



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0006191
(43) 공개일자 2016년01월18일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07C 2/36</i> (2006.01) <i>B01J 23/86</i> (2006.01)
 <i>C07C 11/02</i> (2006.01) <i>C07C 11/107</i> (2006.01)
 <i>C08F 10/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C07C 2/36</i> (2013.01)
 <i>B01J 23/86</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7034507</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년05월06일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년12월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2014/061232</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/181247
 국제공개일자 2014년11월13일</p> <p>(30) 우선권주장
 2013/03362 2013년05월09일 남아프리카(ZA)</p> | <p>(71) 출원인
 사술 테크날리지 (프로프라이어터리) 리미티드
 남아프리카공화국 요하네스버그 2196 로즈뱅크 스
 터디 애비뉴 1</p> <p>(72) 발명자
 마우멜라 뮌카 크리스토퍼
 남아프리카 공화국 1947 사술버그 발파크 타이거
 버그 스트리트 3
 모고로시 모세 목고렐라
 남아프리카 공화국 1947 사술버그 발파크 그래스
 콕 스트리트 쓰리 마운틴스 이스테이즈 13
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 리엔목특허법인</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **에틸렌의 1-헥센 및 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법**

(57) 요약

에틸렌의 주로(predominantly) 1-헥센 또는 1-옥텐 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법은 에틸렌 올리고머화 조건 하에서 에틸렌을 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 촉매는 크롬 공급원, 디포스핀 결합 화합물 및 선택적으로 활성화제를 포함한다. 상기 디포스핀 결합 화합물은 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 용합 사이클릭 구조를 적어도 하나 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 사이클릭 구조는 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 2개의 고리 원자에 의해 최단 경로를 따라 상기 제1 방향족 고리에 결합된 인 원자로부터 분리된 헤테로원자를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C07C 11/02 (2013.01)

C07C 11/107 (2013.01)

C08F 10/00 (2013.01)

C07C 2531/14 (2013.01)

C07C 2531/24 (2013.01)

C07C 2531/34 (2013.01)

(72) 발명자

모크하딘야나 물리세 스테판

남아프리카 공화국 1947 사솔버그 톤 반 덴 히버
스트리트 마사사 콤플렉스 4

오버레트 메튜 제임스

남아프리카 공화국 2061 요하네스버그 바쑤니아 바
스로이드 드라이브 76

블란 케빈

남아프리카 공화국 1449 요하네스버그 알베란트 드
라 레이 로드 알베란트 이스테이즈 5

홀자프펠 케드릭 발

남아프리카 공화국 2194 랜드버그 알다라 파크 아
레이트 로드 6

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌의 주로(predominantly) 1-헥센 또는 1-옥텐 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법으로서, 상기 방법은 에틸렌 올리고머화 조건에서 에틸렌을 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 하기를 포함하는, 에틸렌의 올리고머화 방법:

- i) 크롬 공급원;
- ii) 하기 화학식의 결합 화합물(ligating compound):



(여기서, P¹ 및 P²는 인 원자이고;

X는 P¹와 P² 사이의 연결기이고;

R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헥테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 융합 사이클릭 구조를 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 융합 사이클릭 구조는 각각의 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 헤테로원자를 포함하고, 상기 헤테로원자는 2개의 고리 원자에 의해 최단 경로를 따라 각각의 인 원자로부터 분리된다); 및

- iii) 선택적으로, 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합.

청구항 2

제1항에 있어서,

각각의 인 원자에 결합된 선택적으로 치환된 상기 방향족 제1 고리는 6원 방향족 고리인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 3

에틸렌의을 주로 1-헥센 또는 1-옥텐 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화하는 방법으로서,

상기 방법은 에틸렌 올리고머화 조건에서 에틸렌을 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 하기를 포함하는, 에틸렌의 올리고머화 방법:

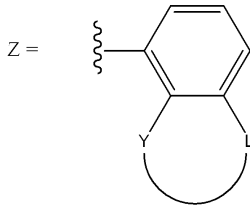
- i) 크롬 공급원;
- ii) 하기 화학식의 결합 화합물:



(여기서, P¹ 및 P²는 인 원자이고;

X는 P¹와 P² 사이의 연결기이고;

R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헥테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 Z로 표시되고, Z는 선택적으로 치환된 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합된 선택적으로 치환된 6원 방향족 고리를 포함하는 융합 비사이클릭(bicyclic) 구조를 포함하고, Z는 하기 화학식으로 표시된다:



여기서, Y= O, S, P, N 또는 NR^5 이고, R^5 는 수소, 할로젠, 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기, 헤테로하이드로카빌기 또는 극성기를 포함하고, L은 Y와 상기 6원 방향족 고리 사이의 연결기이다); 및

iii) 선택적으로, 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합.

청구항 4

제3항에 있어서,

Z가 선택적으로 치환된 융합 비사이클릭 헤테로아릴기이고 상기 비사이클릭 헤테로아릴기의 고리 원자로서 Y를 포함하도록 L이 선택되고, 상기 Y 포함 고리는 5원 또는 6원 고리인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

L은 하이드로카빌렌기, $-N=N-$ 및 $-CR^7=N-$ 을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 상기 R^7 은 수소, 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

Z가 추가의 융합 고리 구조를 더 포함하여 2개 초과 고리들을 갖는 융합 폴리사이클릭 구조를 형성하는 선택적으로 치환된 융합 비사이클릭 헤테로아릴기이도록 L이 선택되는, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일, 5-디벤조푸란-4-일, 1-벤조티오펜-7-일, 퀴놀-8-일, 인돌-7-일 및 8-벤조포스파벤젠으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일기, 선택적으로 치환된 1-벤조티오펜-7-일기 또는 선택적으로 치환된 5-디벤조푸란-4-일기인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 9

제3항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일기 또는 선택적으로 치환된 5-디벤조푸란-4-일기인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1 내지 R^4 중 2개 이하는 융합 사이클릭 구조를 포함하는, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 오직 하나만 융합 사이클릭 구조를 포함하는, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

제1항 또는 제2항과 같은 융합 사이클릭 구조가 아닌 R^1 내지 R^4 기는 선택적으로 치환된 페닐기인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

X는 유기 연결기, 1원자 또는 2 원자 연결 스페이서를 포함하는 무기 연결기; 및 디메틸메틸렌, 에탄-1,2-디일, 에텐-1,2-디일, 프로판-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 사이클로프로판-1,1-디일, 사이클로프로판-1,2-디일, 부탄-2,3-디일, 사이클로부탄-1,2-디일, 사이클로펜탄-1,2-디일, 사이클로hexan-1,2-디일, 사이클로hexan-1,1-디일, 1,2-페닐렌, 나프탈렌-1,8-디일, 페난트렌-9,10-디일, 페난트렌-4,5-디일, 9,10-안트라센-디일, 1,2-카테콜레이트, 1,2-디아릴하이드라진-1,2-디일(-N(Ar)-N(Ar)-, 여기서, Ar은 아릴기임), 1,2-디알킬하이드라진-1,2-디일(-N(Alk)-N(Alk)-, 여기서 Alk는 알킬 또는 사이클로알킬기임), 1-알킬-2-아릴하이드라진-1,2-디일(-N(Alk)-N(Ar)-, 여기서 Alk는 알킬기 또는 사이클로알킬기이고 Ar은 아릴기임), -N(R')-X¹-N(R'')-(여기서, R' 및 R''는 독립적으로 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기이고, X¹은 하이드로카빌렌기임), -B(R⁵)-, -Si(R⁵)₂-, -P(R⁵)-, 및 -N(R⁵)- (여기서, R⁵는 수소, 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기임)를 포함하는 그룹;으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

X는 -N(R⁶)-, -N(R⁶)-N(R⁷)-, -C(R^{8a})(R^{8b})-N(R⁶)- 또는 하이드로카빌렌으로 이루어지고, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 오가노헤테릴기이고, R^{8a} 및 R^{8b}는 독립적으로 수소, 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 오가노헤테릴기인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

X는 -N(R⁹)-로 이루어지고, R⁹는 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 오가노헤테릴기인, 에틸렌의 올리고머화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸렌의 주로 1-헥센 및 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법, 특히 신규한 디포스핀 리간드를 갖는 활성화된 크롬 촉매의 존재 하에서의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디포스핀 리간드를 갖는 크롬계 촉매 시스템은 반응 조건 및 리간드 구조 선택에 따라 에틸렌의 1-헥센 및/또는 1-옥텐으로의 선택적 전환에 촉매 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 특히, 포스핀에 연결된 아릴 고리 상의 임의의 치환기의 성질 및 위치가 1-헥센 및 1-옥텐을 나누는 선택성에 결정적인 영향을 준다. 산업에서 에틸렌 사량체화(tetramerisation)용 촉매가 특히 관심을 끄는데, 이러한 촉매는 비교적 드물기 때문이다. 옥텐은 고

성능의 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 엘라스토머의 생산을 위한 가치있는 공단량체(co-monomer)이며, 이러한 화학 물질에 대한 선택적 목적의 루트는 산업에서 거의 알려져 있지 않다. 이에 비해, 에틸렌 삼량체화(trimerisation)용 촉매는 비교적 통상적이며, 몇몇 회사에 의해 산업적으로 사용된다. 사랑체화는 공정에서 적어도 30%의 1-옥텐이 생성되는 것을 의미한다. 삼량체화는 70% 초과 1-헥센이 생성되는 것을 의미한다.

[0003] 선택적 에틸렌 올리고머화 촉매 시스템의 비제한적인 예는 혼한 Cr/비스(포스피노)아민(즉, 'PNP') 시스템, 특히 $(Ar^1)(Ar^2)PN(R)P(Ar^3)(Ar^4)$ (여기서, Ar^1 내지 Ar^4 은 페닐과 같은 아릴기이고, R은 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기임)을 포함하며, 이는 P 원자에 결합된 페닐 고리상에 치환기를 함유하지 않는 PNP 리간드(예를 들어, WO 2004/056479에 기술됨) 및 상기 페닐 고리상에 m- 또는 p-메톡시기를 갖는 PNP 리간드(예를 들어, WO 2004/056480에 기술됨)를 비롯한다. 이에 더하여, 페닐 고리상에 o-플루오로기를 함유하는 PNP 시스템이 US 2008/0242811 및 US 2010/008177에 기술되며, 질소 링커에 펜던트 공여 원자를 갖는 PNP 시스템이 WO 2007/088329에 기술된다. 멀티사이트(multi-site) PNP 리간드는 US 2008/0027188에 기술된다. 상기 Cr/PNP 시스템 이외에, N,N-두자리 리간드를 갖는 크롬 시스템(예를 들어, US 2006/0247399에 기술됨)이 사용될 수 있다. PNP 포스핀들 중 하나에 결합된 알킬아민 또는 포스피노아민기를 갖는 PNP 리간드(즉, 'PNPNH' 및 'PNPNP' 리간드)가 WO 2009/006979에 기술된다. 마지막으로, 탄소 브릿징된 디포스핀(즉, 'PCPP' 리간드)가 WO 2008/088178 및 WO 2009/022770에 기술된다.

[0004] 1-헥센에 대하여 높은 선택성을 갖는 관련 에틸렌 삼량체화 촉매는 P-원자에 결합된 페닐 고리 상에 오르쏘-메톡시 또는 오르쏘-알킬 치환기를 갖는 PNP 리간드를 사용함으로써 얻어질 수 있다(예를 들어, WO2002/04119, WO2004/056477 및 WO2012/034101에 기술됨).

[0005] 전술한 촉매 시스템은 많은 단점이 있다. 이들은 상승된 온도, 특히 80°C 위의 온도에서 수행시 낮은 촉매 활성 및 높은 중합체 부산물(co-product) 및 중질 올리고머(heavy oligomer)(C10 내지 C30+ 올레핀)에 대한 높은 선택성을 포함한다. 이러한 문제들은 특히 높은 반응 온도에서 1-옥텐에 대한 양호한 선택성과 함께 양호한 촉매 성능을 얻는 문제가 심각한 사랑체화 촉매에서 두드러진다.

[0006] 에틸렌 사랑체화를 위한 촉매 시스템을 설명하는 최근 연구 문서에서, van Leeuwen 외(Coordination Chemistry Review, 255, (2011), 1499-1517)는 높은 반응 온도와 관련된 문제들을 논의한다. 이들은 "일반적으로 선택적 에틸렌 사랑체화 실험은 40 내지 60°C 범위의 온도에서 수행된다. 세미 배치(semi-batch) 및 연속식 미니플랜트(miniplant)에 대한 다양한 연구들은 Cr(III)/Ph₂N(R)PPh₂/MAO 촉매 시스템의 활성 및 선택성에 대한 반응 온도의 강한 의존성을 보여준다. 높은 반응 온도(>60°C)는 동일한 에틸렌 압력하의 낮은 온도에서 수행되는 반응에 비해 촉매 생산성을 상당히 감소시킨다. 결과적으로, 고온에서의 촉매 분해가 아마 고온에서의 낮은 생산성에 대한 주요 원인일 것이다..."라고 설명한다.

[0007] 에틸렌의 사랑체화 공정을 수행하는 경우, 목적은 최대량의 1-옥텐을 생성하기 위해 촉매 시스템을 선택하고 공정 조건을 조정하는 것이며, 이는 촉매 및 공정 조건이 최대량의 1-헥센을 생성하도록 조정하는 경우의 삼량체화 공정과 대조적이다. 또한, 1-헥센은 전형적으로 사랑체화 공정에서 부생(co-produced)하며, 고온이 1-옥텐으로부터 1-헥센으로의 선택성을 이동시킨다는 것이 본 발명의 기술 분야에 잘 알려져 있다. 선택적 올리고머화 공정에서 전형적인 목표 생성물인 1-옥텐 및 1-헥센 이외에, 사랑체화 반응에서 다양한 부산물, 특히 1-헥센 또는 1-옥텐과 에틸렌의 2차 반응에 의해 주로 형성되는 중질(C10+) 올리고머가 생성된다. 이러한 원하지 않는 부산물의 형성을 최소화하는 사랑체화 촉매가 매우 바람직하다.

[0008] 더욱이, Cr계 에틸렌 사랑체화 촉매에 의한 고분자량 중합체 부산물의 형성은 에틸렌 사랑체화 공정을 상업화하는 경우, 중합체 오염이 플랜트 가동 시간을 감소시키고 막힘(blockage) 및 어려운 온도 제어로 인한 중단(shut-down)을 불가피하게 하기 때문에 주요한 기술적 도전을 제기할 수 있다. 사랑체화 공정을 40 내지 80°C 범위의 반응 온도에서 수행하는 경우, 중합체가 반응기에서 용액으로부터 침전되어 나오며, 이는 반응기 또는 하류 장치의 오염 가능성으로 인해 공정에 위험을 주게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 결과적으로, 우수한 속도, 낮은 중합체 형성, 우수한 1-옥텐 대 1-헥센의 비 및 중질 올리고머에 대한 감소된 선택성을 갖도록 작동할 수 있는 새로운 촉매 시스템이 매우 바람직하다. 이러한 촉매는 폴리에틸렌 및 중질 올리고머를 포함하는 원하지 않는 부산물 형성의 양을 감소시킴으로써, 40 내지 80°C의 올리고머화 온도에서 유

용할 것이다. 대안적으로, 이들은 폴리머 부산물이 용액으로 남아 있는 더 높은 올리고머화 반응 온도에서 유용할 수 있으나, 여기서 촉매 안정성 및 1-옥텐에 대한 적절한 선택성이 가장 큰 과제이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 에틸렌의 주로 1-헥센 또는 1-옥텐 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법이 제공되고, 상기 방법은 에틸렌 올리고머화 조건에서 에틸렌을 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 하기를 포함한다:

[0011] i) 크롬 공급원;

[0012] ii) 하기 화학식의 결합 화합물(ligating compound):



[0014] (여기서, P^1 및 P^2 는 인 원자이고;

[0015] X는 P^1 와 P^2 사이의 연결기이고;

[0016] R^1 내지 R^4 는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 융합 사이클릭 구조를 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 융합 사이클릭 구조는 각각의 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 헤테로원자를 포함하고, 상기 헤테로원자는 2개의 고리 원자에 의해 최단 경로를 따라 각각의 인 원자로부터 분리된다); 및

[0017] iii) 선택적으로, 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합.

[0018] 본 발명의 몇몇 구현예들에 따르면, 에틸렌의 주로 1-헥센 또는 1-옥텐 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법이 제공되고, 상기 방법은 에틸렌 올리고머화 조건에서 에틸렌을 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 하기를 포함한다:

[0019] i) 크롬 공급원;

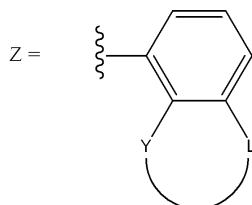
[0020] ii) 하기 화학식의 결합 화합물:



[0022] (여기서, P^1 및 P^2 는 인 원자이고;

[0023] X는 P^1 와 P^2 사이의 연결기이고;

[0024] R^1 내지 R^4 는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 Z로 표시될 수 있고, Z는 선택적으로 치환된 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합된 선택적으로 치환된 6원 방향족 고리를 포함하는 융합 비사이클릭(bicyclic) 구조를 포함하고, Z는 하기와 같이 표시될 수 있다:



[0025]

[0026] 여기서, Y= O, S, P, N 또는 NR^5 이고, R^5 는 수소, 할로젠, 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기, 헤테로하이드로카빌기 또는 극성기를 포함하고,

- [0027] L은 Y와 상기 6원 방향족 고리 사이의 연결기이다); 및
- [0028] iii) 선택적으로, 촉매 활성화제 또는 촉매 활성화제의 조합.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 에틸렌의 주로 1-헥센 또는 1-옥텐 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물로의 올리고머화 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 에틸렌 올리고머화 조건 하에서 에틸렌을 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매는, 크롬 공급원, 디포스핀 결합 화합물 및 선택적으로 활성화제를 포함하고, 상기 디포스핀 결합 화합물은 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 용합 사이클릭 구조를 적어도 하나 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 용합 사이클릭 구조는 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 용합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 2개의 고리 원자에 의해 최단 연결 경로를 따라 제1 방향족 고리에 결합된 인 원자로부터 분리된 헤테로원자를 포함한다.

[0030] 본 명세서에서, 용어들의 정의는 다음과 같다:

[0031] "하이드로카빌"은 IUPAC에 따라, 탄화수소에서 수소 원자 하나를 제거하여 형성된 1가 기를 포함한다.

[0032] "헤테로하이드로카빌기"는 헤테로탄화수소, 즉, 하나 이상의 헤테로 원자(즉, H 또는 C가 아님)를 포함하는 탄화수소 화합물의 탄소 원자에서 수소 원자 하나를 제거하여 형성된 1가 기이며, 상기 탄소 원자 상에 발생한 자유 원자기를 통해 다른 모이어티 하나와 공유 결합한다.

[0033] "오가노헤테릴기"는 IUPAC에 따라, 탄소를 포함하고, 이에 따라 유기물에 해당하나, 탄소 이외의 원자에 자유 원자기를 갖는 1가 기를 포함한다.

[0034] "하이드로카빌렌기"는 IUPAC에 따라, 탄화수소에서 두 개의 수소 원자를 제거하여 형성된 2가 기이며, 이의 자유 원자기들은 이중 결합하지 않는다.

[0035] "헤테로하이드로카빌렌기"는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 유기 분자의 1개 또는 2개의 탄소 원자에서 2개의 수소 원자를 제거하여 형성된 2가 기이며, 이의 자유 원자기들은 이중 결합하지 않는다.

크롬 공급원 (i):

[0037] 올리고머화가 진행되도록 하는 크롬의 어떠한 공급원이라도 사용될 수 있다. 크롬의 공급원은 무기염, 유기염, 배위 화합물 또는 유기금속 착체일 수 있다.

[0038] 몇몇 구현예에서, 크롬의 공급원은 크롬 트리클로라이드 트리스-테트라하이드로푸란 착체; (벤젠)트리카르보닐 크롬; 크롬(III) 옥타노에이트; 크롬 헥사카르보닐; 크롬(III) 아세틸아세토네이트; 크롬(III) 나프테네이트; 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트; 크롬(III) 아세테이트; 크롬(III) 2,2,6,6-테트라메틸헵타디오네이트; 및 크롬(III) 클로라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 몇몇 구현예에서, 이는 크롬(III) 아세틸아세토네이트 또는 크롬(III) 2-에틸헥사노에이트이다.

[0039] 크롬 공급원은 결합 화합물의 배위 착체로서 공정에 도입될 수 있다. 그러나, 비용 및 상업적 운전성의 이유로, 몇몇 구현예에서, 결합 화합물 및 크롬 공급원이 상기 공정에 개별적인 성분으로 첨가된다. 그러므로, 분리가능한(isolable) 크롬-리간드 배위 착체가 사용되는 경우에만 양호한 촉매 성능을 제공하는 촉매 시스템은 공정에서 크롬 공급원과 리간드가 혼합되어 제조될 수 있는 촉매 시스템에 비해 불리하다.

결합 화합물(ii):

[0041] 연결기 X

[0042] X는 유기 연결기, 예를 들어, 하이드로카빌렌, 헤테로하이드로카빌렌; 1 원자 또는 2 원자 연결 스페이서를 포함하는 무기 연결기; 및 디메틸메틸렌, 에탄-1,2-디일, 에텐-1,2-디일, 프로판-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 사이클로프로판-1,1-디일, 사이클로프로판-1,2-디일, 부탄-2,3-디일, 사이클로부탄-1,2-디일, 사이클로펜탄-1,2-디일, 사이클로헥산-1,2-디일, 사이클로헥산-1,1-디일, 1,2-페닐렌, 나프탈렌-1,8-디일, 페난트렌-9,10-디일, 페난트렌-4,5-디일, 9,10-안트라센-디일, 1,2-카테콜레이트, 1,2-디아릴하이드라진-1,2-디일(-N(Ar)-N(Ar)-, 여기서, Ar은 아릴기임), 1,2-디아릴하이드라진-1,2-디일(-N(Alk)-N(Alk)-, 여기서 Alk는 알킬 또는

사이클로알킬기임), 1-알킬-2-아릴하이드라진-1,2-디일(-N(Alk)-N(Ar)-, 여기서 Alk는 알킬 또는 사이클로알킬 기이고 Ar은 아릴기임), -N(R')-X¹-N(R'')-(여기서, R' 및 R''는 독립적으로 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴기이고, X¹은 하이드로카빌렌기임), -B(R⁵)-, -Si(R⁵)₂-, -P(R⁵)-, 및 -N(R⁵)- (여기서, R⁵는 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기임)을 포함하는 그룹;으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, R⁵가 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이다.

[0043]

몇몇 구현예에서, X는 -N(R⁶)-, -N(R⁶)-N(R⁷)-, -C(R^{8a})(R^{8b})-N(R⁶)- 또는 하이드로카빌렌으로 이루어지고, 여기서 R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 오가노헤테릴기이고, R^{8a} 및 R^{8b}는 독립적으로 수소, 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 오가노헤테릴기이다. 몇몇 구현예에서, R⁶, R⁷, R^{8a} 및 R^{8b}는 알킬기, 사이클로알킬기, 치환된 알킬기, 치환된 사이클로알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기, 아릴옥시기, 치환된 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 카르보닐옥시기, 알콕시기, 아미노카르보닐기, 카르보닐아미노기, 디알킬아미노기, 피롤릴기, 실릴기 또는 이의 유도체, 및 이러한 치환기 중 임의의 것으로 치환된 아릴일 수 있다. 몇몇 구현예에서, R⁶, R⁷, R^{8a} 및 R^{8b}는 알킬기, 사이클로알킬기, 치환된 알킬기, 치환된 사이클로알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기, 디알킬아미노기, 실릴기 또는 이의 유도체일 수 있고, R^{8a} 및 R^{8b}는 추가적으로 수소일 수 있다. 몇몇 구현예에서, R⁶, R⁷, R^{8a} 및 R^{8b}는 알킬기, 사이클로알킬기, 치환된 알킬기, 치환된 사이클로알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기일 수 있고, R^{8a} 및 R^{8b}는 추가적으로 수소일 수 있다. 몇몇 구현예에서, R⁶, R⁷, R^{8a} 및 R^{8b}는 하이드로카빌기, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 이소프로필, 사이클로프로필, 부틸, tert-부틸, sec-부틸, 사이클로부틸, 펜틸, 이소펜틸, 1,2-디메틸프로필(3-메틸-2-부틸), 1,2,2-트리메틸프로필(R/S-3,3-디메틸-2-부틸), 1-(1-메틸사이클로프로필)-에틸, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 헥실, 사이클로헥틸, 사이클로-옥틸, 데실, 사이클로데실, 1,5-디메틸헵틸, 1-메틸헵틸, 2-나프틸에틸, 1-나프틸메틸, 아다만틸메틸, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 2-이소프로필사이클로헥실, 2,6-디메틸사이클로헥실, 사이클로도데실, 2-메틸사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2-에틸사이클로헥실, 2-이소프로필사이클로헥실, 2,6-디메틸-사이클로헥실, 엑소-2-노르보르난일, (1,1'-비스(사이클로헥실)-4,4'-메틸렌), 1,6-헥실렌, 1-나프틸, 2-나프틸, 디페닐메틸, 1,2-디페닐-에틸, 페닐에틸, 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 2,6-디메틸-페닐, 또는 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸로 이루어지고, R^{8a} 및 R^{8b}는 추가적으로 수소일 수 있다.

[0044]

몇몇 구현예에서, X는 -N(R⁹)-이고, 여기서, R⁹는 하이드로카빌기, 헤테로하이드로카빌기 또는 오가노헤테릴기이다. 몇몇 구현예에서, R⁹는 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이다. 몇몇 구현예에서, R⁹는 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기이다. 몇몇 바람직한 구현예에서, R⁹는 알킬기 또는 사이클로알킬기이다. 몇몇 구현예에서, R⁹는 -CH₂R¹⁰ 형태의 알킬기이고, 여기서 R¹⁰은 수소 또는 알킬기 또는 사이클로알킬기이다. 몇몇 구현예에서, R⁹는 페닐기 또는 선형 알킬기이다.

[0045]

R¹ 내지 R⁴ 기의 성질

[0046]

R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헤테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 융합 사이클릭 구조를 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 융합 사이클릭 구조는 각각의 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 2개의 고리 원자에 의해 최단 연결 경로를 따라 제1 방향족 고리에 결합된 인 원자로부터 분리된 헤테로원자를 포함한다.

[0047]

몇몇 구현예에서, R¹ 내지 R⁴는 모두 P¹ 또는 P²에 직접 결합된 방향족 모이어티를 포함한다. 몇몇 구현예에서, 상기 문단에서 기술된 바와 같은 융합 사이클릭 구조가 아닌 임의의 R¹ 내지 R⁴기들은 선택적으로 치환된 페닐기

이다. 상기 문단에서 기술된 바와 같은 융합 사이클릭 구조가 아닌 임의의 R¹ 내지 R⁴기들은 서로 연결되어, 예를 들어, P¹ 또는 P²와 함께 디벤조포스폴-5-일기를 형성할 수 있다.

[0048]

융합 사이클릭 기인 R¹ 내지 R⁴ 기의 성질

[0049]

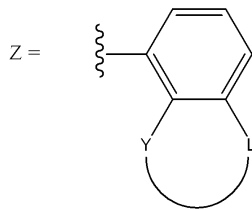
R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헥테릴기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 융합 사이클릭 구조를 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 융합 사이클릭 구조는 각각의 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 2개의 고리 원자에 의해 최단 연결 경로를 따라 제1 방향족 고리에 결합된 인 원자로부터 분리된 헤테로원자를 포함한다.

[0050]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, 각각의 인 원자에 직접 결합된 선택적으로 치환된 상기 방향족 제1 고리는 5원 또는 6원 방향족 고리이다. 몇몇 구현예들에서, 이는 6원 방향족 고리이다.

[0051]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 Z로 표시될 수 있고, Z는 하기와 같이 표시될 수 있다:



[0052]

[0053]

여기서, Y= O, S, P, N 또는 NR⁵이고, R⁵는 수소, 할로젠, 하이드로카빌기, 오가노헥테릴기, 헤테로하이드로카빌기 또는 극성기를 포함하고;

[0054]

L은 Y와 6원 방향족 고리 사이의 연결기이고;

[0055]

상기 헤테로사이클릭 고리는 Y를 포함하고, L은 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 고리이다.

[0056]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, Y는 산소, 황 또는 질소 원자이다. 몇몇 구현예들에서, Y는 산소 또는 황 원자이다. 몇몇 구현예들에서, Y는 산소 원자이다.

[0057]

몇몇 구현예들에서, Z가 선택적으로 치환된 융합 비사이클릭 헤테로아릴기이고 상기 비사이클릭 헤테로아릴기의 고리 원자로서 Y를 포함하도록 L이 선택되고, 상기 Y 포함 고리는 5원 또는 6원 고리이다.

[0058]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, L은 하이드로카빌렌기, -N=N- 및 -CR⁷=N-을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 상기 R⁷은 수소, 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이다.

[0059]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, Z가 추가의 융합 고리 구조를 더 포함하여 2개 초과와 고리들을 갖는 융합 폴리사이클릭 구조를 형성하는 선택적으로 치환된 융합 비사이클릭 헤테로아릴기이도록 L이 선택된다.

[0060]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일, 5-디벤조푸란-4-일, 1-벤조티오펜-7-일, 퀴놀-8-일, 인돌-7-일 및 8-벤조포스파벤젠으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0061]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일, 5-디벤조푸란-4-일, 1-벤조티오펜-7-일 및 퀴놀-8-일로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0062]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일기, 선택적으로 치환된 1-벤조티오펜-7-일기 또는 선택적으로 치환된 5-디벤조푸란-4-일기이다.

[0063]

본 발명의 몇몇 구현예들에서, Z는 선택적으로 치환된 1-벤조푸란-7-일기 또는 선택적으로 치환된 5-디벤조푸란

-4-일기이다.

- [0064] 본 발명의 몇몇 구현예들에서, Z는 선택적으로 치환된 5-디벤조푸란-4-일기이다.
- [0065] 융합 비사이클릭기를 포함하는 R¹-R⁴기의 수 및 치환 패턴
- [0066] R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 하이드로카빌기, 오가노헥테틸기 또는 헤테로하이드로카빌기이고, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 적어도 2개의 고리를 포함하는 선택적으로 치환된 융합 사이클릭 구조를 포함하고, 선택적으로 치환된 상기 융합 사이클릭 구조는 각각의 인 원자에 결합된 5원 내지 7원의 방향족 제1 고리를 포함하고, 상기 방향족 제1 고리는 4원 내지 8원의 헤테로사이클릭 제2 고리에 융합되고, 상기 헤테로사이클릭 제2 고리는 2개의 고리 원자에 의해 최단 연결 경로를 따라 제1 방향족 고리에 결합된 인 원자로부터 분리된 헤테로원자를 포함한다. 몇몇 구현예들에서, R¹ 내지 R⁴ 중 2개 이하는 이러한 융합 사이클릭 구조를 포함한다. 몇몇 구현예들에서, R¹ 및 R²는 모두 이러한 융합 사이클릭 구조를 포함한다. 몇몇 구현예들에서, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 오직 하나만 이러한 융합 사이클릭 구조를 포함한다.
- [0067] 기타 고려사항
- [0068] R¹ 내지 R⁴ 중 임의의 하나는 독립적으로 이들 중 하나 이상에 연결되거나 X에 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있다.
- [0069] 몇몇 구현예들에서, 융합 사이클릭 구조를 포함하는 R¹ 내지 R⁴기는 융합 사이클릭 구조의 고리 원자로서 결합된 인 원자를 포함하지 않는다.
- [0070] 또한, 상기 결합 화합물은 다수개의 R¹R²P¹X²R³R⁴ 단위를 포함할 수 있다. 이러한 리간드의 비제한적인 예들은 덴드리머 리간드, 뿐만 아니라, 개별적인 단위가 R¹ 내지 R⁴기 중 적어도 하나를 통해 또는 연결기 X를 통해 결합되는 리간드를 포함한다.
- [0071] R¹R²P¹R³(=NR⁹)R⁴('P=N') 형태의 디포스피노이민 화합물은, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 2635-2643에서 Dyson 등이 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 청구된 디포스피노아민 화합물 R¹R²P¹(R⁹)P²R³R⁴('P=N-P')의 재배열된 이성질체인 것이 이해될 것이다.
- [0072] 순수하고 분리된 형태의 결합 화합물의 구조식에 상관 없이, 사랑체화 공정에서 사용되는 경우 'P=N-P' 형태로 존재한다면 이의 사용은 본 발명의 범위에 속하게 될 것이다.
- [0073] 몇몇 구현예에서, 상기 결합 화합물은 하기의 것들 중 하나일 수 있다:
- [0074] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(페닐)₂;
- [0075] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)(디벤조포스폴-5-일); (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)(디벤조포스폴-5-일);
- [0076] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-헥실)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-헥실)P(페닐)₂;
- [0077] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(이소부틸)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(이소부틸)P(페닐)₂;
- [0078] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(이소프로필)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(이소프로필)P(페닐)₂;
- [0079] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(1,2-디메틸프로필)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(1,2-디메틸프로필)P(페닐)₂;
- [0080] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(푸란-2-일)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(푸란-2-일)₂;
- [0081] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(푸란-3-일)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(푸란-3-일)₂;
- [0082] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(pyr id-2-일)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(피리드-2-일)₂;

- [0083] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(피리드-4-일)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(피리드-4-일)₂;
- [0084] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(피리드-3-일)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(피리드-3-일)₂;
- [0085] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-부틸)P(1-벤조푸란-7-일)₂; (1-벤조푸란-7-일)₂PN(메틸)P(1-벤조푸란-7-일)₂;
- [0086] (1-벤조티오펜-7-일)₂PN(n-헥실)P(페닐)₂; (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-헥실)P(페닐)₂;
- [0087] (1-인돌-7-일)₂PN(n-부틸)P(페닐)₂; (1-인돌-7-일)(페닐)PN(n-부틸)P(페닐)₂;
- [0088] (1-퀴놀-8-일)₂PN(n-부틸)P(페닐)₂; (1-퀴놀-8-일)(페닐)PN(n-부틸)P(페닐)₂;
- [0089] (1-벤조티오펜-7-일)₂PN(n-부틸)(디벤조포스폴-5-일);
(1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-부틸)(디벤조포스폴-5-일);
- [0090] (5-디벤조푸란-4-일)₂PN(n-Hex)P(페닐)₂; (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂;
- [0091] (5-디벤조푸란-4-일)₂PN(n-Hex)(디벤조포스폴-5-일); (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Hex)(디벤조포스폴-5-일);
- [0092] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(Me)N(Me)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(Me)N(Me)P(페닐)₂;
- [0093] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(Me)N(Me)(디벤조포스폴-5-일); (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(Me)N(Me)(디벤조포스폴-5-일);
- [0094] (1-벤조푸란-7-일)₂P(1,2-페닐렌)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)P(1,2-페닐렌)P(페닐)₂;
- [0095] (1-벤조푸란-7-일)₂P(1,2-페닐렌)(디벤조포스폴-5-일); (1-벤조푸란-7-일)(페닐)P(1,2-페닐렌)(디벤조포스폴-5-일);
- [0096] (1-벤조푸란-7-일)₂PCH₂N(나프틸)(디벤조포스폴-5-일); (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PCH₂N(나프틸)(디벤조포스폴-5-일);
- [0097] (1-벤조푸란-7-일)₂PCH₂N(나프틸)P(페닐)₂; (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PCH₂N(나프틸)P(페닐)₂;
- [0098] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(메틸)CH₂CH₂CH₂CH₂N(메틸)P(페닐)₂;
- [0099] (1-벤조푸란-7-일)₂PN(메틸)CH₂CH₂CH₂N(메틸)P(페닐)₂.

[0100] **활성화제/첨가제 (iii):**

[0101] 상술한 공정은 촉매를 활성화시키기 위한 활성화제를 포함할 수 있다. 이러한 활성화제는 상기 활성화제가 촉매와 결합하는 경우 활성 촉매를 생성하는 화합물이다. 이들 활성화제는 전이금속계 올레핀 중합 촉매를 활성화하는데 유용한 것으로 나타난 것들과 동일 또는 유사할 수 있으며, 이에 관한 검토가 Marks에 의해 제공된다 [Chem Rev. 2000, 100, 1391-1394]. 활성화제의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0102] 적합한 화합물은 오가노알루미늄 화합물, 오가노보론 화합물 및 무기산 및 염, 예를 들어, 테트라플루오로붕산 에테레이트, 실버 테트라플루오로보레이트, 소듐 헥사플루오로안티모네이트 등을 포함한다. 적합한 오가노알루미늄 화합물은 화학식 AlR₃의 화합물을 포함하고, 여기서, 각각의 R은 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, 산소 또는 할라이드 및 LiAlH₄와 같은 화합물 등이다. 예로서 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄(TEA), 트리-이소부틸알루미늄(TIBA), 트리-n-옥틸알루미늄, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄세스퀴클로라이드, 및 알루미늄옥산을 포함한다. 알루미늄옥산은 알킬알루미늄 화합물, 예를 들어, 트리메틸알루미늄으로 물의 제어된 첨가에 의해 제조될 수 있는 전형적인 올리고머 화합물로서 당해 기술 분야에서 잘 알려져 있다. 이러한 화합물은 선형, 사이클릭, 케이지(cage)형 또는 이의 혼합물일 수 있다. 상업적으로 수득가능한 알루미늄옥산은 일반적으로 선형 및 사이클릭 화합물의 혼합물인 것이다. 사이클릭 알루미늄옥산은 화학식 [R¹¹AlO]_s로 나타낼 수 있고,

선형 알루미늄산은 화학식 $R^{12}(R^{13}AlO)_s$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서, s는 약 2 내지 50의 수이고, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 하이드로카빌기, 전형적으로 C_1-C_6 알킬기, 예를 들어, 메틸, 에틸 또는 부틸기이다. 알킬알루미늄산, 특히 메틸알루미늄산(MAO)이 특히 적합하다. (MAO는 문헌에서 메탈루목산 및 메틸알루목산으로도 지칭된다)

[0103] 통상의 기술자는 상업적으로 수득가능한 알킬알루미늄산이 트리알킬알루미늄을 일정 비율로 포함할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들어, 상업적인 MAO는 일반적으로 대략 10 중량%의 트리메틸알루미늄(TMA)을 포함하고, 상업적인 "개질된 MAO" (또는 "MMAO")는 TMA 및 TIBA를 모두 포함한다. 본 명세서에서 알킬알루미늄산의 양은 일반적으로 알루미늄의 몰을 기초로 기재된다(그리고, 이러한 "유리" 트리알킬알루미늄을 포함한다). 알킬알루미늄산 및/또는 알킬알루미늄이 촉매의 첨가 이전에, 또는 촉매의 첨가와 동시에 반응 매체(즉, 에틸렌 및/또는 희석제 및/또는 용매)에 첨가될 수 있다. 이러한 기술은 올리고머화 분야에 잘 알려져 있으며, 예를 들어, US 특허 제5,491,272호; 제5,750,817호; 제5,856,257호; 제5,910,619호 및 제5,919,996호 뿐만 아니라 WO 2008/146215 및 WO 2007/007272에 보다 자세히 개시된다.

[0104] 본 발명에서 사용되는 촉매 시스템의 제조에서, 사용되는 활성화 화합물의 최적의 양은 간단히 시험, 예를 들어, 소량의 에틸렌을 올리고머화하고 이에 따라 생성된 촉매의 활성을 측정하는데 사용될 수 있는 작은 시험 샘플의 제조로 용이하게 결정된다. 일반적으로, 알킬알루미늄 및 알루미늄산계 활성화제 또는 공활성화제의 경우 적합한 사용량이 크롬 1몰 당 알루미늄 0.5 내지 2000 몰인 것으로 발견된다.

[0105] 적합한 오가노보론 활성화제 화합물의 예는 보록신, $NaBH_4$, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리페닐보론, 디메틸페닐암모늄테트라(페닐)보레이트, 트리틸테트라(페닐)보레이트, 디메틸페닐암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리틸 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리스(펜타플루오로페닐) 보론, 소듐 테트라키스[(비스-3,5-트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 디메틸페닐암모늄 테트라키스[(비스-3,5-트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 및 트리틸 테트라키스[(비스-3,5-트리플루오로메틸)페닐]보레이트이다.

[0106] 통상의 기술자는 보론 함유 활성화제가 일반적으로 알루미늄 알킬 활성화제와 조합되어 사용된다는 것을 인식할 것이다.

[0107] 몇몇 구현예에서, WO 2010/092554에 기술된 바와 같이, 오가노보론 활성화제가 하기 일반식의 양이온 및 비배위(non-coordinating) 음이온을 포함한다:



[0109] 상기 일반식에서,

[0110] L^* 은 N, S 및 P로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 원자이고;

[0111] 양이온 $[(R)_xL^* - H]^+$ 은 브뢴스테드산이고;

[0112] x는 1, 2 또는 3의 정수이고;

[0113] 각각의 R은 동일하거나 상이하고, 각각은 -H, 하이드로카빌기 또는 헤테로하이드로카빌기이고;

[0114] 단, 하나 이상의 R은 6개 이상의 탄소 원자를 포함하고, 단, $(R)_x$ 에서 총 탄소 원자 개수는 통틀어 12 초과이고;

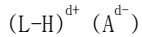
[0115] R^{14} 는 각각 독립적으로 수소화물, 디알킬아미도, 할라이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 하이드로카빌, 할로치환된 하이드로카빌 라디칼, 할로치환된 알콕사이드, 할로치환된 아릴옥사이드 및 방향족 모이어티 상에 할라이드 치환기를 적어도 하나 갖는 할로치환된 방향족 모이어티로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0116] 이러한 오가노보론 활성화제의 예시적이거나 비제한적인 예는 메틸디(옥타데실)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및 트리옥틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트를 포함한다.

[0117] 크롬의 공급원 및 오가노보론 활성화제는 오가노보론 약 0.1 내지 50 대 크롬 1, 또는 오가노보론 약 0.8 내지 20 대 크롬 1, 또는 오가노보론 1 내지 10 대 크롬 1의 오가노보론 화합물/크롬 물비를 제공하는 비율로 조합될 수 있다.

[0118] 몇몇 구현예에서, 활성화제는, WO 2007/039851에서 기술된 바와 같이, 양이온 및 음이온 성분을 포함하며, 하기

식으로 나타낼 수 있다:



[0120] 상기 식에서, L은 중성 루이스 염기이고; H는 수소이며; $(L-H)^{dt}$ 는 브뢴스테드산이고; A^{d-} 는 전하 d⁻를 갖는 비배위(non-coordinating) 음이온이고; d는 1 내지 3의 정수이다.

[0121] 이러한 활성화제 화합물에서, A^{d-} 는 불소화 알루미늄에이트기일 수 있다. 예시적이거나 이에 한정되지 않는 음이온 성분 A^{d-} 의 예는 $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$; $[Al(OC_6F_5)_4]^-$; $[Al(C_6F_4O_2)_2]^-$; $[AlF\{OC(CF_3)_3\}_3]^-$; $[Al_2F\{OC(CF_3)_3\}_6]^-$; 및 $[Ta(OC_6F_5)_6]^-$ 이다.

[0122] 상기 활성화제 화합물은 선택적으로, 고체 물질이거나 불용성 고체 물질 상에 지지될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄산, 예를 들어, MAO 및 보레이트 활성화제는 무기 산화물, 예를 들어, 알루미나, 실리카, MgCl₂ 등에 지지될 수 있다.

[0123] 상기 공정은 환원제 또는 산화제로서 작용할 수 있는 화합물, 예를 들어, 소듐 또는 아연 금속 등 또는 산소 함유 화합물, 예를 들어, 산소 등의 사용을 추가로 포함할 수 있다. 추가적으로, 수소(H₂) 및/또는 실란 등이 촉매 조성물에 사용되거나, 그렇지 않으면, 상기 공정에 첨가될 수 있다. 또한, 상기 공정은 WO 2011/048527에 기술된 바와 같이, 첨가제로서 아연종(zinc species)의 사용을 포함할 수 있으며, 상기 문헌은 참조로서 본 명세서에 통합된다. 바람직한 아연종은 디알킬 아연 시약, 예를 들어, 디메틸아연 또는 디에틸아연이다.

[0124] **촉매 제조:**

[0125] 크롬 (i) 및 리간드 (ii)는 올리고머를 생성하는 임의의 몰비로 존재할 수 있으며, 몇몇 구현예에서, 100:1 내지 1:100, 또는 10:1 내지 1:10, 또는 3:1 내지 1:3이다. 일반적으로, (i)와 (ii)의 함량은 대략 동일하며, 즉, 1.5:1 내지 1:1.5의 비이다.

[0126] 본 발명에 사용되는 촉매 시스템의 리간드, 크롬 및 활성화제는 임의의 적합한 용매 내에서 에틸렌의 존재 또는 부존재하에서, 임의의 적합한 농도에서 동시에 또는 순차적으로, 임의의 순서로, 첨가되어 활성화 촉매를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 리간드, 크롬, 활성화제 및 에틸렌은 함께 동시에 접촉될 수 있거나; 또는 상기 리간드, 크롬 및 활성화제가 동시에 또는 순차적으로, 임의의 순서로 첨가되고 이후 에틸렌과 접촉할 수 있거나; 또는 크롬 및 리간드가 함께 첨가되어 분리가능한 금속-리간드 착체를 형성하고 이후 활성화제에 첨가되어 에틸렌과 접촉할 수 있거나; 또는 상기 리간드, 크롬 및 활성화제/공활성화제가 함께 첨가되어 분리가능한 금속-리간드 착체를 형성하고 이후 에틸렌과 접촉될 수 있다.

[0127] 본 발명에서 사용되는 임의의 또는 모든 크롬 공급원, 결합 화합물 및 활성화제 성분은 지지되지 않거나, 지지 재료, 예를 들어, 실리카, 알루미나, MgCl₂ 또는 지르코니아 상에, 또는 중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 또는 폴리(아미노스티렌) 상에 지지될 수 있다.

[0128] **희석제:**

[0129] 본 발명의 공정은 첨가 희석제의 존재 또는 부존재하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 몇몇 구현예에서, 상기 희석제는 올리고머화 생성물, 예를 들어, 1-옥텐 및/또는 1-헥센, 지방족 및 방향족 탄화수소 용매 및 할로젠화 방향족 용매, 예를 들어, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 플루오로벤젠 등을 포함한다. 몇몇 구현예에서, 상기 희석제는 Isopar™, 이소-옥탄, 사이클로hex산, 사이클로hex탄, 메틸사이클로hex산, 프로판, 이소부탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 2-메틸펜탄, 또는 3-메틸펜탄을 포함하나 이에 한정되지 않는 지방족 탄화수소 용매이다.

[0130] 대안적으로, 상기 공정은 본질적으로 순(neat) 반응물 및/또는 생성물 올레핀이 지배적인 매체로 작용하는 벌크 공정으로서 수행될 수 있다.

- [0131] 공정 조건:
- [0132] 올리고머화 반응은 올리고머화가 진행되기 위한 임의의 적합한 온도에서 일어날 수 있다. 적합한 온도는 0℃ 내지 200℃일 수 있다. 바람직한 온도는 사용되는 조건에 따라 달라진다.
- [0133] 일 구현예에서, 올리고머화는 슬러리 상 조건 하에서 수행되며, 본 명세서에서 슬러리 상 조건은 선택된 반응 조건 하에서 임의의 중합체 부산물의 상당한 비율이 고체상으로 존재하고, 주로 액체 반응 매체에 용해되지 않음을 의미하는 것으로 여겨진다. 이를 달성하기 위한 적합한 온도 범위는 0℃ 내지 약 80℃, 예를 들어, 약 40℃ 내지 약 80℃이다. 이러한 공정 조건은 최적의 촉매 활성 및 선택성을 위해 선택될 수 있다.
- [0134] 다른 구현예에서, 올리고머화는 용액 상 조건하에서 수행되며, 본 명세서에서 용액 상 조건은 임의의 중합체 부산물이 선택된 반응 조건하에서 액체 반응 매체에 실질적으로 용해된 상태로 남아있는 것을 의미한다. 이를 달성하기 위한 적합한 온도 범위는 80℃ 초과 내지 약 130℃이다. 몇몇 구현예에서, 상기 온도 범위는 85℃ 내지 130℃이고, 다른 구현예들에서, 상기 온도 범위는 90℃ 내지 110℃이다. 이러한 공정 조건은 반응기 또는 다른 공정 장치의 파울링(fouling)을 감소시키기 위해 선택될 수 있다.
- [0135] 놀랍게도, 본 발명의 촉매는 슬러리 상 및 용액 상 조건 모두에서 당해 기술분야에 공지된 다른 촉매보다 이점을 제공하는 것으로 확인되었다.
- [0136] 슬러리 상 조건 하에서, 본 발명의 촉매는 매우 높은 활성, 낮은 중합체 부산물 형성 및/또는 원하지 않은 중질 올리고머(C10+)에 대한 감소된 선택성을 가지면서, 1-옥텐, 특히 바람직한 생성물로의 우수한 선택성을 보유한다.
- [0137] 용액 상 조건 하에서, 본 발명의 촉매는 80℃ 초과에서 높은 활성과 낮은 중합체 형성을 갖는 것으로 확인된다. 더욱 놀랍게도, 이들 촉매는 90℃ 초과에서 여전히 매우 높은 활성을 나타내며, 낮은 중합체 형성을 갖는다. 이론에 한정되려는 것은 아니나, 본 발명의 촉매는 van Leeuwen에 의해 논의된 바와 같이, 열 유도(thermally induced)의 촉매적 분해 경로에 덜 민감하다.
- [0138] 적합한 반응 압력은 대기압 내지 800 atm (bar), 또는 5 atm 내지 100 atm, 또는 40 내지 100 atm, 또는 60 내지 100 atm이다. 1-옥텐에 대한 선택성에 미치는 더 높은 반응 온도의 부정적인 효과가 더 높은 반응 압력과 함께 본 발명의 촉매 및 반응 온도 범위의 사용을 통해 역전될 수 있다는 것이 증명되었다.
- [0139] 배치, 세미 배치 및 연속식 운전을 포함하는 사량체화 반응기에 대한 다수의 선택이 존재한다. 몇몇 구현예에서, 상기 공정은 연속 공정이고, 이 경우, CSTR 및 플러그 유동 거동(plug flow behavior)을 모두 사용하는 반응기가 고려될 수 있다. 이러한 반응기의 두 가지 유형의 서브세트로서 상이한 가능한 배열이 존재한다. 예를 들어, CSTR 유형의 반응기는 버블 컬럼, 교반 탱크, 단일상 또는 2 상(phase)을 갖는 루프 반응기를 포함하는 반면, 플러그 유동 반응기는 고정상(fixed bed) 및 다양한 체류 시간의 균질한 튜브 유형을 포함한다. 추가의 서브세트로서, 반응기는 상이한 냉각 선택, 예를 들어, 무엇보다도 내부 또는 외부 열교환기, 단계간 냉각기(interstage cooler), 냉각 공급 열 제거기(cold feed heat removal)의 배열일 수 있다. 모든 배열은 연속 또는 배치 모드로 가동될 수 있으며, 동일한 반응기를 직렬로 여러번 배열하거나 상이한 반응기 유형 및 냉각 기술의 조합을 함께 사용하여 목적하는 결과를 달성할 수 있는 기회가 있다.
- [0140] 사량체화가 액체 상에서 발생하는 시스템의 경우, 제트 루프 혼합(jet loop mixing), 버블 컬럼 스팅징(bubble column sparging), 튜브형 반응기 복합 주입 및 공급 물질의 예비포화를 포함하는 상이한 물질 전달(mass transfer) 기회가 존재한다.
- [0141] 선택된 반응기 유형은 열 제거, 오염에 대한 기계적 강인성(robustness), 체류 시간 분포, 2차 반응의 결과로서 생성물 조성 영향 및 기계적 장치 비용 영향과 같은 요인에 따라 달라질 수 있다. 중합체가 반응 매체로부터 침전되어 나오는 공정에서, 열 제거 및 오염에 대한 기계적 강인성의 선택 기준이 중요할 것으로 예상될 수 있으며, 이에 따라, 다수의 반응기 배열이 제외될 수 있다. 용액상 공정에서, 보다 넓은 범위의 반응기 배열이 고려될 수 있으며, 체류 시간 분포, 2차 반응의 결과로서 생성물 조성 영향 및 기계적 장치 비용 영향과 같은 요인을 최적화하도록 수행될 수 있다. 특히, 반응 냉각이 반응 매체와 접촉하는 열교환기에 의해 실행되는 반응기의 사용은 용액 상 공정에서 실용적일 수 있고, 오염에 대한 이러한 열교환기의 민감성은 슬러리 상 공정에 대한 이러한 선택을 배제시킬 수 있다.

[0142] 이제 본 발명을 하기 비제한적인 실시예와 관련하여 단지 예로서 더욱 자세히 기술한다.

[0143] **실시예:**

[0144] 하기 약어들이 실시예에서 사용된다:

[0145] PCl 클로로포스핀, 즉, R^1R^2PCl , 여기서 R^1 및 R^2 는 오가닐기임

[0146] n-Bu n-부틸

[0147] n-Hex n-헥실

[0148] Et 에틸

[0149] Ph 페닐

[0150] PNH 포스포노아민, 예를 들어, $Ar_2PN(R)H$, 여기서 Ar은 아릴이고, R은 오가닐기임

[0151] PNP 비스 포스포노아민, 예를 들어, $Ar_2PN(R)PAr_2$, 여기서 Ar는 아릴이고, R은 오가닐기임

[0152] DCM 디클로로메탄

[0153] THF 테트라하이드로푸란

[0154] DMF 디메틸포름아미드

[0155] TMP 2,2,4-트리메틸펜탄

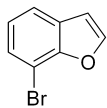
[0156] MMAO-3A 알루미늄옥산(aluminoxane) 생성물

[0157]

[0158] 리간드 합성에 대한 일반적 실험 조건

[0159] 모든 반응들은 아르곤 분위기하에서 이중 진공/질소 라인 및 표준 Schlenk 기술을 사용하여 수행하였다. M-Braun 용매 정제 시스템을 통해 용매를 정제하였다. 상업적 공급자들로부터 구매한 모든 시약을 추가 정제 없이 사용하였다. $CDCl_3$ 를 사용하여 Varian 400 MHz 분광기에 NMR 스펙트럼을 기록하였다. *Synthesis*, 2007, 24, 3863에 기술된 절차의 변형으로 하기 PNP 화합물을 제조하였다.

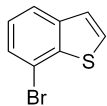
[0160] 7-브로모벤조푸란의 제조



[0161]

[0162] Klenk. J. 외 *Heterocycl. Commun.*, Vol. 16(4-6), pp. 249-252, 2010에 기술된 바와 같이 7-브로모벤조푸란을 제조하였다.

[0163] 7-브로모벤조티오펜의 제조



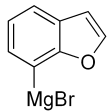
[0164]

[0165] 무수 DMF 중 2-브로모티오펜(12.0 g, 63.4mmol) 용액에 무수 K_2CO_3 (19.0 g, 137.7 mmol) 및 브로모아세트알데히드 디에틸 아세탈 (12.5 g, 63.4 mmol)을 첨가하였다. 수득된 현탁액(suspension)을 약 15시간 동안 95°C에서 가열하였다. 냉각 이후에, 상기 반응 혼합물을 물에 붓고, 에틸 아세테이트로 유기물을 3회 추출하였다. 에틸 아세테이트 부분을 1N NaOH 용액으로 세척하고, 물로 몇 차례 세척하였다. $MgSO_4$ 로 유기상을 건조하고 진공에서(*in vacuo*) 증발시켜 오일성 물질로서 S-알킬화된 브로포페닐 아세트알데히드 디에틸 아세탈 화합물을 제

공하였고, 이를 추가적인 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다. 상기 오일성 생성물을 클로로벤젠 (100 ml) 중 폴리인산 (60g)의 혼합물에 첨가하였고, 수득된 혼합물을 약 130℃에서 밤새 가열하였다. 이를 냉각한 이후, 클로로벤젠을 잔류물에 부었다(decanted). 상기 잔류물을 톨루엔으로 추출하였다. 클로로벤젠 및 톨루엔 추출물을 혼합하여, 진공에서 증발시켰다. 잔류물을 디에틸 에테르에 재용해하였고, 물로 세척하였다. 에테르 상을 MgSO₄로 건조시키고, 증발시켰다. 상기 잔류물을 헥산으로 용리하는 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 원하는 7-브로모벤조티오펜을 맑은 오일로서 분리하였다.

[0166] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.25 (1H, t, J = 7.6 Hz), 7.41 (1H, d, J = 5.6), 7.46 (2H, m), 7.75 (1H, d, J = 8.8 Hz).

[0167] 1-벤조푸란-7-일 마그네슘 브로마이드의 제조



[0168]

[0169] 1 요오드 결정 및 7-브로모벤조푸란 몇 방울을 THF (5 mL) 중 마그네슘 부스러기(turnings)(225 mg, 9.4 mmol)에 첨가하였다. 격렬한 반응이 뒤따랐다. 남아있는 THF (10 ml) 중 7-브로모벤조푸란 (1.8 g, 9.1 mmol)을 적가 방식(dropwise)으로 첨가하였다. 반응 혼합물이 스스로 환류하도록 그대로 두었다. 반응의 발열이 소멸되면, 반응 혼합물을 약 15분간 환류하에서 가열하여 요구되는 그리냐드(Grignard) 시약을 수득하였다.

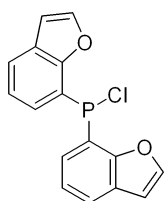
[0170] 1-벤조티오펜-7-일 마그네슘 브로마이드의 제조



[0171]

[0172] 1 요오드 결정 및 7-브로모벤조티오펜 몇 방울을 THF (5 mL) 중 마그네슘 부스러기(230 mg, 9.6 mmol)에 첨가하였다. 격렬한 반응이 뒤따랐다. 남아있는 THF (10 ml) 중 7-브로모벤조티오펜 (1.7 g, 8.0 mmol)을 적가 방식으로 첨가하였다. 반응 혼합물이 스스로 환류하도록 그대로 두었다. 반응의 발열이 소멸되면, 반응 혼합물을 약 15분간 환류하에서 가열하여 요구되는 그리냐드 시약을 수득하였다.

[0173] (1-벤조푸란-7-일)₂포스핀클로라이드의 제조

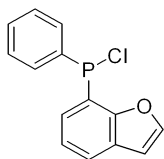


[0174]

[0175] 그리냐드 시약인 벤조푸릴 마그네슘 브로마이드(위에서 기술된 바와 같이 제조되고, 과량의 Mg로부터 분리됨)(9.1 mmol)를 얼음조에서 냉각된 무수 THF (20 ml) 중 PCl₃ (0.40 mL, 4.5 mmol) 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 이후에, 현탁액을 실온에서 추가로 1시간 동안 교반하였고, 그 이후 ³¹P NMR로 판단하여 반응을 완료하였다. 생성물을 분리 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0176] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 61.8 (s), 48.2 (s).

[0177] (1-벤조푸란-7-일)(페닐)포스핀클로라이드의 제조

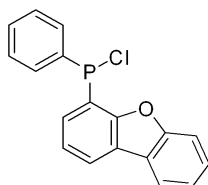


[0178]

[0179] 1 당량의 1-벤조푸란-7-일 마그네슘 브로마이드(위에서 기술된 바와 같이 제조됨)를 (PCl₃ 대신)PhPCl₂에 첨가하였다는 점을 제외하고는, (1-벤조푸란-7-일)₂포스핀클로라이드에 대해 위에서 기술한 바와 같은 동일한 방법을 사용하였다.

[0180] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 79.4 (s), 67.0 (s).

[0181] (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)포스핀클로라이드의 제조

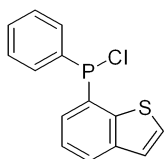


[0182]

[0183] n-BuLi (8.6ml, 21.4 mmol)을 디벤조푸란 (3.0g, 17.8 mmol)의 THF 용액 (20ml)에 -78℃에서 적가 방식으로 첨가하였다. 반응을 실온까지 천천히 데웠고, 밤새 교반하도록 두었다. 혼합물을 Et₂NPPhCl (3.2g, 13.9mmol) (-78℃에서 20 ml의 THF 중 Et₂NH (1.01g, 13.9mmol), Et₃N (2.79g, 27.6 mmol) 및 PhPCl₂ (3.0g, 13.9mmol)으로부터 제조됨)에 천천히 첨가하였다. 상기 THF 용매를 진공에서 제거한 다음, Et₂O를 첨가하고 고체를 여과하였다. 이후, 에테르 상층액(supernatant)을 에테르 중 HCl로 처리하고 용매를 제거하여 원하는 PCl을 제공하였다.

[0184] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 71.0 (s).

[0185] (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)포스핀클로라이드의 제조

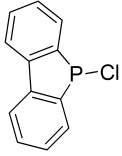


[0186]

[0187] 1 당량의 1-벤조티오펜-7-일 마그네슘 브로마이드를 (PCl₃ 대신)PhPCl₂에 첨가하였다는 점을 제외하고는, 위에서 (1-벤조푸란-7-일)₂포스핀클로라이드에 대해 기술된 바와 같은 동일한 방법을 사용하였다.

[0188] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 76.8 (s), 65.8 (s).

[0189] 5-클로로디벤조포스폴의 제조

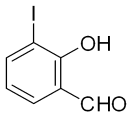


[0190]

[0191] n-BuLi (11.3 ml, 28.2 mmol, Et₂O 중 2.5 M 용액)을 Et₂O (40 ml) 중 2,2'-디브로모비페닐 (4 g, 12.8 mmol)의 냉각(0 °C) 용액에 적가 방식으로 첨가하였다. 첨가를 완료한 이후에, 냉각조를 제거하고, 1시간 동안 실온에서 황색 용액을 교반하였다. 이후, 용액을 액체 질소(-196°C)로 냉동시켰다. 이후, PCl₃ (6.7 ml, 76.9 mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 -110°C까지 데웠다. 반응 혼합물이 녹기 시작하면, 스윙링(swilling)으로 빠르게 균질화(homogenized)하였다. 균질 용액을 교반하여 실온까지 데우고, 백색 침전물을 형성시켰다. 반응 혼합물을 증발시켜 건조하였고, 잔류물을 Et₂O 중에 재용해시키고, 셀라이트 베드(celite bed)를 통해 여과하여 생성물을 제공하였다.

[0192] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 68.341 (br. s).

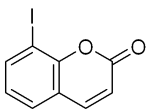
[0193] 2-히드록시-3-아이오도벤즈알데히드(3-아이오도살리실알데히드)의 제조



[0194]

[0195] 트리에틸아민(25.2 ml, 182 mmol)을 무수 THF (200 ml) 중 무수 마그네슘 클로라이드 (17.3 g, 182 mmol) 및 파라포름알데히드 (8.19 g, 272 mmol)의 교반 혼합물에 첨가하였다. 2-아이오도페놀 (20.0 g, 90.90 mmol)을 적가 방식으로 첨가하였고, 반응을 5시간 동안 환류시켰다. 반응을 실온까지 냉각시키고, 수성 1N HCl (100 ml)를 첨가하였다. 상기 수성 상을 에테르(3 x 100 ml)로 추출하였다. 짧은 실리카 컬럼을 통해 혼합된 질은 오렌지 색의 에테르 상을 여과하여 얻은 황색 에테르 용액을 제공하였다. 진공에서 휘발성 물질을 제거하여 다음 합성에서 사용하기에 충분히 순수한 밝은 황색 고체의 알데히드 생성물을 얻었다. ¹H NMR δ (CDCl₃): 11.82 (s, 1H, OH), 9.77 (s, 1H, CHO), 8.01(d, 1H, J = 8.0 Hz, 방향족), 7.56 (d, 1H, J = 8.0 Hz, 방향족), 6.86 (t, 1H, J = 7.6 Hz, 방향족).

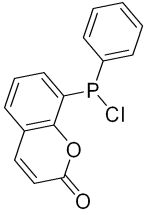
[0196] 8-아이오도-크로멘-2-온의 제조



[0197]

[0198] 포타슘 아세테이트(3.7 g, 24.2 mmol)를 아세트산 무수물 (50 ml) 중 3-아이오도살리실알데히드 (15.0 g, 60.5 mmol)의 교반 용액에 첨가하였다. 혼합물을 5시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 에틸 아세테이트로 희석하였다. 포화 수성 NaCl로 유기층을 세척하고, 마그네슘 설페이트로 건조시키고, 진공에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카 크로마토그래피로 정제하여(헥산:에틸 아세테이트(10:1)로 용리함), 크림 백색 고체로서 8-아이오도-크로멘-2-온을 제공하였다. ¹H NMR δ (CDCl₃): 7.98 (dd, 1H, J = 8.0, 1.6 Hz), 7.64 (d, 1H, J = 9 Hz, 방향족), 4.8 (dd, 1H, J = 7.6, 1.6 Hz, 방향족), 7.06 (t, 1H, J = 7.6 Hz, 방향족).

[0199] (크로멘-2-온-8-일)(페닐)포스핀클로라이드의 제조

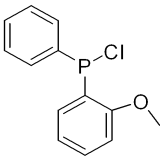


[0200]

[0201]

무수 THF (10 mL) 중 8-아이오도-크로멘-2-온 (1.0 g, 3.68 mmol)의 교반 용액에 -78°C 에서 $\text{iPrMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (4.2 mL, 5.5 mmol, THF 중 1.3 M) 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 즉시 0°C 까지 데우고, 추가로 30분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 -78°C 에서 무수 THF (15 mL) 중 PhPCl_2 (0.66 g, 3.68 mmol)의 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 이후에, 상층액을 즉시 실온까지 데운 후, 추가로 20분 동안 실온에서 교반하고, 이후, ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 71.12 (s)으로 판단하여 반응을 종료하였다.

[0202] (2-메톡시페닐)(페닐)포스핀클로라이드의 제조



[0203]

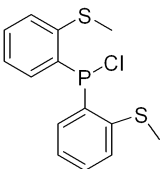
[0204]

1-브로모-2-메톡시벤젠 (2.0 g, 10.7 mmol)을 무수 THF (20 mL) 중 마그네슘 부스러기(0.3 g, 12.8 mmol)의 혼합물에 첨가하였다. 격렬한 반응이 뒤따랐다. 실온에서 교반을 계속하였다. 반응의 발열이 소멸되면, 하기와 같이 다음 단계를 위해 반응 혼합물을 사용하였다:

[0205]

무수 THF (30 mL) 중 PhPCl_2 (1.5 mL, 10.7 mmol) 용액에 -78°C 에서 그리냐드 시약(위의 그리냐드 시약과 같고, 과량의 Mg로부터 분리됨)을 점진적으로 첨가하였다. 첨가가 완료된 이후에, 현탁액을 추가로 15분 동안 실온에서 교반하고, 이후, ^{31}P NMR로 판단하여 반응을 완료하였다. 생성물을 분리없이 다음 단계에서 사용하였다. ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 77.07 (s) ; 68.80 (s).

[0206] (2-티오메톡시페닐)₂포스핀클로라이드의 제조



[0207]

[0208]

무수 THF (20 mL) 중 마그네슘 부스러기 (0.28 g, 11.7 mmol)의 혼합물에 1-브로모-2-티오메톡시벤젠(1.3 mL, 10.7 mmol)을 첨가하였다. 격렬한 반응이 뒤따랐다. 모든 마그네슘이 용해될 때까지 실온에서 계속 교반하였다. 반응의 발열이 소멸되면, 반응 혼합물을 하기 기술된 바와 같이 다음 단계를 위해 사용하였다.

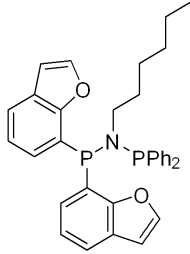
[0209]

그리냐드 시약(위에서 기술된 바와 같이 제조되고, 과량의 Mg로부터 분리됨)을 -78°C 에서 무수 THF (30 mL) 중 PCl_3 (0.43 mL, 5.4 mmol) 용액에 점진적으로 첨가하였다. 첨가가 완료된 이후에, 현탁액을 실온에서 추가로 15분 동안 교반하였고, 그 이후 ^{31}P NMR로 판단하여 반응을 완료하였다. 생성물을 분리 없이 다음 단계에서 사

용하였다.

[0210] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 55.77 (s); 49.40 (s).

[0211] (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)P(페닐) $_2$ 의 제조



[0212]

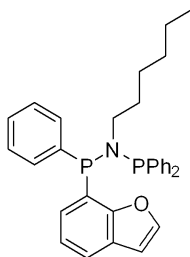
[0213] PNH 형성: n-헥실아민 (0.95 mL, 7.2 mmol) 및 Et_3N (1.0 mL, 7.2 mmol)을 디에틸 에테르 (30 ml) 중 미정제 (curde)의 (1-벤조푸란-7-일) $_2$ 포스핀클로라이드 (1.1 g, 3.6 mmol)[위에서 기술된 바와 같음]에 첨가하였다. PNH 중간체의 형성이 완료될 때까지(^{31}P NMR 분석으로 판단함) 실온에서 반응 혼합물을 교반하였다. 진공에서 휘발성 물질을 제거하였다. 에테르 (50 ml)를 첨가하고 수득된 혼합물을 여과하여 이상적인 순도(^{31}P NMR 분석에 의함)를 갖는 원하는 PNH 생성물의 에테르 용액을 제공하였다. 용매를 증발시켜 PNH 화합물, (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)H를 제공하였다.

[0214] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 22.5 (s).

[0215] PNP 형성: 위에서 기술한 PNH 분자(0.90 g, 2.4 mmol)을 DCM (10 ml)에 재용해시켰다. Et_3N (0.5 g, 4.9 mmol)을 첨가한 후, 실온에서 Ph_2PCl (1.1 g, 4.9 mmol)을 점진적으로 첨가하였다. PNH (^{31}P NMR 분석으로 판단함)에서 PNP로의 전환이 완료된 이후, 진공에서 휘발성 물질을 제거하였다. 에테르 (100 ml)를 첨가하고, 수득된 혼합물을 짧은 활성 알루미늄 컬럼을 통해 여과시켰다. 순수한 화합물을 얻을 때까지 여과를 반복하였다. 용매를 증발시키고 원하는 PNP 생성물을 제공하였다.

[0216] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 63.0 (d, $J = 49.3$ Hz), 40.3 (d, $J = 49.3$ Hz).

[0217] (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐) $_2$ 의 제조



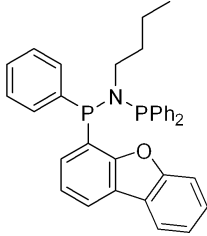
[0218]

[0219] PNH 형성: (1-벤조푸란-7-일) $_2$ 포스핀클로라이드 대신에 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)포스핀클로라이드를 사용하였다는 점을 제외하고, 전술한 (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)H와 같이 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)H를 제조하였다.

[0220] PNP 형성: 위에서 기술한 (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)P(페닐) $_2$ 에 대한 통상적인 절차에 따라, (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)H (1.2 g, 4.0 mmol), Et_3N (0.8 g, 8.1 mmol) 및 Ph_2PCl (1.8 g, 4.0 mmol)의 반응으로부터 PNP 화합물을 제조하였다.

[0221] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 62.9 (d, $J = 37.6$ Hz), 50.5 (d, $J = 37.6$ Hz).

[0222] (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) $_2$ 의 제조



[0223]

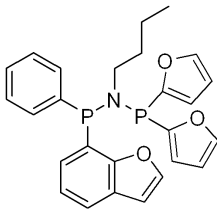
[0224] PNH 형성: (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PCl 대신에 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PCl을 사용하였고, n-헥실아민 대신에 n-부틸아민을 사용하였다는 점을 제외하고는, (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)H에 대하여 기술한 바와 동일한 방법을 사용하여 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)H을 제조하였다.

[0225] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 32.8(s).

[0226] PNP 형성: (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)P(페닐) $_2$ 에서 기술된 방법을 사용하여, (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)H (0.5 g, 1.50 mmol), Et_3N (0.45 g, 4.53 mmol) 및 Ph_2PCl (0.33 g, 1.50 mmol)의 반응으로부터 PNP 화합물을 제조하였다.

[0227] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 62.8 (d, $J = 36.1$ Hz), 49.7 (d, $J = 36.1$ Hz).

[0228] (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)P(푸란-2-일) $_2$ 의 제조



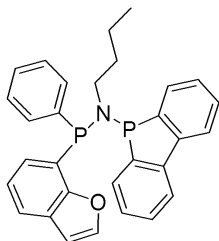
[0229]

[0230] PNH 형성: n-헥실아민 대신 n-부틸아민을 사용하였다는 점을 제외하고는, (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)H에 대하여 위에서 기술한 바와 같이 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)H을 제조하였다.

[0231] PNP 형성: (1-벤조푸란-7-일) $_2$ PN(n-Hex)P(페닐) $_2$ 에 대하여 위에서 기술된 통상적인 절차에 따라, (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)H (1.1 g, 3.70 mmol), Et_3N (1.1 g, 11.1 mmol) 및 (푸란-2-일) $_2$ PCl (0.74 g, 5.55 mmol)의 반응으로부터, PNP 화합물을 제조하였다.

[0232] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 53.3 (d, $J = 75.5$ Hz), 9.9 (d, $J = 75.7$ Hz).

[0233] (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)(디벤조포스폴-5-일)의 제조



[0234]

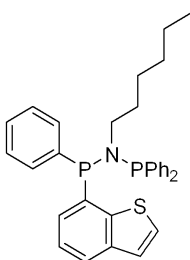
[0235] PNH 형성: n-부틸 아민 (0.98 ml, 10 mmol) 및 Et₃N (1.40 ml, 10 mmol)을 디에틸 에테르 (30 ml) 중 미정제의 5-클로로디벤조포스폴 (1.3 g, 6 mmol) [위에서 기술된 바와 같음]에 첨가하였다. ³¹P NMR 분석으로 판단하여 PNH 중간체의 형성이 완료될 때까지 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 진공에서 휘발성 물질을 제거하였다. 에테르 (50 ml)를 첨가하고, 수득된 혼합물을 여과하여 이상적인 순도(³¹P NMR 분석에 의함)의 원하는 PNH 생성물의 에테르 용액을 제공하였다. 진공에서 용매를 제거하여 PNH 화합물인 (디벤조포스폴-5-일)N(n-부틸)H를 제공하였다.

[0236] ³¹P NMR (CDCl₃): 37.2 (s).

[0237] PNP 형성: 위의 (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-Hex)P(페닐)₂의 제조에서 기술된 통상적인 절차에 따라, (디벤조포스폴-5-일)-N(n-부틸)H (1.5 g, 5.9 mmol), Et₃N (1.1 ml, 8.3 mmol) 및 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)-포스핀클로라이드 (1.8 g, 7.1 mmol)의 반응으로부터 PNP 화합물을 제조하였다.

[0238] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 55.85 (d, J = 93.5 Hz), 53.92 (d, J = 94.2 Hz).

[0239] (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂의 제조



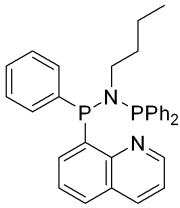
[0240]

[0241] (1-벤조푸란-7-일)₂포스핀클로라이드 대신 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)포스핀클로라이드를 사용하였다는 점을 제외하고는, (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-Hex)P(페닐)₂에서 기술된 절차와 같은 동일한 방법을 사용하였다.

[0242] PNH, (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)H, ³¹P NMR (CDCl₃) = 37.2 (s).

[0243] PNP: ³¹P NMR (CDCl₃): δ 61.4 (d, J = 34.6 Hz), 57.8 (d, J = 36.1 Hz).

[0244] (퀴놀-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂의 제조



[0245]

[0246]

PNPC1 형성: 0°C에서 디에틸 에테르 (100 ml) 중 과량의 n-부틸아민(22.4 ml, 227.1 mmol)의 교반 용액에 Ph₂PCl (4.2 ml, 22.7 mmol)을 적가 방식으로 첨가하였다. Ph₂PCl의 첨가의 완료 이후에, 트리에틸아민(6.3 ml, 45.3 mmol)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 그대로 두어 실온까지 데웠다. 반응 혼합물을 짧은 알루미늄 컬럼을 통해 여과시키고, 휘발성 물질(용매 및 미반응 아민)을 진공에서 제거하여 원하는 PNH인 Ph₂PN(nBu)H를 제공하였고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계(하기)에서 사용하였다.

[0247]

³¹P NMR (CDCl₃): δ 40.91 (s).

[0248]

위에서 얻은 PNH 화합물 (6.4 g, 24.9 mmol)을 0°C에서 디에틸 에테르 (150 ml) 중 PhPCl₂ (3.3 ml, 24.3 mmol) 및 트리에틸아민 (6.8 ml, 48.9 mmol)의 교반 용액에 천천히 첨가하였다. 첨가 완료 이후에, 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과시키고, 진공에서 제거하였다. 황색의, 끈적한(sticky) 오일을 분리하였고, 상기 오일을 펜탄으로 추출하였다. 펜탄 추출액을 여과하고, 진공에서 증발시켜 걸쭉하고 맑은 오일의 Ph₂PN(nBu)P(Cl)Ph를 제공하였고, 그대로 두어 고화시켰다.

[0249]

³¹P NMR (CDCl₃): δ 139.24 (d, J = 154.64 Hz), 65.34 (d, J = 154.64 Hz).

[0250]

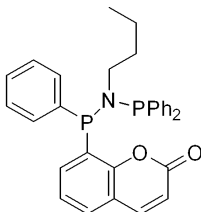
PNP 형성: n-부틸리튬(4.7 ml, 헥산 중 2.5 M, 12.2 mmol)을 -78°C에서 무수 THF (20 ml) 중 8-브로모퀴놀린 (2.0 g, 9.6 mmol)의 교반 용액에 첨가하였다. 상기 용액을 -78°C에서 2시간 동안 교반하였다. 수득된 8-퀴놀릴리튬을 -78°C에서 무수 THF (10 mL) 중 Ph₂PN(nBu)PPhCl (1.75 g, 4.38 mmol)의 교반 용액에 PNPC1의 소비가 완료될 때까지(³¹PNMR에 의해 나타남) 첨가하였다. 반응 혼합물을 그대로 두어 실온까지 데우고, THF를 진공에서 제거하였다. 수득된 황색 페이스트를 디에틸 에테르 (80 ml) 중에서 슬러리화하였고, 혼합물을 짧은 알루미늄 컬럼을 통하여 여과시켰다. 여과액을 진공에서 증발시켜 황색 고체를 제공하였고, 이를 펜탄으로 세척하여 원하는 PNP인 황색 분말의 (퀴놀-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂을 제공하였다.

[0251]

³¹P NMR (CDCl₃): δ 60.48 (bs), 54.12 (bs).

[0252]

(크로멘-2-온-8-일)(페닐)PN(nBu)P(페닐)₂의 제조



[0253]

[0254]

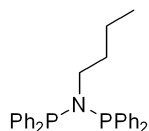
PNH 형성: Ph₂PN(nBu)H의 합성은 위의 Ph₂N(nBu)PPhCl의 합성에서 기술하였다.

[0255]

PNP 형성: PNH인 Ph₂PN(nBu)H 분자 (0.49 g, 1.73 mmol)를 DCM (10 ml) 중에 용해시켰다. Et₃N (0.35 g, 3.46 mmol)을 첨가하고, 실온에서 (크로멘-2-온-8-일)(페닐)PCl (500mg, 1.73 mmol)을 첨가하였다. PCl의 PNP로의

완전한 전환(^{31}P NMR 분석에 의함)d1 완료된 이후, 휘발성 물질을 진공에서 제거하였다. 에테르 (100 ml)를 첨가하고, 수득된 혼합물을 활성 알루미늄의 짧은 컬럼을 통해 여과하고, 용매를 제거하여 원하는 PNP를 제공하였다. ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 60.8 (br s), 49.1 (br s).

[0256] (페닐) $_2$ PN(n-Bu)P(페닐) $_2$ 의 제조

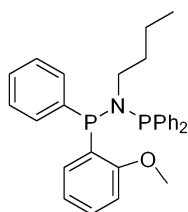


[0257]

[0258] *Synthesis*, 2007, 24, 3863에 기술된 절차에 따라, n-부틸아민 (1.0 g, 13.7 mmol), Et_3N (5.54 g, 54.7 mmol) 및 Ph_2PCl (7.59 g, 41.0 mmol)의 반응으로부터 본 화합물을 제조하였다.

[0259] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 62.5 (s).

[0260] (2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) $_2$ 의 제조



[0261]

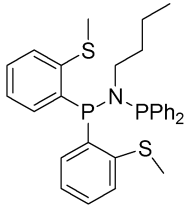
[0262] PNH 형성: n-부틸아민 (1.5 g, 20.1 mmol) 및 Et_3N (2.0 g, 20.1 mmol)의 에테르성 용액을 약 0°C 에서 (2-메톡시페닐)(페닐)PCl (10.0 mmol)의 에테르성 용액에 첨가하였다. 백색 침전물이 즉시 형성되었다. 반응 혼합물을 그대로 두어 1시간 동안 교반하였고, 이후 침전물을 여과하고, 진공에서 용매를 제거하여 (2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)H를 제공하였다.

[0263] ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 34.82 (s).

[0264] PNP 형성: (2-메톡시페닐)(페닐)N(Bu)H (2.4 g, 8.5 mmol) 및 Et_3N (1.4 ml, 10.2 mmol)의 DCM (3 ml) 용액에 ClPPh_2 (1.58 g, 8.5 mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 그대로 두어 밤새 교반하였다. 이후, 진공에서 용매를 제거하고, 잔류물을 에테르 (100ml) 중에 재-슬러리화 하고, 고체를 여과시키고, 진공에서 용매를 제거하여, 맑은 황색 오일을 제공하였다.

[0265] ^{31}P NMR; δ (CDCl_3): 61.42 (d, J = 35.34); 52.28 (d, J = 35.99).

[0266] (2-티오메톡시페닐)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂의 제조



[0267]

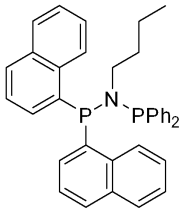
[0268] PNH 형성: n-부틸아민 (1.5 ml, 20.1 mmol) 및 Et₃N (2.0 g, 20.1 mmol)의 에테르성 용액을 약 0 °C에서 (2-티오메톡시페닐)₂PCl (10.0 mmol)의 에테르성 용액에 첨가하였다. 백색 침전물이 즉시 형성되었다. 반응 혼합물을 그대로 두어 1시간 동안 교반한 후, 침전물을 여과하고 진공에서 용매를 제거하여 (2-티오메톡시페닐)₂PN(n-Bu)H를 제공하였다.

[0269] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 22.91 (s).

[0270] PNP 형성: (2-티오메톡시페닐)₂PN(n-Bu)H (3.0g, 8.6 mmol) 및 Et₃N (1.0 ml)의 DCM (3 ml) 용액에 ClPPh₂ (0.91 mL, 4.9 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 그대로 두어 밤새 교반하였다. 이후, 진공에서 용매를 제거하고, 에테르 (100ml) 중에서 잔류물을 재-슬러리화한 후, 고체를 여과하고 진공에서 용매를 제거하여, 백색 고체를 제공하였다.

[0271] ³¹P NMR; δ (CDCl₃): 56.96 (d, J = 29.83 Hz), 44.41 (d, J = 29.83 Hz).

[0272] (1-나프틸)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂의 제조



[0273]

[0274] PNH 형성: n-부틸아민 (0.35 g, 4.69 mmol)의 에테르 용액(10 ml)에 ClP(1-나프틸)₂ (0.5 g, 1.56mmol) 및 Et₃N (0.45 g, 4.70 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 그대로 두어 2시간 동안 교반하고, 고체를 여과하고 용매를 제거하여 PNH 분자인 (1-나프틸)₂PN(n-Bu)H를 제공하였다.

[0275] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 25.6 (s).

[0276] PNP 형성: *Synthesis*, 2007, 24, 3863에 기술된 절차에 따라, 반-분자인 (1-나프틸)₂PN(n-Bu)H (0.4 g, 1.12)를 Et₃N (0.34 g, 3.36 mmol) 및 ClPPh₂ (0.49 g, 2.23 mmol)로 처리하여 원하는 PNP를 제공하였다.

[0277] ³¹P NMR (CDCl₃): δ 63.4 (d, J = 79.1 Hz), 48.6 (d, J = 79.1 Hz).

[0278] 실시예 1. 60°C 및 45 bar에서 (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화

[0279] 600 ml 스테인리스 스틸 반응기를 진공 하에서 30분 동안 120°C까지 가열하고, N₂로 채운 뒤, 60°C까지 냉각시켰다. 상기 반응기를 2,2,4-트리메틸펜탄 (TMP) (100ml)으로 충전하였고, 60°C까지 가열하였다. 개별적으로,

MMAO-3A (2.4 mmol Al)을 사이클로헥산 (5ml) 중 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (2.5 μmol) 및 (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-Hex)P(페닐)₂ (2.5 μmol)의 혼합물에 첨가하였다. 그 다음, 이 혼합물을 반응기로 이동시켰다. 반응기를 에틸렌(45 bar)으로 가압하고, 가스 수반 교반기(gas entraining stirrer)로 교반(1300 r.p.m.)하였다. 반응기의 온도를 62-65°C까지 증가시켰고, 이 온도 지점에서 이 반응기를 내부 냉각 코일로 냉각하여 가동 내내 60°C의 일정한 온도로 유지하였다. 요구되는 에틸렌을 공급함으로써 가동 내내 반응 압력을 일정하게 유지하였고, 유량계(flow meter)를 통해 에틸렌의 소비를 모니터링하였다. 12분 및 160g의 총 에틸렌 사용량(uptake)(반응기를 가압하는데 요구되는 에틸렌을 포함함) 이후 가동 종료시에, 반응기를 5°C까지 빠르게 냉각하였고, 감압하였다. 칭량된(weighted) 질량의 노란을 내부 표준으로서 첨가하였고, GC-FID 분석을 위해 작은 샘플을 취하였다. 중합체 부산물을 여과로 수집하고, 밤새 건조하고 칭량하였다. 이후, 선택성 및 활성을 GC 데이터 및 중합체 질량으로부터 계산하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

- [0280] 실시예 2. 60°C 및 45 bar에서 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0281] MMAO-3A로서 1.0 mmol Al을 사용하였고, 1.0 μmol $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 및 리간드 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂ (1.0 μmol)을 사용하였고, 17분 및 150 g의 에틸렌 사용량 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0282] 실시예 3. 60°C 및 45 bar에서 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0283] MMAO-3A로서 1.0 mmol Al을 사용하였고, 1.0 μmol $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 및 리간드 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂를 사용하였고, 14분 및 150 g의 에틸렌 사용량 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0284] 실시예 4. 100°C 및 45 bar에서 (1-벤조푸란-7-일)₂PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0285] 200ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100°C에서 유지하였고, 14분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0286] 실시예 5. 100°C 및 45 bar에서 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0287] 리간드 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂를 사용하였고, 200ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100°C에서 유지하였고, 22분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0288] 실시예 6. 100°C 및 45 bar에서 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)P(푸란-2-일)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0289] 리간드 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)P(푸란-2-일)₂를 사용하였고, 200ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100°C에서 유지하였고, 65분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0290] 실시예 7. 100°C 및 45 bar에서 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)(디벤조포스폴-5-일)로 에틸렌 사랑체화
- [0291] 리간드 (1-벤조푸란-7-일)(페닐)PN(n-Bu)(디벤조포스폴-5-일)을 사용하였고, 200ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100°C에서 유지하였고, 42분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

- [0292] 실시예 8. 60℃ 및 45 bar에서 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0293] 리간드 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂을 사용하였고, 16분 및 160g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0294] 실시예 9. 100℃ 및 45 bar에서 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0295] 리간드 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂을 사용하였고, 200ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100℃에서 유지하였고, 33분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0296] 실시예 10. 90℃ 및 60 bar에서 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0297] 리간드 (1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐)₂을 사용하였고, 200ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 90℃에서 유지하였고, 에틸렌 압력을 60 bar에서 유지하였고, 26분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0298] 실시예 11. 60℃ 및 45 bar에서 (퀴놀-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0299] 리간드 (퀴놀-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂을 사용하였고, 30분 및 56g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0300] 실시예 12. 60℃ 및 45 bar에서 (크로멘-2-온-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0301] 리간드 (크로멘-2-온-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂ (2.5 μmol)을 사용하였고, 30분 및 60g의 에틸렌 사용량 이후에 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0302] 실시예 13. 60℃ 및 45 bar에서 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0303] 600 ml 스테인리스 스틸 반응기를 진공 하에서 30분 동안 120℃까지 가열하고, N₂로 채운 뒤, 60℃까지 냉각시켰다. 상기 반응기를 메틸사이클로헥산 (MCH) (200ml), 트리에틸알루미늄 (465 μmol) 및 디에틸 아연 (140 μmol)으로 충전하였고, 60℃까지 가열하였다. 개별적으로, 사이클로헥산 중 [N(C₁₈H₃₇)₂MeH][B(C₆F₅)₄] (1.5 μmol)을 MCH 중 Cr(2-에틸헥사노에이트)₃ (1.25 μmol) 및 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂ (1.5 μmol)의 혼합물에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 30초 동안 교반하였고, 이후 트리에틸알루미늄 (75 μmol)을 첨가한 후, 이 혼합물을 반응기로 이동시켰다. 반응기를 에틸렌(45 bar)으로 가압하고, 가스 수반 교반기로 교반 (1300 r.p.m.)하였다. 내부 냉각 코일로 가동 내내 반응기의 온도를 60℃에서 유지하였고, 요구되는 에틸렌을 공급함으로써 가동 내내 반응 압력을 일정하게 유지하였다. 유량계를 통해 에틸렌의 소비를 모니터링하였다. 19분 및 150g의 총 에틸렌 사용량(반응기를 가압하는데 요구되는 에틸렌을 포함함) 이후 가동 종료시에, 반응기를 5℃까지 빠르게 냉각하였고, 감압하였다. 칭량된 질량의 노란을 내부 표준으로서 첨가하였고, GC-FID 분석을 위해 작은 샘플을 취하였다. 중합체 부산물을 여과로 수집하였고, 밤새 건조시켜 칭량하였다. 이후, 선택성 및 활성을 GC 데이터 및 중합체 질량으로부터 계산하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0304] 실시예 14. 60℃ 및 45 bar에서 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화

- [0305] 600 ml 스테인리스 스틸 반응기를 진공 하에서 30분 동안 120℃까지 가열하고, N₂로 채운 뒤, 60℃까지 냉각시켰다. 상기 반응기를 메틸사이클로hex산 (MCH) (180ml), 트리에틸알루미늄 (750 μmol)으로 충전하였고, 60℃까지 가열하였다. 개별적으로, Witco MAO/SiO₂ (제품 코드 TA 02 794) (0.25 g)를 MCH (20 ml) 중 Cr(2-acac)₃ (2.5 μmol) 및 (5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂ (2.5 μmol)의 혼합물에 첨가하고, 수득된 슬러리를 1분 동안 교반하였다. 이후, 이 슬러리를 반응기로 이동시킨 다음, 반응기를 에틸렌(45 bar)으로 가압하고, 가스 수반 교반기로 교반(1300 r.p.m.)하였다. 내부 냉각 코일로 가동 내내 반응기의 온도를 60℃에서 유지하였고, 요구되는 에틸렌을 공급함으로써 가동 내내 반응 압력을 일정하게 유지하였다. 유량계를 통해 에틸렌의 소비를 모니터링하였다. 30분 및 85g의 총 에틸렌 사용량(반응기를 가압하는데 요구되는 에틸렌을 포함함) 이후 가동 종료시에, 반응기를 5℃까지 빠르게 냉각하였고, 감압하였다. 칭량된 질량의 노란을 내부 표준으로서 첨가하였고, GC-FID 분석을 위해 작은 샘플을 취하였다. 중합체 부산물을 여과로 수집하였고, 밤새 건조시켜 칭량하였다. 이후, 선택성 및 활성을 GC 데이터 및 중합체 질량으로부터 계산하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0306] 비교예 1. 60℃ 및 45 bar에서 (페닐)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0307] 리간드 Ph₂PN(n-Bu)PPh₂을 사용하였고, 46분 및 160g의 에틸렌 사용량(반응기를 가압하는데 요구되는 에틸렌을 포함함) 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0308] 비교예 2. 100℃ 및 45 bar에서 (페닐)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0309] 리간드 Ph₂PN(n-Bu)PPh₂을 사용하였고, 200 ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100℃에서 유지하였고, 30분 및 87g의 에틸렌 사용량(반응기를 가압하는데 요구되는 에틸렌을 포함함) 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0310] 비교예 3. 60℃ 및 45 bar에서 (2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0311] 리간드 (2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂을 사용하였고, 16.2분 및 160g의 에틸렌 사용량 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0312] 비교예 4. 100℃ 및 45 bar에서 (2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0313] 리간드 (2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐)₂을 사용하였고, 200 ml의 메틸사이클로hex산을 사용하였고, 반응 온도를 100℃에서 유지하였고, 8분 및 150g의 에틸렌 사용량 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0314] 비교예 5. 100℃ 및 45 bar에서 (2-티오메톡시페닐)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0315] 리간드 (2-티오메톡시페닐)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂을 사용하였고, 200 ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100℃에서 유지하였고, 30분 및 50.8g의 에틸렌 사용량 이후 반응을 종료시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0316] 비교예 6. 100℃ 및 45 bar에서 (1-나프틸)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂로 에틸렌 사랑체화
- [0317] 리간드 (1-나프틸)₂PN(n-Bu)P(페닐)₂을 사용하였고, 200 ml의 TMP를 사용하였고, 반응 온도를 100℃에서 유지하

였고, 오직 30분 및 46.1g의 에틸렌 사용량(반응기를 가압하는데 요구되는 에틸렌을 포함함) 이후 반응을 종료 시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 따랐다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0318]

실시예	리간드	온도 (°C), 압력 (bar)	활성 (x10 ⁶ g /gCr/h)	1-헥센 선택성 (질량 %)	C6 사이클릭 선택성 (질량 %)	1-옥텐 선택성 (질량 %)	C10-C30 선택성 (질량 %)	중합체 선택성 (질량 %)	1-옥텐 :1-헥센 비 (g/g)
1	(1-벤조푸란-7-일) ₂ PN(n-Hex)P(페닐) ₂	60, 45	4.9	26.7	4.2	58.8	8.6	0.45	2.20
2	(1-벤조푸란-7-일) (페닐)PN(n-Hex)P(페닐) ₂	60, 45	6.5	21.7	5.6	63.8	6.7	0.31	2.94
3	(5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	8.0	20.3	4.0	66.2	8.0	0.20	3.27
4	(1-벤조푸란-7-일) ₂ PN(n-Hex)P(페닐) ₂	100, 45	3.7	63.0	2.0	27.7	6.0	0.56	0.44
5	(1-벤조푸란-7-일) (페닐)PN(n-Hex)P(페닐) ₂	100, 45	2.3	55.6	3.0	33.1	6.8	0.63	0.59
6	(1-벤조푸란-7-일) (페닐)PN(n-Bu)P(푸란-2-일) ₂	100, 45	0.79	49.3	4.4	36.9	6.8	0.85	0.75
7	(1-벤조푸란-7-일) (페닐)PN(n-Bu)(디벤조포스폴-5-일)	100, 45	1.1	43.3	1.9	44.2	7.5	1.51	1.02
8	(1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐) ₂	60, 45	3.0	47.0	7.7	37.3	6.8	0.40	0.79
9	(1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐) ₂	100, 45	1.5	75.7	2.1	13.7	6.3	1.72	0.18
10	(1-벤조티오펜-7-일)(페닐)PN(n-Hex)P(페닐) ₂	90, 60	1.5	69.6	3.4	21.2	4.1	1.35	0.30
11	(퀴놀-8-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	0.12	30.1	6.4	44.5	2.5	12.5	1.47
12	(크로멘-2-온-8-일) (페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	0.34	19.2	9.2	43.4	11.7	11.4	1.46
13	(5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	3.7	24.2	4.9	63.3	6.0	0.16	2.61

14	(5-디벤조푸란-4-일)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	0.34	38.9	3.4	38.9	5.5	12.4	1.00
비교예 1	(페닐) ₂ P N(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	1.2	6.5	9.0	59.7	19.2	1.7	9.18
비교예 2	(페닐) ₂ P N(n-Bu)P(페닐) ₂	100, 45	0.51	25.2	6.9	54.2	8.0	3.4	2.15
비교예 3	(2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	60, 45	4.1	55.5	2.2	24.4	16.5	0.4	0.43
비교예 4	(2-메톡시페닐)(페닐)PN(n-Bu)P(페닐) ₂	100, 45	6.8	78.5	0.5	6.2	12.8	0.3	0.08
비교예 5	(2-티오메톡시페닐) ₂ PN(n-Bu)P(페닐) ₂	100, 45	0.021	36.4	0	1.1	1.6	27.7	0.03
비교예 6	(1-나프틸) ₂ PN(n-Bu)PPh ₂	100, 45	0.073	17.2	1.2	20.3	7.3	52.7	1.18