

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-533469

(P2018-533469A)

(43) 公表日 平成30年11月15日 (2018.11.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J</b> 31/24 (2006.01)	<b>B 0 1 J</b> 31/24 Z	4 G 1 6 9
<b>C 0 7 F</b> 9/50 (2006.01)	<b>C 0 7 F</b> 9/50	4 H 0 0 6
<b>C 0 7 C</b> 11/08 (2006.01)	<b>C 0 7 C</b> 11/08	4 H 0 3 9
<b>C 0 7 C</b> 2/08 (2006.01)	<b>C 0 7 C</b> 2/08	4 H 0 5 0
<b>C 0 7 B</b> 61/00 (2006.01)	<b>C 0 7 B</b> 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-521351 (P2018-521351)  
 (86) (22) 出願日 平成28年10月20日 (2016.10.20)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年6月19日 (2018.6.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/075288  
 (87) 国際公開番号 W02017/072026  
 (87) 国際公開日 平成29年5月4日 (2017.5.4)  
 (31) 優先権主張番号 1560432  
 (32) 優先日 平成27年10月30日 (2015.10.30)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

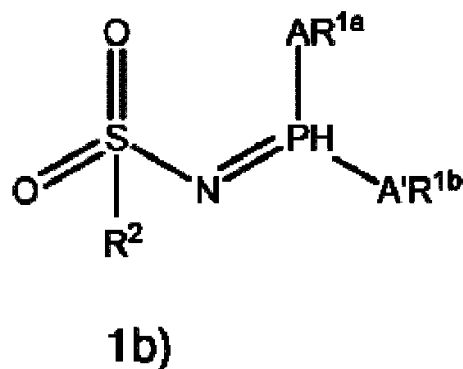
(71) 出願人 591007826  
 イエフベ エネルジ ヌヴェル  
 I F P E N E R G I E S N O U V E L  
 L E S  
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ  
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ  
 ワーブレオ 1 エ 4  
 (74) 代理人 100106091  
 弁理士 松村 直都  
 (74) 代理人 100079038  
 弁理士 渡邊 彰  
 (74) 代理人 100060874  
 弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特定の活性剤の存在下でのニッケルベースの触媒組成物およびオレフィンのオリゴマー化方法におけるその使用

## (57) 【要約】

本発明には、新規なニッケルベースの組成物が記載され、この組成物は、少なくとも1種のニッケル前駆体と、式  $[R_3 - m A l X_m]_n$  の少なくとも1種の活性剤と、ハロゲン化ホスフィン  $Y P (A R^{1a}) (A' R^{1b})$  および式  $R^2 S O_2 N H_2$  のスルホンアミド化合物の少なくとも1種の混合物または事前形成された配位子であって配合式 1 a)、1 b) および/または 1 c) を有するもの (式 (I)) とを含む。本発明は、オレフィンのオリゴマー化方法における、好ましくは、エチレンの1-ブテンへのダイマー化触媒組成物としての前記組成物の使用にも関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成物であって、

- 酸化数 (+ I I) を有するニッケルの少なくとも 1 種の前駆体と、
  - 式  $[R_3 - m Al X_m]_n$  を有する少なくとも 1 種の活性剤であって、基 X は、アルコキシ基 - OR またはハロゲンであり、基 R は、相互に同一であるかまたは異なり、かつ、アルキルまたは芳香族の基から選択され、n は、1 ~ 2 の値を有し、m は、1 ~ 3 の値を有する、活性剤と、
  - ハロゲン化ホスフィン Y P (AR<sup>1a</sup>) (A' R<sup>1b</sup>) と、式 R<sup>2</sup> SO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> を有するスルホンアミド化合物との少なくとも 1 種の混合物であって、場合によっては、Z で表記されるルイス塩基の存在下にある、混合物と
- を含み、
- A および A' は、同一であっても異なってもよく、独立して、O、S、NR<sup>3</sup> またはリン原子と炭素原子との間の単結合であり、
  - 基 R<sup>3</sup> は、水素原子またはアルキル基または芳香族基のいずれかであり、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、
  - 基 R<sup>1</sup> は、R<sup>1a</sup> および R<sup>1b</sup> によって示されるものであり、R<sup>1a</sup> および R<sup>1b</sup> は、相互に同一であるかまたは異なり、一緒に結合されてもされてなくともよく、アルキル基または芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、
  - 基 R<sup>2</sup> は、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、
  - 基 Y は、ハロゲンである

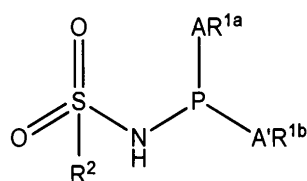
組成物。

## 【請求項 2】

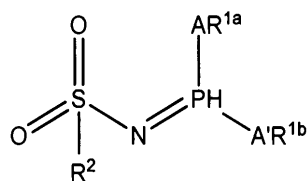
組成物であって、

- 酸化数 (+ I I) を有するニッケルの少なくとも 1 種の前駆体と、
- 式  $[R_3 - m Al X_m]_n$  を有する少なくとも 1 種の活性剤であって、基 X は、アルコキシ基 - OR またはハロゲンであり、基 R は、相互に同一であるかまたは異なり、かつ、アルキルまたは芳香族の基から選択され、n は、1 ~ 2 の値を有し、m は、1 ~ 3 の値を有する、活性剤と
- 式 1 a)、1 b) および / または 1 c) :

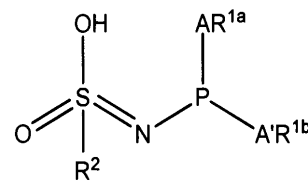
## 【化 1】



1a)



1b)



1c)

を有する互変異性型を有する少なくとも 1 種の配位子であって、場合によっては、Z で表記されるルイス塩基の存在下にある、配位子と

を含み、

- A および A' は、同一であっても異なってもよく、独立して、O、S、NR<sup>3</sup> またはリン原子と炭素原子との間の単結合であり、
- 基 R<sup>3</sup> は、水素原子またはアルキル基または芳香族基のいずれかであり、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、
- 基 R<sup>1</sup> は、式 1 a)、1 b) および 1 c) において、R<sup>1 a</sup> および R<sup>1 b</sup> によって示されるものであり、R<sup>1 a</sup> および R<sup>1 b</sup> は、相互に同一であるかまたは異なっており、一緒に結合されてもされてなくともよく、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、
- 基 R<sup>2</sup> は、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよい組成物。

10

20

30

40

50

#### 【請求項 3】

活性剤は、ジエチルアルミニウムクロリド (Et<sub>2</sub>AlCl) および / またはジエチルアルミニウムエトキシド (Et<sub>2</sub>AlOEt) である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

#### 【請求項 4】

基 R<sup>1 a</sup> および R<sup>1 b</sup> は、独立して、メチル、トリフルオロメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、ペンチル、シクロヘキシルおよびアダマンチル基のアルキル基から；フェニル、o - トリル、m - トリル、p - トリル、メシチル、3, 5 - ジメチルフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - メトキシフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - イソプロポキシフェニル、4 - メトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェニル、4 - クロロフェニル、3, 5 - ジ (トリフルオロメチル) フェニル、ベンジル、ナフチル、ビスナフチル、ピリジル、ビスフェニル、フラニルおよびチオフェニル基の芳香族基から選択され、該アルキル基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよい、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の組成物。

#### 【請求項 5】

基 R<sup>2</sup> は、メチル、トリフルオロメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、ペンチル、シクロヘキシルおよびアダマンチルのアルキル基；およびフェニル、o - トリル、m - トリル、p - トリル、メシチル、3, 5 - ジメチルフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - メトキシフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - イソプロポキシフェニル、4 - メトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - メトキシフェニル、4 - クロロフェニル、3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル、ベンジル、ナフチル、ビスナフチル、ピリジル、ビスフェニル、フラニルおよびチオフェニルの基の芳香族基から選択され、該アルキル基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよい、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の組成物。

#### 【請求項 6】

ルイス塩基 Z は、エーテル O (R<sup>4</sup>)<sub>2</sub> または三級アミン N (R<sup>4</sup>)<sub>3</sub> であり、基 R<sup>4</sup> は、相互に同一であるかまたは異なってもよく、一緒に結合されてもされてなくともよく、独立して、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環

式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 7】

エーテルは、ジエチルエーテル、メチル tert - ブチルエーテル、ジ - tert - ブチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンから選択され、これらは、単独でまたは混合物として用いられ、三級アミンは、トリエチルアミン、ピリジン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ - 7 - エンまたは N - メチルモルホリンから選択され、これらは、単独でまたは混合物として用いられる、請求項 6 に記載の組成物。

10

【請求項 8】

少なくとも 1 種の付加体 1 d) をさらに含み、該付加体 1 d) は、配位子の互変異性型 1 a)、1 b) および / または 1 c) とルイス塩基 Z との間で形成され、式 1 a) · Z、1 b) · Z および / または 1 c) · Z を有し、Z は、請求項 6 または 7 において定義された仕様に適合する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 9】

酸化数 (+ II) を有するニッケル前駆体は、ニッケル(II)クロリド、ニッケル(II)(ジメトキシエタン)クロリド、ニッケル(II)ブロミド、ニッケル(II)(ジメトキシエタン)ブロミド、ニッケル(II)フルオリド、ニッケル(II)ヨーゾド、ニッケル(II)スルファート、ニッケル(II)カルボナート、ニッケル(II)ジメチルグリオキシム、ニッケル(II)ヒドロキシド、ニッケル(II)ヒドロキシアセタート、ニッケル(II)オキサラート、ニッケル(II)カルボキシラート、例えば、ニッケル(II)2 - エチルヘキサノアート、ニッケル(II)アセタート、ニッケル(II)トリフルオロアセタート、ニッケル(II)トリフラート、ニッケル(II)アセチルアセトナート、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ニッケル(II)フェナート、アリルニッケル(II)クロリド、アリルニッケル(II)ブロミド、メタリルニッケル(II)クロリドダイマー、アリルニッケル(II)ヘキサフルオロホスファート、メタリルニッケル(II)ヘキサフルオロホスファート、ビスシクロペンタジエニルニッケル(II)、ビスアリルニッケル(II)およびビスメタリルニッケル(II)から選択され、これらは、それらの水和型または非水和型であり、単独でまたは混合物として用いられる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の組成物。

20

30

【請求項 10】

式 1 a)、1 b) または 1 c) を有する配位子および / または付加体 1 d) と、ニッケル前駆体との間のモル比は、0.05 ~ 1.0 の範囲内である、請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 11】

活性剤とニッケル前駆体との間のモル比は、1 ~ 500 の範囲内である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 12】

触媒としての、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の組成物の使用。

40

【請求項 13】

オレフィン性供給原料をオリゴマー化するための方法であって、前記供給原料を請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の組成物と接触させる工程を含む、方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のオレフィンの供給原料をオリゴマー化する方法であって、

a) ハロゲン化ホスフィン YP (AR<sup>1a</sup>) (A', R<sup>1b</sup>) と、式 R<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> を有するスルホンアミド化合物とを、場合によっては、請求項 6 または 7 において記載されたルイス塩基の存在下に縮合させる工程、

b) 場合による、工程 a) から得られた反応生成物を分離して、互変異性型を有する配位子 1 a)、1 b) および / または 1 c) および / または場合による付加体 1 d) を得る

50

ための工程、

c) 供給原料を、工程 a) から得られた反応生成物または分離工程 b) で得られた互変異性型を有する配位子 1 a)、1 b) および / または 1 c)、および / または場合による付加体 1 d)、ニッケル前駆体および活性剤と接触させる工程を含む、方法。

【請求項 15】

供給原料の存在下に、通常の攪拌、加熱および冷却の装置を備えた反応器に、一方で、ニッケル前駆体と、分離工程 b) から得られた配位子および / または場合による付加体 1 d) との混合物、または、ニッケル前駆体と、工程 a) から得られた反応生成物との混合物を導入し、他方で、活性剤を導入することによって行われる、請求項 13 または 14 に記載のオリゴマー化方法。

10

【請求項 16】

供給原料は、2 ~ 10 個の範囲内の炭素原子を含有するオレフィンを含む、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 17】

反応は、エチレンのオリゴマー化反応である、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 18】

反応は、エチレンの 1 - ブテンへのダイマー化のための反応である、請求項 13 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なニッケルベースの組成物に関する。本発明は、化学的変換反応のための触媒としての前記組成物の使用にも関する。

【背景技術】

【0002】

化学の種々の分野における適用のための遷移金属をベースとする触媒組成物の調製が知られており、特に、接触変換、例えば、ヒドロホルミル化、水素化、クロスカップリング、オレフィンのオリゴマー化等の分野におけるものである。

30

【0003】

このタイプの触媒組成物の調製は、金属の選択、活性剤および適切な配位子に依存する。

【0004】

特許文献 1 には、式： $R_1 - SO_2 - NH - P(XR_2)_2$ ；または  $R_1 - SO_2 - N = PH(XR_2)_2$ 、または  $R_1 - SO(OH) = NP(XR_2)_2$  を有する多座配位子を含む配位化合物の系が記載されている。ここで、X は、独立して、O、S、NH、または結合である； $R_1$  および  $R_2$  は、独立して、置換されてもされてなくてもよいアルキル基、およびアリール基から選択され、ここで、少なくとも 1 当量の配位子は、1 当量の金属と錯形成され、この金属は、ロジウム、イリジウム、白金、パラジウムおよびランタニド族から選択される。特許文献 1 には、この配位化合物の系は、ヒドロホルミル化、水素化、ポリマー化、異性化等のための触媒として用いられてよいことが指し示されている。当該文献には、酸化数 (+II) を有するニッケルをベースとする触媒系が記載されており、本発明による特定の活性剤の使用、特に、オレフィンのオリゴマー化のための方法における使用は言及されていない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】欧州特許第 2 2 2 0 0 9 9 号明細書

【発明の概要】

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

その研究において、本出願人は、ニッケル前駆体と、スルホンアミド - ホスフィン配位子または場合によるルイス塩基の存在下でのスルホンアミドとハロゲン化ホスフィンの混合物と、少なくとも1種の特定の活性剤とを含む新規な組成物を開発した。驚くべきことに、このような組成物は、興味深い触媒特性を有することが示された。特に、これらの組成物は、オレフィンのオリゴマー化において、特に1 - ブテンを形成するためのエチレンのダイマー化において良好な触媒活性および良好な選択性を有する。

## 【0007】

本発明の一つの目的は、ニッケル (+ II) をベースとする新規な組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、化学変換反応のための、特に、オレフィンのオリゴマー化のための、前記組成物を含む新規な触媒系を提案することにある。

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

(発明の詳細な説明)

(本発明による組成物)

本発明の触媒組成物は、

- 酸化数 (+ II) を有するニッケルの少なくとも1種の前駆体と、
  - 式  $[R_3 - mAlX_m]_n$  を有する少なくとも1種の活性剤であって、基 X は、アルコキシ基 - OR またはハロゲンであり、基 R は、相互に同一または異なり、アルキルまたは芳香族の基から選択され、n は、1 ~ 2 の値を有し、m は、1 ~ 3 の値を有する、活性剤と、
  - ハロゲン化ホスフィン  $YP(A'R^{1a})(A'R^{1b})$  と式  $R^2SO_2NH_2$  を有するスルホンアミド化合物との、場合によっては Z で示されるルイス塩基の存在下での少なくとも1種の混合物と
- を含み、

20

ここで、

- A および A' は、同一であっても異なってもよく、独立して O、S、 $NR^3$  またはリン原子と炭素原子との間の単結合であり、
- 基  $R^3$  は、ハロゲン原子またはアルキル基または芳香族基のいずれかであり、該アルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく
- 基  $R^1$  は、 $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  によって示され、 $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、相互に同一であるかまたは異なり、一緒に結合されてもされてなくてもよく、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく、
- 基  $R^2$  は、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく
- 基 Y は、ハロゲン、好ましくは塩素である。

30

40

## 【0009】

本発明のバリエーションによると、本発明による触媒組成物は、

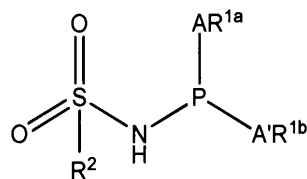
- 酸化数 (+ II) を有するニッケルの少なくとも1種の前駆体と、
- 式  $[R_3 - mAlX_m]_n$  を有する少なくとも1種の活性剤であって、基 X は、アルコキシ基 - OR またはハロゲンであり、基 R は、相互に同一であるか異なり、アルキル基または芳香族基から選択され、n は、1 ~ 2 の値を有し、m は、1 ~ 3 の値を有する、活性剤と、

50

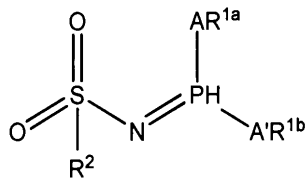
- 式 1 a )、1 b ) および / または 1 c ) :

【 0 0 1 0 】

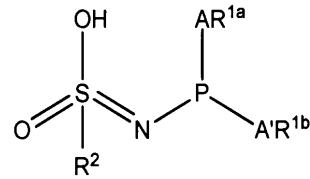
【 化 1 】



1a)



1b)



1c)

10

【 0 0 1 1 】

を有する互変異性型を有する少なくとも 1 種の配位子と

を、場合によっては、Z で示されるルイス塩基の存在下に含み、

ここで、

- A および A' は、同一であっても異なってもよく、独立して、O、S、N R<sup>3</sup> またはリン原子と炭素原子との間の単結合であり、

- 基 R<sup>3</sup> は、水素原子またはアルキル基または芳香族基のいずれかであり、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくともよく、

- 基 R<sup>1</sup> は、式 1 a )、1 b ) および 1 c ) において、R<sup>1 a</sup> および R<sup>1 b</sup> によって示され、R<sup>1 a</sup> および R<sup>1 b</sup> は、相互に同一であるかまたは異なり、一緒に結合されてもされてなくともよく、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、

- 基 R<sup>2</sup> は、アルキル基および芳香族基から選択され、該アルキル基は、環式であっても環式でなくともよく、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよく、該芳香族基は、置換されてもされてなくともよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくともよい。

【 0 0 1 2 】

本発明の状況において、用語「アルキル」は、線状または分枝状の炭化水素鎖であって、1 ~ 15 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を含有するものを意味することを意図している。好ましいアルキル基の例は、有利には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよび tert - ブチルの基から選択される。これらのアルキル基は、ヘテロ元素またはヘテロ元素を含有する基、例えばハロゲンまたはアルコキシ基により置換されてよい。用語「アルコキシ」置換基は、アルキル - O - の基を意味し、ここで、用語「アルキル」は、上記に与えられた意味を有する。アルコキシ置換基の好ましい例は、メトキシまたはエトキシ基である。

【 0 0 1 3 】

用語「環式アルキル」は、単環式炭化水素基であって、3 個超、好ましくは 4 ~ 24 個、より好ましくは 5 ~ 12 個の炭素原子を含有するもの、好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルまたはシクロドデシル基、または多環式 (2 環式または 3 環式) の基であって、3 個超、好ましくは 4 ~ 18 個の炭素原子を含有するもの、例えば、アダマンチルまたはノルボルニルの基を意味する。

【 0 0 1 4 】

用語「芳香族」は、単環式芳香族基または多環式芳香族基を意味し、好ましくは、単環式または二環式であり、5 ~ 20 個の炭素原子を含有する。この基が多環式であった場合、すなわち、それが、1 個を超える環式リングを含む場合、環式リングは、有利には、一

50

対縮合されるかまたは 結合を介して一対に接続されてよい。本発明による芳香族基は、ヘテロ元素、例えば、窒素、酸素または硫黄を含有してよい。

【0015】

アルキルまたはアリのルの基がヘテロ元素により置換されるかまたはヘテロ元素を含有する場合、これらのヘテロ元素は、好ましくは、酸素、窒素、硫黄およびリンから選択される。

【0016】

本発明において用いられる用語「配位子」は、本発明の組成物を形成するために用いられる式 1 a)、1 b) および / または 1 c) を有する互変異性型の 1 個以上を意味するとして無差別に用いられる。

10

【0017】

有利には、本発明によると、基  $R^1$ 、すなわち、 $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、相互に同一であるかまたは異なってよく、かつ、一緒に結合していてもしてなくてもよく、これらは、独立して、アルキル基および芳香族基から選択され、このアルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、かつ、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは 1 ~ 15 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を含有しかつヘテロ元素を含有してもしてなくてもよいアルキル基から選択される：この芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、5 ~ 20 個の炭素原子を含有し、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい芳香族基である。

20

【0018】

2 つの基  $R^1$  ( $R^{1a}$  および  $R^{1b}$ ) は、相互に同一であっても異なっていてよい。これらの 2 つの基  $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、一緒に結合されていてもよい。このような場合において、2 つの基  $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、ビス - フェニルまたはビス - ナフチル等の基に対応してよい。

【0019】

好ましくは、基  $R^1$ 、すなわち  $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、同一であっても異なってもよく、一緒に結合されてもされてなくてもよく、これらは、独立して、メチル、トリフルオロメチル、エチル、*n* - プロピル、*i* - プロピル、*n* - ブチル、*i* - ブチル、*t* - ブチル、ペンチル、シクロヘキシルおよびアダマンチル基から選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく；フェニル、*o* - トリル、*m* - トリル、*p* - トリル、メシチル、3, 5 - ジメチルフェニル、4 - *n* - ブチルフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - メトキシフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - イソプロポキシフェニル、4 - メトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジ - *tert* - ブチル - 4 - メトキシフェニル、4 - クロロフェニル、3, 5 - ジ (トリフルオロメチル) フェニル、ベンジル、ナフチル、ビスナフチル、ピリジル、ビスフェニル、フラニルおよびチオフェニルの基から選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよく、かつ、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい。好ましくは、基  $R^1$ 、すなわち、 $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、同一であっても異なっていてよく、一緒に結合されていてもされてなくてもよく、これらは、独立して、フェニル、*o* - トリル、*m* - トリル、*p* - トリル、メシチル、3, 5 - ジメチルフェニル、4 - *n* - ブチルフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - メトキシフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - メトキシフェニル、2 - イソプロポキシフェニル、4 - メトキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジ - *tert* - ブチル - 4 - メトキシフェニル、4 - クロロフェニル、3, 5 - ジ (トリフルオロメチル) フェニル、ベンジル、ナフチル、ビスナフチル、ピリジル、ビスフェニル、フラニルおよびチオフェニルの基から選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい。好ましくは、基  $R^1$ 、すなわち、 $R^{1a}$  および  $R^{1b}$  は、フェニルまたは *o* - トリルの基から選択される。

30

40

【0020】

有利には、本発明によると、基  $R^2$  は、アルキル基および芳香族基から選択され、この

50



アルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ原子を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、1～15個の炭素原子、好ましくは1～10個の炭素原子を含有しかつヘテロ元素を含有してもしてなくてもよいアルキル基から選択される；この芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、芳香族基は、5～20個の炭素原子を含有し、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい。

#### 【0021】

好ましくは、基  $R^2$  は、メチル、トリフルオロメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、シクロヘキシルおよびアダマンチルの基から選択され、これらは、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい；基  $R^2$  は、フェニル、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、メシチル、3,5-ジメチルフェニル、4-*n*-ブチルフェニル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2-イソプロポキシフェニル、4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル、4-クロロフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、ベンジル、ナフチル、ビスナフチル、ピリジル、ビスフェニル、フラニルおよびチオフェニルの基から選択され、これらの基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい。好ましくは、基  $R^2$  は、トリフルオロメチルまたは4-*n*-ブチルフェニルである。

#### 【0022】

有利には、本発明によると、基  $R^3$  は、水素原子またはアルキル基または芳香族基のいずれかであり、このアルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されていてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、1～15個の炭素原子、好ましくは1～10個の炭素原子を含有し、かつ、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよいアルキル基であり；この芳香族基は、置換されていてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、5～20個の炭素原子を含有し、かつ、置換されていてもされてなくてもよく、かつ、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい芳香族基である。好ましくは、基  $R^3$  は、水素原子または本発明によるアルキル基のいずれかである。

#### 【0023】

本発明による組成物は、ハロゲン化ホスフィン  $YP(A^{1a})(A^{1b})$  および式  $R^2SO_2NH_2$  を有するスルホンアミド化合物の混合物を、*Z* で表記されるルイス塩基の存在下を含む。

#### 【0024】

*Z* で表記されるルイス塩基の存在下でのハロゲン化ホスフィン  $YP(A^{1a})(A^{1b})$  と式  $R^2SO_2NH_2$  を有するスルホンアミド化合物との縮合反応によって、前記混合物は、式 1 a)、1 b) および / または 1 c) を有する互変異性型を有する配位子を形成することができる。

#### 【0025】

本発明による組成物は、式  $[R_3 - mAlX_m]_n$  を有する活性剤を含み、基 *X* は、アルコキシ基 - OR またはハロゲンであり、基 *R* は、相互に同一であるかまたは異なって、アルキルまたは芳香族の基から選択され、*n* は、1～2の値を有し、*m* は、1～3の値を有する。好ましくは、活性剤  $[R_3 - mAlX_m]_n$  の指数 *m* および *n* は整数である。好ましくは、*m* は 1～2の範囲内である。

#### 【0026】

好ましくは、活性剤は、ジエチルアルミニウムクロリド ( $Et_2AlCl$ ) および / またはジエチルアルミニウムエトキシド ( $Et_2AlOEt$ ) である。式  $[R_3 - mAlX_m]_n$  を有する活性剤は、トリアルキルアルミニウム  $AlR_3$  と ROH タイプの少なくとも1種のアルコールとの結合 (association) から生じさせられてよい。

#### 【0027】

本発明による組成物は、Zで表記されるルイス塩基を含んでもよい。本発明によるこのルイス塩基Zは、エーテルO(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>または三級アミンN(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>であってよく、基R<sup>4</sup>は、相互に同一であるかまたは異なり、一緒に結合されてもされてなくてもよく、独立して、アルキル基または芳香族基から選択され、このアルキル基は、環式であっても環式でなくてもよく、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、1～15個の炭素原子、好ましくは1～10個の炭素原子を含有し、かつ、ヘテロ元素含有してもしてなくてもよいアルキル基から選択され；該芳香族基は、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよく、好ましくは、5～20個の炭素原子を含有し、置換されてもされてなくてもよく、ヘテロ元素を含有してもしてなくてもよい芳香族基から選択される。エーテルは、好ましくは、ジエチルエーテル、メチル tert - ブチルエーテル、ジ - tert - ブチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンから選択され、単独でまたは混合物として用いられる。三級アミンは、好ましくは、トリエチルアミン、ピリジン、1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ - 7 - エンまたはN - メチルモルホリンから選択され、単独でまたは混合物として用いられる。

10

#### 【0028】

本発明による組成物がルイス塩基を、互変異性型1a)、1b)および/または1c)を有する配位子と共に含む場合、これは、1a)・Z、1b)・Zおよび/または1c)・Zに相当する式を有する付加体1d)を形成してよい。

20

#### 【0029】

バリエーションにおいて、本発明による組成物がルイス塩基Zを、互変異性型1a)、1b)および/または1c)に加えて含む場合、組成物は、前記互変異性型とルイス塩基Zとの間で形成され、式1a)・Z、1b)・Zおよび/または1c)・Zを有する少なくとも1種の付加体1d)を含んでよい。このような場合、これらの付加体は、互変異性型1a)、1b)および/または1c)と共存してよい。

#### 【0030】

本発明による組成物がハロゲン化ホスフィンYP(A<sup>1a</sup>)(A<sup>1b</sup>)と、式R<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>を有するスルホンアミド化合物との混合物を含む場合、付加体1d)は、ルイス塩基Zの存在下に形成されることができる。

30

#### 【0031】

好ましくは、付加体1d)は、三級アミンにより形成された付加体であり、式1a)・N(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>を有し、R<sup>4</sup>は、本発明の仕様に適合したものである。より好ましくは、付加体1d)は、式1a)・NEt<sub>3</sub>を有する。

#### 【0032】

本発明による組成物は、溶媒の存在下にあってもなくてもよい。有機溶媒から、特に、エーテル、アルコール、塩素含有溶媒および飽和、不飽和の、芳香族または非芳香族の、環式または非環式の炭化水素から選択される溶媒を用いることが可能である。好ましくは、溶媒は、高純度または混合物としてのいずれかでのヘキサン、シクロヘキサン、メチルクロロヘキサン、ヘプタン、ブタンまたはイソブタン、モノオレフィンまたはジオレフィンであって、好ましくは4～20個の炭素原子を含有するもの、シクロオクタ - 1, 5 - ジエン、ベンゼン、トルエン、オルト - キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、メタノールまたはエタノールおよびイオン液から選択される。溶媒がイオン液である場合、それは、有利には、特許US 6 951 831 B2およびFR 2 895 406 B1において記載されたイオン液から選択される。

40

#### 【0033】

有利には、本発明によると、酸化数(+II)を有するニッケル前駆体は、ニッケル(II)クロリド、ニッケル(II)(ジメトキシエタン)クロリド、ニッケル(II)プロミド、ニッケル(II)(ジメトキシエタン)プロミド、ニッケル(II)フルオリド、ニッケル(II)ヨージド、ニッケル(II)スルファート、ニッケル(II)カルボナート、ニッケル(II)ジメチルグリオキシム、ニッケル(II)ヒドロキシド、ニッ

50

ケル(II)ヒドロキシアセタート、ニッケル(II)オキサラート、ニッケル(II)カルボキシラート、例えば、ニッケル(II)2-エチルヘキサノアート、ニッケル(II)アセタート、ニッケル(II)トリフルオロアセタート、ニッケル(II)トリフラート、ニッケル(II)アセチルアセトナート、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ニッケル(II)フェナート、アルキルニッケル(II)クロリド、アリルニッケル(II)ブロミド、メタリルニッケル(II)クロリドダイマー、アリルニッケル(II)ヘキサフルオロホスファート、メタリルニッケル(II)ヘキサフルオロホスファート、ビスシクロペンタジエニルニッケル(II)、ビスアリルニッケル(II)およびビスメタリルニッケル(II)から選択される；それらは、それらの水和型または非水和型であり、単独でまたは混合物として用いられる。

10

**【0034】**

本発明によると、式1a)、1b)、1c)および/または1d)を有する配位子と、ニッケル前駆体との間のモル比は、好ましくは0.05~10の範囲内、好ましくは0.5~3の範囲内である。

**【0035】**

本発明によると、活性剤とニッケル前駆体との間のモル比は、好ましくは1~500の範囲内、好ましくは1~100の範囲内、好ましくは1~30の範囲内、好ましくは2~15の範囲内である。

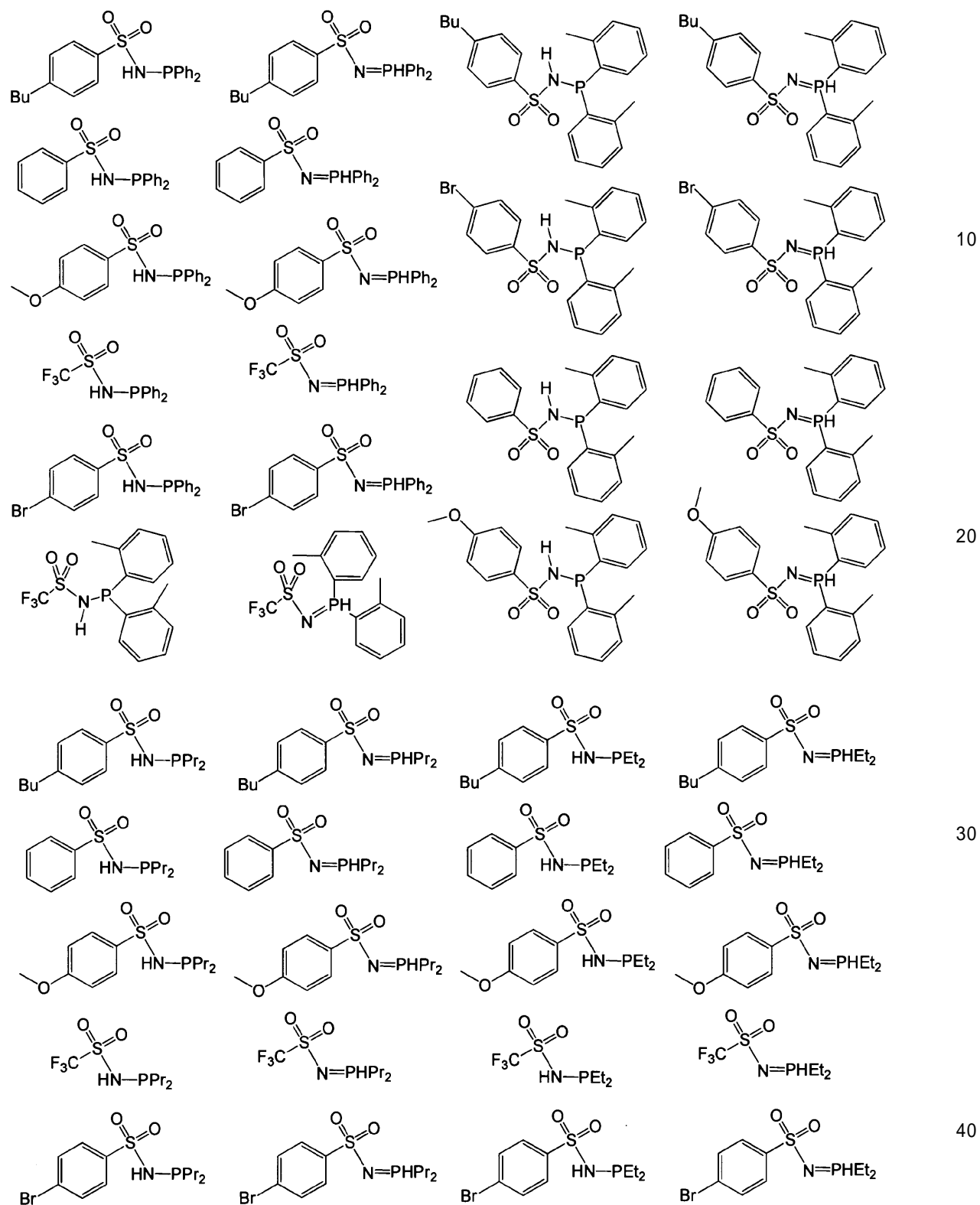
**【0036】**

本発明の組成物の調製のために適切であってよい配位子の徹底的でないリストが下記に示される。配位子は、ここでは、それらの限定的な型1a)および1b)で示される。

20

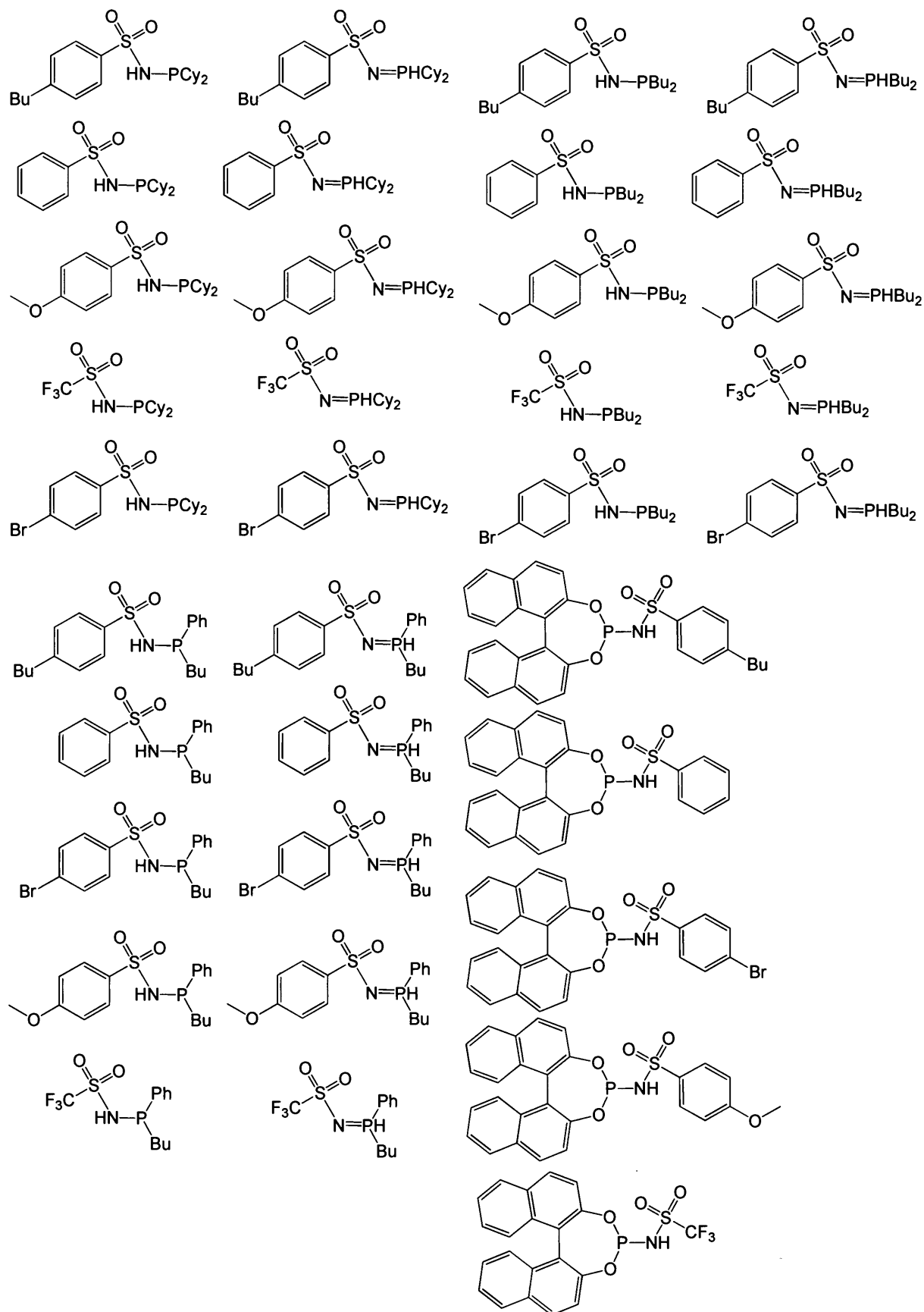
**【0037】**

【化 2】



【 0 0 3 8 】

## 【化 3】



10

20

30

40

## 【0039】

(本発明による組成物の調製)

50

本発明による組成物は、ハロゲン化ホスフィン  $Y P (A R^{1a}) (A', R^{1b})$  と式  $R^2 S O_2 N H_2$  を有するスルホンアミド化合物との間の混合物を介して、Zで表示されるルイス塩基、酸化数 (+ I I) を有するニッケル前駆体、および式  $[R_3 - m A l X_m]_n$  を有する活性剤の存在下で得られてよい。

【0040】

本発明による組成物は、式 1 a)、1 b) および / または 1 c) を有する互変異性型を有する配位子、酸化数 (+ I I) を有するニッケル前駆体、および式  $[R_3 - m A l X_m]_n$  を有する活性剤の混合物を介して得られてもよい。

【0041】

これらの組成物は、少なくとも付加体 1 d) を含んでもよい。

10

【0042】

(本発明による組成物の使用)

本発明による組成物は、化学変換反応、例えば、オレフィンのオリゴマー化、水素化、ヒドロホルミル化、またはクロスカップリング反応における触媒として用いられてよい。特に、これらの錯体は、オレフィンの供給原料、有利には、2 ~ 10 個の炭素原子を含有するもののオリゴマー化のための方法において用いられる。

【0043】

好ましくは、オリゴマー化方法は、エチレンの 1 - ブテンへのダイマー化のための方法である。

【0044】

オリゴマー化法のための溶媒は、有機溶媒、好ましくは、エーテル、アルコール、塩素含有溶媒および飽和、不飽和、芳香族性または非芳香族性の、環式または非環式の炭化水素から選択されてよい。特に、前記溶媒は、高純度のまたは混合物としての、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、ブタンまたはイソブタン、モノオレフィンまたはジオレフィン、好ましくは 4 ~ 20 個の炭素原子を含有するもの、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、メタノールおよびエタノール、およびイオン液から選択される。前記反応溶媒がイオン液である場合、それは、有利には、特許US 6 951 831 B2およびFR 2 895 406 B1において記載されているイオン液から選択される。

20

【0045】

オリゴマー化は、モノマー単位の、一般式  $C_p H_{2p}$  を有する 1 種の化合物または化合物の混合物への変換として定義され、 $4 \leq p \leq 80$ 、好ましくは  $4 \leq p \leq 50$ 、より好ましくは  $4 \leq p \leq 26$ 、大いに好ましくは  $4 \leq p \leq 14$  である。

30

【0046】

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

【0047】

前記オレフィンが希釈されている場合、前記オレフィン、1 種以上のアルカン、例えば、石油精製法、例えば、接触分解または水蒸気分解から得られる「留分」において見出されるものにより希釈される。

40

【0048】

供給原料の前記オレフィン、非化石供給源、例えばバイオマスから得られてよい。例として、本発明によるオリゴマー化法において用いられるオレフィン、アルコールから、特に、アルコールの脱水によって生じさせられてよい。

【0049】

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

【0050】

50

オリゴマー化法は、有利には、大気圧と  $20\text{ MPa}$  との間の範囲内、好ましくは  $0.1 \sim 8\text{ MPa}$  の範囲内の全圧、 $-40 \sim +250$  の範囲内、好ましくは  $-20 \sim 150$  の範囲内の温度で操作される。

【0051】

反応によって生じた熱は、当業者に知られているあらゆる手段を用いて除去されてよい。

【0052】

特定の実施形態において、本発明によるオリゴマー化法は、

a) ハロゲン化ホスフィン  $Y P(A R^{1a})(A' R^{1b})$  と、式  $R^2 S O_2 N H_2$  を有するスルホンアミド化合物とを、場合によっては、本発明によるルイス塩基の存在下に縮合させるための工程、

b) 場合による、工程 a) から得られた反応生成物を分離して、互変異性型 1 a)、1 b) および / または 1 c)、および / または場合によっては付加体 1 d) を有する液体を得るための工程、

c) 供給原料を、工程 a) から得られた反応生成物または分離工程 b) から得られた互変異性型 1 a)、1 b) および / または 1 c)、および / または場合による付加型 1 d) を有する液体、ニッケル前駆体および活性剤と接触させるための工程を含む。

【0053】

用語「分離工程」は、工程 a) の反応生成物を精製するための、式 1 a)、1 b)、1 c) または 1 d) を有する液体またはそれらの混合物から不純物を単離することができるあらゆる工程を意味する。分離工程は、例えば、ろ過のための工程であってよい。

【0054】

工程 a) は、好ましくは  $-80 \sim 120$  の範囲内の温度で、有利には有機溶媒中で行われる。ルイス塩基が、工程 s) の縮合反応のための試薬に対して過剰に、例えば試薬の当量当たり  $1.1 \sim 3$  当量で用いられてよい。ハロゲン化ホスフィン  $Y P(A R^{1a})(A' R^{1b})$  および式  $R^2 S O_2 N H_2$  を有するスルホンアミド化合物の試薬は、有利には、化学量論量で反応させられる。ハロゲン化ホスフィン  $Y P(A R^{1a})(A' R^{1b})$  は、式  $R^2 S O_2 N H_2$  を有するスルホンアミド化合物に対するモル比： $0.2 \sim 1$  で用いられてよい。

【0055】

オリゴマー化法は、閉鎖系で、半開放系で、または連続的に、1つ以上の反応段階により行われてよい。1種または複数種の試薬と、触媒系との間の良好な接触を確実にするために激しい攪拌が有利には行われる。

【0056】

有利には、オリゴマー化法は、供給原料の存在下に、通常の攪拌、加熱および冷却の装置を備えた反応器に、一方でニッケル前駆体および配位子および / または場合による分離工程 b) から得られた付加体 1 d) の混合物、またはニッケル前駆体および工程 a) から得られた反応生成物の混合物を導入すること、他方で活性剤を導入することによって行われる。

【0057】

オリゴマー化法は、不連続的に行われてよい。この場合、選択された容積の本発明による組成物を含む溶液が、通常の攪拌、加熱および冷却の装置を備えた反応器に導入される。

【0058】

オリゴマー化法は、連続的な方法で行われてもよい。この場合、本発明の組成物の元素を含む溶液は、オレフィンと同時に、従来の機械的手段を用いてまたは外部再流通によって攪拌された反応器に、所望の温度を維持しながら注入される。

【0059】

触媒組成物は、当業者に知られているあらゆる通常的手段によって破壊され、次いで、

10

20

30

40

50

反応生成物並びに溶媒が、例えば蒸留によって分離される。変換されなかったオレフィン  
は、反応器に再循環させられてよい。

#### 【0060】

本発明による方法は、直列の1つ以上の反応段を有する反応器において行われてよく、  
オレフィン性供給原料および/または触媒組成物は、事前に調整されたうえで、第1段ま  
たは第1および任意の他の段のいずれかに連続的に導入される。反応器の出口において、  
触媒組成物は、失活させられてよく、これは、例えば、アンモニアおよび/または水酸化  
ナトリウムの水溶液および/または硫酸の水溶液を注入することによる。供給原料中に存  
在するかもしれない未転化オレフィンおよび任意のアルカンは、次いで、蒸留によってオ  
リゴマーから分離される。

10

#### 【0061】

本方法の生成物は、例えば、自動車のための燃料成分として、アルデヒドおよびアルコ  
ールの合成のためのヒドロホルミル化法における供給原料として、化学製品、医薬または  
香水産業のための成分としておよび/またはプロピレンの合成のためのメタセシス法にお  
ける供給原料としての適用を見出してよい。

#### 【0062】

以下の実施例は、本発明を例証するが、本発明の範囲を制限するものではない。

#### 【0063】

(実施例1)

(単離された配位子の合成)

20

(配位子SP1の合成)

トリフルオロメタンスルホンアミド(2.4g, 16mmol, 1当量)およびトリエ  
チルアミンZ(4.2g, 40mmol, 2.6当量, 6mL)が、テトラヒドロフラン  
(THF)30mLに溶解させられた。第2のシュレンク管において、ジ(o-トリル)  
クロロホスフィンが、THF10mLにより溶解させられた。THF10mL中のクロロ  
ホスフィン(4g, 16mmol, 1当量)の溶液が、スルホンアミドの溶液に滴下され  
、白色沈殿物が生じた。20分後に、混合物はろ過され、固体は、THF10mLにより  
2回すすがれた。液相は、真空下に蒸発させられ、無色油状物が得られた。ジエチルエー  
テル20mLが、前記油状物に加えられ、白色粉体が沈殿した。粉体は、ジエチルエー  
テル5mLにより3回すすがれた。真空乾燥処理の後、粉体2.52gが得られた。すなわ  
ち、収率は、68%であった。

30

#### 【0064】

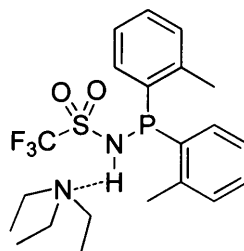
主生成物(SP1)は、互変異性型1d) = 1a) · Z (Z = NEt<sub>3</sub>)に相当するも  
のであり、このものは、<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)、<sup>31</sup>P NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)、<sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)および<sup>13</sup>C NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)分光法によって特徴  
付けられた。

<sup>31</sup>P NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 22.6

#### 【0065】

【化4】

40



SP1

#### 【0066】

(配位子SP2の合成)

50



トリフルオロメタンスルホンアミド (2.4 g, 16 mmol, 1 当量) およびトリエチルアミン Z (4.2 g, 40 mmol, 2.6 当量, 6 mL) が、テトラヒドロフラン (THF) 30 mL に溶解させられた。第 2 のシュレンク管において、ジ (o-トリル) クロロホスフィンが、THF 10 mL により溶解させられた。THF 10 mL 中のクロロホスフィン (4 g, 16 mmol, 1 当量) の溶液が、スルホンアミドの溶液に滴下され、白色沈殿物が生じた。20 分後に、混合物はろ過され、固体は、THF 10 mL により 2 回すすがれた。トリエチルアミンが、50 で真空下に除去された。沈殿した配位子は、ジエチルエーテル 5 mL により 3 回すすがれた。真空乾燥処理の後、粉体 3.46 g が得られた。すなわち、収率は、60% であった。

【0067】

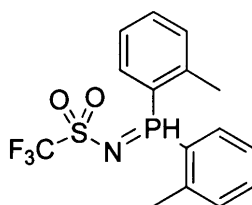
10

主生成物 (SP2) は、互変異性型 1b) に相当するものであり、このものは、 $^3\text{ }^1\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )、 $^3\text{ }^1\text{P}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )、 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) および  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 分光法によって特徴付けられた。

$^1\text{P}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 15.8

【0068】

【化 5】



SP2

20

【0069】

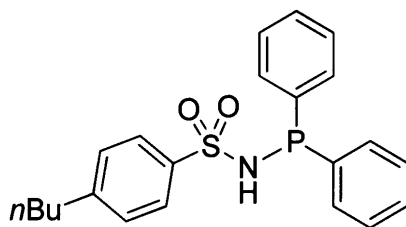
(配位子 SP3 の合成)

配位子 (SP3) は、互変異性型 1a) に相当するものであり、このものの合成は、文献: F. G. Terrade, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 1826-1835 に記載された方法に従って行われた。

30

【0070】

【化 6】



SP3

40

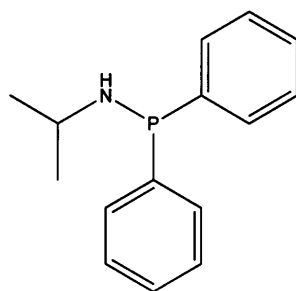
【0071】

(配位子 L (比較) の合成)

L の合成は、文献: M. S. Balakrishna, J. Organomet. Chem. 1990, 203-216 に記載された方法に従って行われた。

【0072】

## 【化 7】

**L**

10

## 【0073】

(エチレンオリゴマー化試験の実施)

種々の触媒試験における成分(ニッケル(II)前駆体、配位子および活性剤)の性質並びにそれらの量は、表1に記載されている。

## 【0074】

40 に加熱されていた反応器にトルエン(94 mL)が導入された。ニッケル前駆体( $n_{\text{Ni}} = 10 \mu\text{mol}$ )および配位子を含有する溶液5 mLが次いで加えられた。反応媒体は、15分にわたって、約2バールのエチレン下に撹拌された。反応器は次いで脱気された。活性剤を含有する溶液1 mLが次いで加えられた。反応器は速やかに加圧された(30バールのエチレン)。反応器は次いで40 に加熱された。

20

## 【0075】

エチレン50 gが導入された後または表1に指示される反応時間の後に試験は停止せられた。反応器は次いで減圧され、気相クロマトグラフィーによって気相が定量・定性分析された。液相は計量され、中和され、気相クロマトグラフィーによって分析された。

## 【0076】

【表 1】

表 1：単離された配位子の評価

Exx	触媒 前駆体	配位子 (配位子 /Niの比)	活性剤 (Al /Niの比)	時間 (分)	活性 (10 <sup>3</sup> g/(gNi.h))	C4 <sup>a</sup> (重量 %)	C6 <sup>a</sup> (重量 %)	C8 <sup>a</sup> (重量 %)	1- C4 <sup>b</sup> (%)
1	Ni(acac) <sub>2</sub>	SP1 (1)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	30	216	79.4	15.9	4.7	97.4
2	Ni(2- EH) <sub>2</sub>	SP1 (1)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	45	168	86.4	11.8	1.8	98.9
3	Ni(2- EH) <sub>2</sub>	SP1 (2)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	90	53	89.4	9.6	1.0	99+
4	Ni(naph) <sub>2</sub>	SP1 (2)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	30	115	88.1	10.7	1.1	99+
5	Ni(2- EH) <sub>2</sub>	SP1 (2)	Et <sub>2</sub> AlCl (15)	90	45	96.5	3.5	0.0	94.7
6	Ni(2- EH) <sub>2</sub>	SP2 (2)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	30	204	85.3	12.6	2.1	99+
7	Ni(2- EH) <sub>2</sub>	SP3 (2)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	10	26	84.7	9.3	6.0	99+
8	Ni(2- EH) <sub>2</sub>	L (2)	Et <sub>2</sub> AlOEt (2.5)	90	0	-	-	-	-

操作条件：n<sub>Ni</sub> = 10 μmol, 40 °C, エチレン 30 bar, トルエン (100 mL)

<sup>a</sup>重量% = 形成された生成物に対する重量百分率 <sup>b</sup>1-C4 (%) = C4留分中の1-ブテンの百分率  
acac = アセチルアセトナート, naph = ナフテナート, 2-EH = 2-エチルヘキサノアート 配位子/NiおよびAl/Niの比は、モル比として表される

## 【0077】

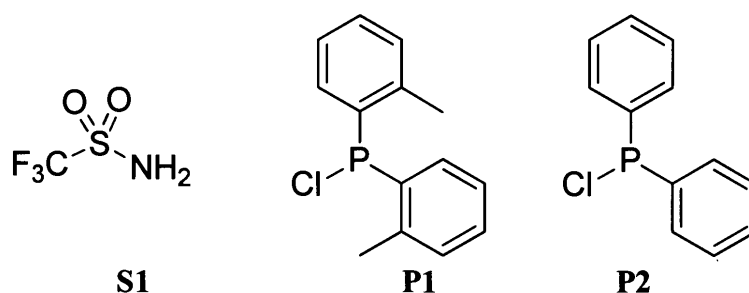
本発明に合致する触媒組成物 (Exx 1 ~ 7) は、本発明に合致しない、配位子 L を含む Exx 8 の組成物と比較してエチレンの1-ブテンへのダイマー化において良好な活性および良好な選択性を呈していた。

## 【0078】

(スルホンアミド (S) およびクロロホスフィン (S) からの配位子の形成およびエチレンのオリゴマー化試験の実施)

## 【0079】

## 【化 8】



## 【0080】

種々の触媒試験において考慮される成分 (スルホンアミド (S)、クロロホスフィン (P)、トリエチルアミン (Z)、触媒前駆体、配位子および活性剤) の性質並びにそれらのそれぞれの量は、表 2 に記載されている。

## 【0081】

スルホンアミド (S) (量は表2を参照のこと) およびトリエチルアミンが、無水トルエン 10 mL に溶解させられた。第2のシュレンク管において、クロロホスフィン (P) (2 mmol) が、無水トルエン 10 mL により溶解させられ、次いで、スルホンアミドの溶液に滴下され、白色沈殿物が生じた。10分～3時間の後に (反応の進行は  $^31\text{P}$  NMR によってモニタリングされた)、混合物はろ過された。それは、式1a)、1b)、1c) および/または1d) を有する種々の配位子および/または付加体の混合物を含むことができた。20  $\mu\text{mol}$  のリン当量の部分が、次いで、除去され、触媒ニッケル前駆体  $\text{Ni} (2\text{-EH})_2$  10  $\mu\text{mol}$  を含有する溶液に加えられた。その容積は、全容積 5 mL を得るように調節されたものである。

10

## 【0082】

トルエン (94 mL) が、40 に加熱されていた反応器に導入された。上記のようにして調製された、ニッケル前駆体 ( $n\text{Ni} = 10 \mu\text{mol}$ ) を含有する溶液 5 mL が次いで加えられた。反応媒体は、15分にわたって、約2バールのエチレン下に撹拌された。反応器はその後脱気された。活性剤を含有する溶液 1 mL が次いで加えられた。反応器は、速やかに加圧された (30バールのエチレン)。反応器は、次いで、45 に加熱された。

## 【0083】

エチレン 50 g が導入された後または表に指し示された反応時間の後に試験は停止させられた。反応器は、次いで、減圧され、気相は、気相クロマトグラフィーによって定量・定性分析された。液相は、計量され、中和され、気相クロマトグラフィーによって分析された。

20

## 【0084】

## 【表2】

表2：スルホンアミドSとクロロホスフィンPの混合物からの触媒組成物の評価

Exx	混合物	比 S/P/Ni	比 NEt <sub>3</sub> /P	温度 (°C)	時間 (分)	活性 (10 <sup>3</sup> g/(gNi·h))	C4 <sup>a</sup> (重量 %)	C6 <sup>a</sup> (重量 %)	C8 <sup>a</sup> (重量 %)	1-C4 <sup>b</sup> (%)
1	S1+P1	2/2/1	2.6	60	45	40	85.7	11.8	2.5	99+
2	S1+P1	2/2/1	2.0	60	45	61	84.4	13.7	1.9	99+
3	S1+P1	2/2/1	1.1	45	90	23	89.3	9.6	1.1	99+
4	S1+P2	2.2/2/1	1.7	60	90	13	98.4	1.6	0.0	96.9
5	S1+P2	4/2/1	1.4	60	90	20	98.1	1.8	0.1	96.0

30

操作条件：触媒前駆体： $\text{Ni} (2\text{-EH})_2$ ,  $n\text{Ni} = 10 \mu\text{mol}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  ( $\text{Al}/\text{Ni} = 2.5$ ), 30 bar C<sub>2</sub>, トルエン (100 mL), 90分. 2-EH = 2-エチルヘキサノート <sup>a</sup>重量% = 形成された生成物に対する重量百分率 <sup>b</sup>1-C4 (%) = C4留分中の1-ブテンの百分率 比S/P/Niは、モル比として表され、比NEt<sub>3</sub>/Pは、モル比として表される

40

## 【0085】

本発明によるスルホンアミド (S) とクロロホスフィン (P) の混合物から得られた本発明に合致する触媒組成物 (Exxs 1～5) は、エチレンの1-ブテンへのダイマー化について良好な活性および良好な選択性を呈していた。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/075288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J31/22 B01J31/14 C07C2/32  
ADD. B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 889 602 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 28 October 2015 (2015-10-28) the whole document	1-18
A	FRÉDÉRIC G. TERRADE ET AL: "Synthesis, Coordination Chemistry, and Cooperative Activation of H <sub>2</sub> with Ruthenium Complexes of Proton-Responsive METAMORPhos Ligands", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, vol. 2014, no. 10, 19 April 2014 (2014-04-19), pages 1826-1835, XP055161364, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.201301215 cited in the application Schema 3; table 1	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2017

Date of mailing of the international search report

13/02/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, Matthias

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/075288

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 889 601 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 28 October 2015 (2015-10-28) page 18, line 20 - page 19, line 10; claims 7,9,13; examples; compounds L1,L3,L4 -----	1,2,12, 13
X	CA 2 889 386 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 28 October 2015 (2015-10-28) page 21, line 22 - page 22, line 12; claims 10,11,14-16; examples; compounds C1-C10 -----	1,2,12, 13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/075288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2889602	A1	28-10-2015	CA 2889602 A1 28-10-2015
			EP 2939742 A1 04-11-2015
			FR 3020285 A1 30-10-2015
			JP 2015214540 A 03-12-2015
			US 2015306588 A1 29-10-2015
-----			
CA 2889601	A1	28-10-2015	CA 2889601 A1 28-10-2015
			EP 2939744 A1 04-11-2015
			FR 3020287 A1 30-10-2015
			JP 2015209429 A 24-11-2015
			US 2015307537 A1 29-10-2015
-----			
CA 2889386	A1	28-10-2015	CA 2889386 A1 28-10-2015
			EP 2939743 A1 04-11-2015
			FR 3020286 A1 30-10-2015
			JP 2015209428 A 24-11-2015
			US 2015306589 A1 29-10-2015
-----			

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/075288

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01J31/22 B01J31/14 C07C2/32  
 ADD. B01J31/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CA 2 889 602 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 28 octobre 2015 (2015-10-28) le document en entier	1-18
A	FRÉDÉRIC G. TERRADE ET AL: "Synthesis, Coordination Chemistry, and Cooperative Activation of H <sub>2</sub> with Ruthenium Complexes of Proton-Responsive METAMORPhos Ligands", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, vol. 2014, no. 10, 19 avril 2014 (2014-04-19), pages 1826-1835, XP055161364, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.201301215 cité dans la demande Schema 3; tableau 1	1-18

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 janvier 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/02/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Goebel, Matthias



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/075288

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CA 2 889 601 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 28 octobre 2015 (2015-10-28) page 18, ligne 20 - page 19, ligne 10; revendications 7,9,13; exemples; composés L1,L3,L4 -----	1,2,12, 13
X	CA 2 889 386 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]; UNIV AMSTERDAM [NL]) 28 octobre 2015 (2015-10-28) page 21, ligne 22 - page 22, ligne 12; revendications 10,11,14-16; exemples; composés C1-C10 -----	1,2,12, 13

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/075288

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 2889602	A1	28-10-2015	CA 2889602 A1	28-10-2015
			EP 2939742 A1	04-11-2015
			FR 3020285 A1	30-10-2015
			JP 2015214540 A	03-12-2015
			US 2015306588 A1	29-10-2015
-----				
CA 2889601	A1	28-10-2015	CA 2889601 A1	28-10-2015
			EP 2939744 A1	04-11-2015
			FR 3020287 A1	30-10-2015
			JP 2015209429 A	24-11-2015
			US 2015307537 A1	29-10-2015
-----				
CA 2889386	A1	28-10-2015	CA 2889386 A1	28-10-2015
			EP 2939743 A1	04-11-2015
			FR 3020286 A1	30-10-2015
			JP 2015209428 A	24-11-2015
			US 2015306589 A1	29-10-2015
-----				

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72)発明者 ブレイユ ピエール - アラン

フランス国 リヨン リュ マゼノット 0 1 3 0

(72)発明者 ペリエ エマニュエル

フランス国 テュパン セモン ロット レ オリヴィエール 0 0 3 8

Fターム(参考) 4G169 AA06 BA21A BA21B BA27A BA27B BA47A BC16A BC16B BC68A BC68B

BE01B BE11B BE14B BE21B BE27B BE34B BE37B BE45B CB47 DA02

FA01 FB77 FC08

4H006 AA02 AC21 BA09 BA21 BA48

4H039 CA29 CF10

4H050 AA01 AB40 AD15 BB25 WA15 WA27