

심사관 : 김동석

(54) 지지된 비스(인) 리간드를 사용한 올레핀의 히드로포름일화 반응

요약

올레핀의 히드로포름일화 반응을 포함하는 히드로포름일화 반응에 사용되는 지지된 비스(인) 리간드가 개시된다. 촉매는 리간드가 촉매적 활성 금속 (예를 들면, 로듐 또는 이리듐)과 착화되어 형성된다.

색인어

올레핀, 히드로포름일화 반응, 비스(인) 리간드, 로듐

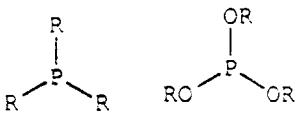
명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 지지된 비스(인) 리간드를 사용한 불포화 유기 화합물의 히드로포름일화 반응에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 지지된 비스(인) 리간드를 사용한 올레핀의 히드로포름일화 반응에 관한 것이다.

배경기술

인 리간드는 상업적으로 중요한 많은 화학적 변환에 사용되는 촉매 반응에서 일반적인 것이다. 촉매 반응에서 공통적으로 사용되는 인 리간드에는 하기 나타낸 포스핀 (A), 및 포스파이트 (B)가 포함된다. 이들 식에서, R은 실제로 임의의 유기기 일 수 있다. 모노포스핀 및 모노포스파이트 리간드는 공여체로서 금속에 작용하는 단일의 인 원자를 함유하는 화합물이다. 비스포스핀, 비스포스파이트 및 비스(인) 리간드는 일반적으로 두 개의 인 공여체 원자를 함유하며, 일반적으로 전이 금속과 함께 환상의 킬레이트 구조를 형성한다.



A B

특히 중요한 인 리간드를 사용하는 공업적으로 중요한 두 종류의 촉매 반응은 올레핀 히드로시아나화 반응 및 올레핀 히드로포름일화 반응이다. 이들 변환 모두에 있어서 포스파이트 리간드는 특히 우수한 리간드이다. 예를 들면, 한자리 포스파이트 리간드와의 전이 금속 착물을 사용한 에틸렌계 불포화 화합물의 히드로시아나화 반응은 선행기술에 잘 기록되어 있다 (참조. 미국특허 제3,496,215호, 동 제3,631,191호, 동 제3,655,723호 및 동 제3,766,237호 및 톨만의 문헌 (Advances in Catalysis, 33, 1, 1985)). 두자리 비스포스파이트 리간드가 모노올레핀계 및 디올레핀계 화합물의 히드로시아나화 반응 뿐만 아니라, 비공액 2-알킬-3-모노알켄니트릴의 3- 및(또는) 4-모노알켄 선형 니트릴로의 이성질화 반응에 유용한 것으로 입증되었다 (참조. 미국특허 제5,512,695호, 동 제5,512,696호 및 WO 95/14659호). 또한, 두자리 포스파이트 리간드는 활성화된 에틸렌계 불포화 화합물의 히드로시아나화 반응에 특히 유용한 리간드로 입증되었다 (참조. 베이커 및 프랭클의 문헌 (J. Chem. Soc., Chem Commun., 1292, 1991); 베이커 등의 문헌 (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 803, 1991); WO 93/03839호). 두자리 포스파이트 리간드는 또한 알켄 히드로포름일화 반응에 유용하다. 예를 들면, 미국특허 제 5,25,113호는 유기 디히드록실 가교기와 연결된 두 개의 인 원자를 함유하는 유기 두자리 리간드가 로듐을 포함하는 균일한 히드로포름일화 반응 촉매 시스템에 사용되는 히드로포름일화 반응을 설명한다. 상기 특허는 상기 촉매 시스템을 사용하여 알켄계 불포화 유기 화합물, 예를 들면 1-옥텐 또는 이량화의 부타디엔의 히드로포름일화 반응에 의하여 알데히드를 제조하는 방법을 설명한다. 또한, 관능화된 에틸렌계 불포화 화합물의 히드로포름일화 반응에서 로듐과 함께 포스파이트 리간드가 개시되어 있다 (Cuny et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2066). 이들 선행 기술의 예는 촉매 반응에서의 비스포스파이트 리간드의 용도를 입증한다.

이들 선행 기술의 시스템들이 상업적으로 존재할 수 있는 촉매를 대표하지만, 이들은 중요한 단점을 갖고 있다. 기본적으로 리간드 및 금속으로 이루어지는 촉매는 반응 생성물로부터 분리되어야 한다. 통상, 이것은 반응 대역으로부터 생성물 및 촉매 혼합물을 제거하고, 분리과정을 수행함으로써 이루어진다. 통상의 분리 절차에는 불혼화성 용매를 사용한 추출법, 증류법 및 상분리가 있다. 이들 모든 예에서, 리간드 및(또는) 금속으로 이루어지는 촉매의 일부는 손실된다. 예를 들면, 비휘발성 촉매로부터 휘발성 생성물의 증류는 촉매의 열분해를 초래한다. 유사하게, 추출법 또는 상분리법은 생성물 상으로의 촉매의 부분적 손실을 초래한다. 이들 리간드 및 금속은 종종 값이 비싸며, 따라서 상업적으로 존재할 수 있는 방법을 위해서는 이러한 손실을 최소한으로 유지하는 것이 중요하다.

촉매 및 생성물 분리의 문제를 해결하기 위한 한 방법은 불용성 지지체에 촉매를 부착하는 것이다. 이러한 접근의 예는 앞서 설명되었으며, 본 주제에 대한 일반적인 참고가 문헌 (Supported Metal Complexes, D. Reidel Publishing, 1985, Acta Polymer. 1996, 47, 1 및 Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, 1982, chapter 55)에서 발견될 수 있다. 구체적으로, 고체 지지체에 부착된 모노포스핀 및 모노포스파이트 리간드가 이들 참조문헌 및 또한 문헌 (Macromol. Symp. 1994, 80, 241)에 설명되어 있다. 또한, 예를 들면 미국특허 제5,432,289호, 문헌 (J. Mol. Catal. A 1996, 112, 217) 및 문헌 (J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996, 653)에 설명된 것처럼 비스포스핀 리간드가 고체 지지체에 부착되어 촉매 반응에 사용된다. 이들 선행 기술의 예의 고체 지지체는 사실상 유기, 예를 들면 중합체 수지 또는 무기 화합물일 수 있다.

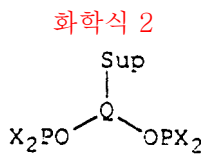
함께 계류중인 1997년 7월 29일 출원된 가출원 제60/054,003호는 올레핀의 히드로시안화 반응을 위하여 니켈에 배워진 지지된 비스(인) 리간드를 이용하여 촉매적 히드로시안화 반응과 관련된 많은 문제를 극복한다.

이들 선행 기술의 시스템은 오늘날까지 여러 단점을 가지고 있으며, 아직 상업적인 위치에 도달하지 못하였다. 문헌에 언급된 단점은 금속 침출 및 불량한 반응 속도이다. 이외에, 선행 기술의 시스템은 종종 리간드 배위 특성, 예를 들면 전자 및 입체 크기의 분명한 조절이 쉽지 않다. 히드로포름일화 반응과 관련하여 선행 기술 고유의 결함 및 문제점을 극복한 지지된 비스(인) 리간드 시스템이 필요하다. 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명을 참조로 할 때, 당업자에게는 분명하게 될 것이다.

<발명의 요약>

본 발명은 지지된 디올을 이용하여 지지체에 공유 결합된 비스(인) 리간드를 킬레이팅하는 올레핀의 히드로포름일화 반응을 제공한다. 바람직하게는, 지지체는 가교결합된 폴리스티렌 수지 또는 기타 유기 중합체 수지와 같은 불용성 중합체이다.

지지된 비스(인) 리간드는 하기 화학식 2의 구조를 갖는다.



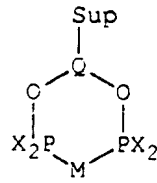
식중, Q는 지지체 (Sup)에 OPX₂ 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이다.

바람직하게는 X는 아릴옥시드 또는 아릴이다.

지지된 촉매 조성물은 하기 화학식 3의 구조를 갖는다.

화학식 3



식중, Q는 지지체 (Sup)에 OPX₂ 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

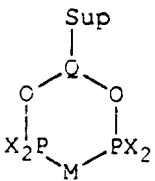
X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이며,

M은 촉매적 변환을 수행할 수 있는 전이 금속이다.

바람직하게는 X는 아릴옥시드 또는 아릴이고, M은 Ni, Rh, Co, Ir, Pd, Pt 또는 Ru이다.

특히, 본 발명은 하기 화학식 3의 지지된 촉매 조성물의 존재하에서 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물을 CO 및 H₂와 반응시키는 것을 포함하는 히드로포름일화 방법을 제공한다.

<화학식 3>



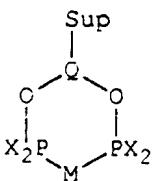
식중, Q는 지지체 (Sup)에 OPX₂ 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이며,

M은 로듐 및 이리듐으로 이루어지는 군에서 선택된다.

또한, 본 발명은 하기 화학식 3의 지지된 촉매 조성물의 존재하에서 아시클릭의 방향족 올레핀 화합물을 CO 및 H₂와 반응시키는 것을 포함하는 방향족 올레핀의 히드로포름일화 방법을 제공한다.

<화학식 3>



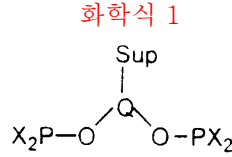
식중, Q는 지지체 (Sup)에 OPX₂ 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이며,

M은 로튬이다.

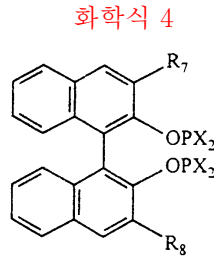
본 방법은 액체 또는 증기상으로 수행될 수 있다.

또한, 하기 화학식 1의 지지된 비스(인) 리간드를 로튬 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 지지된 로튬 비스포스파이트 히드로포름일화 반응 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.



식중, Q는 지지체에 두 개의 인 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이거나, 또는 PX₂ 잔기는 고리를 형성하고, X₂는 디(알콕시), 디(아릴옥시), 디(알킬) 또는 디(아릴)이다. 바람직한 구현예에서 화학식 1의 지지된 리간드는 또한 하기 화학식 4를 특징으로 한다.



식중, 연결기 Q는 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 가교기이고,

비나프탈렌 가교기의 3,3' 위치에서의 치환체 R₇ 및 R₈은 탄소수 2 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 니트릴기, 트리아릴실릴기 또는 트리아릴킬릴기이고, R₇ 및 R₈ 중 적어도 하나는 지지체 (Sup)에 공유 결합되며,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 아릴이거나, 또는 PX₂ 잔기는 고리를 형성하고, X₂는 디(알콕시), 디(아릴옥시), 디(알킬) 또는 디(아릴)이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 기본 목적은 함께 계류중인 1997년 7월 29일 출원된 가출원 제60/054,003호에 설명된 불용성 지지체에 공유 부착된 촉매를 이용한 개선된 히드로포름일화 반응을 제공하는 것이다. 본 방법의 이점은 다음과 같다.

·이들 촉매는 불용성이며 비휘발성이어서, 여과법 또는 다른 수단에 의하여 반응 매질로부터 쉽게 분리되거나, 또는 액체 또는 기체 상의 담체 스트림을 사용하는 고정상 베드의 유동 반응기에 사용된다.

·공여체 원자의 킬레이팅 배열은 촉매에게 상업적으로 실제적인 활성 및 선택도를 부여한다. 특히, 본원에서 설명된 킬레이팅제는 비스포스파이트 리간드를 기재로 하며, 가용성 유도체가 모노포스파이트 리간드에 비하여 현저히 개선된 반응 속도 및 선택도를 촉매에 제공하는 것으로 알려져 있다.

·공여체 원자의 킬레이팅 배열은 더욱 강한 리간드-금속 상호작용을 초래하여 금속 침출을 위한 전위를 크게 최소화시킨다.

·킬레이팅 원자 사이의 거리, 이들 원자의 입체 환경 및 공여체 원자의 전자 특성을 방법학적으로 변경시키는 것이 가능하여 리간드 배위 특성의 분명한 조절을 제공하며, 이는 촉매 성능의 최적화를 위한 중요한 기회를 허용한다.

·촉매적으로 활성인 부위의 바로 근처의 화학적 환경은 고체 지지체 매트릭스 전반에 균일하다. 따라서, 촉매는 상이한 촉매의 전체적 효과와 달리 촉매의 "단일 부위" 유형으로서 작용한다.

본원에서 설명된 지지된 비스(인) 리간드는 일반적으로 촉매적으로 활성인 금속과 결합될 때 촉매를 형성한다. 생성된 지지된 촉매는 반응 매질, 반응 기질 및 생성물로부터 별도의 상을 형성한다. 반응 매질은 유의한 촉매적 반응을 간섭하지 않는 액체 용매로 이루어지거나 또는 기체상, 예를 들면 불활성 담체 기체 및 기체상 반응물 및 생성물일 수 있다.

<지지체의 설명>

본 발명의 내용과 관련하여 하기 기준에 부합하는 한 실제 임의의 고체 물질이 지지체로서 사용될 수 있다.

·본 물질은 유기, 수성 또는 무기 용매에서 불용성이다. 이와 관련하여 유기 중합체 지지체가 허용가능하나, 일반적으로 가교결합되는 것이 필요하다. 금속 산화물 (실리카 등)과 같은 무기 지지체는 일반적으로 이들 용매에 불용성이며, 또한 지지체로서 사용될 수 있다.

·지지체는 디올 기 (하기 설명됨) 또는 보호된 디올기를 함유하는 유기 단편의 공유적 결합을 위하여 사용될 수 있는 반응 부위를 함유한다.

·반응 부위는 분리되어 추가의 화학적 변환 동안 추가의 가교결합을 방지한다.

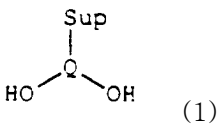
·반응 부위는 반응 매질에 노출된다. 이는 중합체 수지 지지체와 함께 반응 용매에서 팽윤되거나 또는 충분히 다공성이어서 중합체 매트릭스를 통하여 반응 매질을 수송할 수 있는 수지의 사용을 통하여 달성된다.

용어 "고체 지지체" 또는 "지지체" (sup)는 화합물을 그의 표면에 공유적으로 연결시키는 관능기를 함유하는 또는 함유하도록 유도화될 수 있는 강성 또는 반강성 표면을 갖는 물질이다. 이러한 물질은 당 분야에 잘 알려져 있으며, 예시적으로 폴리스티렌 지지체, 폴리아크릴아미드 지지체, 폴리에틸렌글리콜 지지체, 실리카와 같은 금속 산화물 등이 포함된다. 이러한 지지체는 비록 다른 형태가 사용될 수 있지만 바람직하게는 작은 비드, 펠렛, 디스크 또는 기타 통상적인 형태를 취할 수 있다.

본 출원에서 설명된 지지체는 관능화된 폴리(스티렌) 수지이다. 다른 적합한 중합체에는 상기 설명된 일반적인 기준에 부합하는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 및 그의 공중합체가 포함된다. 구체적으로, 고체상 합성을 위하여 일반적으로 사용되는 폴리(스티렌) 수지가 사용된다. 이들 특정의 수지는 1 내지 10 중량%의 디베닐벤젠과 가교결합된다. 스티렌 잔기는 파라 또는 메타 위치에서 치환된다. 스티렌 잔기의 단지 일부만이 치환되어 더 높거나 낮을 수 있지만 통상 수지 g당 약 0.2 내지 2.0 mmole의 관능기 부하를 초래한다.

<지지된 디올의 설명 및 제조>

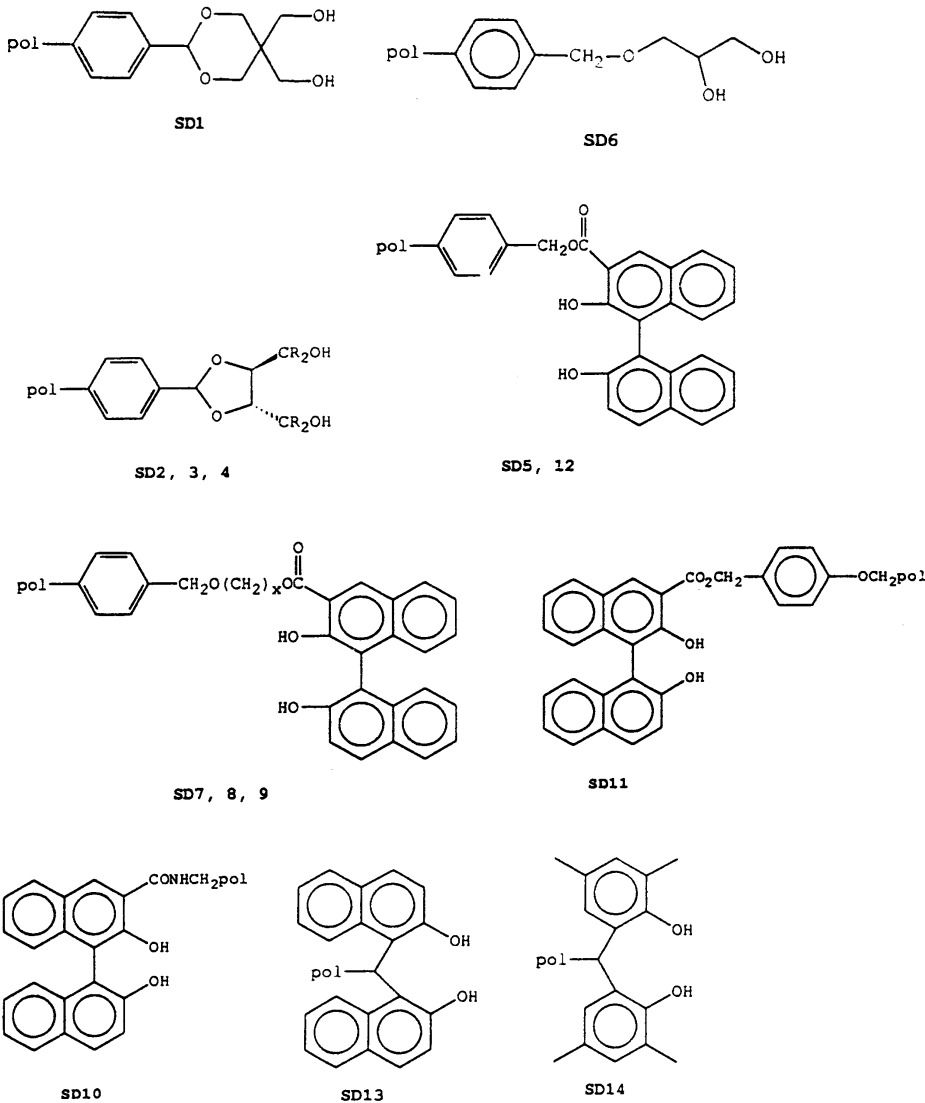
본 발명의 목적은 불용성 지지체 (Sup), 바람직하게는 중합체 지지체 (Pol)에 공유 결합된 킬레이팅 리간드를 구축함으로써 달성된다. 본 절차의 첫 번째 단계는 하기 구조로 예시되는 불용성 지지체에 공유 부착된 디올기의 제조를 포함한다.



여기서, Sup는 불용성 지지체를 나타낸다. 본원에서 사용된 것처럼, Q는 지지체에 디올 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편을 의미한다. 예를 들면, Q는 질소, 산소 등과 같은 헤테로원자에 더하여 2 내지 50의 탄소원자로 이루어질 수 있다. Q는 추가적으로 에테르, 아세탈, 케탈, 에스테르, 아마이드, 아민, 이민 등과, 이들의 조합과 같은 관능기를 함유할 수 있다. Q는 또한 포화된 또는 불포화된 탄소-탄소 결합을 함유할 수 있다. Q는 또한 대칭이거나 아닐 수 있다.

Q에 존재하며, 디올의 두 OH기를 분리하는 데 사용되는 원자의 수는 킬레이팅 고리의 형성을 궁극적으로 허용하는 임의의 수 및 배열이 허용될 수 있지만 일반적으로 2 내지 10으로 제한된다. 바람직한 수는 2 내지 5의 원자이다. 이들 원자는 탄소, 또는 산소 및 질소와 같은 헤테로원자일 수 있다. 이들 원자는 사슬 또는 시클릭 구조를 포함할 수 있으며, 시클릭 구조는 포화 또는 불포화, 예를 들면 방향족일 수 있다.

화학식 1의 물질의 제조는 당분야의 숙련자에게 공지된 방법을 따른다. 상기 절차는 하나의 반응 단계 또는 다중 반응 단계를 포함할 수 있다. 바람직한 방법은 고수율, 고선택도로 진행되며, 비용이 적게 들고, 수행하기 단순한 것이다. 예를 들면, 문헌 (Can. J. Chem. 1973, 51, 3756)은 식 SD6의 물질의 합성을 설명한다. 상기 합성은 값싼 물질로부터 두 반응 단계로 고수율로 일어난다. 본 발명에서 설명되는 다른 물질은 문헌에서 앞서 보고된 것은 아니나, 가용성의 비중합체 지지된 유사체의 경우에 공지된 반응 단계를 따른다. 예를 들면, 문헌 (J. Polym. Sci. 1975, 13, 1951 및 J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1965, 3, 505)에서 설명된 방법에 의하여 제조된 중합체 지지된 벤즈알데히드 폴-CHO와 펜타에리트리톨의 반응이 중합체 지지된 디올 SD1을 생성한다. 가용성의 비중합체 지지된 벤즈알데히드와 펜타에리트리톨의 유사 반응이 문헌 (Org. Syn. Vol. 38, 65)에 설명되어 있다. 이외에, 중합체 지지된 알데히드 폴-CHO와 디에틸 타르트레이트의 반응과 뒤 이은 환원 반응이 중합체 지지된 디올 SD2, 3, 4 유형을 생성한다. SD3은 문헌 (J. Org. Chem. 1997, 62, 3126)에서 설명된다. 가용성의 비중합체 지지된 화합물의 유사 반응이 문헌 (Helv. Chim. Acta 1983, 66, 2308) 및 문헌 (J. Org. Chem. 1993, 58, 6182)에 설명되어 있다. 지지된 알킬렌-가교 비스아릴 알콜은 문헌 (J. Chem. Soc., Perkin 1. 1980, 1978-1985; Indian J. Chem. 1995, 34B, 6-11, 및 Chem. Ber. 1985, 118, 3588-3619)에서 기재된 방법에 의하여 제조될 수 있다. 다른 예들은 공지된 유기 변환에 의하여 제공될 수 있으며, 대표적인 구조가 하기에 나타난다.

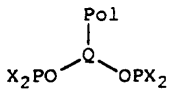


<중합체 지지된 비스(인) 리간드의 설명 및 제조>

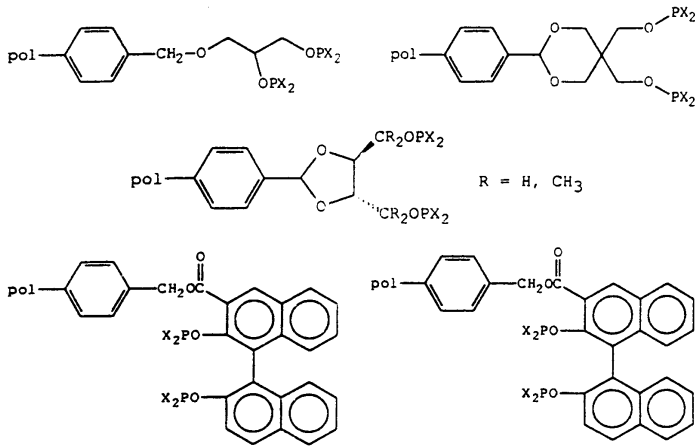
중합체 지지된 비스(인) 리간드는 당 분야에 공지된 다양한 방법, 예를 들면 WO93/03839; 미국특허 제4,769,498호 및 미국특허 제4,668,651호의 설명에 따라 제조될 수 있다. 일반적으로, 변환은 인 할로겐화물로, 통상적으로 염화물 (이에 제한되지 않음)과 디올의 반응에 의하여 P-O 결합을 형성하는 것과 관련된다. 인 할로겐화물은 유형 PY_nX_{3-n} (여기서, Y는 할로겐화물이고, X는 알콕시드, 아릴옥시드, 알킬, 아릴이며, n은 3, 2 또는 1임)의 임의의 화합물일 수 있다. 본 발명에 가장 유용한 인 할로겐화물은 Y는 Cl이고, X는 알콕시드, 아릴옥시드, 알킬, 또는 아릴이며, n은 1인 것이다. 기 X의 탄소수는 1 내지 50일 수 있다. 또한 선택적으로 산소, 질소, 할로겐 등과 같은 헤테로원자, 및 에테르, 알콜, 에스테르, 아미드 뿐만 아니라 다른 관능기를 함유할 수 있다. 기 X는 연결되거나 연결되지 않고 시클릭 구조를 형성할 수 있다. PX_2 잔기는 고리를 형성할 수 있으며, X_2 는 디(알콕시드), 디(아릴옥시드), 디(알킬) 또는 디(아릴)일 수 있다. 많은 디알킬클로로포스핀 및 디아릴클로로포스핀이 상업적으로 이용가능하거나, 당 분야의 공지된 방법, 예를 들면 문헌 (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 9869)의 방법에 의하여 제조될 수 있다. 포스포로클로리다이트는 당 분야에 공지된 다양한 방법 (예를 들면, Polymer 1992, 33, 161; Inorg. Syn. 1966, 8, 68; 미국특허 제5,210,260호; Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, 535, 221 참조)에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 2,2'-비페놀과 인 트리클로라이드의 반응으로 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트가 생성된다.

염기의 존재하에서 이들 클로로인 제제와 화학식 1의 화합물과의 반응으로 하기 구조로 예시되는 중합체 지지된 비스(인) 리간드를 생성한다.

<화학식 2>



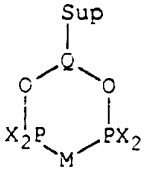
여기서, X 및 Q는 상기 정의된 바와 동일하다. 다른 예들이 유사한 변환에 의하여 제공될 수 있으며, 대표적인 구조는 하기에 나타낸다.



<중합체 지지된 전이 금속 촉매의 설명 및 제조>

본 발명의 과제인 전이 금속 촉매는 하기 화학식 3으로 나타낸 식에 의하여 정의된다.

<화학식 3>



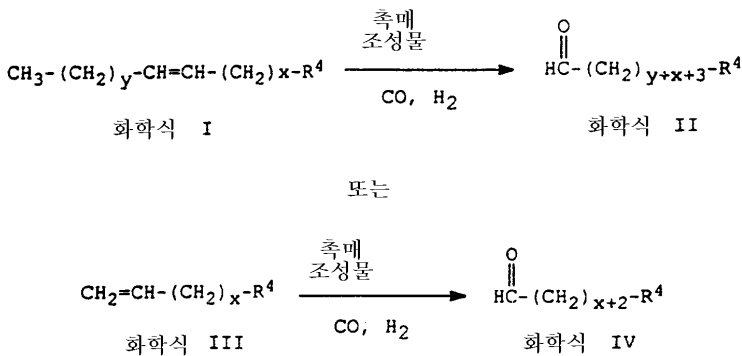
여기서, X 및 Q는 상기 정의된 바와 동일하다. M은 촉매적 변환을 수행할 수 있는 전이 금속이다. 이외에, M은 촉매적 반응동안 치환되거나 또는 촉매적 변환에서의 활성 부위를 취할 수 있는 불안정한 리간드를 함유할 수 있다. 이와 관련하여 임의의 전이 금속이 고려될 수 있다. 바람직한 금속은 주기율표의 8, 9 및 10족을 포함하는 것이다. 히드로포름일화 반응의 바람직한 금속은 로듐, 코발트, 이리듐, 팔라듐 및 플래티늄으로, 가장 바람직한 것은 로듐이다.

히드로포름일화 반응에 적합한 O가의 로듐 화합물은 당 분야의 공지된, 예를 들면 WO95/30680, 미국특허 제3,907,847 호 및 문헌 (J. Amer. Chem. Soc., 115, 2066, 1993)에 설명된 기술에 따라 제조되거나, 생성될 수 있다. 유기 인 리간드에 의하여 치환될 수 있는 리간드를 함유하는 O가의 로듐 화합물이 O가의 로듐 화합물의 바람직한 공급원이다. 이러한 바람직한 O가의 로듐 화합물의 예는 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트) 및 Rh(CO)₂(C₄H₉COCHCO-t-C₄H₉), Rh₂O₃, Rh₄(CO)₁₂, Rh₆(CO)₁₆, RH(O₂CCH₃)₂ 및 RH(2-에틸헥사노에이트)이다. 이와 관련하여 또한 탄소에 지지된 로듐이 사용될 수 있다.

<촉매적 방법의 설명-모노올레핀계 화합물의 히드로포름일화 반응>

또한, 본 발명은 앞서 설명되고, 화학식 3으로 표시되는 지지된 로듐 촉매에 의하여 형성된 촉매 조성물의 존재하에서 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물과 CO 및 H₂의 원료를 반응시키는 것을 포함하는 히드로포름일화 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에 유용한 대표적인 에틸렌계 불포화 화합물은 화학식 I, III 또는 V로 나타내며, 제조된 해당 최종 알데히드 화합물은 각각 화학식 II, IV 또는 VI으로 나타내고, 여기서 각 참조 문자는 동일한 의미를 갖는다.



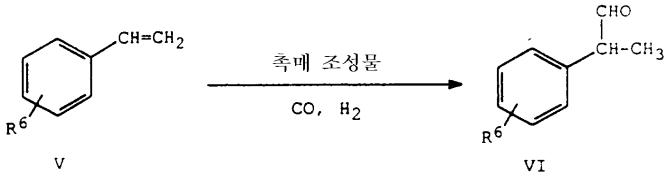
식중, R⁴는 H, CN, CO₂R⁵ 또는 퍼플루오로알킬이고;

y는 0 내지 12의 정수이고;

R⁴가 H, CO₂R⁵ 또는 퍼플루오로알킬일 때, x는 0 내지 12의 정수이며;

R⁴가 CN일 때, x는 1 내지 12의 정수이고;

R⁵는 알킬이다.



R⁶은 탄소수 20 이하의 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 융합된 방향족 기이고, 또한 R⁶은 분지된 또는 선형일 수 있으며, R⁶은 또한 O, N 및 F와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있다.

본 발명에 유용한 비공액 아시클릭의 지방족 모노올레핀계 불포화 출발물질에는 탄소수 2 내지 약 30의 불포화 유기 화합물이 포함된다. 모노올레핀계 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 메틸 3-펜텐노에이트, 메틸 4-펜텐노에이트, 3-펜텐니트릴, 및 4-펜텐니트릴이 특히 바람직하다. 실제적인 문제로, 비공액 아시클릭의 지방족 모노에틸렌계 불포화 화합물이 본 발명에 따라 사용될 때, 약 10 중량% 이하의 모노에틸렌계 불포화 화합물이 스스로 히드로포름일화 반응을 진행할 수 있는 공액 이성질체의 형태로 존재할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "펜텐니트릴"은 "시아노부텐과 동일한 것을 의도한다. 적합한 불포화 화합물에는 비치환 탄화수소뿐만 아니라 시아노와 같이 촉매를 공격하지 않는 기로 치환된 탄화수소가 포함된다. 이들 불포화 화합물에는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-2, 헥센-2, 등과 같은 탄소수 2 내지 30의 모노에틸렌계 불포화 화합물; 알렌과 같은 비공액 디에틸렌계 불포화 화합물; 및 3-펜텐니트릴, 4-펜텐니트릴, 메틸 펜트-3-에노에이트와 같은 치환된 화합물; 및 예를 들면 C_zF_{2z+1} (여기서, z은 20이하의 정수임)과 같은 퍼플루오로알킬 치환체를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물이 포함된다. 또한, 모노에틸렌계 불포화 화합물은 메틸 펜트-2-에노에이트와 같은 에스테르기와 공액될 수 있다.

비공액의 선형 알켄, 비공액의 선형 알켄니트릴, 비공액의 선형 알케노에이트, 선형의 알크-2-에노에이트 및 퍼플루오로알킬 에틸렌이 바람직하다. 가장 바람직한 기질에는 3- 및 4-펜텐니트릴, 알킬 2-, 3-, 및 4-펜텐노에이트 및 C_zF_{2z+1}CH=CH₂ (여기서 z은 1 내지 12임)가 포함된다.

바람직한 생성물은 최종 알칸알데히드, 선형의 디알데히드 알켄, 선형의 지방족 알데히드 에스테르, 및 3-(퍼플루오로알킬)프로피오알데히드이다. 가장 바람직한 생성물은 n-부티르알데히드, 메틸 5-포름일발레레이트, 2-페닐-프로피오알데히드, 및 5-시아노발레알데히드이다.

본 발명에 따른 히드로포름일화 반응의 반응 조건은 일반적으로 종래의 방법, 예를 들면 본원에 그 전체가 참고로 도입되는 미국특허 제4,769,498호에서 설명된 것과 동일하며, 특정의 에틸렌계 불포화 유기 화합물의 출발 물질에 따라 다르다. 예를 들면, 온도는 실온 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 120 °C이다. 압력은 대기압 내지 20 MPa, 바람직하게는 0.15 내지 10 MPa, 및 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1 MPa로 달라질 수 있다. 일반적으로, 압력은 모아진 수소 및 일산화탄소의 분압과 동일하다. 그러나, 이외의 불활성 기체가 존재할 수 있다. 수소 대 일산화탄소의 몰비는 일반적으로 10 대 1 내지 1 대 10, 바람직하게는 6 대 1 내지 1 대 2이다.

로듐 화합물의 양은 특별히 제한되지 않으나, 촉매 활성과 경제성과 관련하여 유의한 결과가 얻어질 수 있도록 임의로 선택된다. 일반적으로, 반응 매질에서의 로듐의 농도는 유리 금속으로 계산하였을 때 10 내지 10,000 ppm, 더욱 바람직하게는 50 내지 500 ppm이다.

다중자리 로듐에 대한 인 리간드의 몰비는 특별히 제한되지 않으나, 촉매 활성 및 알데히드 선택도와 관련하여 유의한 결과가 얻어질 수 있도록 임의로 선택된다. 이러한 비는 일반적으로 약 0.5 내지 100, 바람직하게는 1 내지 10 (금속의 물에 대한 리간드의 몰)이다.

용매가 촉매, 반응물 및 생성물에 해롭지 않는 한 용매의 선택은 중요하지 않다. 용매는 출발 불포화 화합물, 알데히드 생성물 및(또는) 부생성물과 같은 반응물의 혼합물일 수 있다. 적합한 용매에는 케로센, 무기 오일 또는 시클로헥산과 같은 탄화수소류, 디페닐 에테르, 테트라히드로푸란 또는 폴리글리콜과 같은 에테르, 메틸 에틸 케톤 및 시클로헥산과 같은 케톤, 메틸글루타로니트릴 및 벤조니트릴과 같은 니트릴, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌과 같은 방향족, 메틸 발레레이트 및 카프로락톤과 같은 에스테르, 디메틸포름아미드, 및 테트라메틸렌술폰과 같은 술폰이 포함된다. 또한, 반응은 기체상의 반응물 및 생성물로 수행될 수 있다.

바람직하게는, 액체 반응 매질이 사용될 때, 반응 혼합물은 교반 또는 진탕에 의하여 교란될 수 있다.

증기상 히드로포름일화 반응의 경우, 바람직한 온도 범위는 약 50 내지 약 180 °C, 가장 바람직하게는 80 내지 130 °C이다. 온도는 모든 반응물 및 생성물이 증기상으로 유지될 수 있도록 선택되어야 하나, 촉매의 열화를 방지할 만큼 충분히 낮아야 한다. 구체적인 바람직한 온도는 사용되는 촉매, 반응될 올레핀계 화합물 및 소망되는 반응 시간에 따라 어느정도 달라진다. 작업 압력은 특별히 중요하지 않으나, 용이하게는 101.3 내지 1013 KPa일 수 있다. 압력 및 온도의 조합은 모든 반응물 및 생성물이 증기상으로 유지될 수 있도록 선택되어야 한다.

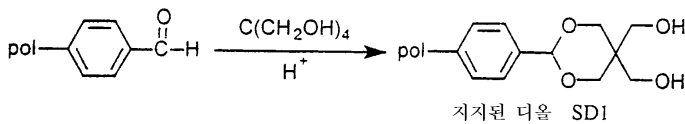
화학식 3의 지지된 로듐 촉매는 통상 관상의 반응기에 부과되고, 출발 물질뿐만 아니라 반응 생성물을 증기상으로 유지하기에 충분히 높은 온도로 기체상 올레핀계 화합물, 예를 들면, 프로필렌, CO 및 H₂가 고체 촉매상에 연속적으로 통과한다.

일산화탄소, H₂ 및(또는) 올레핀계 출발 물질은 순수한 증기상으로, 또는 아세토니트릴 또는 톨루엔과 같은 용매중의 예열된 용액으로 전달될 수 있다. 대기압하에서, 담체로서 질소 또는 다른 불활성 기체를 사용한다.그 낮은 비용 때문에 질소가 바람직하다. 반응 생성물은 실온에서 액체이며, 냉각하여 용이하게 회수된다.

실시에

하기 비제한적인 실시예로 본 발명을 추가로 설명한다. 모든 백분율은 다르게 지시되지 않는 한 중량비이다.

<실시예 1>

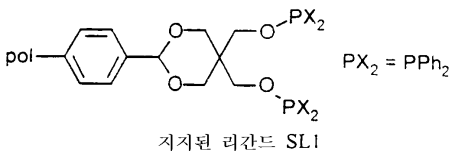


10.2 g의 펜타에리트리톨을 최소량의 디메틸 술폭시드에 용해하고, 용액이 다소 탁해질 때까지 톨루엔을 첨가하였다. 18.9 g의 중합체 지지된 벤즈알데히드 수지 (위스콘신주의 밀워키에 소재하는 알드리히 케미칼사 또는 영국 쉬로프셔의 폴리머 레이보레이토리즈사로부터 구입가능한 메리필드 수지의 산화반응에 의하여 제조됨) 및 다소간의 p-톨루엔술포산 결정을 첨가하였다. 현탁액을 환류하고, 응축물을 속슬러 추출기의 분자체의 베드를 통과시킨 후 반응 플라스크로 되돌렸다. 12 시간 후, 현탁액을 실온으로 냉각하고, 수지를 여과법으로 단리하였다. 수지를 가온의 0.5 % NaHCO₃ 수용액, MeOH 및 이어서 헥산으로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

IR: 3400 cm⁻¹에서의 O-H; 1701 cm⁻¹에서의 C=O의 완전한 손실.

MAS ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): 중합체 골격 및 고리 공명 이외에 δ102.7 (아세트알 카본); 70.7 (고리 OCH₂); 65.3, 63.7 (축, 중심 CH₂OH); 39.6 (4급 탄소).

<실시예 2>

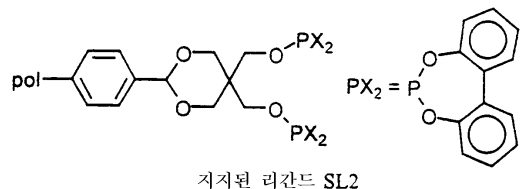


1.0 g의 수지 지지된 디올 SDI를 15 ml의 피리딘에 현탁하였다. 0.97 g의 PPh₂Cl을 교반하면서 적가하였다. 2.5일 후, 수지를 여과하고, 5×10 ml의 펜탄으로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 중합체 골격 및 고리 공명 이외에 8102.7 (아세트알 카본); 70.3 (고리 OCH_2); 70.0, 68.3 (축, 중심 CH_2OP).

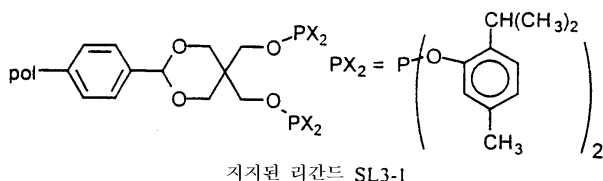
MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 114, 116 ppm

<실시예 3>



실시예 2와 유사한 방식으로, 2.0 g의 SD1을 15 ml의 피리딘에 현탁하였다. 4.4 g의 1,1'-비페닐-2,2'-디포스포로클로리다이트 (톨루엔 중의 50 중량% 용액)를 적가하였다. 생성된 슬러리를 밤새 교반하였다. 수지를 여과하고, 2×15 ml의 50/50% CH_2Cl_2 /펜텐, 이어서 3×15 ml의 펜탄으로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

<실시예 4>

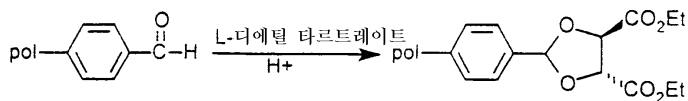


실시예 2와 유사한 방식으로, 2.0 g의 SD1을 15 ml의 피리딘에 현탁하고, 톨루엔 중의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐)포스포로클로리다이트 0.2 M 용액 44 ml을 적가하였다. 밤새 교반하고, 수지를 여과하고, 3×10 ml의 50/50% 피리딘/펜탄, 이어서 2×10 ml의 펜탄으로 세척하고, 마지막으로 진공하에서 건조하였다.

2%의 디비닐벤젠 가교결합된 수지 지지체를 사용하여 동일한 실험을 수행하여 지지된 리간드 SL3-2를 생성하였다.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 134 ppm

<실시예 5>

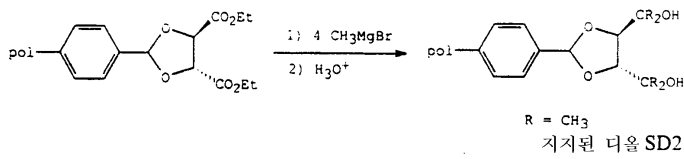


8.0 g의 중합체 지지된 벤즈알데히드 수지 (1%의 디비닐벤젠 가교결합된), 3.3 g의 디에틸타르트레이트, 및 p-톨루엔술폰산의 다소간의 결정을 50 ml의 톨루엔과 배합하였다. 혼합물을 18 시간 동안 환류하고, 응축된 증기를 분자체의 베드를 통과시킨 후 반응 플라스크로 되돌렸다. 수지를 여과법으로 모으고, 아세톤 (4×15 ml), CH_2Cl_2 (4×15 ml), 헥산 (2×15 ml) 및 CH_2Cl_2 로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

IR: 1730 cm^{-1} 에서 $-\text{CO}_2\text{Et}$; 1701 cm^{-1} 에서 알데히드 $\text{C}=\text{O}$ 의 완전한 손실.

2%의 가교결합된 수지를 사용하여 동일한 실험을 수행하여 동일한 적외선 스펙트럼을 갖는 유도화된 수지를 생성하였다.

<실시예 6>

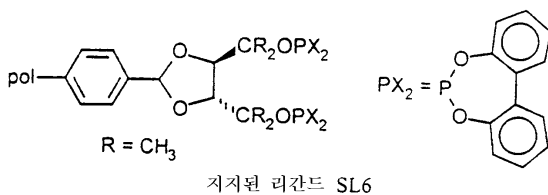


실시예 5의 중합체 지지된 디에스테르 7.3 g을 100 ml의 무수 THF에 현탁하고, 0 °C로 냉각하였다. 디에틸에테르 중의 CH₃MgBr의 3.0 M 용액 11.4 ml을 적가하였다. 혼합물을 실온으로 가온하고, 60 °C로 가열하였다. 3.5 시간 후 혼합물을 0 °C로 냉각하고, 수성 HCl로 킨칭하였다. 생성물을 여과법으로 모으고, H₂O (3×15 ml), 아세톤 (3×15 ml), 및 디에틸 에테르 (2×15 ml)로 세척하고, 마지막으로 진공하에서 건조하였다.

IR: 3400 cm⁻¹에서 O-H; 1730 cm⁻¹에서 에스테르 밴드의 완전한 손실.

2%의 가교결합된 수지를 사용하여 동일한 실험을 수행하여 동일한 적외선 스펙트럼을 갖는 유도화된 수지를 생성하였다.

<실시예 7>

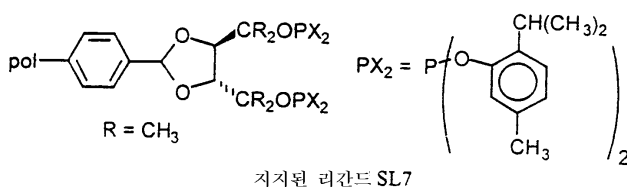


5.374 g의 SD2를 50 ml의 톨루엔 및 15 ml의 피리딘에 현탁하였다. 8.04 g의 1,1'-비페닐-2,2'-디포스포로클로리다이트 (톨루엔 중의 50 중량% 용액)을 적가하였다. 혼합물을 밤새 60 °C로 가열하였다. 생성물을 여과하고, 피리딘 (2×15 ml), 디에틸 에테르 (3×15 ml) 및 헥산 (15 ml)로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

IR: 3400 cm⁻¹에서 O-H의 완전한 손실.

³¹P NMR (CDCl₃): 153 ppm

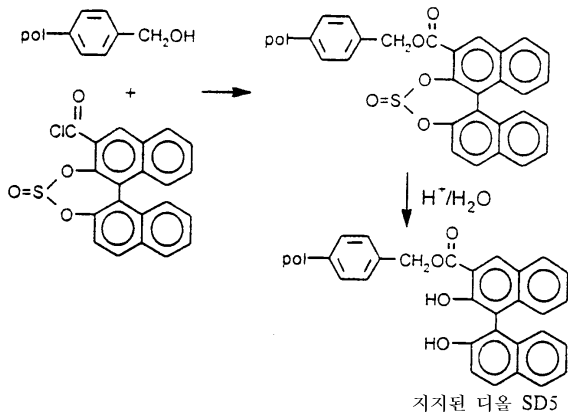
<실시예 8>



수지 지지된 디올 SD2 (5.0 g)을 피리딘/톨루엔 (3/1) 혼합물에 현탁하였다. 3.82 g의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐) 포스포로클로리다이트를 실온에서 교반하면서 적가하였다. 수 시간 후에, 수지를 여과하고, 피리딘 (4×25 ml), 디에틸 에테르 (2×25 ml), 및 헥산 (2×25 ml)로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

IR: O-H 밴드의 완전한 손실.

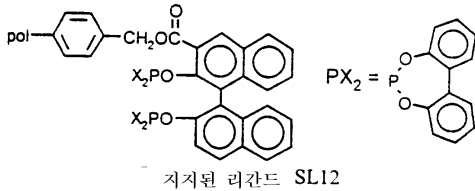
<실시예 9>



0.525 g의 수지 지지된 벤질 알콜을 15 ml의 THF에 현탁하고, 나타낸 술폰실-보호된 비나프톨산 염화물 0.236 g으로 처리하였다. 술폰실-보호된 비나프톨산 염화물은 2-나프톨을 2-히드록시-3-나프톨산과 산화적 커플링시키고, 이어서 염화티오닐로 처리하여 제조하였다. 이들 변환은 당분야의 숙련자에게는 공지되어 있다. 상기 혼합물을 실온에서 하루동안 교반하고, 이어서 45 °C에서 하루동안 교반하였다. H₂O/메탄올로 반응을 쉼시시키고, 여과하고, 수지를 톨루엔, 아세톤, 메탄올, 물, 아세톤 및 헥산으로 세척하고, 마지막으로 진공하에서 건조하였다.

IR: 3430 cm⁻¹에서 O-H; 1729 cm⁻¹에서 에스테르 C=O.

<실시예 10>

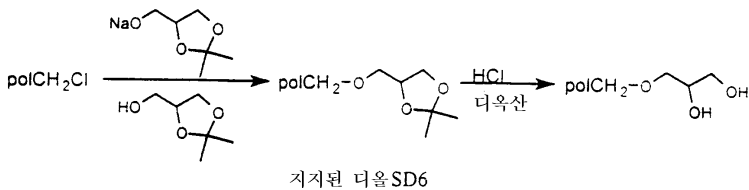


수지 지지된 디올 SD5 (1.80 g)을 1 ml의 피리딘 및 2.70 g의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트 (톨루엔중의 50 중량% 용액)와 함께 15 ml의 THF에 현탁하였다. 혼합물을 밤새 50 °C에서 교반하고 여과하였다. 생성물을 CH₂Cl₂ (3×5 ml), THF (3×5 ml), 톨루엔 (3×5 ml), 및 펜탄 (2×5 ml)로 세척하고, 진공하에서 건조하였다.

IR은 약 3400 cm⁻¹에서 거의 완전한 O-H의 손실을 나타내었다.

³¹P{¹H} MAS NMR (CDCl₃): δ12.8에서의 미확인 성분 이외에 δ144.2 및 137.8 에서의 넓은 공명.

<실시예 11>



본 지지된 디올은 문헌 (Can. J. Chem. 1973, 51, 3756)의 절차에 의해 제조하였다. 18.8 g의 메리필드 수지를 술케탈의 나트륨 염 4.70 g을 함유하는 술케탈 50 ml에 현탁하였다. 상기 혼합물을 밤새 80 °C에서 교반하였다. 여과법으로 중간체 케탈을 모으고, 물 (3×20 ml), 아세톤 (3×20 ml) 및 헥산 (3×20 ml)로 세척하였다.

IR (KBr): 1151, 1211, 1249 cm^{-1} 에서 C-O-C

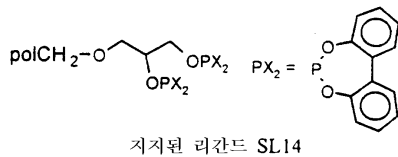
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): δ 110.1, 75.5, 74.6, 71.6, 67.7.

소량의 10 % 수성의 HCl을 함유하는 디옥산 200 ml에 현탁하여 지지된 케탈을 탈보호하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 여과에 이어, 물, 아세톤 및 THF로 세척하고, 진공하에서 건조하여 작업을 완료하였다.

IR (KBr): 1156-1249 cm^{-1} 에서 C-O-C의 손실; 3430 cm^{-1} 에서 O-H의 형성

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): 중합체 공명 이외에 δ 74.2, 72.2, 71.6, 64.8.

<실시예 12>

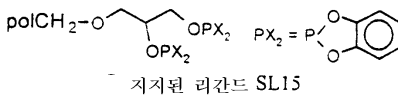


1.185 g의 지지된 디올 수지 SD6을 15 ml의 THF에 현탁하였다. 1.8 g의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트 (톨루엔중의 50 중량% 용액)에 이어 1.0 ml의 피리딘을 적가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 3일 동안 교반하였다. 생성물을 여과법으로 단리하고, CH_3CN , CH_2Cl_2 및 펜탄으로 연속적으로 세척하였다. 이어서, 생성물을 진공 건조하였다.

IR (KBr): 3430 cm^{-1} 에서 O-H의 소멸.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): δ 25-7 사이의 소량 성분 이외에 δ 144.4, 138.3.

<실시예 13>

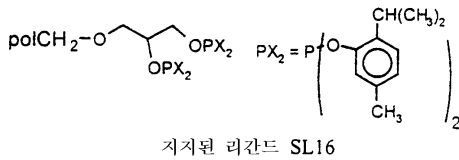


1.40 g의 수지 지지된 디올 SD6을 15 ml의 THF에 현탁하고, 0.75 g의 1,2-페닐렌포스포로클로리다이트 및 1 ml의 피리딘으로 처리하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 3일 동안 교반하였다. 생성물을 여과하고, CH_2Cl_2 , 톨루엔 및 펜탄으로 세척하고, 이어서 진공 건조하였다.

IR (KBr): 3430 cm^{-1} 에서 O-H의 소멸.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): δ 144.2, 138.2.

<실시예 14>



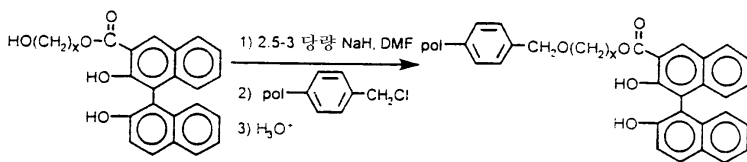
1.40 g의 지지된 디올 수지 SD6을 15 ml의 THF에 현탁하고, 1.53 g의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐)포스포로클로리다이트 (톨루엔 용액으로서) 및 1 ml의 피리딘으로 처리하였다. 혼합물을 실온에서 3일 동안 교반하였다. 생성물을 여과하고, CH₂Cl₂, CH₃CN 및 펜탄으로 세척하고, 이어서 진공 건조하였다.

IR (KBr): 3430 cm⁻¹에서 O-H의 소멸.

³¹P{¹H} MAS NMR (CDCl₃): δ134-127 및 δ25-0 범위에서의 여러 소량 성분 이외에 δ131.0, 128.6

원소분석: 81.44% C, 7.83% H, 3.09% P.

<실시예 15>



실시예 15-1, x=3, 지지된 디올 SD7

나타낸 2.33 g의 비나프톨 에스테르 (x=3)을 DMF에 용해하였다. 0.39 g (2.7 당량)의 NaH를 첨가하여 기체를 발생시키고, 오렌지색 오일을 생성하였다. 20 분 후에, 실온에서 용액을 4.0 g의 메리필드 수지 (4.8 mmol CH₂Cl)로 처리하였다. 혼합물을 98 °C에서 밤새 교반하였다. 생성된 수지를 여과로 단리한 후 95 %의 EtOH, 아세톤, THF, 톨루엔 및 헥산으로 세척하고, 이어서 진공 건조하였다.

IR (KBr, cm⁻¹): 3441 및 3223 (O-H), 1685 (C=O).

실시예 15-2, x=4, 지지된 디올 SD8

유사한 방식으로, 5.83 g의 비나프톨 모노에스테르 (x=4), 0.94 g의 NaH 및 9.6 g의 메리필드 수지를 30 ml의 DMF에서 반응시켰다. 80 °C에서 밤새 가열한 후에, 수지를 단리하고, 상기 설명된 방법으로 행구었다.

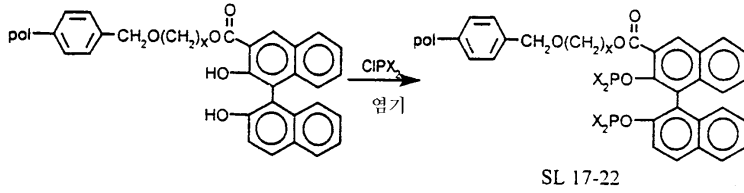
IR (KBr, cm⁻¹): 3583, 3419 및 3223 (O-H), 1674 (C=O).

실시예 15-3, x=2, 지지된 디올 SD9

본 수지는 1.20 g의 비나프톨 모노에스테르 (x=2), 0.22 g의 NaH 및 2.4 g의 메리필드 수지로부터 유사하게 제조하고 단리하였다.

IR (KBr, cm⁻¹): 3451, 1690 (C=O).

<실시예 16>



이들 유형의 지지된 비스(포스파이트) 리간드 및 촉매의 합성을 위한 일반적인 예가 하기에 주어진다. 이러한 일반적인 경로에 의하여 제조된 지지된 리간드 및 촉매의 예는 표 1에 제공된다.

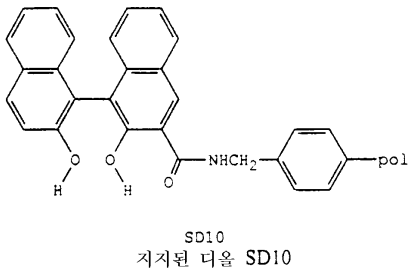
실시예 16-1, x=4, X₂=1,1'-비페녹시.

실시예 15-2로부터의 비나프톨 지지된 수지 SD8 (2.0 g)을 10 ml의 THF에 현탁하고, 3 ml의 피리딘 및 톨루엔 중의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트 50 중량% 용액 2.5 g을 첨가하였다. 황색 수지는 즉시 탈색되었다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 여과하고, 피리딘, THF 및 펜탄으로 세척하여 작업을 수행하였다. 연황색의 지지된 리간드 SL17을 진공하에서 건조하였다.

[표 1]

| 실시예 | x | X ₂ | 지지된 리간드 코드 |
|------|-----|----------------|------------|
| 18-2 | x=3 | 1,1'-비페녹시 | SL 18 |
| 18-3 | x=3 | 1,2-페닐렌디옥시 | SL 19 |
| 18-4 | x=4 | 1,2-페닐렌디옥시 | SL20 |

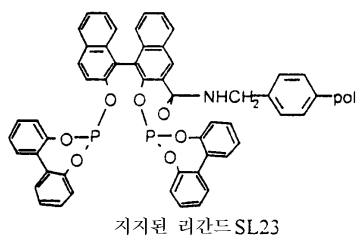
<실시예 17>



실시예 30에 나타낸 술폭실-보호된 비나프톨산 염화물 (5.9 g, 15 mmol)을 150 ml의 무수 DMF에 용해하였다. 상업적으로 시판되는 벤질 아민 수지 (6.1 g, 6 mmol) 및 이어서 디이소프로필 에틸 아민 (DIEA) (26 ml, 150 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 공기를 제거하면서 밤새 로토랩 상에서 교란하였다. 물 (4 ml, 220 mmol)을 반응 혼합물에 첨가하고, 현탁액을 추가의 3 시간 동안 회전시켰다. 수지를 여과하고, DMF로 완전히 세척하고, 이어서 CH₂Cl₂ 및 헥산으로 세척한 후 진공 건조하였다.

IR (KBr): 3422 cm⁻¹ (br) 및 3535 cm⁻¹ (shoulder)에서 OH 및 NH의 소멸, 1652 cm⁻¹에서 아마이드.

<실시예 18>

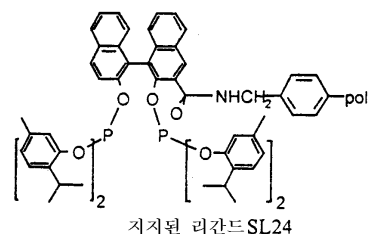


DIEA (1.7 ml, 10 mmol)을 수지 지지된 디올 SD10 (1.33 g, 1.0 mmol), 2.0 g (4.0 mmol)의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트 (톨루엔 중의 50 중량%) 및 10 ml의 무수 톨루엔을 함유하는 현탁액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 밤새 볼텍싱하였다. 갈색의 생성물을 여과하고, 톨루엔, DMF, CH₂Cl₂, 헥산으로 세척한 후 진공 건조하여, 보슬한 고형물을 생성하였다.

IR (KBr): 3433 cm⁻¹ (m)에서 NH, 1659 cm⁻¹ (s)에서 아마이드.

원소분석: C% 83.27, H% 6.61, N% 1.06, P% 2.12

<실시예 19>

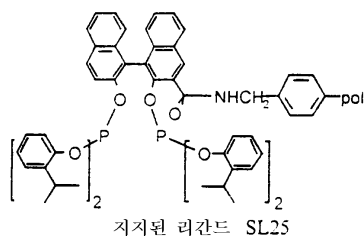


본 리간드는 1.46 g (4.0 mmol)의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐)-포스포로클로리다이트를 사용하여 실시예 18과 동일한 절차에 따라 제조하였다.

IR (KBr): 3431 cm⁻¹ (m)에서 NH, 1666 cm⁻¹ (s)에서 아마이드.

원소분석: C% 84.01, H% 7.07, N% 1.25, P% 1.53

<실시예 20>

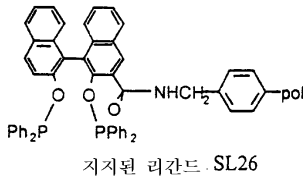


본 생성물은 1.34 g의 비스(2-이소프로필페닐)포스포로클로리다이트 및 동일한 양의 수지, DIEA 및 톨루엔을 사용하여 실시예 18과 동일한 절차에 따라 합성하였다.

IR (KBr): 3432 cm⁻¹ (s)에서 NH, 1656 cm⁻¹ (s)에서 아마이드.

원소분석: C% 83.25, H% 6.97, N% 1.30, P% 1.56

<실시예 21>

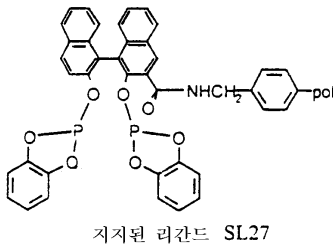


0.718 ml (4 mmol)의 클로로디페닐포스핀을 사용하여 실시예 18과 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 3422 cm^{-1} (s)에서 NH, 1656 cm^{-1} (s)에서 아마이드.

원소분석: C% 85.94, H% 6.57, N% 1.28, P% 2.01

<실시예 22>

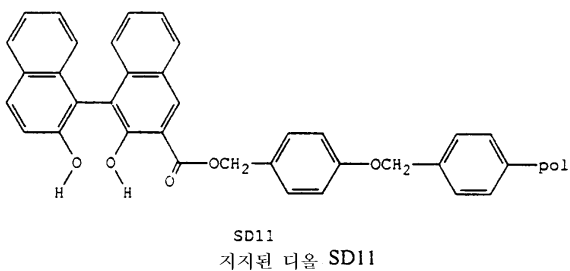


본 리간드는 698 mg (4.0 mmol)의 1,2-페닐렌포스포로클로리다이트를 사용하여 실시예 18과 동일한 절차에 따라 합성하였다.

IR (KBr): 3437 cm^{-1} (m)에서 NH, 1667 cm^{-1} (s)에서 아마이드.

원소분석: C% 82.24, H% 6.26, N% 1.19, P% 2.54

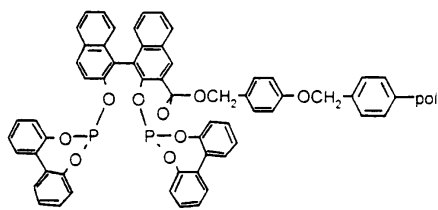
<실시예 23>



10 g (6.9 mmol)의 상업적으로 시판되는 왕 (Wang) 수지, 실시예 30에서 나타난 8.2 g (20.7 mmol)의 술폭실-보호된 비나프톨산 염화물 및 36 ml의 DIEA를 사용하여 실시예 44에서 설명된 동일한 절차를 수행하였다.

IR (KBr): 3443 cm^{-1} (br)에서 OH, 1678 cm^{-1} (s)에서 에스테르.

<실시예 24>



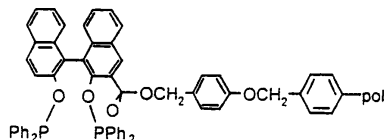
지지된 리간드 SL28

본 생성물은 2.17 g (1.0 mmol)의 수지-지지된 디올 SD11, 2 g의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트 (톨루엔 중의 50 중량%, 4.0 mmol), 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차에 따라 수득하였다.

IR (KBr): 1743 cm^{-1} (vs), 1680 cm^{-1} (m).

원소분석: C% 86.34, H% 7.00, P% 0.77.

<실시예 25>



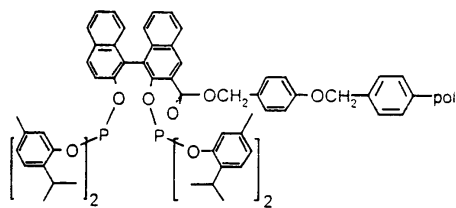
지지된 리간드 SL29

본 화합물은 2.17 g (1.0 mmol)의 지지된 디올 SD11, 884 mg (4.0 mmol)의 클로로디페닐포스핀, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 15 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차에 따라 제조하였다.

IR (KBr): 1744 cm^{-1} (m), 1680 cm^{-1} (s).

원소분석: C% 86.55, H% 6.85, P% 0.59

<실시예 26>



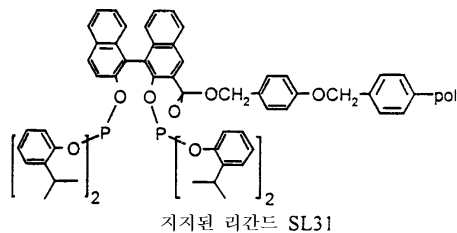
지지된 리간드 SL30

2.17 g (1.0 mmol)의 수지 SD11, 1.46 g (4.0 mmol)의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐)포스포로클로리다이트, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 15 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1744 cm^{-1} (vs), 1680 cm^{-1} (m).

원소분석: C% 85.49, H% 7.04, P% 0.64.

<실시예 27>

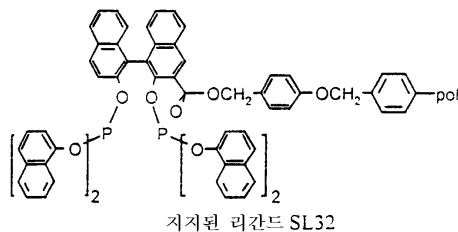


2.17 g (1.0 mmol)의 지지된 디올 SD11, 1.34 g (4.0 mmol)의 비스(2-이소프로필페닐)포스포로클로리다이트, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 15 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1722 cm^{-1} (w), 1678 cm^{-1} (m).

원소분석: C% 86.51, H% 7.12, P% 0.42.

<실시예 28>

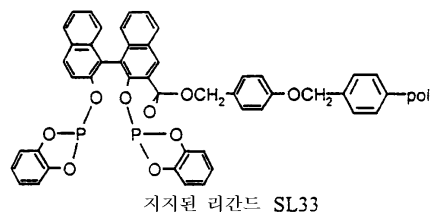


본 리간드는 2.17 g (1.0 mmol)의 지지된 디올 SD11, 1.41 g (4.0 mmol)의 비스(1-나프틸)포스포로클로리다이트, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 14 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차에 따라 제조하였다.

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (m), 1674 cm^{-1} (w).

원소분석: C% 84.97, H% 8.23, P% 0.55.

<실시예 29>

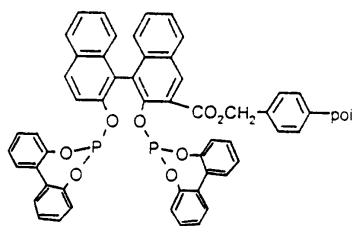


2.17 g (1.0 mmol)의 수지-지지된 디올 SD11, 884 mg (4.0 mmol)의 1,2-페닐렌포스포로클로리다이트, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 14 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (m), 1674 cm^{-1} (w).

원소분석: C% 85.35, H% 6.57, P% 0.51.

<실시예 30>



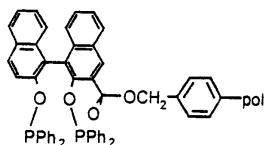
지지된 리간드 SL34

본 리간드는 1.17 g (1.0 mmol)의 지지된 디올 SD5, 2 g (톨루엔 중의 50 중량%) (4.0 mmol)의 1,1'-비페닐-2,2'-디일 포스포로클로리다이트, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 10 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차에 따라 제조하였다.

IR (KBr): 1742 cm^{-1} (vs), 1680 cm^{-1} (m).

원소분석: C% 84.69, H% 6.51, P% 1.03.

<실시예 31>



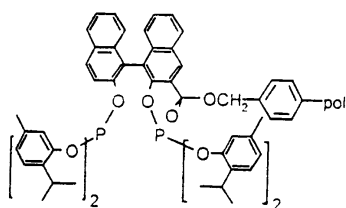
지지된 리간드 SL35

1.17 g (1.0 mmol)의 지지된 디올 SD5, 884 mg (4.0 mmol)의 ClPPh_2 , 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 10 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1741 cm^{-1} (vs).

원소분석: C% 85.45, H% 6.74, P% 1.14.

<실시예 32>



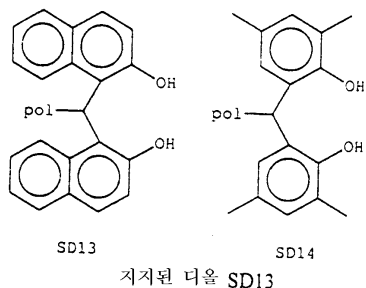
지지된 리간드 SL36

본 생성물은 2.35 g (2.0 mmol)의 수지-지지된 디올 SD5, 2.91 g (8.0 mmol)의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐)포스포로클로리다이트, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 20 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따라 합성하였다.

IR (KBr): 1741 cm^{-1} (vs), 1684 cm^{-1} (w).

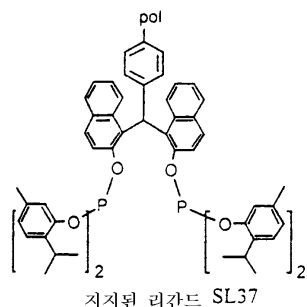
원소분석: C% 84.62, H% 6.92, P% 0.79.

<실시예 33>



실시예 1에서 설명된 수지 지지된 벤즈알데히드 (407 mg, 0.5 mmol), 2-나프톨 (576 mg, 2 mmol), 빙초산 (5 ml), CHCl₃ (1 ml) 및 염산 (0.5 ml)을 5 일 동안 볼텍스를 사용하여 혼합하였다. 생성물을 여과하고, 수성 THF로 세척하고, 이어서 THF로 완전히 세척한 후 진공 건조하였다.

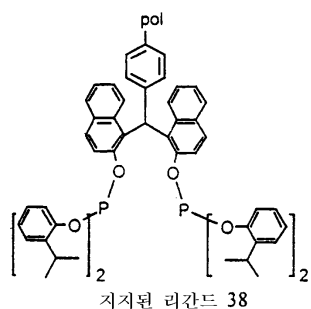
<실시예 34>



2.17 g (2.0 mmol)의 지지된 디올 SD13, 2.91 g (8.0 mmol)의 비스(2-이소프로필-5-메틸페닐)포스포로클로라이드, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 10 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

원소분석: C% 90.40, H% 7.26, P% 0.61.

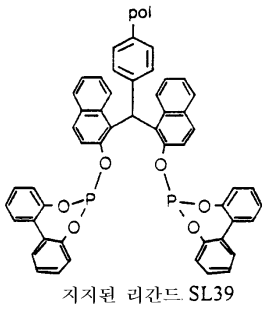
<실시예 35>



2.17 g (2.0 mmol)의 수지 SD13, 2.69 g (8.0 mmol)의 비스(2-이소프로필페닐)포스포로클로라이드, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 10 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

원소분석: C% 90.10, H% 7.15, P% 0.48.

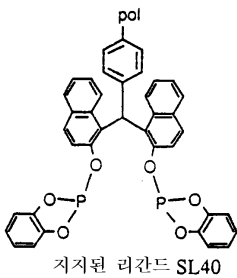
<실시예 36>



본 리간드는 2.17 g (2.0 mmol)의 수지 디올 SD13, 2 g의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트 (톨루엔 중의 50 중량%, 8.0 mmol), 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 20 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 90.28, H% 6.97, P% 0.54.

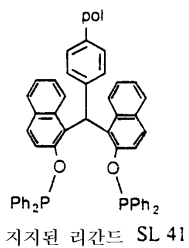
<실시예 37>



1.09 g (1.0 mmol)의 수지 SD13, 0.7 g (4.0 mmol)의 1,2-페닐렌포스포로클로리다이트, 1.7 ml (10 mmol)의 DIEA 및 10 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

원소분석: C% 89.82, H% 6.35, P% 1.19.

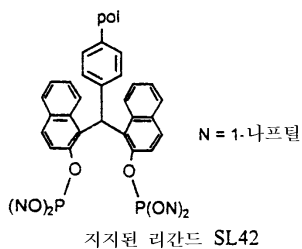
<실시예 38>



본 생성물은 2.17 g (2.0 mmol)의 수지 SD13, 1.77 g (8.0 mmol)의 PPh₂Cl, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 10 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차에 따라 수득하였다.

원소분석: C% 89.90, H% 7.46, P% 0.81.

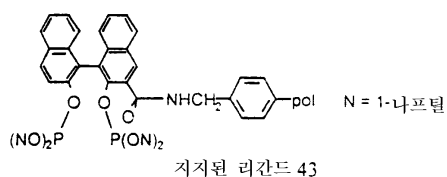
<실시예 39>



2.17 g (2.0 mmol)의 수지 SD13, 2.82 g (8.0 mmol)의 비스(1-나프틸)포스포로클로리다이트, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 20 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

원소분석: C% 90.34, H% 7.38, P% 0.43.

<실시예 40>

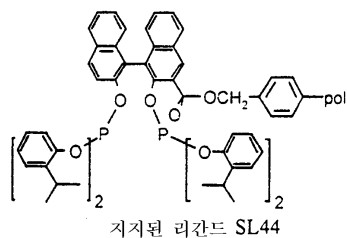


1.79 g (1.35 mmol)의 지지된 디올 수지 SD10, 1.9 g (5.4 mmol)의 비스(1-나프틸)포스포로클로리다이트, 2.3 ml (10 mmol)의 DIEA 및 15 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 3436 cm^{-1} (m)에서 NH, 1668 cm^{-1} (s)에서 아미드.

원소분석: C% 83.99, H% 6.65, N% 1.22, P% 1.60.

<실시예 41>

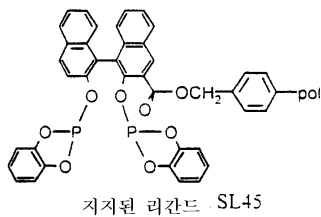


2.35 g (2.0 mmol)의 지지된 디올 수지 SD5, 2.69 g (8.0 mmol)의 비스(2-이소프로필페닐)포스포로클로리다이트, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 20 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1738 cm^{-1} (s), 1676 cm^{-1} (s).

원소분석: C% 83.78, H% 6.49, P% 1.00.

<실시예 42>

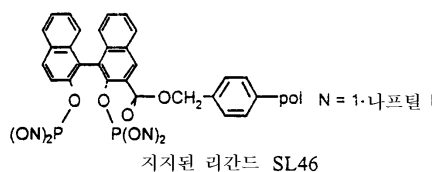


2.35 g (2.0 mmol)의 수지 SD5, 2.69 g (8 mmol)의 1,2-페닐렌포스포로클로리다이트, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 20 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1739 cm^{-1} (s), 1656 cm^{-1} (s).

원소분석: C% 83.00, H% 6.26, P% 1.70.

<실시예 43>

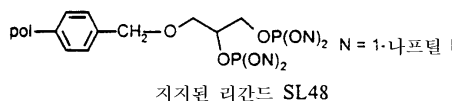


2.35 g (2.0 mmol)의 수지 SD5, 2.82 g (8.0 mmol)의 비스(1-나프틸)포스포로클로리다이트, 3.4 ml (10 mmol)의 DIEA 및 20 ml의 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따랐다.

IR (KBr): 1739 cm^{-1} (vs), 1681 cm^{-1} (m).

원소분석: C% 84.38, H% 6.94, P% 1.25.

<실시예 44>



본 지지된 비스(포스파이트)는 비스(1-나프틸)포스포로클로리다이트 및 지지된 디올 SD6을 사용하여 실시예 12에서 설명된 절차와 동일한 절차를 따라 제조하였다.

원소분석: C% 85.81, 85.99; H% 7.16; 7.39; P% 0.96.

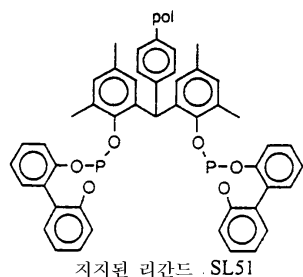
<실시예 45>

지지된 디올 SD14

2,4-디메틸페놀 (6.95 ml, 57.6 mmol) 및 실시예 1에서 설명된 수지-지지된 벤즈알데히드 (5.85 g, 7.2 mmol)을 빙냉의 황산 수용액 (H_2SO_4 15 ml: H_2O 12 ml)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 IR 스펙트럼에서 출발 물질이 관찰되지 않을 때까지 (수 일) 진탕하였다. 수지를 여과법으로 모으고, 수성 아세톤, 수성 THF로 세척하고, THF로 완전히 세척한 후 진공 건조하였다.

IR (KBr): 3444 cm^{-1} (br, s)에서 OH.

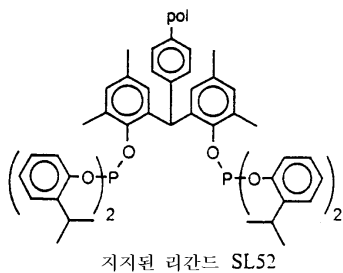
<실시예 46>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 지지된 디올 SD14, 6.3 g (톨루엔 중의 50 중량%, 12.6 mmol)의 1,1'-비페닐-2,2'-디일포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 85.33, H% 7.11, P% 1.94.

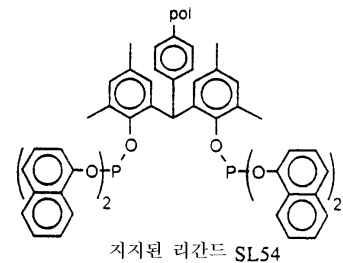
<실시예 47>



본 지지된 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 지지된 디올 SD14, 4.2 g (12.6 mmol)의 비스(2-이소프로필페닐)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 85.80, H% 7.67, P% 2.56.

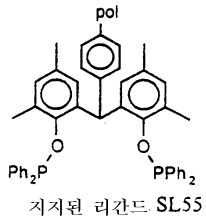
<실시예 48>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 수지 SD14, 4.4 g (12.6 mmol)의 비스(1-나프틸)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 85.94, H% 7.25, P% 1.91.

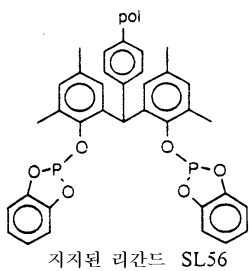
<실시예 49>



본 지지된 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 수지 SD14, 2.8 g (12.6 mmol)의 ClPPh₂, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 87.65, H% 7.57, P% 2.17.

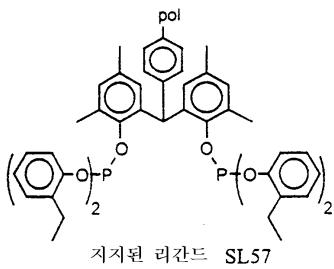
<실시예 50>



본 지지된 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 지지된 디올 SD14, 2.2 g (12.6 mmol)의 1,2-페닐렌포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 84.16, H% 7.24, P% 2.41.

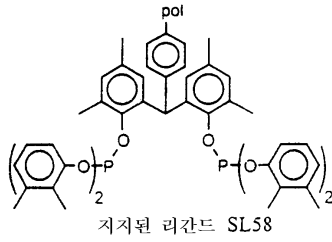
<실시예 51>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 수지, 3.88 g (12.6 mmol)의 비스(2-에틸페닐)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 84.45, H% 7.09, P% 3.09.

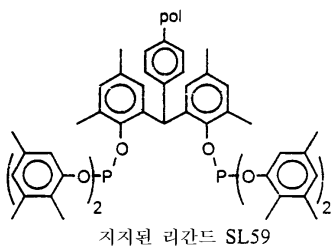
<실시예 52>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 지지된 디올 SD14, 3.88 g (12.6 mmol)의 비스(2,3-디메틸페닐)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 84.97, H% 7.16, P% 2.98.

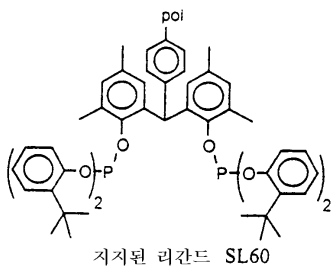
<실시예 53>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 수지 SD14, 4.23 g (12.6 mmol)의 비스(2,3,5-트리메틸페닐)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 84.65, H% 7.62, P% 2.70.

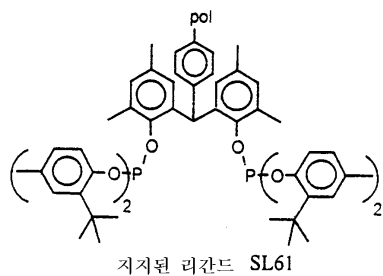
<실시예 54>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 수지 SD14, 4.60 g (12.6 mmol)의 비스(2-tert부틸페닐)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 85.83, H% 7.68, P% 2.40.

<실시예 55>



본 리간드는 1.5 g (3.15 mmol)의 수지 SD14, 4.95 g (12.6 mmol)의 해당 비스(2-tert부틸-4-메틸페닐)포스포로클로리다이트, 5.5 ml의 DIEA 및 15 ml의 무수 톨루엔을 사용하여 실시예 18에서 설명된 절차에 따라 제조하였다.

원소분석: C% 86.19, H% 7.80, P% 2.19.

<실시예 56>

하기는 앞서의 실시예에서 설명된 지지된 리간드를 사용하여 지지된 로듐 촉매를 제조하는 일반적인 절차이다. 표 2의 정보가 이러한 절차의 개론을 나타낸다.

적절한 지지된 리간드 (함유된 비스(포스파이트) 기의 0.116 내지 0.0166 mmol에 해당하는 양)를 5 ml의 무수 탈산소화된 톨루엔에 현탁하였다. Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트) (3 mg, 0.0116 mmol, P/Rh=2-20)을 첨가하고, CO가 치환되면서 기체 발생이 나타났다. 톨루엔 상층액은 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트)가 지지체 비드에 부과되면서 무색으로 변하였다. 생성된 슬러리는 촉매 반응을 위하여 수득된 것으로 유용하다.

삭제

[표 2a]

실시예 54를 통해 제조된 지지된 Rh(CO)₂(acac) 촉매

| 실시예 | 사용된 지지된 리간드 | 지지된 촉매 ID |
|-------|-------------|-----------|
| 56-1 | SL2 | SC1 |
| 56-2 | SL3 | SC2 |
| 56-3 | SL6 | SC3 |
| 56-4 | SL12 | SC4 |
| 56-5 | SL14 | SC5 |
| 56-6 | SL15 | SC6 |
| 56-7 | SL16 | SC7 |
| 56-8 | SL17 | SC8 |
| 56-9 | SL18 | SC9 |
| 56-10 | SL19 | SC10 |
| 56-11 | SL20 | SC11 |
| 56-12 | SL23 | SC12 |
| 56-13 | SL24 | SC13 |
| 56-14 | SL25 | SC14 |
| 56-15 | SL26 | SC15 |
| 56-16 | SL27 | SC16 |
| 56-17 | SL28 | SC17 |
| 56-18 | SL29 | SC18 |
| 56-19 | SL30 | SC19 |
| 56-20 | SL31 | SC20 |
| 56-21 | SL32 | SC21 |
| 56-22 | SL33 | SC22 |
| 56-23 | SL34 | SC23 |
| 56-24 | SL35 | SC24 |
| 56-25 | SL36 | SC25 |
| 56-26 | SL37 | SC26 |
| 56-27 | SL38 | SC27 |

[표 2b]

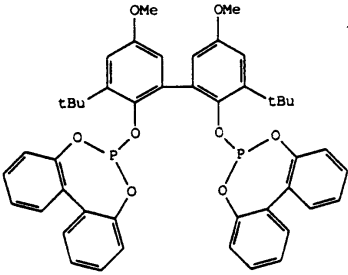
| 실시예 | 사용된 지지된 리간드 | 지지된 촉매 ID |
|-------|-------------|-----------|
| 56-28 | SL39 | SC28 |
| 56-29 | SL40 | SC29 |
| 56-30 | SL41 | SC30 |
| 56-31 | SL42 | SC31 |
| 56-32 | SL43 | SC32 |
| 56-33 | SL44 | SC33 |
| 56-34 | SL45 | SC34 |
| 56-35 | SL46 | SC35 |
| 56-36 | SL48 | SC36 |
| 56-37 | SL51 | SC37 |
| 56-38 | SL52 | SC38 |
| 56-39 | SL54 | SC39 |
| 56-40 | SL55 | SC40 |
| 56-41 | SL56 | SC41 |
| 56-42 | SL57 | SC42 |
| 56-43 | SL58 | SC43 |
| 56-44 | SL59 | SC44 |
| 56-45 | SL60 | SC45 |
| 56-46 | SL61 | SC46 |

acac = 아세틸아세토네이트

<실시예 57>

지지된 로듐 촉매를 사용한 프로필렌의 히드로포름일화 반응

수지 지지된 리간드 및 로듐을 실시예 56에서 설명된 것처럼 제조된 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트) 부하된 물질로서 부과하였다. 첨가된 Rh(CO)₂아세틸아세토네이트의 양은 3 mg이었다. 부과된 지지된 리간드의 양은 1:1의 킬레이트 리간드 대 로듐의 비를 목표로 하였다. 반응 용기에 프로필렌 40 psi (2.75×10⁺⁵ Pa) 및 H₂ 대 CO의 1:1 비의 60 psi (4.13×10⁺⁵)의 100 psi를 부과하였다. 통상, 반응은 1 시간 동안 수행되었다. 반응의 종료시에 반응기를 탈기하고, 할당량의 디부틸에테르를 내부 표준물질로서 첨가하였다. 기체 크로마토그래피로 액체를 분석하여 생성물의 수율을 측정하였다. 하기 표 3에서 사용된 비교예는 문자로 표시하였으며, Ph₃P는 트리페닐 포스핀을, DP1은



iBA 또는 IBA는 이소부티르알데히드를, n-BAL 또는 BAL은 노말 부티르알데히드를, TON은 턴오버, 즉 생성물의 몰/로듐의 몰/시간을 나타낸다.

[표 3a]

프로필렌 히드로포름일화 반응

| 실시예 | 리간드 | 촉매 | i-BA Sel, % | n-BAL Sel, % | TON (IBA+BAL) |
|-------|---|------|-------------|--------------|---------------|
| A | Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂ | | 56.3 | 43.7 | 6.7 |
| B | DP1 | | 19.6 | 80.4 | 3711.4 |
| C | DP1 | | 5.2 | 94.8 | 2586.5 |
| D | DP1 | | 14.9 | 85.1 | 1770.4 |
| E | DP1 | | 2.8 | 97.2 | 130.8 |
| F | Ph ₃ P | | 39.7 | 60.3 | 397.1 |
| G | Ph ₃ P | | 48.2 | 51.8 | 292.4 |
| H | Ph ₃ P | | 46.3 | 53.7 | 2.4 |
| 57-1 | SL55 | SC40 | 63.5 | 36.5 | 75.4 |
| 57-2 | SL54 | SC39 | 21.4 | 78.6 | 433.6 |
| 57-3 | SL43 | SC32 | 15.8 | 84.2 | 1082.7 |
| 57-4 | SL61 | SC46 | 53.7 | 46.3 | 100.7 |
| 57-5 | SL60 | SC45 | 59.6 | 40.4 | 71.7 |
| 57-6 | SL59 | SC44 | 62.2 | 37.8 | 102.5 |
| 57-7 | SL58 | SC43 | 36.2 | 63.8 | 203.7 |
| 57-8 | SL58 | SC43 | 49.7 | 50.3 | 90.6 |
| 57-9 | SL57 | SC42 | 39.0 | 61.0 | 153.0 |
| 57-10 | SL57 | SC42 | 42.7 | 57.3 | 129.6 |
| 57-11 | SL52 | SC38 | 74.7 | 25.3 | 69.4 |
| 57-12 | SL51 | SC37 | 68.1 | 31.9 | 126.6 |
| 57-13 | SL56 | SC41 | 42.6 | 57.4 | 560.5 |

[표 3b]

| 실시에 | 리간드 | 촉매 | i-BA Sel, % | n-BAL Sel, % | TON (IBA+BAL) |
|-------|------|------|----------------|-----------------|------------------|
| 57-14 | SL43 | SC32 | 40.5 | 59.5 | 1058.7 |
| 57-15 | SL45 | SC34 | 30.4 | 69.6 | 984.6 |
| 57-16 | SL44 | SC33 | 58.1 | 41.9 | 322.7 |
| 57-17 | SL41 | SC30 | 33.2 | 66.8 | 481.9 |
| 57-18 | SL40 | SC29 | 62.3 | 37.7 | 114.7 |
| 57-19 | SL39 | SC28 | 54.4 | 45.6 | 952.1 |
| 57-20 | SL37 | SC26 | 19.1 | 80.9 | 1206.6 |
| 57-21 | SL38 | SC27 | 31.9 | 68.1 | 1604.2 |
| 57-22 | SL36 | SC25 | 20.4 | 79.6 | 2158.7 |
| 57-23 | SL35 | SC24 | 28.1 | 71.9 | 1066.7 |
| 57-24 | SL34 | SC23 | 72.0 | 28.0 | 20.8 |
| 57-25 | SL28 | SC17 | 69.0 | 31.0 | 13.1 |
| 57-26 | SL31 | SC20 | 50.4 | 49.6 | 42.8 |
| 57-27 | SL30 | SC19 | 61.3 | 38.7 | 30.4 |
| 57-28 | SL29 | SC18 | 60.0 | 40.0 | 45.0 |
| 57-29 | SL33 | SC22 | 18.6 | 81.4 | 225.2 |
| 57-30 | SL32 | SC21 | 49.5 | 50.5 | 51.7 |
| 57-31 | SL25 | SC14 | 54.0 | 46.0 | 10.9 |
| 57-32 | SL24 | SC13 | 52.5 | 47.5 | 7.5 |
| 57-33 | SL27 | SC16 | 98.1 | 1.9 | 16.5 |
| 57-34 | SL26 | SC15 | 100.0 | 0.0 | 15.1 |
| 57-35 | SL23 | SC12 | 100.0 | 0.0 | 11.3 |
| 57-36 | SL42 | SC31 | 50.6 | 49.4 | 153.2 |
| 57-37 | SL46 | SC35 | 44.3 | 55.7 | 283.8 |
| 57-38 | SL48 | SC36 | 45.1 | 54.9 | 129.7 |
| 57-39 | SL16 | SC7 | 31.3 | 68.7 | 2080.2 |
| 57-40 | SL14 | SC5 | 52.2 | 47.8 | 3.6 |
| 57-41 | SL20 | SC11 | 46.4 | 53.6 | 98.8 |
| 57-42 | SL19 | SC10 | 64.5 | 35.5 | 72.1 |
| 57-43 | SL17 | SC8 | 33.5 | 66.5 | 387.1 |
| 57-44 | SL18 | SC9 | 55.0 | 45.0 | 57.9 |
| 57-56 | SL6 | SC3 | 36.5 | 63.5 | 111.4 |
| SL3 | SL3 | SC2 | 26.9 | 73.1 | 264.8 |
| 57-58 | SL2 | SC1 | 34.2 | 65.8 | 131.6 |
| 57-59 | SL15 | SC6 | 56.8 | 43.2 | 8.3 |
| 57-60 | SL12 | SC4 | 7.9 | 92.1 | 1450.3 |

<실시에 58>

프로필렌의 히드로포름일화 반응 - 증기상

0.64 cm의 직경, 37.5 cm 길이의 빈 스테인레스 강철의 관상 반응기를 질소-충진된 글로브 박스에 두었다. 유리 울 플러그를 반응기의 바닥 끝에 두고, 표 4에 나타난 촉매의 양 및 유형을 두었다. 각 경우의 촉매는 유리 비드와 예비 혼합하여 반응기내에서 회석하였다. 열전쌍을 반응기의 상부에 삽입하였다. 반응기의 양 말단을 금속 마개로 밀봉하고, 글로브 박스로부터 반응기를 제거하고, 질소가 주입된 스테인레스 강철 반응기 주입 라인에 연결하였다. 반응기에 CO 및 H₂의 흐름을 허용하는 우회 라인을 장착하고, 반응기의 입구 측을 개봉하여 기체를 주입하였다. 반응기 주위의 분리 관 로를 사용하여 반응기의 소망되는 온도를 100 °C로 구축하였다. CO 및 H₂의 주입 기체의 소망되는 유량이 달성되면, 밸브를 열어 CO 및 H₂를 촉매상에 통과시키기 시작하였다. 주기적으로 각 시간은 표 4에 나타내었다. 반응기 유출 시료를 미반응된 프로필렌, 선형 및 분지쇄의 부티르알데히드의 양에 대하여 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

실시에 58-1 내지 58-6은 지시된 것을 제외하고는 CO, H₂ 및 프로필렌 각 4 cc의 주입량 및 총 압력 100 psig로 100 °C에서 수행하였다. 표 4는 촉매의 g과 각 사용된 촉매에서 인의 중량%를 나타낸다. 표 4에 나타낸 Rh/P의 몰비는 톨루엔으로 여러번 행구어 미착화된 Rh를 제거하기 전의 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트)의 용액으로부터 각 촉매에 Rh를 착화하기 위하여 사용된 비율이다. 최종 Rh/P 비율은 0.5에 가까워야만 한다. 표 4에 나타낸 TON/시간 수는 시간 당 Rh의 몰당 반응된 프로필렌의 몰을 나타내기 위하여 계산하였다. 실시예 58-6은 탄소상에 분산된 DP1을 사용하여 수행하였다.

[표 4a]

| 실시예 번호 | 리간드 | 촉매 Rh/P %P | 가스 상 프로필렌 CO/H ₂ 반응 | | 경과 시간 | 프로필렌 전환율 % | 선형/ 분기형 | TON/hr |
|-----------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|---------------|------------|--------|
| | | | 실리카 비율, g | 프로필렌/CO/H ₂ cc/분 | | | | |
| 58-1 | SI-24 | 0.25, 1.52, 1.26 | 0.27 | 4/4/04 | 1 | 5.1 | 1.5 | 3.5 |
| | | | | | 4 | 7.1 | 3.1 | 4.9 |
| | | | | | 10 | 10.8 | 2.5 | 7.5 |
| | | | | | 16 | 7.9 | 3.0 | 5.5 |
| 58-2 | SI-25 | 0.25, 1.56, 1.22 | 0.53 | 4/4/04 | 21 | 9.4 | 3.4 | 6.5 |
| | | | | | 24 | 8.6 | 3.8 | 5.9 |
| | | | | | 1 | 7.3 | 2.0 | 5.1 |
| | | | | | 4 | 8.2 | 2.5 | 5.7 |
| | | | | | 10 | 7.8 | 2.6 | 5.5 |
| | | | | | 16 | 8.7 | 3.3 | 6.1 |
| | | | | | 21 | 5.2 | 3.8 | 3.6 |
| 23 | 4.6 | 4.1 | 3.2 | | | | | |

[표 4b]

| 실시예 번호 | 리간드 | 축배 p, %p, Rb/p | 실리카 비드, g | 포문셀렌/COI2 cc/min | 경과 시간, 시 | 포문셀렌 전환율 % | 선형/ 분지형 | TON/hr |
|-----------|-------|-------------------|--------------|---------------------|-------------|---------------|------------|--------|
| 58-3 | SI.52 | 0.28, 2.56, 0.88 | 0.50 | 4/4/04 | 1 | 9.7 | 3.0 | 6.1 |
| | | | | | 10 | 20.6 | 4.5 | 13.0 |
| | | | | | 20 | 70.0 | 8.4 | 44.1 |
| | | | | | 29 | 52.9 | 9.5 | 33.4 |
| | | | | | 41 | 64.4 | 10.0 | 40.6 |
| | | | | | 50 | 68.8 | 9.8 | 43.4 |
| | | | | | 59 | 72.6 | 9.9 | 45.8 |
| | | | | | 71 | 77.3 | 10.3 | 48.7 |
| | | | | | 82 | 81.0 | 12.5 | 51.0 |
| | | | | | 91 | 78.7 | 10.6 | 49.6 |
| | | | | | 100 | 79.0 | 10.5 | 49.8 |
| | | | | | 109 | 79.7 | 10.8 | 50.2 |
| | | | | | 118 | 71.5 | 10.0 | 45.1 |

[표 4c]

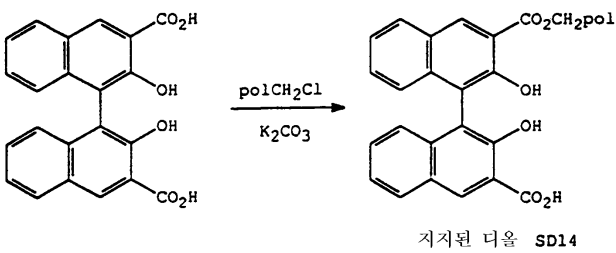
| 실시예 번호 | 리간드 | 중금속 g, %P, Rh/P | 실리카 비드, g | 프로필렌/CO/12 cc/min | 경과 시간 | 프로필렌 전환율 % | 선택성/ 분자량 | TON/hr |
|-----------|------|--------------------|--------------|----------------------|----------|---------------|-------------|--------|
| 58-5 | SL51 | 0.21, 1.94, 0.81 | 0.51 | 4/4/04 | 1 | 1.6 | 2.0 | 2.0 |
| | | | | | 10 | 12.9 | 2.6 | 15.6 |
| | | | | | 19 | 15.3 | 3.3 | 18.5 |
| | | | | | 31 | 12.1 | 3.2 | 14.7 |
| | | | | | 40 | 13.7 | 3.3 | 16.6 |
| | | | | | 49 | 12.2 | 3.3 | 14.7 |
| | | | | | 61 | 14.0 | 3.3 | 16.9 |
| | | | | | 70 | 12.7 | 3.4 | 15.4 |
| | | | | | 79 | 12.5 | 3.4 | 15.1 |
| | | | | | 91 | 14.7 | 3.4 | 17.8 |
| | | | | | 100 | 14.9 | 3.5 | 18.0 |
| | | | | | 109 | 15.6 | 3.5 | 18.9 |
| | | | | | 121 | 16.3 | 3.5 | 19.8 |
| | | | | | 127 | 13.2 | 3.5 | 16.0 |

[표 4d]

| 실시예 번호 | DP1 | 촉매 %, Rh/P | 실리카 비드, g | 포르켈렌/COM12 cc/분 | 경과 시간, 시 | 포르켈렌 전환율 % | 선형/ 분지형 | TON/hr |
|-----------|------------------|---------------|--------------|--------------------|-------------|---------------|------------|--------|
| 58-6 | 0.10, 0.33, 0.26 | 0.50 | 4/4/04 | 1 | 21.1 | 20.6 | 795 | |
| | | | | 2 | 20.4 | 23.1 | 768 | |
| | | | | 3 | 17.4 | 24.5 | 653 | |
| | | | | 4 | 16.3 | 24.7 | 613 | |
| | | | | 5 | 14.7 | 24.9 | 553 | |
| | | | | 6 | 14.4 | 24.7 | 541 | |
| | | | | 9 | 15.0 | 24.6 | 564 | |
| | | | | 12 | 12.1 | 24.3 | 457 | |
| | | | | 15 | 10.0 | 24.3 | 376 | |
| | | | | 18 | 9.5 | 24.3 | 356 | |
| | | | | 21 | 7.2 | 24.2 | 272 | |
| | | | | 24 | 8.1 | 24.2 | 306 | |

<실시예 59>

지지된 이치환된 비나프톨의 제조

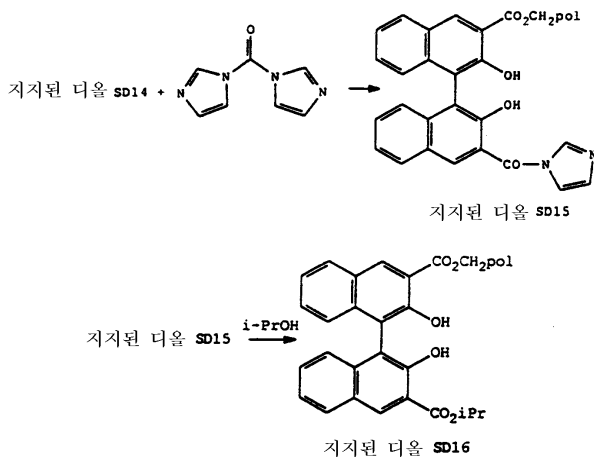


50 g (60 mmol)의 메리필드 수지 (폴CH₂Cl) 2,2'-디히드록시-1,1'-비나프탈렌-3,3'-디카르복실산 (33.7 g), 탄산칼륨 (12.4 g) 및 DMF (350 ml)의 혼합물을 8 시간 동안 교반하면서 90 °C로 가열하였다. 수지의 색상은 백색에서 녹황색으로 변하였다. 혼합물을 물로 희석하고, 여과하고, H₂O, DMF 및 아세톤으로 세척하고, 공기 중에서 완전히 건조하여 목적의 생성물을 생성하였다.

IR (KBr, cm⁻¹): 1712 (vs), 1676 (vs).

본 합성에 이용가능한 참조 문헌:

1. Hetet, C.L., David, M., Carreaux, F., Carboni, B. and Sauleau, A., Tetrahedron Lett., 1997, 38 (29), 5153-5156.
2. Gisin, B.F. Helv. Chim. Acta 1973, 56, 1476-1482.



지지된 디올 SD15 및 SD16의 제조.

지지된 디올 SD14 (5 g)을 50 ml의 무수 DMF 중에서 팽윤시켰다. 1,1'-카르보닐디이미다졸 (689 mg)을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 진탕하였다. 수지를 여과하고, DMF (3×)로 세척하여 디올 SD15를 생성하였다. IR (KBr, cm⁻¹): 1772 (s), 1720 (s). 이어서, DMF (25 ml) 및 i-PrOH (1.6 ml)을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 진탕하고, 여과하고, DMF (3×), 아세톤 (3×)로 세척하고, 공기중에서 건조하여 지지된 디올 SD16을 생성하였으며, 이는 목적의 지지된 비대칭성 디에스테르 디올이었다. IR (KBr, cm⁻¹): 1762 (s), 1713 (vs), 1676 (vs)

본 합성에 이용가능한 참조 문헌:

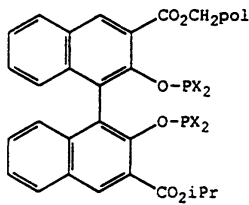
Bodanszky, M., Bodanszky, A. in "The Practice of Peptide Synthesis" Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, p.122.

<실시예 60>

지지된 디올 SD16을 사용한 지지된 비스(포스파이트)의 제조.

지지된 디올 SD16 (1.8 g)을 15 ml의 무수 톨루엔 중에서 팽윤시켰다. 비스(2-이소프로필페닐)포스포로클로리다이트 (1.48 g) 및 이어서 DIEA (1.1 ml)을 첨가하였다. 현탁액을 밤새 진탕하였다. 수지를 여과법으로 모으고, 톨루엔 (3×), DMF (3×), THF (3×), 헥산으로 세척하고, 공기중에서 건조하여 지지된 비스(포스파이트) (SL62)를 백색 비드로 생성하였다. 원소 분석: P=0.99 중량%.

하기 표에 나타낸 지지된 비스(포스파이트) 리간드를 유사한 방법으로 제조하였다.



[표 5a]

SD16으로부터 유래된 지지된 비스(포스파이트) 리간드

| 실시에 번호 | X | 지지된 리간드 ID | 분석 P 중량% |
|-----------|---|---------------|-------------|
| 60-1 | O-2-iPr-5-MeC ₆ H ₃ | SL63 | 0.72 |
| 60-2 | O-2-OMe-4-MeC ₆ H ₃ | SL64 | 1.49 |
| 60-3 | O-2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ | SL65 | 1.40 |
| 60-4 | O-2,3,5-Me ₃ C ₆ H ₂ | SL66 | 1.03 |
| 60-5 | O-2-EtC ₆ H ₄ | SL67 | 1.31 |

[표 5b]

| 실시에 번호 | X | 지지된 리간드 ID | 분석 P 중량% |
|-----------|---|---------------|-------------|
| 60-6 | O-2,3-Me ₂ C ₆ H ₃ | SL68 | 1.0 |
| 60-7 | O-1-나프틸 | SL69 | 1.07 |
| 60-8 | OC ₆ H ₅ | SL70 | 1.20 |
| 60-9 | 1,2-페닐렌디옥시 | SL71 | 1.64 |
| 60-10 | O-3-MeC ₆ H ₄ | SL72 | 1.29 |
| 60-11 | C ₆ H ₅ | SL73 | 1.67 |
| 60-12 | O-2-MeC ₆ H ₄ | SL74 | 0.81 |
| 60-13 | O-2-tBuC ₆ H ₄ | SL75 | 0.88 |
| 60-14 | O-2-tBu-4-MeC ₆ H ₃ | SL76 | 1.02 |
| 60-15 | 1,1'-비페닐-2,2'-디옥시 | SL77 | 1.02 |

<실시에 61>

메틸 3-펜텐오에이트의 히드로포름일화 반응

25 ml의 유리 라인의 압력 용기에 100 ml의 톨루엔 중의 11.4 g (100 mmol)의 메틸-3-펜텐오에이트, 0.068 g (0.2 mmol)의 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트) 및 1.00 g의 테트라테칸 (내부 GC 표준물)을 함유하는 용액 5 ml을 부과하였다. 1.0 당량 (0.2 mmol)의 중합체 지지된 비스(포스파이트)를 또한 용기에 첨가하였다. 리간드 대 Rh의 비는 1 (P:Rh=2). 압력 용기에 먼저 질소 (2회)를 주입하고, 이어서 1:1의 CO/H₂ (2회)를 주입하여 공기를 제거하였다. 용기를 0.5 MPa CO로 가압하고, 2 시간 동안 교반하면서 100 °C로 가열하였다. 가열을 중단하고, 압력 용기를 실온으로 냉각하였다. 과량의 기체를 배기하고, 생성물을 30 M DB-Wax (등록상표) 모세관 GC 컬럼 상에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 결과를 하기 표에 나타내었다.

[표 6a]

메틸 3-펜텐노에이트(M3P) 히드로포름일화 반응

| 실시예 | 지지된 리간드 ID | M3P 전환율 | 선택률 % | % MV | % M2P |
|------|------------|---------|-------|------|-------|
| 비교예 | P 리간드 사용안함 | 41.7 | 39.3 | 0.6 | 26.1 |
| 61-1 | SL62 | 95.8 | 52.9 | 8.5 | 15.8 |
| 61-2 | SL63 | 97.0 | 88.9 | 10.6 | 7.2 |
| 61-3 | SL67 | 97.4 | 86.2 | 11.1 | 5.5 |
| 61-4 | SL68 | 98.0 | 85.4 | 10.2 | 8.3 |
| 61-5 | SL69 | 93.5 | 88.0 | 7.5 | 8.5 |
| 61-6 | SL71 | 17.9 | 53.1 | 0.5 | 4.6 |

[표 6b]

| 실시예 | 지지된 리간드 ID | M3P 전환율 | 선택률 % | % MV | % M2P |
|-------|------------|---------|-------|------|-------|
| 61-7 | SL72 | 97.5 | 62.1 | 7.4 | 5.6 |
| 61-8 | SL74 | 96.5 | 60.3 | 8.7 | 10.6 |
| 61-9 | SL75 | 67.0 | 54.3 | 3.7 | 14.7 |
| 61-10 | SL76 | 40.9 | 63.0 | 2.2 | 10.7 |
| 61-11 | SL64 | 96.7 | 57.2 | 4.7 | 3.7 |
| 61-12 | SL65 | 97.3 | 62.3 | 8.7 | 5.5 |
| 61-13 | SL66 | 99.5 | 75.1 | 12.5 | 2.3 |
| 61-14 | SL70 | 92.8 | 65.2 | 6.5 | 9.9 |

MV = 메틸 발레레이트; M2P = 메틸 2-펜텐노에이트

<실시예 62>

3-펜텐니트릴 및 메틸 4-펜텐노에이트의 히드로포름일화 반응

P/Rh 비가 10:1이 되도록 톨루엔 중의 지지된 리간드의 현탁액에 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트)로 처리하여 지지된 로듐 촉매를 제조하였다. 생성된 로듐 부하된 지지체를 95 °C 및 75 psi H₂/CO (1:1)로 1 시간 동안 처리하고 실온으로 냉각하여 활성화시켰다. 그렇게 수득된 생성된 활성화된 촉매는 촉매적 히드로포름일화 반응에 적합하다.

이러한 절차에 따라 제조된 지지된 로듐 촉매를 하기 방식으로 3PN의 히드로포름일화 촉매 반응에 사용하였다. 톨루엔 중의 지지된 촉매 현탁액 (5 ml, 200 ppm Rh, 10/1 P/Rh)에 충분한 3PN을 첨가하여 1 M 용액을 생성하였다. 이어서, 반응기를 75 psi의 CO/H₂ 하에서 95 °C로 가열하였다. 2 시간 후, 반응기를 실온으로 냉각하고, 배기하고, 상층액을 기울여따라 버리고, Quadrex-23 모세관 컬럼 상에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 이들 결과를 표 A에 요약하였으며, 본 발명의 촉매가 3PN의 히드로포름일화 반응에 활성인 것을 보여준다.

앞서의 문장에서 설명된 3PN의 히드로포름일화 반응으로부터의 촉매를 여과법으로 단리하고, 톨루엔으로 세척한 후 추가의 5 ml의 톨루엔에 현탁하였다. 이러한 현탁액에 충분한 M4P를 첨가하여 1 M 용액 (200 ppm Rh, 10/1 P/Rh)를 생성하였다. 이어서, 반응기를 75 psi의 CO/H₂ 하에서 95 °C로 가열하였다. 2 시간 후, 반응기를 실온으로 냉각하고, 배기하고, 상층액을 기울여따라 버리고, Quadrex-23 모세관 컬럼 상에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 이들 결과를 표 B에 요약하였으며, 본 발명의 지지된 촉매를 재사용하였을 때 M4P의 히드로포름일화 반응에 높은 활성과 선택도를 유지하는 것을 보여준다.

[표 A]

3-벤덴니트린의 히드로포름일화 반응

| 실시예 번호 | 지지된 리간드 | 전환율 % | 선택물 % | 선행물 % | 환원율 % |
|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| 62-2 | SL52 | 25.8 | 14.6 | 20.9 | 11.2 |
| 62-3 | SL39 | 69.6 | 22.5 | 26.5 | 5.9 |
| 62-4 | SL54 | 1.0 | 29.6 | 34.0 | 13.1 |
| 62-5 | SL43 | 22.1 | 37.3 | 61.1 | 6.6 |
| 62-6 | SL44 | 22.9 | 28.1 | 46.4 | 9.2 |
| 62-7 | SL53 | 2.8 | 28.5 | 34.9 | 19.0 |
| 62-8 | SL59 | 14.5 | 17.3 | 19.7 | 12.1 |
| 62-9 | SL32 | 49.2 | 38.7 | 58.5 | 0.0 |
| 62-10 | SL36 | 26.8 | 23.3 | 53.7 | 0.0 |
| 62-11 | SL60 | 25.1 | 22.2 | 28.2 | 11.2 |
| 62-12 | SL55 | 18.1 | 21.8 | 43.8 | 8.1 |
| 62-13 | SL63 | 71.9 | 47.0 | 63.0 | 17.3 |
| 62-14 | SL62 | 59.7 | 37.8 | 49.7 | 12.4 |
| 62-15 | SL35 | 20.2 | 6.9 | 57.7 | 0.0 |
| 62-16 | SL46 | 31.6 | 35.2 | 54.0 | 5.6 |
| 62-17 | SL36 | 26.8 | 23.3 | 53.7 | 0.0 |
| 62-18 | SL58 | 8.2 | 13.3 | 47.3 | 0.0 |
| 62-19 | SL38 | 51.4 | 30.5 | 47.1 | 0.0 |
| 62-20 | SL57 | 10.1 | 44.1 | 45.9 | 3.8 |
| 62-21 | SL55 | 18.1 | 21.8 | 43.8 | 8.1 |
| 62-22 | SL77 | 11.4 | 32.8 | 42.9 | 23.5 |
| 62-23 | SL40 | 21.3 | 8.9 | 37.9 | 0.0 |

[표 Ba]

메틸 4-벤덴노에이트의 히드로포름일화 반응

| 실시예 번호 | 지지된 리간드 | 전환율 % | 선택물 % | 선행물 % | 환원율 % |
|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| 62-25 | SL51 | 100 | 74.5 | 82.9 | 1.7 |
| 62-26 | SL52 | 99.3 | 90.6 | 92.9 | 2.1 |
| 62-27 | SL39 | 98.9 | 74.9 | 78.2 | 2.2 |
| 62-28 | SL54 | 96.1 | 90.5 | 93.7 | 3.5 |
| 62-29 | SL43 | 88.0 | 95.7 | 98.3 | 2.6 |
| 62-30 | SL44 | 74.5 | 94.6 | 97.6 | 3.0 |
| 62-31 | SL53 | 73.9 | 86.3 | 87.8 | 1.7 |

[표 Bb]

| 실시예 번호 | 지지된 리간드 | 전환율 % | 선택물 % | 선행물 % | 환원율 % |
|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| 62-32 | SL59 | 67.5 | 95.3 | 98.0 | 2.7 |
| 62-33 | SL32 | 36.7 | 96.6 | 98.9 | 2.4 |
| 62-34 | SL36 | 19.7 | 96.4 | 100.0 | 3.6 |
| 62-35 | SL60 | 15.3 | 100.0 | 100.0 | 0 |
| 62-36 | SL55 | 15.2 | 61.7 | 61.7 | 0 |

<실시예 63>

스티렌의 히드로포름일화 반응

25 ml의 유리 라인의 압력 용기에 100 ml의 톨루엔 중의 0.068 g (0.2 mmol)의 Rh(CO)₂(아세틸아세토네이트), 6.0 중량%의 스티렌 및 1.00 g의 테트라데칸 (내부 GC 표준물)을 함유하는 용액 5 ml을 부과하였다. 1.0 당량 (0.2 mmol)의 중합체 지지된 비스포스파이트를 또한 용기에 첨가하였다. 리간드 대 Rh의 비는 1 (P:Rh=2)이었다. 압력 용기에 먼저 질소 (2회)를 주입하고, 이어서 1:1의 CO/H₂ (2회)를 주입하여 공기를 제거하였다. 용기를 100 psi의 CO/H₂ (1:1)로 가압하고, 2 시간 동안 교반하면서 100 °C로 가열하였다. 가열을 중단하고, 압력 용기를 실온으로 냉각하였다. 과량의 기체를 배기하고, 생성물을 30 M DB-Wax (등록상표) 모세관 GC 컬럼 상에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 결과를 하기 표에 나타내었다.

[표 C]

지지된 비스(포스파이트)/로듐 촉매를 이용한 스티렌 히드로포름일화 반응

| 실시에 번호 | 지지된 리간드 | 전환율 (%) | 선택률 (%) |
|--------|---------|---------|---------|
| 63-1 | SL70 | 100 | 84 |
| 63-2 | SL71 | 100 | 85 |
| 63-3 | SL72 | 100 | 73 |
| 63-4 | SL67 | 100 | 75 |
| 63-5 | SL66 | 50 | 69 |

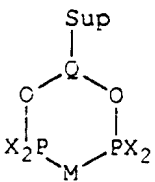
본 발명의 특정 구현예가 상기 상세한 설명에서 설명되었지만, 본 발명의 정신 또는 기본적인 속성으로부터 벗어남 없이 본 발명의 많은 변형, 치환 및 재배열이 있을 수 있음은 당업자에 의해 이해될 것이다. 본 발명의 범위를 가리키는 것으로서 상기 명세서 보다는 첨부된 특허청구의 범위가 참고되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 3의 지지된 촉매 조성물의 존재하에서 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물을 CO 및 H₂와 반응시키는 것을 포함하는 히드로포름일화 방법.

<화학식 3>



식중, Q는 지지체 (Sup)에 OPX₂ 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이며,

M은 로듐이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 지지체가 관능화된 유기 중합체 수지인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, X가 탄소수 20 이하의 아릴옥시 또는 아릴인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, PX_2 잔기가 고리를 형성하고, X_2 는 디(알콕시), 디(아릴옥시), 디(알킬) 또는 디(아릴)인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 반응물이 액체상인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 반응물이 증기상인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물이 탄소수 2 내지 30의 화합물인 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물이 프로필렌인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물이 탄소수 4 내지 20의 내부 에틸렌계 불포화 화합물인 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물이 3-펜텐니트릴, 3-펜텐산, C_1-C_6 알킬 3-펜텐노에이트 에스테르 화합물, 또는 C_1-C_6 알킬 4-펜텐노에이트 에스테르 화합물인 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 알킬펜텐노에이트 에스테르 화합물이 메틸 3-펜텐노에이트 또는 메틸 4-펜텐노에이트인 방법.

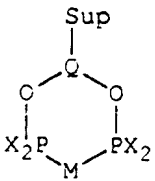
청구항 12.

제1항에 있어서, 로듐에 대한 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물의 비가 1 내지 100,000이고, 로듐에 대한 인의 비가 1 내지 20이고, 온도가 50 내지 150 °C이며, 총 압력이 0.1 내지 10 MPa이고, 일산화탄소 대 수소의 비가 0.1 내지 10으로 존재하는 방법.

청구항 13.

하기 화학식 3의 지지된 촉매 조성물의 존재하에서 아시클릭의 방향족 올레핀 화합물을 CO 및 H₂와 반응시키는 것을 포함하는 히드로포름일화 방법.

<화학식 3>



식중, Q는 지지체 (Sup)에 OPX₂ 잔기를 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이며,

M은 로듐이다.

청구항 14.

제13항에 있어서, 지지체가 관능화된 유기 중합체 수지인 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, X가 탄소수 20 이하의 아릴옥시 또는 아릴인 방법.

청구항 16.

제13항에 있어서, PX₂ 잔기가 고리를 형성하고, X₂는 디(알콕시), 디(아릴옥시), 디(알킬) 또는 디(아릴)인 방법.

청구항 17.

제13항에 있어서, 반응물이 액체상인 방법.

청구항 18.

제13항에 있어서, 반응물이 증기상인 방법.

청구항 19.

제13항에 있어서, 아시클릭의 방향족 올레핀계 화합물이 탄소수 6 내지 30의 화합물인 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 아시클릭의 방향족 올레핀계 화합물이 스티렌인 방법.

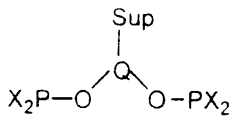
청구항 21.

제13항에 있어서, 로듐에 대한 아시클릭의 모노에틸렌계 불포화 화합물의 비가 1 내지 100,000이고, 로듐에 대한 인의 비가 1 내지 10이고, 온도가 0 내지 120 °C이며, 총 압력이 0.1 내지 20 MPa이고, 일산화탄소 대 수소의 비가 0.1 내지 10으로 존재하는 방법.

청구항 22.

하기 화학식 1의 지지된 비스(인) 리간드를 로듐 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 지지된 로듐 비스포스파이트 히드로포름일화 반응 촉매를 제조하는 방법.

<화학식 1>



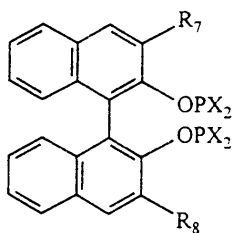
식중, Q는 두 개의 인 잔기를 지지체에 결합시키는 임의의 유기 단편이고,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬 또는 아릴이거나, 또는 PX₂ 잔기는 고리를 형성하고, X₂는 디(알콕시), 디(아릴옥시), 디(알킬) 또는 디(아릴)이다.

청구항 23.

제22항에 있어서, 화학식 1의 지지된 리간드가 추가로 하기 화학식 4인 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 4>



연결기 Q는 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 가교기이고,

비나프탈렌 가교기의 3,3' 위치에서의 치환체 R₇ 및 R₈은 탄소수 2 내지 10의 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 니트릴기, 트리아릴실릴기 또는 트리아릴실릴기이고, R₇ 및 R₈ 중 적어도 하나는 지지체 (Sup)에 공유 결합되며,

X는 알콕시, 아릴옥시, 알킬, 또는 아릴이거나, 또는 PX₂ 잔기는 고리를 형성하고, X₂는 디(알콕시), 디(아릴옥시), 디(알킬) 또는 디(아릴)이다.

청구항 24.

제22항에 있어서, 온도가 25 내지 120 °C의 범위이며, CO 및 H₂ 분압이 0.1 내지 3.4 MPa의 범위인 방법.

청구항 25.

삭제

청구항 26.

제22항에 있어서, 지지체가 유기 중합체 수지인 방법.

청구항 27.

제22항에 있어서, 유기 중합체 수지가 가교결합된 폴리스티렌 수지인 방법.

청구항 28.

R⁷ 및 R⁸이 카르보알콕시기인 CO-O-R (여기서, R은 C₁-C₂₀ 알킬 또는 C₆-C₂₀ 아릴임)인 것을 특징으로 하는 제23항에 서의 히드로포름일화 반응 촉매 조성물.