの2-メトキシフェニル基と1つのフェニルとを持ったP-P=N(メチル)構造((o-フェニレンジオキシ)P(2-メトキシフェニル)(フェニル)PN(メチル)か(2-メトキシフェニル)(フェニル)P(o-フェニレンジオキシ)PN(メチル)かのどちらか)との約1対1(モル/モル)混合物であった。 ^{31}P -NMR(C_6D_6 中) δ 151.7及び43.0($J_{PP}=353Hz$)。

【0158】

この混合物を、別の精製なしにエチレンオリゴマー化実験のための触媒にそのようなものとして使用した。

【0159】

配位子組成物C''、配位子組成物C'及び配位子組成物C*

(2-メトキシフェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)と(o-フェニレンジオキシ)PClとの反応生成物(配位子組成物C'')を次の通り製造した。

【0160】

窒素雰囲気下に、3mlのトリエチルアミンを、5ml乾燥トルエン中の1.5mlのイソプロピルアミン(17.6ミリモル)に加えた。生じた混合物に、20mlトルエン中の2.2g(7.84ミリモル)の(2-メトキシフェニル) $_2$ PClをゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を、生じた溶液から真空で除去した。ペンタンで洗浄すると、(2-メトキシフェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)

10

20

30

40

50

ル)を白色固体としてもたらした。 ^{31}P -NMR (C_6D_6 中) δ 21.8。

【0161】

窒素雰囲気下に、60mg (0.77ミリモル)のネオペンチルリチウムを、20ml乾燥トルエン中の226mgの(2-メトキシフェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)にゆっくり加えた。生じた混合物に、1mlトルエン中の130mg (0.75ミリモル)の(オ-フェニレンジオキシ)PClをゆっくり加えた。混合物を室温で2時間攪拌した。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空で除去した。生成物をメタノールで洗浄した後、生成物は、 ^{31}P -NMRによれば、少なくとも主にP-N(イソプロピル)-P構造、即ち、(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(オ-フェニレンジオキシ)を有し、白色固体として単離した。 ^{31}P -NMR (C_5D_6 中) δ 156.9及び11.6 ($J_{\text{PP}} \sim 20\text{Hz}$)。 10

【0162】

^{31}P -NMR分光法によれば、配位子組成物C''、(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(オ-フェニレンジオキシ)に存在するものと同じP-N-P生成物が、(オ-フェニレンジオキシ)PClと配位子組成物N''、(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(フェニル) $_2$ とを C_6D_6 中80℃で一夜反応させると、当量の(フェニル) $_2$ PCl(指定配位子組成物C')の同時形成と共にほぼ定量的に生成した。 ^{31}P -NMR (C_6D_6 中) δ 157及び12。

【0163】

^{31}P -NMR分光法によれば、配位子組成物C''、(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(オ-フェニレンジオキシ)に存在するものと同じP-N-P生成物が、(オ-フェニレンジオキシ)PClとP-P=N配位子組成物L、(2-メトキシフェニル) $_2$ P-P(2-メトキシフェニル) $_2$ =N(イソプロピル)とを C_6D_6 中20℃で0.5時間未満の間反応させると、当量の(2-メトキシフェニル) $_2$ P-C1(指定配位子組成物C*)の同時形成と共にほぼ定量的に生成した。 ^{31}P -NMR (C_6D_6 中) δ 157及び12。 20

【0164】

配位子組成物D''及び配位子組成物D'(比較例)

(フェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(オ-フェニレンジオキシ)配位子組成物を、Heteroatom Chem. Vol. 2, 477 (1991)に報告された方法に従って製造した。 30

【0165】

窒素雰囲気下に、12mlのトリエチルアミンを、10ml乾燥トルエン中の3.39gのイソプロピルアミンに加えた。生じた混合物に、5.15mlの(フェニル) $_2$ PCl(Alldrichから入手可能)をゆっくり加え、室温で一夜攪拌した。沈殿物を濾過によって除去した。溶媒を、生じた溶液から真空で除去した。蒸発残留物に、ペントンを加えた。溶媒を次に、ペントン溶液から真空で除去し、(フェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)を無色オイルとしてもたらし、オイルは室温で放置すると結晶化した。 ^{31}P -NMR (C_6D_6 中) δ 35.8。

【0166】

窒素雰囲気下に、1.7mlのトリエチルアミンを、10ml乾燥トルエン中の2.00gの(フェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)に加えた。生じた混合物を約0℃に冷却し、1.435gの(オ-フェニレンジオキシ)PCl(Alldrichから入手可能)をゆっくり加えた。混合物を次に室温(約20℃)で一夜攪拌した。 40

【0167】

溶液中に形成された沈殿物を遠心分離によって除去した。生じた溶液を真空下に濃縮し、その後シリカゲル上で濾過した。

【0168】

溶媒を真空下に除去し、(フェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(オ-フェニレンジオキシ)の白色固体をもたらした。 ^{31}P -NMR (C_6D_6 中) δ 157.4及び30 50

. 0 ($J_{PP} = 17 \text{ Hz}$)。

【0169】

$^3\text{P-NMR}$ 分光法によれば、配位子組成物D'、(フェニル) $_2\text{PN}$ (イソプロピル)P(*o*-フェニレンジオキシ)に存在するものと同じP-N-P生成物が、(*o*-フェニレンジオキシ)PClと配位子組成物M'、(フェニル) $_2\text{PN}$ (イソプロピル)P(フェニル) $_2$ とを C_6D_6 中90℃で一夜反応させると、(フェニル) $_2\text{PCl}$ (指定配位子組成物D')の同時形成と共に約10%収率で生成した。反応混合物の残りは主に出発成分であった。 $^3\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 157及び30。

【0170】

配位子組成物E

(フェニル) $_2\text{PNH}$ (メチル)と(*o*-フェニレンジオキシ)PClとの反応生成物(配位子組成物E)を次の通り製造した。

【0171】

窒素雰囲気下に、400mgのトリエチルアミンを、5ml乾燥トルエン中の2mlのメチルアミン(THF中2M)に加えた。生じた溶液を-15℃に冷却し、5mlトルエン中の440mgの(フェニル) $_2\text{PCl}$ をゆっくり加え、室温で一夜攪拌した。生じた混合物にペンタンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生じた粘性の生成物を冷ペンタンで抽出した。ペンタンを真空下に除去した後、(フェニル) $_2\text{PNH}$ (メチル)をオイルとして単離した。 $^3\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 45.7。

【0172】

1mlの C_6D_6 中の55mgの(フェニル) $_2\text{PNH}$ (メチル)に、50mgのトリエチルアミンと44mgの(*o*-フェニレンジオキシ)PClとを加えた。一夜放置した後、2mlのペンタンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生成物をオイルとして単離した。 $^3\text{P-NMR}$ によれば、生成物は少なくとも主に、1つのP原子上に*o*-フェニレンジオキシ基を、他のP原子上に2つのフェニル基を持ったP-P=N(メチル)構造((*o*-フェニレンジオキシ)P(フェニル) $_2\text{PN}$ (メチル)か(フェニル) $_2\text{P}$ (*o*-フェニレンジオキシ)PN(メチル)かのどちらか)からなった。 $^3\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 151.9及び49.1($J_{PP} = 351 \text{ Hz}$)。

【0173】

配位子組成物F

(第三ブチル) $_2\text{PNH}$ (メチル)と(*o*-フェニレンジオキシ)PClとの反応生成物(配位子組成物F)を次の通り製造した。

【0174】

窒素雰囲気下に、3mlのトリエチルアミンを、20ml乾燥トルエン中の6mlのメチルアミン(THF中2M)に加えた。生じた溶液に、1.6gの(第三ブチル) $_2\text{PCl}$ (Aldrichから入手可能)をゆっくり加え、室温で一夜攪拌した。生じた混合物にペンタンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生じたオイルをペンタンから結晶化させた(-20℃)。(第三ブチル) $_2\text{PNH}$ (メチル)の白色結晶をもたらした。 $^3\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 82.8。この生成物は、Phosphorus, Sulfur and Silicon、1990、vol. 54、p. 55-61にオイルとして記載されている。

【0175】

窒素雰囲気下に、95mgのトリエチルアミンを、3ml乾燥トルエン中の83mgの(第三ブチル) $_2\text{PNH}$ (メチル)に加えた。生じた溶液に、83mgの(*o*-フェニレンジオキシ)PClをゆっくり加え、室温で一夜攪拌した。生じた混合物にペンタンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生じた白色固体を冷ペンタンで洗浄した。 C_6D_6 中の $^3\text{P-NMR}$ スペクトルは、4対1(モル/モル)比での、 δ 151.2及び84.7($J_{PP} = 375$)に一組の二重線を持ったもの

10

20

30

40

50

と δ 153.8 及び 115.8 ($J_{PP} = 42 \text{ Hz}$) に一組の二重線を持ったもののとの 2 つの生成物を示した。ほぼ確実に生成物は、1 つの P 原子上に *o*-フェニレンジオキシ基を、他の P 原子上に 2 つの第三ブチル基を持った $P-P=N$ (メチル) 構造 (*o*-フェニレンジオキシ) P (第三ブチル)₂ PN (メチル) か (第三ブチル)₂ P (*o*-フェニレンジオキシ) PN (メチル) かのどちらか) と $P-N$ (メチル) $-P$ 構造、(第三ブチル)₂ $P-N$ (メチル) $-P$ (*o*-フェニレンジオキシ) とを有する異性体の 4 対 1 (モル/モル) 混合物からなった。

【0176】

配位子組成物 G ”

(2-メトキシフェニル)₂ PNH (ペンタフルオロフェニル) と (*o*-フェニレンジオキシ) PCl との反応生成物 (配位子組成物 G ”) を次の通り製造した。

【0177】

窒素雰囲気下に、0.5 g (6.3 ミリモル) のネオペンチルリチウム (Aldrich から入手可能) を、25 ml 乾燥トルエン中の 1.15 g (6.3 ミリモル) のペンタフルオロアニリン (Aldrich から入手可能) に加え、室温で 0.5 時間攪拌した。生じた混合物に、15 ml トルエン中の 1.76 g (6.3 ミリモル) の (2-メトキシフェニル)₂ PCl をゆっくり加え、室温で 1 時間攪拌した。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶液を約 5 ml に濃縮した。ペンタン (約 20 ml) を加え、沈殿物を集めた。ペンタンで洗浄すると、(2-メトキシフェニル)₂ PNH (C_6F_5) を白色固体としてもたらした。³¹P-NMR (C_6D_6 中) δ 38.4 (t) ($J_{PF} = 60 \text{ Hz}$)。 ¹⁹F-NMR (C_6D_6 中) δ -156 (o) ; -165.2 (m) ; -170.3 (p)。

【0178】

窒素雰囲気下に、128 mg (1.64 ミリモル) のネオペンチルリチウムを、25 ml 乾燥トルエン中の 700 mg (1.64 ミリモル) の (2-メトキシフェニル)₂ PNH (C_6F_5) にゆっくり加え、室温で 1 時間攪拌した。生じた混合物に、10 ml トルエン中の 286 mg (1.64 ミリモル) の (*o*-フェニレンジオキシ) PCl をゆっくり加え、室温で 1 時間攪拌した。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空で除去した。ペンタン (約 10 ml) を加え、無色透明な溶液をもたらした。この溶液から、(2-メトキシフェニル)₂ PN (C_6Fs) $\underline{P}$ (*o*-フェニレンジオキシ) が幾つかの分画で沈殿した。³¹P-NMR (C_6D_6) 中) δ 138.4 及び 51.3 ($J_{PP} = 16 \text{ Hz}$)。 ¹⁹F-NMR (C_6D_6) 中) δ -143 (o) ; -164.1 (m) ; -157.1 (p)。

【0179】

配位子組成物 H ” (比較例)

(*o*-フェニレンジオキシ) PN (メチル) P (*o*-フェニレンジオキシ) 配位子組成物を、(*o*-フェニレンジオキシ) PN (イソプロピル) P (*o*-フェニレンジオキシ) の製造について *Heteroatom Chem.* Vol. 2、477 (1991) に報告された方法に類似の方法で製造した。

【0180】

窒素雰囲気下に、1 ml のメチルアミン (THF 中 2 M) を 5 ml 乾燥トルエンに加えた。この溶液を -20 °C に冷却した。この温度で、1 ml トルエン中の 150 mg の (*o*-フェニレンジオキシ) PCl をゆっくり加えた。数日後に、5 ml ペンタン中の 87 mg の Et_3N を加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。少量のトルエンで汚染された (*o*-フェニレンジオキシ) PNH (メチル) をもたらした。³¹P-NMR (C_6D_6 中) δ 143.9。

【0181】

1 ml の C_6D_6 中の 30 mg の (*o*-フェニレンジオキシ) PNH (メチル) に、30 mg のトリエチルアミンと 30 mg の (*o*-フェニレンジオキシ) PCl とを加えた。瞬時の反応を ³¹P-NMR によって観察した。最後に 2 ml のペンタンを加えた。沈殿

10

20

30

40

50

物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。最終生成物を白色固体として単離した。 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 142.0。

【0182】

配位子組成物 K” (比較例)

(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(CH_3)P(2-メトキシフェニル) $_2$ 配位子を、先ず20mlジエチルエーテル中の1.59g(5ミリモル)の(2-メトキシフェニル) $_2$ PNEt $_2$ の溶液を形成することによって製造した。この溶液に、10mlのジエチルエーテル中1MのHCl溶液(10ミリモルのHCl)を室温で不活性雰囲気下に加えた。こうして生成した懸濁液を一夜攪拌した。ジエチルエーテルを生成物から真空下に除去し、20mlの乾燥トルエンを加えた。生じた溶液を濾過し、トルエンを濾液から真空下に除去して白色固体(2-メトキシフェニル) $_2$ PCl生成物をもたらした。

10

【0183】

20mlの乾燥ジクロロメタン中の0.51g(5ミリモル)のトリエチルアミンの溶液を、(2-メトキシフェニル) $_2$ PCl生成物に加えた。生じた混合物に、1.25mlのTHF中2Mの H_2NMe 溶液(2.5ミリモル)を加え、一夜攪拌した。溶媒を、生じた溶液から真空で除去し、20mlの乾燥トルエンを加えた。混合物を次に濾過した。

【0184】

トルエンを濾液から真空下に除去し、10mlのメタノールを残留物に加えて懸濁液を生成し、懸濁液をもう一度濾過して固体白色の(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(CH_3)P(2-メトキシフェニル) $_2$ 生成物を残し、それを単離した。

20

【0185】

配位子組成物 L (比較例)

(2-メトキシフェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)と(2-メトキシフェニル) $_2$ PClとの反応生成物(配位子組成物 L)を次の通り製造した。

【0186】

窒素雰囲気下に、3mlのトリエチルアミンを、5ml乾燥トルエン中の1.5mlのイソプロピルアミン(17.6ミリモル)に加えた。生じた混合物に、20mlトルエン中の2.2g(7.84ミリモル)の(2-メトキシフェニル) $_2$ PClをゆっくり加え、室温で一夜攪拌した、沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を、生じた溶液から真空で除去した。ペンタンで洗浄すると、(2-メトキシフェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)を白色固体としてもたらした。 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 21.8。

30

【0187】

窒素雰囲気下に、80mg(1.0ミリモル)のネオペンチルリチウムを、30ml乾燥トルエン中の300mg(0.99ミリモル)の(2-メトキシフェニル) $_2$ PNH(イソプロピル)にゆっくり加えた。生じた混合物に、277mg(0.99ミリモル)の(2-メトキシフェニル) $_2$ PClをゆっくり加えた。混合物を室温で一夜攪拌した。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空で除去した。残留物をペンタンで洗浄した。生成物は、 $^{31}\text{P-NMR}$ によれば少なくとも主にP-P=N(イソプロピル)構造、即ち、(2-メトキシフェニル) $_2$ P(2-メトキシフェニル) $_2$ PN(イソプロピル)を有し、別の精製なしに使用した。 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 0.0及び35.4($J_{\text{P-P}} = 258\text{ Hz}$)。

40

【0188】

配位子組成物 M” (比較例)

(フェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(フェニル) $_2$ 配位子を、以下の方法によって製造した。0℃で、窒素雰囲気下に、15mlのトリエチルアミンを、80mlの乾燥ジクロロメタン中の6.3gの(フェニル) $_2$ PClに加えた。生じた混合物に、0.844gのイソプロピルアミンを加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を、生じた溶液から真空で除去し、50mlの乾燥トルエンを加えた。混合物を次に、シリカの薄層上で濾過した。トルエンを濾液から真空下に除去し、(フェニル) $_2$ PN(イソプロピル)P(フェニル) $_2$ 配位子を白色固体として単離した。 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 中) δ 142.0。

50

)₂ 生成物を白色固体として単離した。エタノールからの結晶化は、(フェニル)₂PN (イソプロピル)P (フェニル)₂ を白色結晶としてもたらした。

【0189】

配位子組成物N'' [配位子組成物C'の現場製造に使用]

(フェニル)₂PN (イソプロピル)P (2-メトキシフェニル)₂ 配位子を以下の方法によって製造した。

【0190】

窒素雰囲気下に、12 ml のトリエチルアミンを、10 ml 乾燥トルエン中の3.39 g のイソプロピルアミンに加えた。生じた混合物に、5.15 ml の(フェニル)₂PCl をゆっくり加え、室温で一夜攪拌した。沈殿物を濾過によって除去した。溶媒を、生じた溶液から真空で除去した、蒸発残留物にペンタンを加え、その後溶媒をペンタン溶液から真空で除去し、(フェニル)₂PNH (イソプロピル) を無色オイルとしてもたらし、オイルは室温で放置すると結晶化した。

【0191】

窒素雰囲気下に、3 ml のトリエチルアミンを、5 ml の乾燥ジクロロメタン中の0.9 g の単離(フェニル)₂PNH (イソプロピル)に加えた。生じた混合物に、1.1 g の(2-メトキシフェニル)₂PCl を加え、室温で1週間攪拌した。生じた反応混合物に5~10 ml の乾燥トルエンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を生じた溶液から真空で除去した。生じた混合物を先ずペンタンで洗浄し、その後直ぐにメタノールと攪拌し、白色固体をもたらした。白色固体をペンタンで洗浄し、真空で乾燥させた。収量0.7 g の(フェニル)₂PN (イソプロピル)P (2-メトキシフェニル)₂。³¹P-NMR (C₆D₆) 中) 幅広いシグナル δ 55.9 及び24.8。

【0192】

配位子組成物Q [配位子組成物T'の現場製造に使用]

(ラセミー-1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオキシ)PCl、ラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ホスホクロロリダイト又は(ラセミー-O, O-ビナフトラート)PCl とも呼ばれる、ラセミー-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチルのラセミーの燐誘導体、(ラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ)PCl を、N. Greene and T. P. Kee、Synthetic Communications 23 (1993) 1651 によって報告された方法に従って三塩化燐とラセミー-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル (Aldrich から購入) とから製造した。生成物は、³¹P-NMR (C₆D₆) 中) で δ 179.5 (上述の文献によれば δ_p 178.8 (s)) にシグナルを示した。

【0193】

配位子組成物T'

(2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)P (2-メトキシフェニル)₂ と(ラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ)PCl との反応生成物(配位子組成物T')を次の通り製造した。

【0194】

窒素雰囲気下のNMRチューブ中で、14 mg (40 ミリモル) の(ラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ)PCl を、1 ml の乾燥d₈-トルエン中の22 mg (36 ミリモル) の(2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)P (2-メトキシフェニル)₂に加えた。この混合物を110℃の油浴中で40時間加熱した。³¹P-NMR 分光法によれば、生成物は、(2-メトキシフェニル)₂PCl と、主に、1つのP原子上にラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ基を、他のP原子上に2つの2-メトキシフェニル基を持ったP-P=N (メチル)構造((ラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ)P (2-メトキシフェニル)₂PN (メチル)か(2-メトキシフェニル)₂P (ラセミー-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ)PN (メチル)かのどちらか)との約1対1(モル/モル)混合物であった(スキーム1を参照されたい)。³¹P-NMR (C₇D₈ 中) δ 151.3 及び35.1 (J_{pp} = 385 H

10

20

30

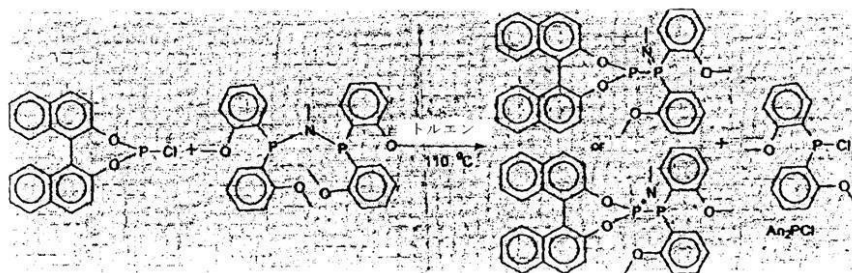
40

50

z)。この混合物を、別の精製なしにエチレンオリゴマー化実験のための触媒にそのようなものとして使用した。

スキーム 1：配位子組成物 T' の現場製造

【化 2】



10

【0195】

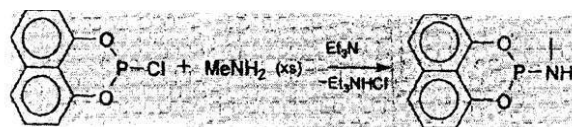
配位子組成物 U

N-メチルナフト [1, 8-de] [1, 3, 2] ジオキサホスフィニン-2-アミンの製造 (スキーム 2 を参照されたい)

スキーム 2

20

【化 3】



窒素雰囲気下に、0.4 ml のトリエチルアミンを、20 ml 乾燥トルエン中の 1.5 ml のメチルアミン (THF 中 2 M) に加えた。生じた溶液を 5 °C に冷却し、250 mg の 2-クロロナフト [1, 8-de] [1, 3, 2] ジオキサホスフィニン (Hansa Fine Chemicals GmbH, Bremen, Germany から入手可能) をゆっくり加えた。室温で一晩攪拌した後、20 ml ヘキサンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生成物 N-メチルナフト [1, 8-de] [1, 3, 2] ジオキサホスフィニン-2-アミンをオイルとして単離し、そのようなものとして使用した。³¹P-NMR C₆D₆ δ 121.2。

30

【0196】

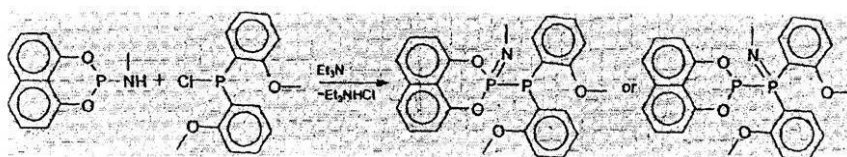
配位子組成物 V

N-メチルナフト [1, 8-de] [1, 3, 2] ジオキサホスフィニン-2-アミンと (2-メトキシフェニル)₂PCl との反応生成物 (配位子組成物 V、スキーム 3 を参照されたい) を次の通り製造した。

スキーム 3

40

【化 4】



窒素雰囲気下に、350 mg のトリエチルアミンを、20 ml 乾燥トルエン中の 150 mg の N-メチルナフト [1, 8-de] [1, 3, 2] ジオキサホスフィニン-2-アミンに加えた。生じた溶液に、230 mg の (2-メトキシフェニル)₂PCl をゆっく

50

り加え、室温で一夜攪拌した。生じた混合物にヘキサンを加えた。沈殿物を遠心分離によって除去した。溶媒を真空下に除去した。生成物をヘキサン／トルエン混合物から結晶化させ（ -20°C ）、白色固体として単離した。 $^3\text{1P-NMR}$ C_6D_6 δ 130.6 及び 36.3 ($J_{\text{P-P}} = 370\text{ Hz}$)。

【0197】

共触媒

以下の実験に使用する共触媒は、

Crompton GmbH、Bergkamen、Germanyによって供給される、トルエン中のメチルアルミノキサン（MAO）、 $[\text{Al}] = 5.20$ 重量% から選択した。

10

【0198】

実施例 1～31

回分式オートクレーブでの同時三量化及び四量化のための触媒系製造

Braun MB 200-Gドライボックス中で、クロムトリス（アセチルアセトナート）（通常約 $30\text{ }\mu\text{mol}$ ）と表 1 に示すような配位子成分とをガラス瓶に入れた。乾燥トルエン（通常 4 g ）をガラス瓶に加えて触媒前駆体溶液を得た。最後に、瓶をセプタムキャップで密封した。

【0199】

溶液又は溶液の一部を、エチレンのオリゴマー化反応に使用した。

【0200】

20

1. 0リットル回分式オートクレーブでのエチレンのオリゴマー化反応

オリゴマー化実験は、加熱／冷却浴で冷却するジャケット（例えば、Julabaモデル ATS-2）とタービン／ガス攪拌機と邪魔板とを備え付けた1.0リットルのスチールオートクレーブで行った。

【0201】

反応器を、 250 ml トルエン、MAO（ 0.6 g 溶液）を導入し、その後 $0.4\sim 0.5\text{ MPa}$ の窒素圧下に 70°C で30分間攪拌することによって清掃した。反応器内容物を、オートクレーブの底にある栓を通して排出させた。反応器を約 0.4 kPa に排気し、約 250 ml トルエンを装填し、 40°C に加熱し、エチレンで15バール（ゲージ圧）に加圧した。

30

【0202】

攪拌しながら、MAO溶液（通常、200のAl／Cr原子比を達成するために 3.12 g 、 6 mmol のAlの吸入）を、トルエンを用いて反応器に加え（注入した全容量は約 25 ml である：トルエンで 8 ml に希釈した触媒溶液を注入し、注入器系を 8 ml トルエンで2回リンスし）、 800 rpm での攪拌を30分間続行した。

【0203】

上記の通り製造したCr触媒前駆体を、トルエンを用いる注入系を用いて攪拌反応器へ導入した（注入した全容量は約 25 ml である：トルエンで 8 ml に希釈した触媒溶液を注入し、注入器系を 8 ml トルエンで2回リンスした）。反応器の初期装填は、大部分がトルエンの約 300 ml であった。

40

【0204】

触媒系の添加は、約5分の初期誘導期の後に、発熱（一般に $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ）をもたらし、発熱は通常1分内に最高に達し、表 1 に示す温度及び圧力の達成がこれに続いた。

【0205】

所望の容量のエチレンを消費した後、室温への急冷（約5分）によって反応を停止し、引き続いてエチレンをガス抜きし、オートクレーブの底にある栓を用いて生成物混合物を収集瓶へデカンテーションした。空気への混合物の暴露は、触媒の急速な不活性化をもたらした。

【0206】

内部標準としてのn-ヘキシルベンゼン（ $0.5\sim 3.5\text{ g}$ ）の粗生成物への添加後に

50

、 $C_4 \sim C_{30}$ オレフィンの量及び C_6 、 C_8 及び C_{10} オレフィンの純度をガスクロマトグラフィーによって測定した。実験データを表1に報告する。

【0207】

30、40又は50バール（ゲージ圧）のエチレン圧力下での実験の場合には、同様に装備した0.5リットルのスチールオートクレーブを使用し、（約200の）同じAl/Cr原子比及び最終アルファオレフィン濃度をできる限り多く維持するために、相当する1.0リットル実験に使用した成分の量の半分を（1.0リットルのオートクレーブについて上に記載した手順と同じ方法で）装填した。

【0208】

実験データを下の表1に提供する。

【0209】

【表1-1】

表1
Cr-触媒によるエチレンオリゴマー化での $R^a_2P-P(R^c)_2=N-R^b$ 、 $R^b-N=P(R^a)_2PR^c_2$ および/
または $R^a_2P-N(R^b)-PR^c_2$ 配位子の性能

実施例	クロム (μ モル)	配位子 (モル _{配位} / (モル _{Cr}))	共触媒	温度 (初期温度) (°C)	圧力 (bar g)	時間 (分)	TOF (TON) †	C_6 (%重量)	$1-C_6^*$ (%重量)	C_8 (%重量)	$1-C_8^{**}$ (%重量)	$C_{10} \dagger$ (%重量)	$C_{12} \sim C_{14} \dagger$ (%重量)	固形分 (%重量)	全生成物 (g)	全生成物基準の $1-C_6+1-C_8$ (%重量)
1	32	A (1.1)	MAO	70 (40)	15	30	130 (65)	53.6	97.7	35.9	98.4	3.4	4.6	0.05	54.6	87.7
2	15	A (1.1)	MAO	70 (40)	30	72	246 (295)	49.6	97.7	38.2	98.5	4.1	4.6	0.02	124.3	86.1
3	14	A (1.1)	MAO	85 (40)	30	35	415 (242)	51.1	97.4	37.2	98.3	3.6	4.4	1.5	95.8	86.4
4	15	A (2.3)	MAO	85 (40)	30	40	343 (229)	50.6	97.4	38.5	98.3	3.4	4.4	1.0	96.1	87.2
5	3	A (1.1)	MAO	100 (40)	50	60	594 (594)	50.1	97.6	32.2	98.3	2.9	2.4	10.3	49.8	80.5
6	3	A (2.3)	MAO	100 (40)	50	90	365 (547)	52.4	97.4	38.5	98.3	2.6	2.8	1.4	45.7	88.9
7	30	A' (1.1)	MAO	70 (40)	15	60 ##	76 (76)	45.1	97.2	44.6	98.5	2.4	4.4	0.05	64.8	87.8
8	15	A' (1.2)	MAO	70 (70)	30	38	139 (88)	33.4	96.7	52.7	98.5	2.0	4.4	1.3	37.2	84.1

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

9	20	A'	MAO	85	30	43	69	45.3	97.1	43.1	98.2	2.1	3.4	1.7	28.1	86.3
		(1.2)		(70)			(49)									
10	30	B'	MAO	70	15	225	20	57.2	94.1	31.7	97.2	4.3	4.3	0.08	62.8	84.6
		(1.1)		(40)		#	(76)									
11	15	B'	MAO	70	30	94	48	45.5	92.0	43.6	96.8	3.5	4.6	0.5	31.5	84.1
		(1.1)		(70)			(75)									
12	15	C''	MAO	70	30	19	317	50.8	98.6	34.2	98.8	8.1	6.8	0.07	43.5	83.8
		(1.1)		(70)			(100)									
13	15	C''	MAO	85	30	80	185	59.8	98.2	22.6	98.4	10.3	5.7	0.6	103.1	81.0
		(2.4)		(40)			(246)									
14	3	C''	MAO	100	50	80	643	64.9	98.1	21.1	98.3	8.6	3.9	1.0	71.6	84.3
		(2.4)		(40)			(858)									
15	15	D''	MAO	70	30	30	7	29.6	71.6	60.8	97.1	2.1	2.2	2.7	1.5	80.2
#		(1.3)		(40)			(4)									
16	15	E	MAO	70	30	30	9	10.6	66.4	21.6	92.6	5.5	7.5	43.4	1.8	27.0
		(1.1)		(40)			(4)					††				
17	30	F	MAO	70	15	85	78	38.8	98.8	25.7	99.2	5.4	5.5	19.3	93.4	63.9
		(1.1)		(40)			(111)									
18	15	F	MAO	70	30	37	270	44.7	99.0	39.0	99.5	5.2	6.0	3.7	69.8	83.0
		(1.1)		(40)			(167)									
19	16	F	MAO	85	30	35	269	33.6	98.7	24.9	99.2	3.7	4.7	25.0	70.0	57.9
		(2.3)		(40)			(157)									
20	3	F	MAO	100	50	60	181	40.8	98.8	26.8	99.3	3.0	3.5	19.7	15.2	66.9
		(2.3)		(40)			(181)									
21	15	G''	MAO	70	30	35	5	58.9	97.8	12.4	95.5	4.5	4.5	18.6	1.2	69.4
		(1.3)		(70)			(3)									
22	17	G''	MAO	120	50	85	5	16.0	95.8	4.7	91.8	2.1	2.9	65.1	3.6	19.6
		(2.4)		(40)			(8)									
23	15	H''	MAO	70	30	75	2	26.4	93.6	24.6	96.1	10.9	14.3	7.7	1.3	48.3
#		(0.9)		(40)			(3)					††				

10

20

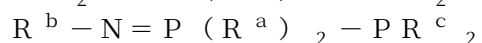
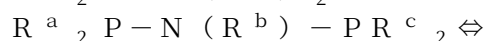
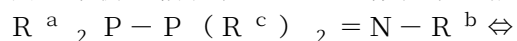
30

【表 1 - 3】

24	15	K''	MAO	70	30	36	705	85.0	97.5	4.1	99.8	10.0	0.9	0.02	177.6	87.0
#	#	(1.1)		(40)			(423)									
25	16	L	MAO	70	30	20	5	82.5	100.0	3.6	93.0	3.0	3.1	7.2	0.7	85.8
#	#	(1.5)		(70)			(2)									
26	15	M''	MAO	40	30	33	203	17.4	68.5	70.2	98.8	1.8	4.4	0.5	47.2	81.3
#	#	(1.1)		(40)			(113)					††				
27	15	M''	MAO	80	30	30	26	20.3	92.8	25.9	94.4	2.3	3.7	47.4	5.5	43.3
#	#	(1.1)		(80)			(13)					††				
28	15	T'	MAO	70	30	32	148	42.5	97.6	48.3	98.6	1.9	3.1	0.06	33.9	89.1
		(1.1)		(70)			(79)									
29	15	T'	MAO	85	30	37	137	49.2	97.3	43.8	98.4	2.1	2.8	0.06	35.2	90.9
		(1.1)		(85)			(84)									
30	15	T'	MAO	85	40	30	183	44.0	97.1	47.8	98.5	1.9	2.9	0.05	38.7	89.8
		(1.1)		(85)			(92)									
31	15	V	MAO	70	30	21	174	32.5	96.5	53.8	98.6	1.8	3.4	3.5	25.4	84.4
		(1.2)		(70)			(61)									

【0 2 1 0】

次の平衡が活性化クロムの存在下に推測される：



A R^a_2 = オーフエニレンジオキシ、 R^b = メチル、 R^c = オーメトキシフェニル (A：主に $P - P = N$ 形態のどちらかの配位子)

A' R^a_2 = オーフエニレンジオキシ、 R^b = メチル、 R^c = オーメトキシフェニル (A'：現場製造した配位子A；約 1 モル／モル (オーメトキシフェニル)₂ P - C l を含有)

B' R^a_2 = オーフエニレンジオキシ、 R^b = メチル、 R^c_2 = オーメトキシフェニル + フェニル (B'：主に $P - P = N$ 形態のどちらかの、現場製造した配位子B；約 1 モル／モル (オーメトキシフェニル) (フェニル) P - C l を含有)

10

20

30

40

50

C" R^a₂ = オーフエニレンジオキシ、R^b = イソプロピル、R^c = オーメトキシフェニル (C" : 主に P-N-P 形態の配位子)。

D" R^a₂ = オーフエニレンジオキシ、R^b = イソプロピル、R^c = フェニル (D" : 主に P-N-P 形態の配位子)

E R^a₂ = オーフエニレンジオキシ、R^b = メチル、R^c = フェニル (E : 主に P-P=N 形態のどちらかの配位子)

F R^a₂ = オーフエニレンジオキシ、R^b = メチル、R^c = 第三ブチル (F : 主に P-P=N 形態のどちらかの配位子)

G" R^a₂ = オーフエニレンジオキシ、R^b = ペンタフルオロフェニル、R^c = オーメトキシフェニル (G" : 主に P-N-P 形態の配位子)

H" R^a₂ = オーフエニレンジオキシ、R^b = メチル、R^c₂ = オーフエニレンジオキシ (H" : 主に P-N-P 形態の配位子)

K" R^a = オーメトキシフェニル、R^b = メチル、R^c = オーメトキシフェニル (K" : 主に P-N-P 形態の配位子)

L R^a = オーメトキシフェニル、R^b = イソプロピル、R^c = オーメトキシフェニル (L : 主に P-P=N 形態のどちらかの配位子)

M" R^a = フェニル、R^b = イソプロピル、R^c = フェニル (M" : 主に P-N-P 形態の配位子)

T' R^a₂ = ラセミー 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ、R^b = メチル、R^c = オーメトキシフェニル (T' : 主に P-P=N 形態のどちらかの、現場製造した配位子; 約 1 モル/モル (オーメトキシフェニル)₂ P-C1 を含有)

V R^a₂ = 1, 8-ナフタレンジオキシ、R^b = メチル、R^c = オーメトキシフェニル (V : 主に P-P=N 形態のどちらかの配位子)

比較例

40℃で30分間

‡ 毎時キロモル転化エチレン/モル触媒 (キロモル/モル * h) 単位のターンオーバー頻度 (TOF); キロモル転化エチレン/モル触媒 (キロモル/モル) 単位のターンオーバー数 (TON)

* 生成物組成物の C₆ 部分の 1-ヘキセンの重量百分率 (%)

** 生成物組成物の C₈ 部分の 1-オクテンの重量百分率 (%)

† そうではないと明記しない限り、主に分岐及び/又は内部オレフィン

†† 生成物組成物の C₁₀ 部分の 50 重量%以上の 1-デセン

C₆ 6 個の炭素原子を含有する炭化水素; 1-C₆ は 1-ヘキセンである

C₈ 8 個の炭素原子を含有する炭化水素; 1-C₈ は 1-オクテンである

C₁₀ 10 個の炭素原子を含有する炭化水素

C₁₂ ~ C₁₄ 12 及び/又は 14 個の炭素原子を含有する炭化水素

固形分 濾過によって単離したワックス及びポリエチレンの量

全生成物 固形分の量を含めて、GC 分析から誘導した C₄ ~ C₁₀₀ オレフィンの量
【0211】

経済的なナローカットのアルファ-オレフィン生産、例えば、規模の経済性を高めるために単一プラントにおいて 80% 超の総全収率で、好ましくは 20/80 ~ 80/20 の重量比で、それぞれ 92% 超の選択率での (全 C₆ 又は全 C₈ 基準で)、1-ヘキセンと 1-オクテンとの混合物の生産のためには、特別な種類の触媒が必要とされる。少なくとも 30 バール (ゲージ圧) 及び 70℃ の工業的に関心を引く圧力及び温度で、比較触媒 K" 及び類似の触媒 L は主に 1-ヘキセンを生成し、1-オクテンをほとんど生成しない。これらの条件下で比較触媒 M" は、低い 1-ヘキセン含有率の、しかしまた低い TOF で大量の固形分のヘキセンとオクテンとの混合物を生成する。40℃でのみ比較触媒 M" は、高い TOF で低い 1-ヘキセンのヘキセンとオクテンとの混合物を生成する。

【0212】

意外にも、「オーフェニレンジオキシ-燐」含有触媒 A、A'、C"、ラセミー 1, 1

10

20

30

40

50

1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシー燐含有触媒T'、及び1, 8-ナフタレンジオキシー燐含有触媒Vのみが、更に少ない程度にB'及びFが、しかし、たとえあったとしても、際立ってはるかに更に少ない程度にD'', E, G'', 及びH''が、70℃の温度及び30バール（ゲージ圧）で高い活性（「TOF」）で1-ヘキセン及び1-オクテンを主として生成する。70～100℃及び30～50バール（ゲージ圧）でさえ、触媒A、A'、C''及びT'は、ほんの少量の固形分（ワックス及びポリエチレン）と一緒に生成して、所望の重量比で両方とも高純度の1-ヘキセン及び1-オクテンの選択的な生成を提供する。それ故に、工業的に関心を引く速度ならびに温度及び圧力で高純度の1-ヘキセン及び1-オクテンの効率的なナローカット生産のために特に好ましいものは、N上にメチルもしくはイソプロピル基を、1つのP上に環状アルキレンジオキシもしくはアリーレンジオキシ基、好ましくは1-任意にモノ～テトラアルキル化-オ-フェニレンジオキシ（カテコール）又は1-任意にモノ～ドデカアルキル化-ラセミもしくは光学活性な1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオキシ基を、他のP上に少なくとも1つのオ-メトキシフェニル及び1つのフェニル、しかし好ましくは2つのオ-メトキシフェニル基を持った、PNP構造のCr-錯体又はそのPPN異性体である。2つの第三ブチルの代わりに（同様に立体的に厳しいが、電子的に異なる）基が後者のP上に存在する場合、一般に1-ヘキセン及び1-オクテンに加えて比較的大きい（3.7重量%超の）量の固形分、主としてワックスと一緒に生成する。

10

【0213】

配位子A及び現場製造配位子A（配位子A'）での実験間のヘキセン／オクテン比の差は恐らく開始温度の差によることに注目すべきである。しかしながら、現場製造配位子A'で得られる活性は配位子Aで得られるものよりも必ず低く、それは（オ-メトキシフェニル）₂P-Clの存在のせいである。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0214】

【非特許文献1】Chem. Commun.、2002、8、858-859ページ

【非特許文献2】Heteroatom Chemistry、2巻、477ページ

【非特許文献3】Tetrahedron: Asymmetry、6巻、2号、1995年2月（1995-02）427-438ページ

30

【非特許文献4】Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions, 22号、2002年、4289-4295ページ

【非特許文献5】Angewandte Chemie, 44巻、2005年、3281-3295ページ

【非特許文献6】J. Gen. Chem. USSR、54巻、2号、1984年、3289-3295ページ

【非特許文献】

【0215】

【非特許文献1】Chem. Commun.、2002、8、858-859ページ

40

【非特許文献2】Heteroatom Chemistry、2巻、477ページ

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) B 0 1 J 31/24 Z
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100101373
弁理士 竹内 茂雄

(74)代理人 100118902
弁理士 山本 修

(74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁

(72)発明者 エリック・ヨハンネス・マリア・デ・ボエル
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ハリー・ヴァン・デル・ヘイヤデン
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 クュオック・アン・オン
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ヨハン・パウル・スミト
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 アーリエ・ヴァン・ツォン
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 Tetrahedron: Asymmetry , 1 9 9 5 年, 6(2), pp. 427-438
Heteroatom Chemistry, 1 9 9 1 年, 2(4), pp. 477-485
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2 0 0 2 年, pp. 4289-4295
Angew. Chem. Int. Ed., 2 0 0 5 年, 44, pp. 3271-3275
J. Gen. Chem. USSR, 1 9 8 4 年, 54(2), pp. 2386-2399
Zeitschrift Fuer Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1 9 6 8 年, 361(5-6), pp. 296-305
Tetrahedron Letters, 1 9 8 8 年, 29(36), pp. 4547-4550

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 F 9 / 0 2 - 9 / 6 5 9 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)