(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4133334号
(P4133334)

(45)発行日　平成20年8月13日(2008.8.13)　(24)登録日　平成20年6月6日(2008.6.6)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/28	(2006.01)	B01J	31/28	Z
C01G 55/00	(2006.01)	C01G	55/00	
C07C 29/04	(2006.01)	C07C	29/04	
C07C 33/26	(2006.01)	C07C	33/26	
C08F 12/28	(2006.01)	C08F	12/28	

請求項の数 29　(全 50 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-565709(P2002-565709)
(86)(22)出願日　平成14年2月19日(2002.2.19)
(86)国際出願番号　PCT/JP2002/001416
(87)国際公開番号　WO2002/066158
(87)国際公開日　平成14年8月29日(2002.8.29)
審査請求日　平成16年11月18日(2004.11.18)
(31)優先権主張番号　特願2001-46212(P2001-46212)
(32)優先日　平成13年2月22日(2001.2.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2001-332727(P2001-332727)
(32)優先日　平成13年10月30日(2001.10.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000252300
和光純薬工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町３丁目１番２号
(73)特許権者　596032867
小林　修
東京都千代田区猿楽町１－６－６－７０２
(72)発明者　佐藤　睦
埼玉県川越市大字的場１６３３　和光純薬工業株式会社　化成品研究所
(72)発明者　岡本　訓明
埼玉県川越市大字的場１６３３　和光純薬工業株式会社　化成品研究所
(72)発明者　大野　桂二
埼玉県川越市大字的場１６３３　和光純薬工業株式会社　化成品研究所
最終頁に続く

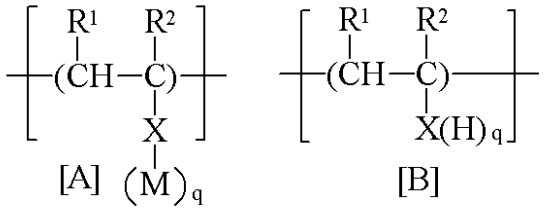
(54)【発明の名称】イオン交換基を有するポリマー担持四酸化オスミウム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ'（但し、Ｒ及びＲ'は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で示される基及びスルホン酸基からなる群から選ばれるイオン交換基を含む基を有する、芳香族オレフィン系繰り返し単位及び／又は脂肪族ポリオレフィン系繰り返し単位を含んで成る架橋型ポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム。
【請求項２】
イオン交換基が第１級アミノ基又は－ＮＨＲ（但し、Ｒはアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で示される基である請求項１に記載の四酸化オスミウム。
【請求項３】
イオン交換基が、－ＮＲＲ'（但し、Ｒ及びＲ'は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で示される基である請求項１に記載の四酸化オスミウム。
【請求項４】
イオン交換基がスルホン酸基である請求項１に記載の四酸化オスミウム。
【請求項５】
イオン交換基を含む基が、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２０００で２～６価の炭化水素基である請求項１に記載の四酸化オスミウム。
【請求項６】

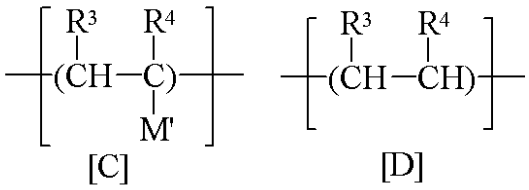
ポリオレフィンが、分子中にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい、アルキレン基、アリーレン基又は該アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせて成る基で架橋されているものである請求項１に記載の四酸化オスミウム。

【請求項７】

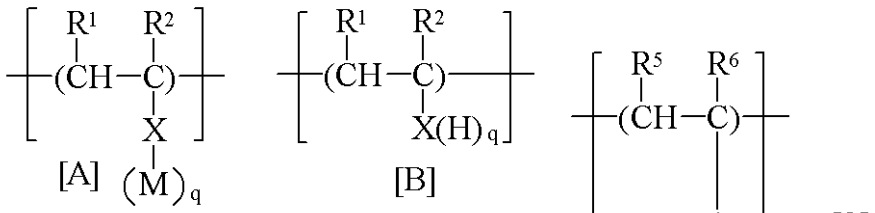
一般式［１］



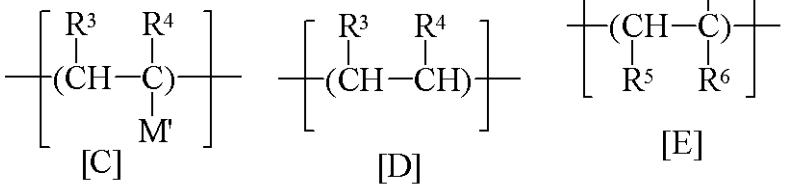
[1]



又は一般式［２］



[2]

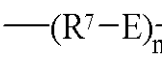


［式中、R^1～R^6は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、Ｍ及びＭ’は夫々独立して第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ'（但し、Ｒ及びＲ'は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を表し、Ｘは親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基を表し、ｑは１～５の整数を表し、Ａは結合手又は分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよい、アルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせて成る２価の炭化水素基を表し、一般式［１］に於ける［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］及び［Ｄ］、又は一般式［２］に於ける［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］、［Ｄ］及び［Ｅ］で示される構造単位は任意の数及び順序で結合していることを意味する。但し、［Ａ］及び／又は［Ｃ］を必ず含むものとする。］で示される繰り返し単位を有するポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム。

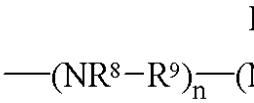
【請求項８】

一般式［１］に於いて、全ての繰り返し単位数に対する［Ａ］及び［Ｃ］で示される繰り返し単位数の割合が０．００９９～１００モル％である請求項７に記載の四酸化オスミウ

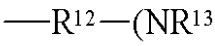
ム。
【請求項９】
一般式［２］に於いて、全ての繰り返し単位数に対する［Ａ］及び［Ｃ］で示される繰り返し単位数の割合が１～９９．９モル％である請求項７に記載の四酸化オスミウム。
【請求項１０】
一般式［２］に於いて、全ての繰り返し単位数に対する［Ｅ］で示される繰り返し単位の割合が０．１～４０モル％である請求項７に記載の四酸化オスミウム。
【請求項１１】
一般式［１］及び［２］に於いて、Ｘで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基が、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。
【請求項１２】
一般式［１］及び［２］に於いて、Ｘで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基が有していてもよい親水性を示す基が、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。
【請求項１３】
Ｘで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基が含んでいてもよいヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子が、－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨＲ"'－（式中、Ｒ"'はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）、－Ｎ＝、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、又は－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－の形で該炭化水素基中に存在する請求項７に記載の四酸化オスミウム。
【請求項１４】
一般式［１］及び［２］に於いて、Ｘで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基が、フェニレン基又は下記一般式［３］、［４］、［５］又は［６］で示されるものである請求項７に記載の四酸化オスミウム。



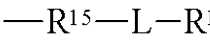
[3]



[4]



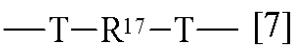
[5]

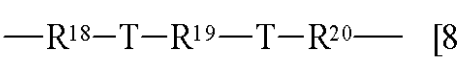


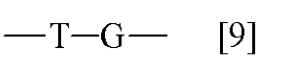
[6]

（式中、Ｒ^{7}、Ｒ^{9}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}及びＲ^{14}は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｒ^{8}及びＲ^{13}は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Ｒ^{10}、Ｒ^{15}及びＲ^{16}は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、Ｌは－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｓ（＝Ｏ）－を表し、ｍ及びｔは自然数を表し、ｎ及びｋは夫々独立して０又は自然数を表す。但しｎとｋとが共に０である場合を除く。）
【請求項１５】

一般式［２］に於いて、Ａで示される分子中にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせて成る２価の炭化水素基が、炭素数１～８のアルキレン基、フェニレン基又は下記一般式［７］、［８］又は［９］で示されるものである請求項７に記載の四酸化オスミウム。



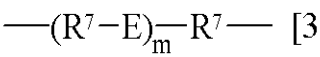


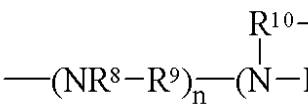


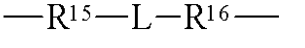
（式中、Ｒ１７～Ｒ２０は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基を表し、Ｇは結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基を表し、Ｔはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表す。）

【請求項１６】

一般式［１］及び［２］に於いて、Ｘで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基が、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又は下記一般式［３］、［４］、［５］又は［６］で示される基であり、Ｍ及びＭ’が、夫々独立して第１級アミノ基又は－ＮＨＲ（但し、Ｒはアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）である請求項７に記載の四酸化オスミウム。



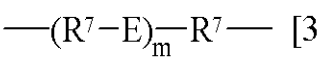


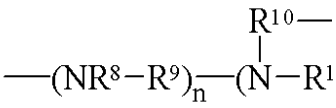


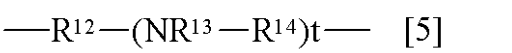
（式中、Ｒ７、Ｒ９、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１４は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｒ８及びＲ１３は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Ｒ１０、Ｒ１５及びＲ１６は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、Ｌは－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｓ（＝Ｏ）－を表し、ｍ及びｔは自然数を表し、ｎ及びｋは夫々独立して０又は自然数を表す。但しｎとｋとが共に０である場合を除く。）

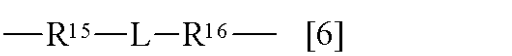
【請求項１７】

一般式［１］及び［２］に於いて、Ｘで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基が、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又は下記一般式［３］、［４］、［５］又は［６］で示される基であり、Ｍ及びＭ’が、－ＮＲＲ'（但し、Ｒ及びＲ'は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。





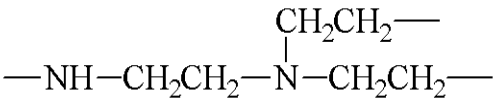




（式中、R^7、R^9、R^{11}、R^{12}及びR^{14}は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、R^8及びR^{13}は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R^{10}、R^{15}及びR^{16}は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、Ｌは－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｓ（＝Ｏ）－を表し、ｍ及びｔは自然数を表し、ｎ及びｋは夫々独立して０又は自然数を表す。但しｎとｋとが共に０である場合を除く。）

【請求項１８】

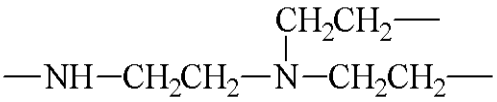
一般式［１］及び［２］に於いて、R^1及びR^3が水素原子であり、R^2及びR^4が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘが－（CH_2－Ｏ）ｍ－CH_2－（但し、ｍは１～１００の自然数である。）、フェニレン基又は



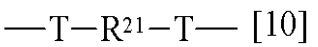
であり、Ｍ及びＭ’が第１級アミノ基であり、ｑ＝１である請求項７に記載の四酸化オスミウム。

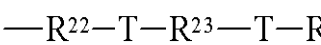
【請求項１９】

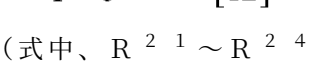
一般式［２］に於いて、R^1、R^3及びR^5が水素原子であり、R^2、R^4及びR^6が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基又は



であり、Ｍ及びＭ’が第１級アミノ基又は炭素数１～４のアルキルアミノ基であり、ｑ＝１又は２であり、Ａが炭素数１～８のアルキレン基、フェニレン基、下記一般式［１０］、［１１］又は［１２］で示される基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。



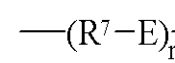




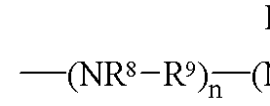
（式中、R^{21}～R^{24}は炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｔはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表し、Ｊは結合手又は炭素数１～４のアルキレン基を表す。）

【請求項２０】

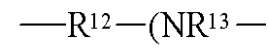
一般式［１］及び［２］に於いて、R^1及びR^3が水素原子であり、R^2及びR^4が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基、下記一般式［３］、［４］、［５］又は［６］で示されるものであり、



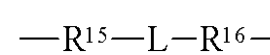
[3]



[4]



[5]



[6]

（式中、R^7、R^9、R^{11}、R^{12}及びR^{14}は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、R^8及びR^{13}は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R^{10}、R^{15}及びR^{16}は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、Ｌは－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＣＯ－又は－ＳＯ－を表し、ｍ及びｔは自然数を表し、ｎ及びｋは夫々独立して０又は自然数を表す。但しｎとｋとが共に０である場合を除く。）

ｑ＝１であり、Ｍ及びＭ’がジアルキルアミノ基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。

【請求項２１】

一般式［１］及び［２］に於いて、R^1及びR^3が水素原子であり、R^2及びR^4が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基であり、ｑ＝１であり、Ｍ及びＭ’がトリアルキルアミノ基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。

【請求項２２】

一般式［１］及び［２］に於いて、R^1及びR^3が水素原子であり、R^2及びR^4が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基であり、ｑ＝１であり、Ｍ及びＭ’が夫々独立してスルホン酸基又はスルホン酸ナトリウム基である請求項７に記載の四酸化オスミウム。

【請求項２３】

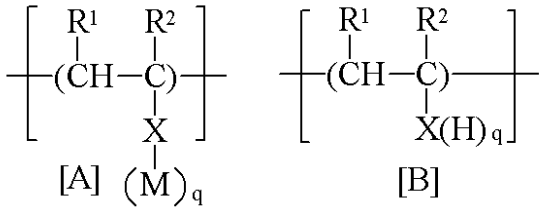
アミノメチル基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体、N-n-プロピルアミノメチル基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体、トリス-(2-アミノエチル)-アミノ基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体又はアミノメチル基が導入されたフェニル基を有するスチレン／ポリエチレングリコール／ジビニルベンゼンのグラフト共重合体に担持された四酸化オスミウム。

【請求項２４】

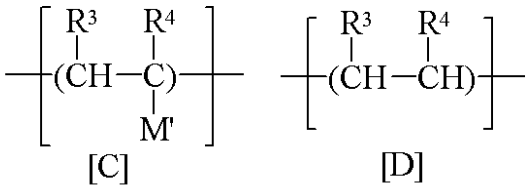
第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ'（但し、Ｒ及びＲ'はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンを含んで成る四酸化オスミウム担持用担体。

【請求項２５】

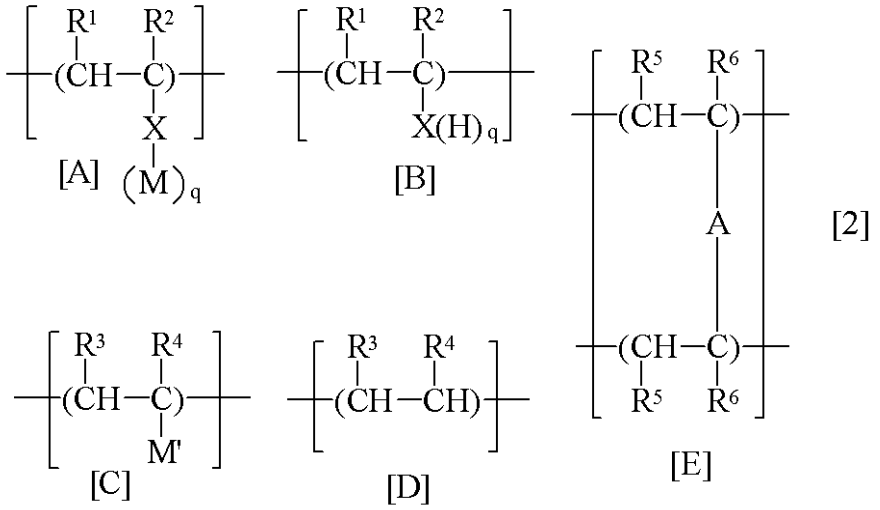
第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ'（但し、Ｒ及びＲ'は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンが、下記一般式［１］



[1]



又は一般式［２］



（式中、R^1～R^6は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、M及びM'は夫々独立して第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ'｛但し、R及びR'は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。｝又はスルホン酸基を表し、Ｘは親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基を表し、ｑは通常１～５の整数を表し、Ａは結合手又は分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせて成る２価の炭化水素基を表し、一般式［１］に於ける［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］及び［Ｄ］、又は一般式［２］に於ける［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］、［Ｄ］及び［Ｅ］で示される構造単位が任意の数及び順序で結合していることを意味する。但し、［Ａ］及び／又は［Ｃ］を必ず含むものとする。）で示される繰り返し単位を有するものである請求項２４に記載の四酸化オスミウム担持用担体。

【請求項２６】

請求項２４に記載の担体と四酸化オスミウムとを接触させることを特徴とする担持四酸化オスミウムの製造方法。

【請求項２７】

請求項２４に記載の担体に担持させることを特徴とする四酸化オスミウムの保存方法。

【請求項２８】

請求項２４に記載の担体に担持された四酸化オスミウムから成る、オレフィンをジオール化するための酸化触媒。

【請求項２９】
請求項２８に記載の酸化触媒を作用させることを特徴とする対応するオレフィンのジオール化方法。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、繰り返し使用してもその触媒活性が低下しない、イオン交換基を有するポリマー担持四酸化オスミウムに関する。
技術背景
四酸化オスミウムはオレフィンのジオール化（ジヒドロキシル化）反応の優れた触媒であるが、毒性が高く、昇華性があり、高価なため工業的には殆ど利用されていない。
これらの問題を解決するために、ピリジン、１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、シンコナアルカロイド誘導体等を高分子化し、四酸化オスミウムを担持させる方法が報告されている（Ｂｏｌｍ，Ｃ．；Ｇｅｒｌａｃｈ，Ａ．Ｅｕｒ．Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ，１９９８，２１等）が、何れも担持力が不十分なためリサイクルさせて使用できる回数が少なく、また高分子自体の合成も容易ではなく、実用的ではなかった。
また、ポリビニルピリジン誘導体、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）或いはｎ－プロピレン残基を介してＳｉ（ＯＲ）$_3$－単位と結合している、第一級、第二級及び／又は第三級アミノ基を有するポリマーの誘導体等に四酸化オスミウムを担持させて得られる触媒も報告されている（特表平４－５０５８８４号）が、前記二つの誘導体に担持させた触媒は上記した如き担持方法と理由と同様の理由により実用的ではなく、またＳｉ（ＯＲ）$_3$－単位を有するポリマーを担体とする触媒に於いては、担持される四酸化オスミウムの量が少ないだけでなく、その使用に際して担体から四酸化オスミウム自体が反応系に多量に漏れ易いため回収率が低く、繰り返しの使用が出来ないため、該触媒を実用化するには至らなかった。
そこで、ポリスチレン等の市販のオレフィン系高分子化合物を用いて四酸化オスミウムをマイクロカプセル化することによって、取り扱いが容易であり且つ繰り返しの使用がある程度可能な触媒が考え出された。
しかしながら、この様なマイクロカプセル化四酸化オスミウムは煩雑なマイクロカプセル化操作を要し、ポリマーへの四酸化オスミウムの担持効率を高くすることが難しいという問題があった。
そのため、取り扱いが容易であり且つ耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によってもその触媒活性が低下しない四酸化オスミウム担持化合物をより工業的に製造する方法の開発が望まれていた。
発明の開示
本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたものであり、より工業的に製造し得、取り扱いが容易であり、耐溶剤性に優れ、且つ繰り返しの使用によってもその触媒活性が低下しない四酸化オスミウム担持化合物を提供することを課題とする。
本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、第１級アミノ基又は－ＮＨＲ（Ｒはアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で表される基を含有する基が結合したポリオレフィン等のポリマーに、有機溶媒中において容易な操作で担持させた四酸化オスミウムは、取り扱いが容易であり且つ耐溶剤性に優れ従来用いられていたマイクロカプセル化四酸化オスミウムに比べ四酸化オスミウムの担持量が多く、且つ繰り返しの使用によってもその触媒活性が低下し難いことを見出した。そして、また、本発明者等は、更に研究を重ねた結果、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^+$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を含有する基が結合したポリオレフィン等のポリマーに四酸化オスミウムを各種溶媒中、特に水性溶媒中で担持させることにより、上記第１級アミノ基又は－ＮＨＲで表される基を含有する基が結合した、ポリオレフィン等のポリマーに担持させた四酸化オスミウムと同等な触媒活性を有するものが得られることを見出し、本発明を完成するに到った。
即ち、本発明は、イオン交換基である、第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲ

Ｒ’Ｒ’’$^{+}$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を含有する基が結合している、ポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム、第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$（Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンを含んで成る四酸化オスミウム担持用担体及びこれら担体に担持された四酸化オスミウムから成る酸化触媒の発明である。

また、本発明は、上記担体と四酸化オスミウムとを接触させることを特徴とする、担体に担持された四酸化オスミウムの製造方法、及び四酸化オスミウムを上記担体に担持させることを特徴とする四酸化オスミウムの保存方法の発明である。

更にまた、本発明は、上記担体に担持された四酸化オスミウムから成る酸化触媒をオレフィンに作用させることを特徴とするジオール化合物の製造方法の発明である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の四酸化オスミウム担持用担体を構成する、イオン交換基を含む基を有するポリオレフィンとしては、芳香族オレフィン系繰り返し単位及び／又は脂肪族オレフィン系繰り返し単位を含んで成るものが挙げられ、これらは例えば分子内にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい炭化水素基或いは結合手で架橋されていてもよい。該架橋型ポリオレフィンは未架橋型のものより四酸化オスミウム担持用担体として好ましい。

イオン交換基としては、第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）及びスルホン酸基が挙げられる。

第１級アミノ基は－ＮＨ$_2$で示されるものである。

尚、以下本明細書中に於いて、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’及び－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$で示される基を夫々本発明に係る第２級アミノ基、本発明に係る第３級アミノ基及び本発明に係る第４級アンモニウム基と略記することがある。

スルホン酸基は、－ＳＯ$_3$Ｈで示されるものであり、これは例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属と塩を形成していてもよい。

Ｒ、Ｒ’及びＲ’’で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状、環状の何れでもよく、通常炭素数１～６、好ましくは１～４のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、３－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、１，２－ジメチルブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらアルキル基は、例えば水酸基、カルボキシル基或いはそれらのアルカリ金属塩（例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等）等の置換基を通常１～３個、好ましくは１個有していてもよい。

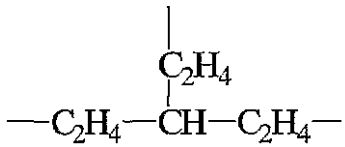
Ｒ、Ｒ’及びＲ’’で表されるアリール基としては、通常炭素数６～１４、好ましくは炭素数６～１０、より好ましくは炭素数６のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

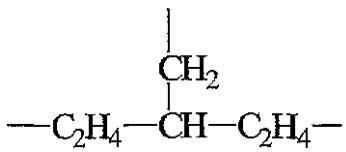
Ｒ、Ｒ’及びＲ’’で表されるアラルキル基としては、通常炭素数７～１０のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

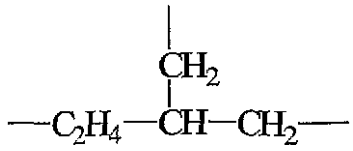
イオン交換基を含む基としては、第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$（Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基を通常１～５個、好ましくは１～３個、より好ましくは１個有する、分子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基が挙げられる。

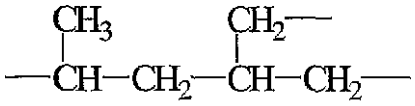
上記した如き分子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、通常２～６価、好ましくは２～４価、より好ましくは２価の、通常炭素数１～２００００の低分子量乃至高分子量のものが挙げられ、それら炭化水素基は、通常１～１０個、好ま

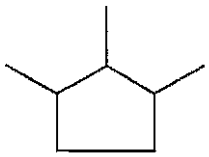
しくは１～３個の親水性を示す基を置換基として有していてもよい。
低分子量の炭化水素基としては、通常炭素数１～１０００のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、２－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、１－メチルテトラメチレン基、２－メチルテトラメチレン基、１，３－ジメチルトリメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、２－エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、１，４－ジメチルテトラメチレン基、２，３－ジメチルテトラメチレン基、１，２，３－トリメチルトリメチレン基、１，２－ジエチルエチレン基、ヘプタメチレン基、１，５－ジメチルペンタメチレン基、３－エチルペンタメチレン基、オクタメチレン基、１，６－ジメチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロプロパン－１，２－ジメチレン基、シクロペンタン－１，３－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジエチレン基、シクロオクタン－１，５－ジメチレン等の直鎖状、分枝状或いは環状の通常炭素数１～１０、好ましくは１～６、より好ましくは１～４のアルキレン基、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントラセンジイル基等の炭素数６～１４、好ましくは炭素数６のアリーレン基、上記アルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる例えば－C_6H_4－CH_2－、－C_6H_4－C_2H_4－、－C_6H_4－C_3H_6－、－C_6H_4－C_4H_8－、－C_6H_4－CH（CH_3）－、－C_6H_4－CH_2CH（CH_3）－、－CH_2－C_6H_4－CH_2－、－C_2H_4－C_6H_4－C_2H_4－、－C_6H_4－CH_2－C_6H_4－、－C_6H_4－C_2H_4－C_6H_4－等の２価の炭化水素基、例えば上記アルキレン基の水素原子の１つが結合手に置換された基である例えばメタントリイル基、１，１，２－エタントリイル基、１，２，３－プロパントリイル基、１，２，４－ブタントリイル基、２－メチル－１，２，３－プロパントリイル基、１，３，５－ペンタントリイル基、

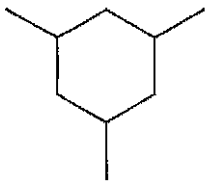


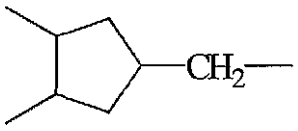




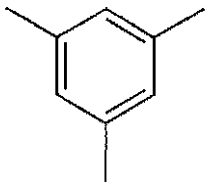


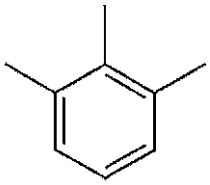


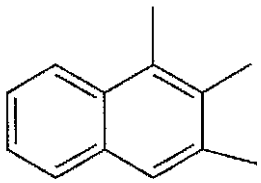


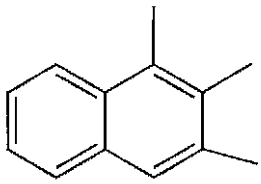


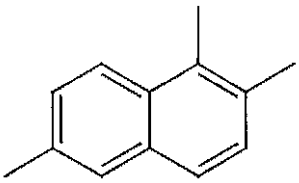
等のアルカントリイル基、例えば

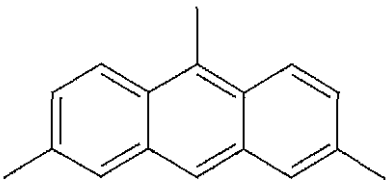




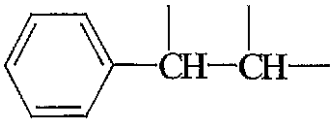


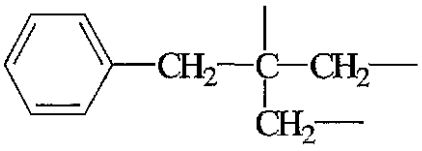


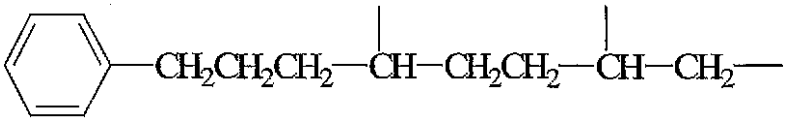


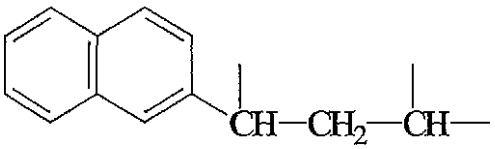


等のアレーントリイル基、例えば

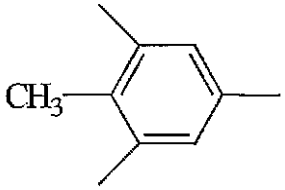


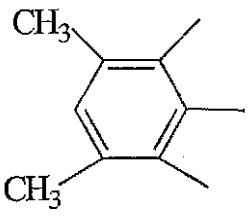


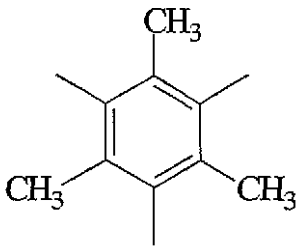


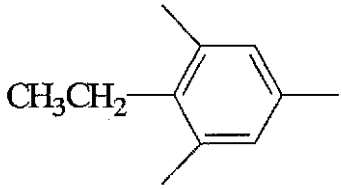


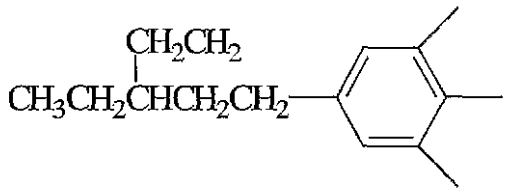
等のアリールアルカントリイル基、例えば

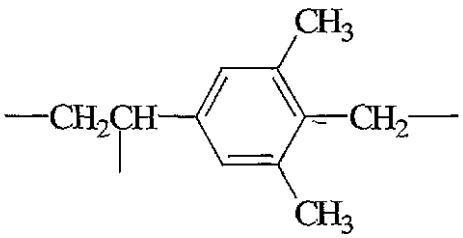




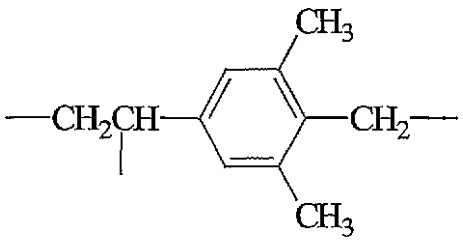


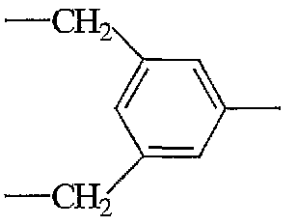


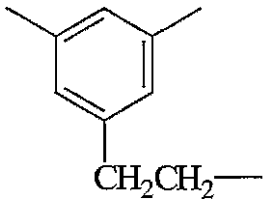




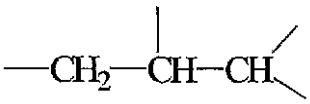
等のアルキルアレーントリイル基、例えば

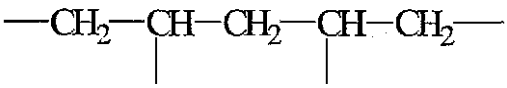


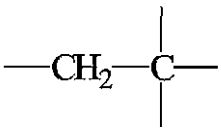


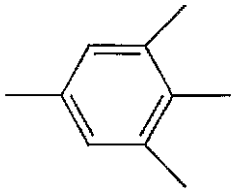


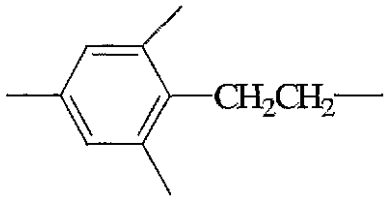
等のアリールアルカンの水素原子３つが結合手に置換した基等の３価の炭化水素基、例えば

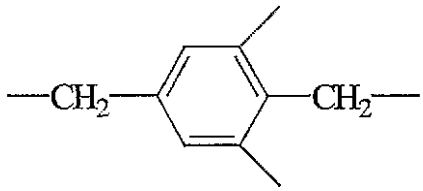




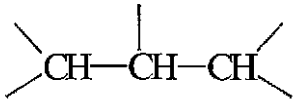


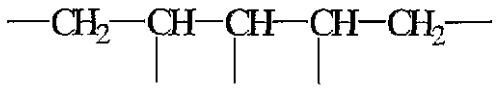


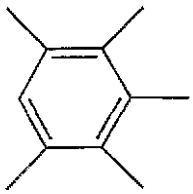


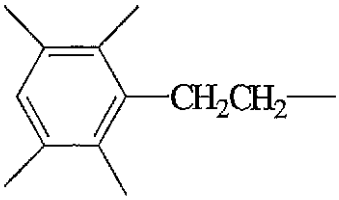


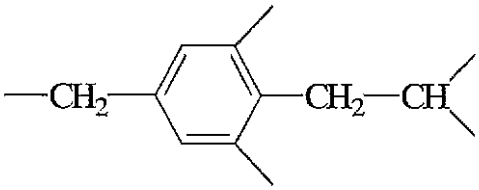
等の４価の炭化水素基、例えば



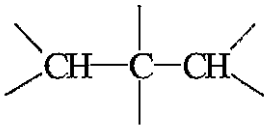


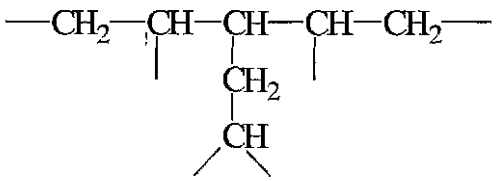


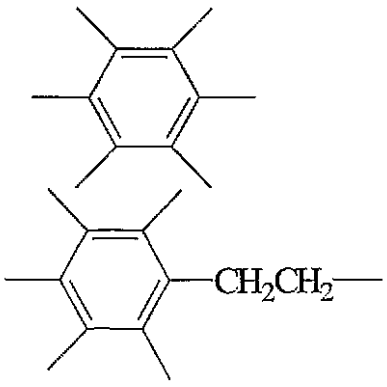


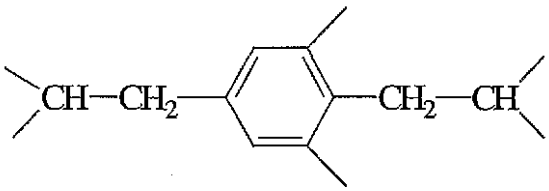


等の５価の炭化水素基、例えば





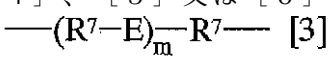




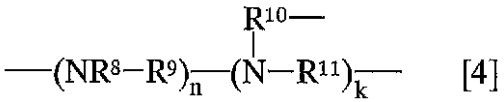
等の６価の炭化水素基等が挙げられる。

高分子量の炭化水素基の具体例としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく通常分子量１０００～２００００のものが挙げられ、具体的には、例えば上記低分子量の炭化水素基が適宜組み合わさってなるもの等が挙げられる。

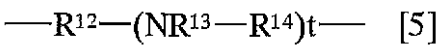
分子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基が有していてもよい置換基である親水性を示す基としては、具体的には、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。
分子中に含まれていてもよいヘテロ原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられ、それらは分子中で例えば－ＮＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨＲ’’’－（Ｒ’’’はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）、－Ｎ＝、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ（＝Ｏ）－等で示される基の形で存在する。
Ｒ’’’で表されるアルキル基、アリール基及びアラルキル基としては、本発明に係る第２級アミノ基、第３級アミノ基及び第４級アンモニウム基が有するＲ、Ｒ’及びＲ’’’で表されるアルキル基、アリール基及びアラルキル基と同様のものが挙げられる。
炭化水素基の分子中にヘテロ原子が含まれる場合のヘテロ原子の数は、低分子量炭化水素基中には通常１～５、好ましくは１～３個であり、高分子量炭化水素基中には通常１～５００個、好ましくは１～３００個、より好ましくは１～２０個である。
分子中にヘテロ原子を含んでいる炭化水素基の具体例の中でも好ましいものとして、例えば下記一般式［３］、［４］、［５］又は［６］で示されるものが挙げられる。



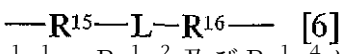
[3]



[4]



[5]

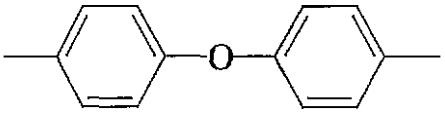


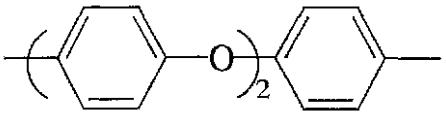
[6]

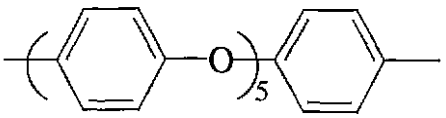
（式中、Ｒ７、Ｒ９、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１４は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｒ８及びＲ１３は夫々独立して水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Ｒ１０、Ｒ１５及びＲ１６は夫々独立して結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、Ｌは－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｓ（＝Ｏ）－を表し、ｍ及びｔは夫々独立して自然数を表し、ｎ及びｋは夫々独立して０又は自然数を表す。但しｎとｋとが共に０である場合を除く。）
一般式［３］、［４］、［５］及び［６］に於いて、Ｒ７、Ｒ９、Ｒ１０、Ｒ１１、Ｒ１２、Ｒ１４、Ｒ１５及びＲ１６で表されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数１～１０、好ましくは１～６のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、２－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、１－メチルテトラメチレン基、２－メチルテトラメチレン基、１－エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、１－メチルペンタメチレン基、２－メチルペンタメチレン基、３－メチルペンタメチレン基、１－エチルテトラメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロノ

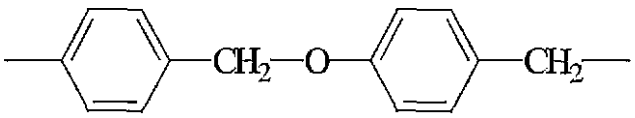
ニレン基、シクロデシレン基等が挙げられる。
R^7、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{14}、R^{15}及びR^{16}で表されるアリーレン基としては、通常炭素数６～１４のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基等が挙げられる。
R^7、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{14}、R^{15}及びR^{16}で表されるアラルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でもよく通常炭素数７～１０のものが挙げられ、具体的には、例えば－C_6H_4－CH_2－、－C_6H_4－C_2H_4－、－C_6H_4－C_3H_6－、－C_6H_4－C_4H_8－、－C_6H_4－CH（CH_3）－、－C_6H_4－CH_2CH（CH_3）－等が挙げられる。
R^8及びR^{13}表されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数１～１０、好ましくは１～６、より好ましくは１～４のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、ｓｅｃ－ヘキシル基、ｔｅｒｔ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、イソヘプチル基、ｓｅｃ－ヘプチル基、ｔｅｒｔ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｓｅｃ－オクチル基、ｔｅｒｔ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。
R^8及びR^{13}で表されるアリール基としては、通常炭素数６～１４のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。
R^8及びR^{13}で表されるアラルキル基としては、通常炭素数７～１０のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。
Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子を表す。
ｍで表される自然数は、通常１～５００、好ましくは１～３００、より好ましくは１～２０である。
ｎ、ｋ及びｔで表される自然数は、通常１～１００、好ましくは１～５０、より好ましくは１～２０である。
一般式［３］で示される基の具体例としては、例えば－CH_2－O－CH_2－、－（CH_2－O）$_2$－CH_2－、－（CH_2－O）$_3$－CH_2－、－（CH_2－O）$_4$－CH_2－、－（CH_2－O）$_5$－CH_2－、－（CH_2－O）$_6$－CH_2－、－（CH_2－O）$_7$－CH_2－、－（CH_2－O）$_8$－CH_2－、－（CH_2－O）$_9$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{10}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{15}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{20}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{30}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{50}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{75}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{100}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{200}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{300}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{400}$－CH_2－、－（CH_2－O）$_{500}$－CH_2－、－CH_2CH_2－O－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_2$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_3$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_4$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_5$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_6$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_7$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_8$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_9$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{10}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{15}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{30}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{50}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{100}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{200}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{300}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{400}$－CH_2CH_2－、－（CH_2CH_2－O）$_{500}$－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－O－$CH_2CH_2CH_2$－、－（$CH_2CH_2CH_2$－O）$_2$－$CH_2CH_2CH_2$－、－（$CH_2CH_2CH_2$－O）$_3$－CH_2CH_2C

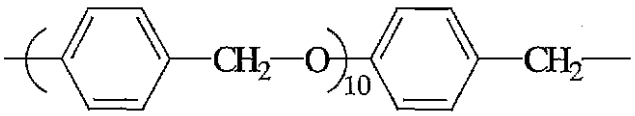
H_2-、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_4-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_5-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_6-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_7-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_8-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_9-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{10}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{15}-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{30}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{50}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{100}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{200}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{300}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{400}-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2CH_2CH_2-O)_{500}-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH(CH_3)-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_2-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_3-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_4-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_5-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_6-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_7-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_8-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_9-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{10}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{15}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{30}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{50}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{100}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{200}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{300}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{400}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{500}-CH(CH_3)-CH_2-$、$-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_2-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_3-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_4-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_5-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_6-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_7-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_8-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_9-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{10}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{15}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{30}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{50}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{100}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{200}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{300}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{400}-CH_2-CH(CH_3)-$、$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_{500}-CH_2-CH(CH_3)-$、

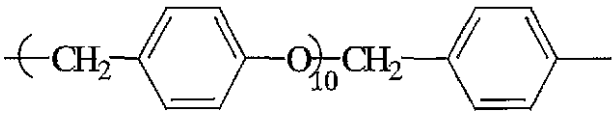


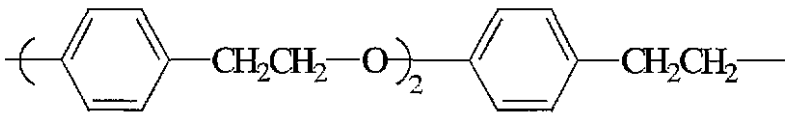


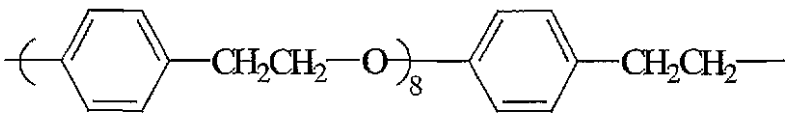


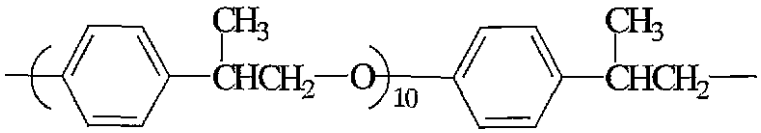






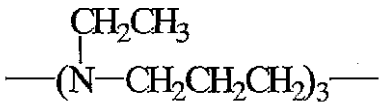


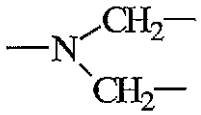


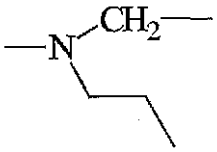


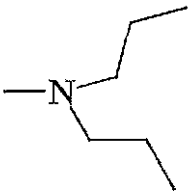
等が挙げられ、中でも一般式［３］のＲ^{7}がエチレン基であるものが好ましい。

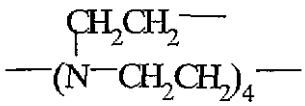
一般式［４］で示される基の具体例としては、例えば－ＮＨ－ＣＨ$_{2}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{2}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{3}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{4}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{5}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{6}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{7}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{8}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{9}$－、－（ＮＨ－ＣＨ$_{2}$）$_{10}$－、－Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{2}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{3}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{4}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{5}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{6}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{8}$－、－［Ｎ（ＣＨ$_{3}$）－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$］$_{10}$－、

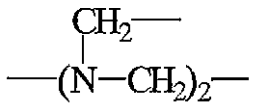


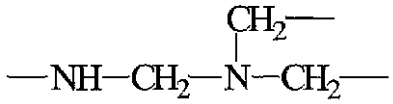


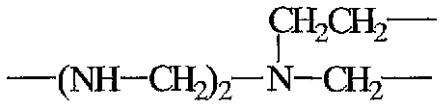


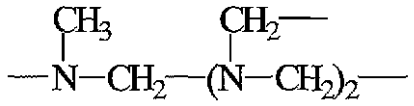


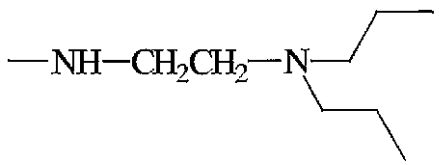


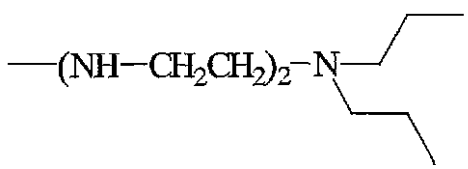








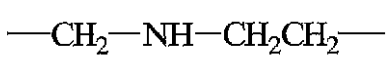


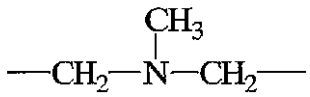


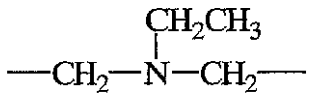
等が挙げられ、中でも一般式［４］のＲ^{9}、Ｒ^{10}及びＲ^{11}がエチレン基であるものが好ましい。

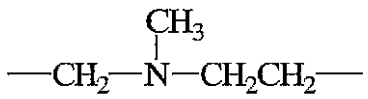
一般式［５］で示される基の具体例としては、例えば

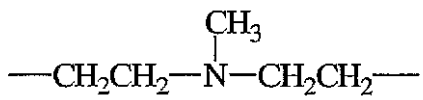


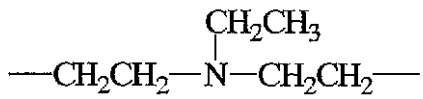


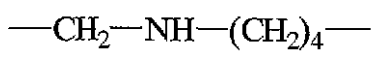


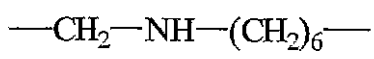


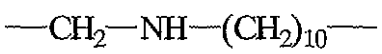






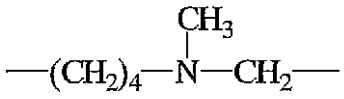


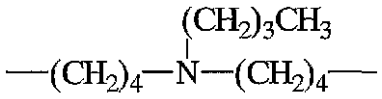


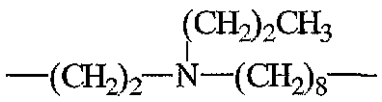






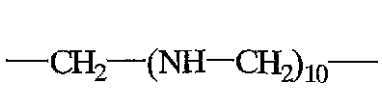












—CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_2$—

—CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_4$—

—CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_6$—

—CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_9$—

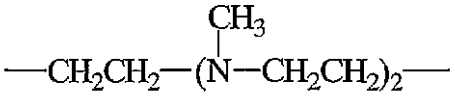
—CH_2CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_2$—

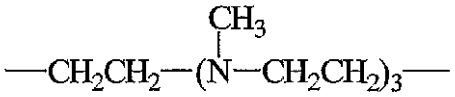
—CH_2CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_5$—

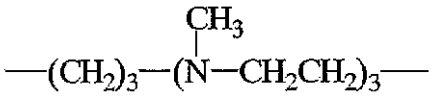
—CH_2CH_2—(NH—CH_2CH_2)$_{10}$—

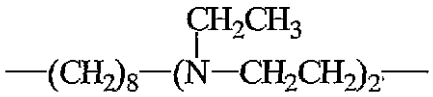
—(CH_2)$_4$—(NH—$CH_2CH_2CH_2CH_2$)$_2$—

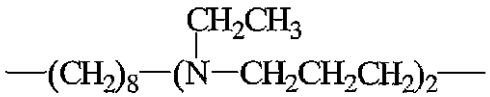
—(CH_2)$_{10}$—(NH—$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$)$_4$—

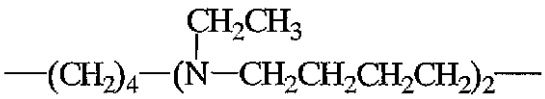


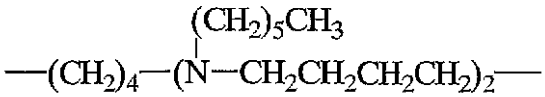


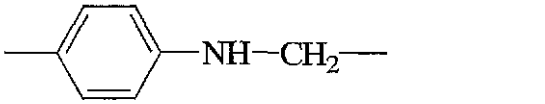


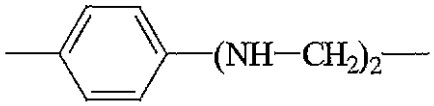


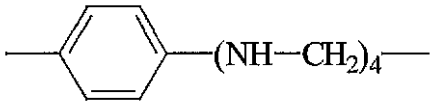


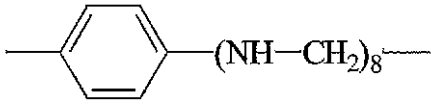


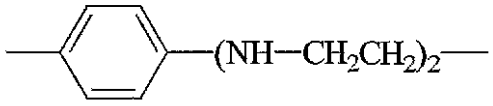


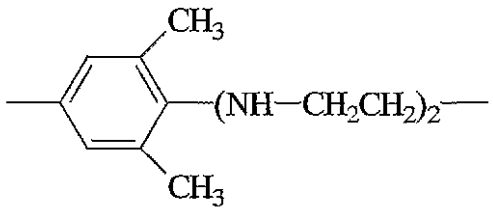


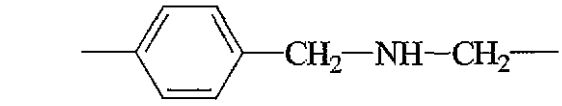


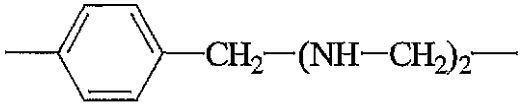


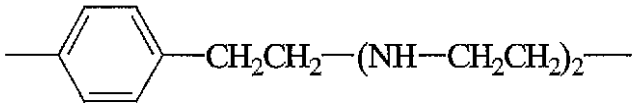






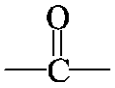


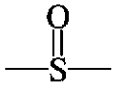


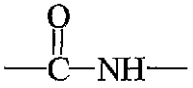


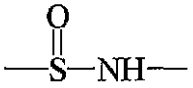
等が挙げられ、中でも一般式［５］のＲ^{13}が水素原子、Ｒ^{14}がエチレン基であるものが好ましい。

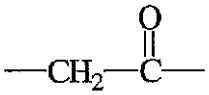
一般式［６］で示される基の具体例としては、

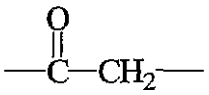


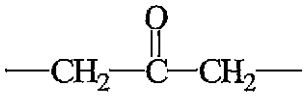


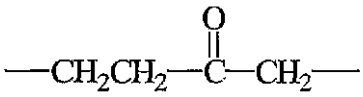


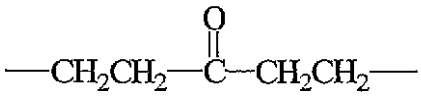


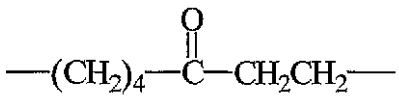


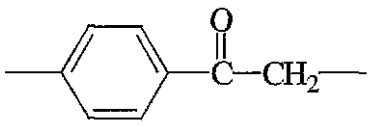


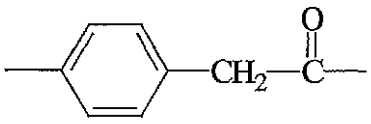


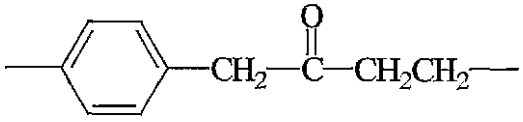


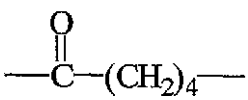


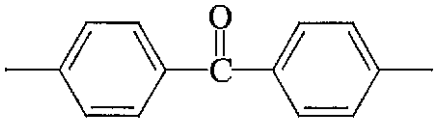


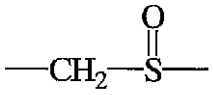


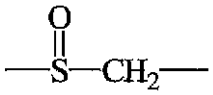


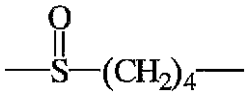


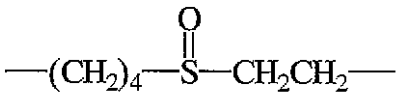


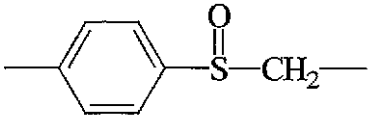


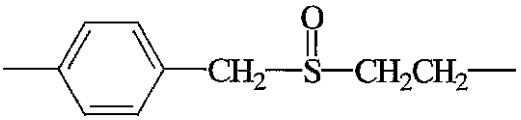


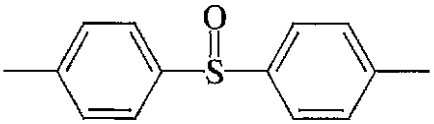


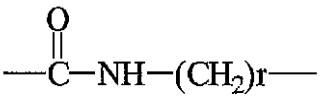




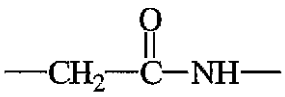


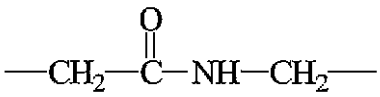


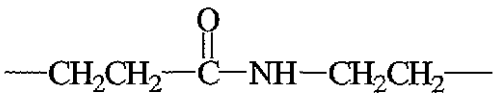


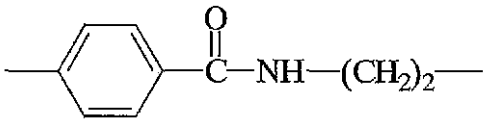


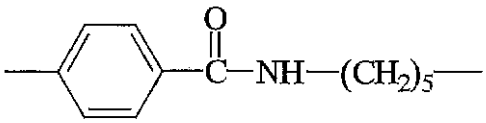
（但し、ｒは１～１００の自然数を表す。）

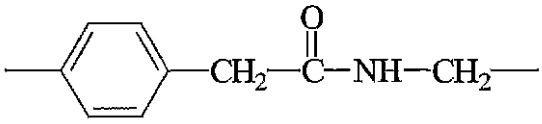


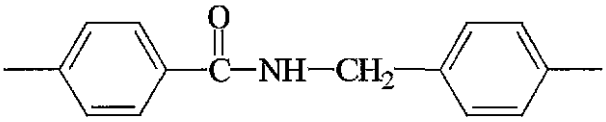


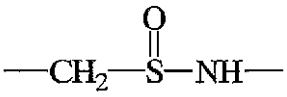


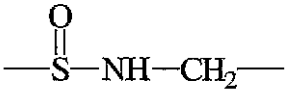


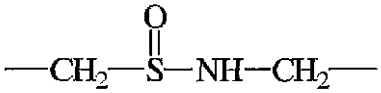


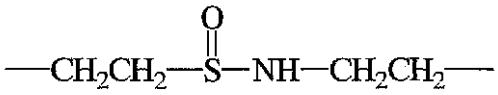


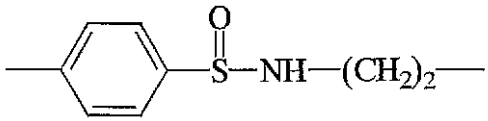


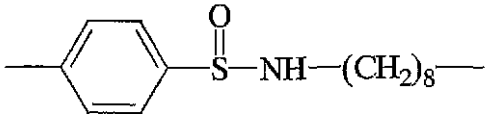


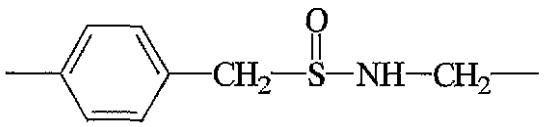


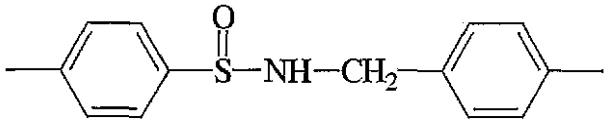












等が挙げられ、中でも一般式［６］のＲ^{15}が結合手又はフェニル基であるものが好ましい。

ポリオレフィンを架橋する、分子内にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい２価の炭化水素基の２価の炭化水素基としては、例えばアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基等が挙げられる。

上記アルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数１～１０、好ましくは１～８、より好ましくは１～６、更に好ましくは１～４のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、２－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、１－メチルテトラメチレン基、２－メチルテトラメチレン基、１，３－ジメチルトリメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、２－エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、１，４－ジメチルテトラメチレン基、２，３－ジメチルテトラメチレン基、１，２，３－トリメチルトリメチレン基、１，２－ジエチルエチレン基、ヘプタメチレン基、１，５－ジメチルペンタメチレン基、３－エチルペンタメチレン基、オクタメチレン基、１，６－ジメチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロプロパン－１，２－ジメチレン基、シクロペンタン－１，３－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジエチレン基、シクロオクタン－１，５－ジメチレン等が挙げられる。

アリーレン基としては、通常炭素数６～１４、好ましくは炭素数６のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニレン基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントラセンジイル基等が挙げられる。

アルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基としては、通常炭素数７～５０、好ましくは７～２０、より好ましくは７～１４のものが挙げられ、具体的には、例えば－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ$_2$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｃ$_3$Ｈ$_6$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｃ$_4$Ｈ$_8$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ$_2$－、－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－等が挙げられ、中でも好ましい具体例としては－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－が挙げられる。

分子内に含有していてもよいエーテル結合、エステル結合又はアミド結合の数は、上記２価の炭化水素基に通常１～８個、好ましくは１～４個、より好ましくは２個である。

上記した如き分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよい２価の炭化水素基のうち好ましい例としては、炭素数１～８のアルキレン基、フェニレン基及び下記一般式［７］、［８］及び［９］で示される基が挙げられる。

$$—T—R^{17}—T— \quad [7]$$

—R^{18}—T—R^{19}—T—R^{20}— [8]

—T—G— [9]

（式中、R^{17}～R^{20}は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基を表し、Ｇは結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが適宜組み合わされてなる２価の炭化水素基を表し、Ｔはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表す。）

一般式［７］及び［８］に於いて、R^{17}～R^{20}で表されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数１～１０、好ましくは１～６、より好ましくは２～４のものが挙げられ、具体例としては、上記一般式［３］、［４］、［５］及び［６］に於けるR^{7}、R^{9}～R^{11}、R^{12}及びR^{14}～R^{16}で表されるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

R^{17}～R^{20}で表されるアリーレン基としては、通常炭素数６～１４のものが挙げられ、具体例としては、上記一般式［３］、［４］、［５］及び［６］に於けるR^{7}、R^{9}～R^{11}、R^{12}及びR^{14}～R^{16}で表されるアリーレン基と同様のものが挙げられる。

R^{17}～R^{20}で表されるアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基としては、通常炭素数７～２０、好ましくは７～１４のものが挙げられ、具体例としては、上記R^{17}～R^{20}で表されるアルキレン基の具体例とアリーレン基の具体例とが適当に組み合わされてなる２価の炭化水素基が挙げられる。

一般式［９］に於いて、Ｇで示されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数１～１０、好ましくは１～６のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、２－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、１－メチルテトラメチレン基、２－メチルテトラメチレン基、１，３－ジメチルトリメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、２－エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、１，４－ジメチルテトラメチレン基、２，３－ジメチルテトラメチレン基、１，２，３－トリメチルトリメチレン基、１，２－ジエチルエチレン基、ヘプタメチレン基、１，５－ジメチルペンタメチレン基、３－エチルペンタメチレン基、オクタメチレン基、１，６－ジメチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロプロパン－１，２－ジメチレン基、シクロペンタン－１，３－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジエチレン基、シクロオクタン－１，５－ジメチレン等が挙げられる。

Ｇで表されるアリーレン基としては、通常炭素数６～１４のものが挙げられ、具体例としては、上記一般式［３］、［４］、［５］及び［６］に於けるR^{7}、R^{9}～R^{11}、R^{12}及びR^{14}～R^{16}で表されるアリーレン基と同様のものが挙げられる。

Ｇで表されるアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる２価の炭化水素基としては、通常炭素数７～２０、好ましくは７～１４のものが挙げられ、具体例としては、上記Ｇで表されるアルキレン基の具体例とアリーレン基の具体例とが適当に組み合わされてなる２価の炭化水素基が挙げられる。

一般式［７］、［８］及び［９］で示される基のうち、下記一般式［１０］、［１１］及び［１２］で示される基が好ましい例として挙げられる。

—T—R^{21}—T— [10]

—R^{22}—T—R^{23}—T—R^{24}— [11]

—T—J— [12]

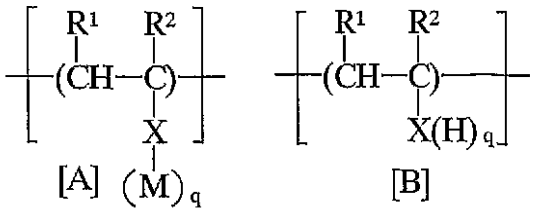
（式中、R^{21}～R^{24}は夫々独立して炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｔはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表し、Ｊは結合手又は炭素数１～４のアルキレン基を表す。）

一般式［１０］で示される基の特に好ましい具体例としては、例えば－ＣＯＯ－$CH_2$$CH_2$－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－（$CH_2$）$_4$－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－（$CH_2$）$_6$－ＯＣＯ－、－ＣＯＯＣＨ（$CH_3$）－$CH_2$$CH_2$－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－$CH_2$$CH_2$－Ｏ－$CH_2$$CH_2$－Ｏ－$CH_2$$CH_2$－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－$CH_2$－ＮＨＣＯ－等が挙げられる。

一般式［１１］で示される基の特に好ましい具体例としては、例えば－CH_2－ＣＯＮＨ－$CH_2$$CH_2$$CH_2$$CH_2$－ＮＨＣＯ－$CH_2$－、－$CH_2$$CH_2$－ＣＯＯ－$CH_2$$CH_2$$CH_2$－ＯＣＯ－$CH_2$$CH_2$等が挙げられる。

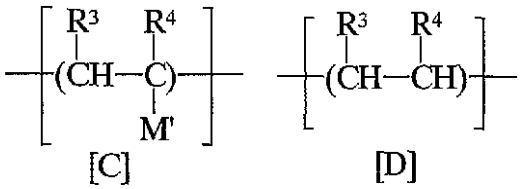
一般式［１２］で示される基の好ましい具体例としては、例えば－ＣＯＯ－、－ＣＯＯ－CH_2－、－ＣＯＮＨ－$CH_2$$CH_2$－等が挙げられる。

本発明の第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^+$、（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンとしては、例えば下記一般式［１］



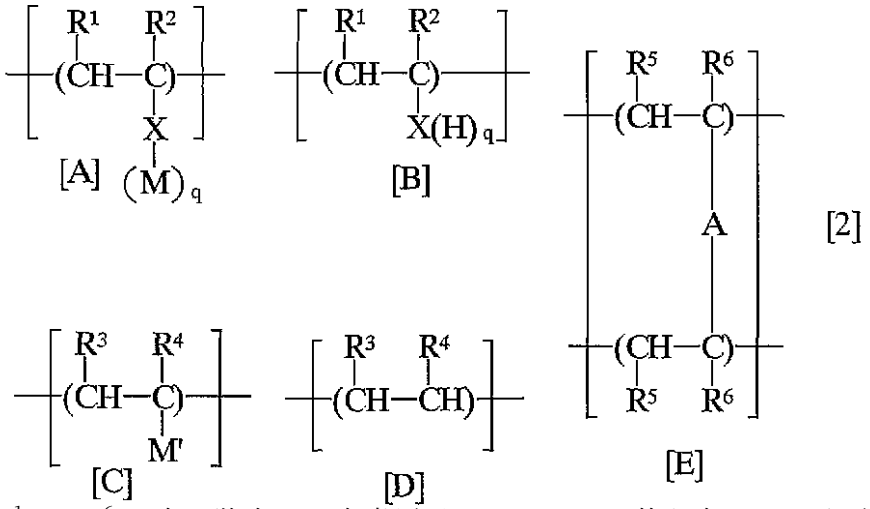
[A] [B]

[1]



[C] [D]

又はその架橋型である一般式［２］



（式中、Ｒ^{1}～Ｒ^{6}は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、Ｍ及びＭ’は夫々独立して第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$｛但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ｝又はスルホン酸基を表し、Ｘは親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基を表し、ｑは通常１～５の整数を表し、Ａは結合手又は分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせて成る２価の炭化水素基を表し、一般式［１］に於ける［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］及び［Ｄ］、又は一般式［２］に於ける［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］、［Ｄ］及び［Ｅ］で示される構造単位は任意の数及び順序で結合していることを意味する。但し、［Ａ］及び／又は［Ｃ］を必ず含むものとする。）で示される繰り返し単位を有するポリオレフィンが挙げられる。

一般式［１］及び［２］に於いて、Ｒ^{1}～Ｒ^{6}で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数１～６、好ましくは１～４のものが挙げられ、具体的には、本発明に係る第２級アミノ基、第３級アミノ基及び第４級アンモニウム基に於けるＲ、Ｒ’又はＲ’’で表されるアルキル基と同様のものが挙げられる。

Ｍ及びＭ’で表される第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）及びスルホン酸基は、先に述べた各基と同じものが挙げられる。

ｑは、通常１～５、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１である。

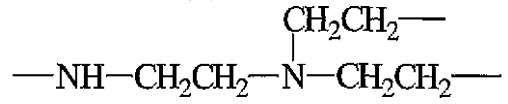
Ｘで表される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数１～２００００で２～６価の炭化水素基に於いて、該炭化水素基が有していてもよい親水性を示す置換基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられ、それらは通常１～１０個、好ましくは１～３個炭化水素基に置換していてもよい。

上記した如きＸで表される炭化水素基の炭素数は通常１～２００００の低分子量乃至高分子量のものが挙げられるが、そのうち低分子量ものとして好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは１～３のものが挙げられ、高分子量のものとして好ましくは１０００～２００００のものが挙げられる。また、炭化水素の分子中にヘテロ原子が含まれる場合のヘテロ原子の数は、低分子量のものの場合には通常１～５、好ましくは１～３であり、高分子量のものの場合には通常１～５００、好ましくは１～３００である。

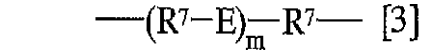
これらＸで表される炭化水素基の具体例としては、先に例示した分子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基のそれと同じものが挙げられる。

一般式［２］に於けるＡで表される、分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよい、アルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせて成る２価の炭化水素基は、ポリオレフィンを架橋する分子内にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい２価の炭化水素基として先に

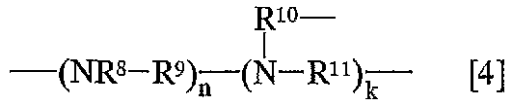
述べたものと同じものが挙げられる。
一般式［１］又は［２］で示される本発明に係るポリオレフィンの好ましいものとしては、例えばＲ[1]及びＲ[3]が水素原子であり、Ｒ[2]及びＲ[4]が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘが－（ＣＨ$_2$－Ｏ）ｍ－ＣＨ$_2$－（但し、ｍは１～１００の自然数である。）、フェニレン基又は



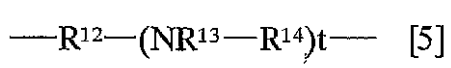
であり、Ｍ及びＭ’が第１級アミノ基であり、ｑ＝１であるもの、例えばＲ[1]及びＲ[3]が水素原子であり、Ｒ[2]及びＲ[4]が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基、下記一般式［３］、［４］、［５］又は［６］



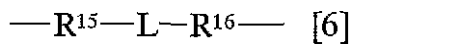
[3]



[4]

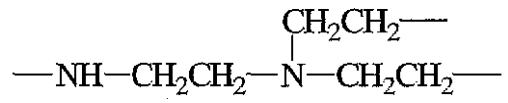


[5]



[6]

（式中、Ｒ[7]、Ｒ[9]、Ｒ[11]、Ｒ[12]及びＲ[14]は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｒ[8]及びＲ[13]は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Ｒ[10]、Ｒ[15]及びＲ[16]は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、Ｅは酸素原子又は硫黄原子を表し、Ｌは－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｓ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＣＯ－又は－ＳＯ－を表し、ｍ及びｔは自然数を表し、ｎ及びｋは夫々独立して０又は自然数を表す。但しｎとｋとが共に０である場合を除く。）で示されるものであり、ｑ＝１であり、Ｍ及びＭ’がジアルキルアミノ基であるもの、例えばＲ[1]及びＲ[3]が水素原子であり、Ｒ[2]及びＲ[4]が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基であり、ｑ＝１であり、Ｍ及びＭ’がトリアルキルアミノ基であるもの、或いは例えばＲ[1]及びＲ[3]が水素原子であり、Ｒ[2]及びＲ[4]が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘがフェニレン基であり、ｑ＝１であり、Ｍ及びＭ’が夫々独立してスルホン酸基又はスルホン酸ナトリウム基であるもの等が挙げられる。
また、一般式［２］で示される本発明に係るポリオレフィンの特に好ましいものとしては、例えばＲ[1]、Ｒ[3]及びＲ[5]が水素原子であり、Ｒ[2]、Ｒ[4]及びＲ[6]が夫々独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘが－（ＣＨ$_2$－Ｏ）ｍ－ＣＨ$_2$－（但し、ｍは１～１００の自然数である。）、フェニレン基又は



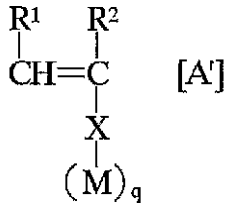
であり、Ｍ及びＭ’が第１級アミノ基又は炭素数１～４のアルキルアミノ基であり、ｑ＝１又は２であり、Ａは炭素数１～８のアルキレン基、フェニレン基、下記一般式［１０］、［１１］、又は［１２］

—T—R^{21}—T— [10]

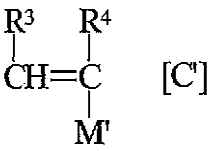
—R^{22}—T—R^{23}—T—R^{24}— [11]

—T—J— [12]

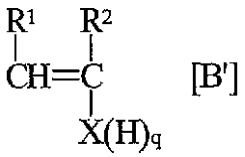
（式中、R^{21}～R^{24}は炭素数２～４のアルキレン基を表し、Ｔはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表し、Ｊは結合手又は炭素数１～４のアルキレン基を表す。）で示される基であるもの等が挙げられる。
一般式［１］に於いて、全ての繰り返し単位数に対する［Ａ］及び［Ｃ］で示される繰り返し単位数の割合は、通常０．００９９～１００モル％、好ましくは０．０３２３～１００モル％である（即ち、［Ａ］及び［Ｃ］で示される構造単位数に対する［Ｂ］及び［Ｄ］で示される構造単位数の割合が、通常０～１００倍モル、好ましくは０～３０倍モルということである。）。
一般式［２］に於いて、全ての繰り返し単位数に対する［Ａ］及び［Ｃ］で示される繰り返し単位数の割合は、通常１～９９．９モル％、好ましくは３～３０モル％である。
一般式［２］に於いて、全ての繰り返し単位数に対する［Ｅ］で示される繰り返し単位の割合は、通常０．１～４０モル％、好ましくは０．１～２０、より好ましくは０．３～１０モル％、更に好ましくは０．１～５モル％、特に好ましくは０．３～３モル％である。
本発明の四酸化オスミウム担持用担体である第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンを製造するには、例えば分子内に重合性二重結合と、第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^{+}$（Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基とを有するモノマーを重合させるか、或いは前記モノマーと、分子内に重合性二重結合を有し且つアミノ基と反応性を有する基を含有しないモノマーとを重合させればよい。
即ち、一般式［１］に於ける繰り返し単位［Ａ］を誘導するモノマー［Ａ’］


[A']

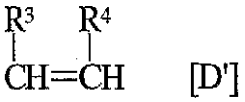
（式中、R^{1}、R^{2}、Ｘ、Ｍ及びｑは前記と同じ。）及び／又は［Ｃ］を誘導するモノマー［Ｃ’］


[C']

（式中、R^{3}、R^{4}及びＭ’は前記と同じ。）を重合させるか、若しくは前記［Ａ’］及び／又は［Ｃ’］と、繰り返し単位［Ｂ］を誘導するモノマー［Ｂ’］



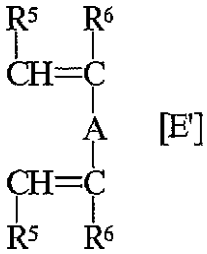
（式中、R^1、R^2、X及びqは前記と同じ。）及び／又は［D］を誘導するモノマー［D’］



（式中、R^3及びR^4は前記と同じ。）とを重合させることにより、一般式［１］で示される本発明に係るポリオレフィンが得られる。

また、本発明に係るポリオレフィンのうち、架橋型のものを得るには、分子内に重合性二重結合及び第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^+$（Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基とを有するモノマーと、分子内に重合性二重結合を２つ以上有し且つアミノ基と反応性を有する基（例えば水酸基、カルボキシル基等）を含有しないモノマーとを重合させればよい。

即ち、一般式［２］に於いて繰り返し単位［Ａ］を誘導する上記モノマー［Ａ’］及び／又は［Ｃ］を誘導する上記モノマー［Ｃ’］と、繰り返し単位［Ｅ］を誘導するモノマー［Ｅ’］



（式中、R^5、R^6及びＡは前記と同じ。）とを重合させるか、若しくは［Ａ’］及び／又は［Ｃ’］と、［Ｅ’］と、繰り返し単位［Ｂ］を誘導するモノマー［Ｂ’］及び／又は［Ｄ］を誘導するモノマー［Ｄ’］とを重合させることにより、一般式［２］で示される本発明の架橋型ポリオレフィンが得られる。

一般式［Ｅ’］で示されるモノマーの好ましい具体例としては、例えばブタジエン、イソプレン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、１，４－ブタンジオールアクリレート、１，６－ヘキサンジオールアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブタンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、Ｎ，Ｎ’－メチレン－ビス（アクリルアミド）、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

一般式［２］で示される本発明の架橋型ポリオレフィンは、一般式［１］で示される本発明の未架橋型ポリオレフィンと、例えば脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸とを、該未架橋型ポリオレフィンの有する第１級アミノ基、－ＮＨＲ、－ＮＲＲ’又は－ＮＲＲ’Ｒ’’$^+$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）がある程度残存するように脱水縮合反応させることによっても得ることが出来る。

上記脱水縮合反応は、自体公知の方法に従って行えばよい。

また、本発明の担体を構成するポリオレフィンの中でも、本発明に係る第３級アミノ基、本発明に係る第４級アンモニウム基又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンは、その構造が一般にイオン交換樹脂として広く使用されているものと同様なものも含んでいるため、市販のイオン交換樹脂をそのまま担体として使用することもできる。

また、［Ａ’］及び／又は［Ｃ’］のＭ及び／又はＭ’の部分が、例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子である化合物を［Ａ’］及び／又は［Ｃ’］の代わりに用

いる以外は上記と同様に重合して得られたポリマーに、アンモニア、NH_2R（Rは前記と同じ。）で示される第１アミン、ＮＨＲＲ’（Ｒ及びＲ’は前記と同じ。）で示される第２アミン、ＮＲＲ’Ｒ’’（Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）で示される第３アミン、例えばNa_2SO_3、$NaHSO_3$等の亜硫酸塩を作用させることによっても本発明の四酸化オスミウム担持用担体が製造できる。

本発明の四酸化オスミウム担持用担体（以下、本発明の担体と略記する。）に四酸化オスミウムを担持させるには、例えば下記のようにすればよい。

第１級アミノ基又は－ＮＨＲ（Ｒは前記と同じ。）で示される基を含有する基が結合しているポリオレフィンに四酸化オスミウムを担持させるには、例えばＳｈａｒｐｌｅｓｓ，Ｋ．Ｂ．Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．１９９０，３１，３００３に記載されている方法に従って本発明の担体と四酸化オスミウムとを反応させればよい。即ち、四酸化オスミウムを適当な有機溶媒に溶解した後、そこに本発明の担体を加えて撹拌反応させ、反応終了後、沈殿物を濾取し、真空乾燥すれば、四酸化オスミウムが本発明の担体の第１級アミノ基又は－ＮＨＲ部分に担持された化合物が得られる。

本発明に係る第３級アミノ基、第４級アンモニウム基又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンに四酸化オスミウムを担持させるには、例えば四酸化オスミウムを水性溶媒に溶解した後、そこに本発明の担体を加えて撹拌反応させ、反応終了後、沈殿物を濾取し、真空乾燥すれば、四酸化オスミウムが本発明の担体の－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^+$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基部分に担持された化合物が得られる。

四酸化オスミウムを担体に担持させる際に使用される有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、ｎ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、例えばジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、例えばｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等が挙げられる。

有機溶媒の使用量は、本発明の担体に対して通常１～１００、好ましくは２～２０倍重量である。

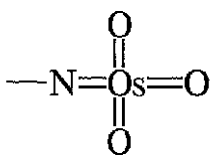
また、水性溶媒とは、水のみでも、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン等の水溶性有機溶媒が、水に通常０～５０％、好ましくは０～３０％程度混入しているものでもよい。

本発明の担体の使用量は、担体中の第１級アミノ基、－ＮＲＲ’、－ＮＲＲ’Ｒ’’$^+$（但し、Ｒ、Ｒ’及びＲ’’は前記と同じ。）又はスルホン酸基が四酸化オスミウムに対して通常０．５～１０倍モル、好ましくは１～２倍モルとなるように適宜設定される。

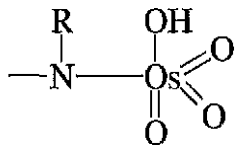
反応温度は、通常０～１００℃、好ましくは１０～３０℃である。

反応時間は、通常１分～２４時間、好ましくは３～６０分、更に好ましくは１０～３０分である。

本発明の担体と四酸化オスミウムとがどの様な構造で結合しているかは明らかではないが、例えば本発明の担体が第１級アミノ基を含有する場合は、



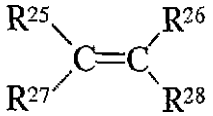
の様に結合し、担体が第２級アミノ基を含有する場合は、一般式［１３］



[13]

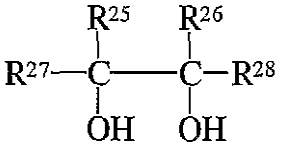
（式中、Ｒは前記と同じ。）で示される様に結合することによって、四酸化オスミウムが本発明の担体に効率よく担持されると推定される。
尚、四酸化オスミウムが上記した如き機構で本発明の担体に担持されると推定されるため、当該担体に含まれる第１級アミノ基、本発明に係る第２級アミノ基、第３級アミノ基、第４級アンモニウム基又はスルホン酸基の量を調節することによって、当該担体への四酸化オスミウムの担持量を調節することも可能である。
斯くして、本発明の担体に容易に担持された四酸化オスミウム（以下、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムと略記することがある。）が得られる。
本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、種々の反応触媒として有用であるだけでなく、四酸化オスミウム自体の作用が長期間安定して発揮され、しかも優れた耐久性及び耐溶剤性を有していることから、多数回繰り返して使用してもその活性が低下することはない。
更に、四酸化オスミウム自体は毒性の面で取り扱いが容易ではないが、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、四酸化オスミウムが本発明の担体に担持されていることから、毒性等に格別の配慮をすることなく容易に取り扱うことができる。即ち、毒性が高く且つ昇華性を有する四酸化オスミウムを、本発明の担体に担持させることによって、四酸化オスミウム自体の活性をそのままに、安全に長期間保存し、且つ使用することが可能となる。
本発明の第１級アミノ基又は第２級アミノ基を有するポリオレフィンを含んで成る担体は、四酸化オスミウムのマイクロカプセル化に従来用いられていた芳香族複素環或いは脂肪族複素環系ポリマー等と比べ、四酸化オスミウムを担持する量が格段に多いことから、このような担体に担持された本発明の四酸化オスミウムの触媒活性も従来のものに比べ極めて優れている。
また、本発明に係る第３級アミノ基、本発明に係る第４級アンモニウム基又はスルホン酸基を有するポリオレフィンを含んで成る担体の中には、有機溶媒より水性溶媒を用いることでより多くの四酸化オスミウムを担持させることが可能となるものもあり、このようなものは、特に水性溶媒中で用いる触媒として好ましい。
尚、今日では、有機溶媒の使用は、大気や地下水等の汚染原因の一つと考えられており、特に揮発性の高い有機溶媒は引火し易く、その使用には火災発生の危険性を伴う。また、有機溶媒の中には発ガン性物質であるものが少なくないことや大気中に放出された有機溶媒によるオゾン層破壊の結果、地上に届く紫外線量が増加すること等から、有機溶媒使用による人体への影響も懸念されている。
従って、本発明の如く、水性溶媒中に於いて、担体に四酸化オスミウムを担持させて酸化触媒を得ることは、作業環境の安全性や自然環境保護等の観点、更には安価な水を主溶媒とすることから、触媒製造のコスト面においても、工業的に極めて有用である。
上記した如き優れた特徴を有することから、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、種々の化学反応の触媒として工業的に有利に使用することが出来る。中でも、反応性二重結合を有する化合物をジオール化する際の酸化触媒として特に有効に利用し得る。
本発明のポリマー担持四酸化オスミウム（以下、本発明の酸化触媒と略記することがある。）の作用によって反応活性を有する二重結合部分が解裂し、２つの水酸基が導入されることによりジオール化合物が形成される。
反応性二重結合を有する化合物としては、反応性二重結合を有するものであれば如何なるものでもよく、例えばオレフィン、ジエン化合物、不飽和環式炭化水素化合物はもちろんのこと分子内に反応性二重結合を１個以上有するものであれば、高分子化合物でも、如何なる官能基又は／及び芳香環を置換基として有しているものでもよい。
反応性二重結合を有する化合物の一例としてオレフィンを取り上げ、本発明のポリマー担

持四酸化オスミウムを酸化触媒とした該オレフィンのジオール化を以下に説明する。
例えば、一般式［１４］



[14]

（式中、Ｒ２５、Ｒ２６、Ｒ２７及びＲ２８は夫々独立して水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表す。）で示されるオレフィン化合物を適当な溶媒に混合し、そこに本発明のポリマー担持四酸化オスミウム及び要すれば共酸化剤を加えて反応させることにより、下記一般式［１５］



[15]

（式中、Ｒ２５～Ｒ２８は前記と同じ。）で示されるジオール化合物が得られる。
一般式［１４］及び［１５］に於いて、Ｒ２５～Ｒ２８で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数１以上、好ましくは１～２０、より好ましくは１～１０、更に好ましくは１～６のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、ｓｅｃ－ヘキシル基、ｔｅｒｔ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、イソヘプチル基、ｓｅｃ－ヘプチル基、ｔｅｒｔ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｓｅｃ－オクチル基、ｔｅｒｔ－オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘプタコシル基、トリアコンチル基、ドトリアコンチル基、ヘキサコンチル基、オクタコンチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノニル基、シクロイコシル基等が挙げられる。
アリール基としては、通常炭素数６～１４のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントラセンジイル基等が挙げられる。
アラルキル基としては、通常炭素数７～１０のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。
反応溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｅ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン等の水溶性有機溶媒、水等が挙げられ、それらは単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いてもよく、中でも水と水溶性有機溶媒一種以上の組み合わせが好ましい。水と水溶性有機溶媒を組み合わせて使用する場合、水溶性有機溶媒に対する水の割合は、通常１～８０％、好ましくは１～５０％、より好ましくは１０～５０％、更に好ましくは１０～３０％である。
反応溶媒の使用量は、原料オレフィンに対して通常１～５０倍重量、好ましくは１～２０倍重量、より好ましくは３～１５重量である。
要すれば用いられる共酸化剤としては、例えば４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド、トリメチルアミン－Ｎ－オキシド、トリエチルアミン－Ｎ－オキシド、ピリジン－Ｎ－オキシド、α－ピコリン－Ｎ－オキシド、β－ピコリン－Ｎ－オキシド、γ－ピコリン－Ｎ－オキシド等のＮ－オキシド類、例えば過酸化水素、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロパーオキシド

、アセチルヒドロパーオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルパーアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、メタクロロ過安息香酸等の過酸化物、例えば次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸アンモニウム等の次亜塩素酸塩、フェリシアン化カリウム、酸素等が挙げられる。

共酸化剤の使用量は、原料オレフィンに対して通常１～１０当量、好ましくは１～５当量、より好ましくは１～３．５当量、更に好ましくは１～３当量、更により好ましくは１～１．５当量、特に好ましくは１～１．１当量である。

反応時間は、通常１分～４８時間、好ましくは１分～３６時間、より好ましくは１０分～２４時間、更に好ましくは１０分～１６時間である。

反応温度は、通常－１０～１００℃、好ましくは０～６０℃、より好ましくは１０～６０℃である。

また、特に上記一般式［１４］で示されるオレフィンが、反応性二重結合部分を中心にR^{25}とR^{27}、及びR^{27}とR^{29}とが夫々互いに異なる基である非対称オレフィン或いはトランス体の対称オレフィンである場合、不斉配位子の共存化に上記の反応を行えば不斉酸化反応が起こり、対応するジオール化合物が高立体選択性を持って製造される。

不斉配位子としては、例えば１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニジン）フタラジン、１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニジン）アントラキノン、６，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニジン）２，５－ジフェニルピリミジン、ジヒドロキニジン、ジヒドロシンコニジン、１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニン）フタラジン、１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニン）アントラキノン、６，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニン）２，５－ジフェニルピリミジン、ジヒドロキニン、ジヒドロシンコニン等が挙げられる。

不斉配位子の使用量は、通常オレフィンに対して０．００１～０．３倍モル、好ましくは０．０１～０．０５倍モルである。

即ち、例えばオレフィンを該オレフィンに対して約１５倍重量のアセトニトリル－水（５／１）の溶媒に混合し、そこに本発明のポリマー担持四酸化オスミウムをその中に存在する四酸化オスミウムがオレフィンの５ｍｏｌ％になるよう添加し、更にＮ－メチルモルホリンオキシドをオレフィンに対して１．１当量添加した後、室温で約１６時間撹拌反応させ、反応終了後、濾過してポリマー担持四酸化オスミウムを除いた後、反応液を濃縮し、必要に応じて精製して、対応するジオール化合物が得られる。

不斉ジオール化反応の場合には基質を後で滴下する方が不斉収率の点から好ましい。即ち、例えばオレフィンに対して約１５倍重量のアセトニトリル－水（５／１）の溶媒に、その中に存在する四酸化オスミウム及び不斉配位子が夫々５ｍｏｌ％となるように本発明のポリマー担持四酸化オスミウム及び不斉配位子を添加し、更にＮ－メチルモルホリンオキシドをオレフィンに対して１．１当量添加した後、オレフィンを室温で約２４時間反応させ、反応終了後、濾過してポリマー担持四酸化オスミウムを除いた後、反応液を濃縮し、必要に応じて精製して、対応するジオール化合物が得られる。

また、先にも述べたように、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを触媒とする反応の終了後、反応液の残渣から本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを濾取、乾燥して単離すれば、その活性が低下することなく反応触媒として繰り返し使用することが出来る。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

実施例

実施例１．本発明のポリマー担持四酸化オスミウム

四酸化オスミウム１．０ｇ（３．９ｍｍｏｌ）のメタノール１０ｍＬ溶液に室温で攪拌しながらアミノメチル化ポリスチレン樹脂［１％ジビニルベンゼン（ＤＶＢ）架橋、アミノ基１．２ｍｍｏｌ／ｇ含有：ｎｏｖａ－ｂｉｏｃｈｅｍ社製］５ｇを添加し、同温度で１５分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム５．９７ｇを得た。四酸化オスミ

ウムの含有量は１６．３％であった。
実施例２．本発明の四酸化オスミウム担持用担体の合成
メリフィールド樹脂［１％ＤＶＢ架橋、クロロメチル基１．５ｍｍｏｌ／ｇ含有：ｎｏｖａ－ｂｉｏｃｈｅｍ社製］５ｇにジメチルホルムアミド５０ｍＬ及びｎ－プロピルアミン２０ｍＬを加えて、８０℃で８時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをジクロロメタンで洗浄し、１２時間真空乾燥して、白色粉末の第二級アミンポリマー（Ｎ－ｎ－プロピルアミノメチル基含有）５．１６ｇを得た。
実施例３．本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの合成
四酸化オスミウム１．０ｇ（３．９ｍｍｏｌ）のメタノール１０ｍＬ溶液に室温で攪拌しながら実施例２で得られたポリマー５ｇを添加し、同温度で１５分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム６．０ｇを得た。四酸化オスミウムの含有量は１６．７％であった。
実施例４．本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの合成
四酸化オスミウム１．０ｇ（３．９ｍｍｏｌ）のメタノール１０ｍＬ溶液に室温で攪拌しながらトリス－（２－アミノエチル）－アミンポリスチレン樹脂［１％ＤＶＢ架橋、アミノ基として４．４ｍｍｏｌ／ｇ含有：ｎｏｖａ－ｂｉｏｃｈｅｍ社商品名（｛２ビス（２－アミノエチル）アミノエチル｝アミノメチル基含有）］５ｇを添加し、同温度で１５分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム６．０ｇを得た。四酸化オスミウムの含有量は１６．７％であった。
実施例５．本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの合成
四酸化オスミウム１．０ｇ（３．９ｍｍｏｌ）のメタノール１０ｍＬ溶液に室温で攪拌しながらアミノメチル化ポリエチレングリコールグラフトポリスチレン樹脂［１％ＤＶＢ架橋、アミノ基として０．３ｍｍｏｌ／ｇ含有：ｎｏｖａ－ｂｉｏｃｈｅｍ社製］５ｇを添加し、同温度で１５分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム５．３５ｇを得た。四酸化オスミウムの含有量は６．５％であった。
実施例６．本発明のポリマー担持四酸化オスミウム
四酸化オスミウム０．５ｇ（２ｍｍｏｌ）の水５０ｍＬ溶液に室温で撹拌しながら陰イオン交換樹脂［商品名：ＩＲＡ６７、ジメチルアミノ基含有：オルガノ社製］５ｇを添加し、同温度で１２時間撹拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム５．４５ｇを得た。四酸化オスミウムの含有量は、８．２％であった。
実施例７．本発明のポリマー担持四酸化オスミウム
四酸化オスミウム０．５ｇ（２ｍｍｏｌ）の水５０ｍＬ溶液に室温で撹拌しながら陰イオン交換樹脂［商品名：ＩＲＡ９１０ＣＴ　Ｃｌ、－N^{+}（CH_3）$_2$（CH_2CH_2OH）Cl^{-}基含有：オルガノ社製］５ｇを添加し、同温度で１２時間撹拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム５．３ｇを得た。四酸化オスミウムの含有量は５．７％であった。
実施例８．本発明のポリマー担持四酸化オスミウム
四酸化オスミウム０．５ｇ（２ｍｍｏｌ）の水５０ｍＬ溶液に室温で撹拌しながら陽イオン交換樹脂［商品名：ＩＲ１２０Ｂ　Ｎａ、８％ＤＶＢ架橋、－SO_3Na基含有：オルガノ社製］５ｇを添加し、同温度で１２時間撹拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で１２時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム５．３２ｇを得た。四酸化オスミウムの含有量は６．４％であった。
実施例１及び３～８より明らかなように、四酸化オスミウムは本発明の担体に容易に担持し得ることが分かる。
実施例９．ジオール化反応

スチレン０．８０ｇ（７．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水（２ｍＬ）を混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド１．１４ｇ（８．５ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られた四酸化オスミウム担持アミンポリマー０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で３時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体０．９７ｇを得た（収率９１．２％）。

実施例１０．ジオール化反応

ｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン０．９１ｇ（７．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水２ｍＬを混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド（１．１４ｇ，８．５ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で１時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体１．０５ｇを得た（収率９０．０％）。

実施例１１．ジオール化反応

α－メチルスチレン０．９１ｇ（７．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水２ｍＬを混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド１．１４ｇ（８．５ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で２時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し精製して対応するジオール体１．１７ｇを得た（収率１００％）。

実施例１２．ジオール化反応

ｔｒａｎｓ－スチルベン１．５７ｇ（８．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水２ｍＬを混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド１．２９ｇ（９．６ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．６７ｇ（OsO_4：０．４４ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で１６時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体１．３５ｇを得た（収率８５．１％）。

実施例１３．ジオール化反応

ｃｉｓ－スチルベン１．３９ｇ（７．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水２ｍＬを混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド１．１４ｇ（８．５ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で６時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し精製して対応するジオール体１．２２ｇを得た（収率７４．０％）。

実施例１４．ジオール化反応

ｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン１ｇ（８．５ｍｍｏｌ）、ｔ－ブタノール２０ｍＬ及び水２０ｍＬを混合し、そこにフェリシアン化カリウム８．３６ｇ、炭酸カリウム３．５ｇ及び実施例８で得られたポリマー担持四酸化オスミウム１ｇ（OsO_4：０．２５ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で１２時間撹拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、再結晶して対応するジオール体１．１ｇを得た（収率８５．４％）。

実施例１５．不斉ジオール化反応

アセトニトリル１０ｍＬと水２ｍＬとを混合し、そこに１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニジン）フタラジン０．３０ｇ、Ｎ－メチルモルホリンオキシド１．１４ｇ及び実施例

１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で撹拌しながらｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン０．９１ｇを２４時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体０．９４ｇを得た（収率８０．０％、光学収率９０．０％ｅｅ）。

実施例１６．不斉ジオール化反応

アセトニトリル１０ｍＬと水２ｍＬとを混合し、そこに１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニジン）アントラキノン０．３３ｇ、Ｎ－メチルモルホリンオキシド１．１４ｇ及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で撹拌しながらｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン０．９１ｇを２４時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体１．０１ｇを得た（収率８６．５％、光学収率８７．３％ｅｅ）。

実施例１７．不斉ジオール化反応

アセトニトリル１０ｍＬと水２ｍＬとを混合し、そこに１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニジン）２，５－ジフェニルピリミジン０．３４ｇ、Ｎ－メチルモルホリンオキシド１．１４ｇ及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で撹拌しながらｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン０．９１ｇを２４時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体０．９９ｇを得た（収率８４．８％、光学収率７５．８％ｅｅ）。

実施例１８．不斉ジオール化反応

アセトニトリル１０ｍＬと水２ｍＬとを混合し、そこに１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニン）アントラキノン０．３３ｇ、Ｎ－メチルモルホリンオキシド１．１４ｇ及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で撹拌しながらｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン０．９１ｇを２４時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体１．０７ｇを得た（収率９１．２％、光学収率８８．６％ｅｅ）。

実施例１９．不斉ジオール化反応

アセトニトリル１０ｍＬと水２ｍＬとを混合し、そこに１，４－ビス（９－ｏ－ジヒドロキニン）アントラキノン０．３３ｇ、Ｎ－メチルモルホリンオキシド１．１４ｇ及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で撹拌しながらα－メチルスチレン０．９１ｇを２４時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体０．９０ｇを得た（収率７７．４％、光学収率６８．８％ｅｅ）。

実施例２０．

ｔｒａｎｓ－β－メチルスチレン０．９１ｇ（７．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水２ｍＬを混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド１．１４ｇ（８．５ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．５９ｇ（OsO_4：０．３９ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で１時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、母液をメタノールで正確に１００ｍＬに調製した。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィで分析し、反応率を求めた。濾取したポリマーはメタノールで洗浄後、真空乾燥して再度同反応に使用した。この様にして本発明のポリマー担持四酸化オ

スミウムを触媒として繰り返して６回使用し、各反応毎に反応率を求めた。結果を表１に示す。

実施例２１．

ｔｒａｎｓ－スチルベン１．５７ｇ（８．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬ、水２ｍＬを混合し、そこに４－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド１．２９ｇ（９．６ｍｍｏｌ）及び実施例１で得られたポリマー担持四酸化オスミウム０．６７ｇ（OsO_4：０．４４ｍｍｏｌ相当）を加えて、室温で１６時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、母液をメタノールで正確に１００ｍＬに調製した。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィで分析し、反応率を求めた。濾取したポリマーはメタノールで洗浄後、真空乾燥して再度同反応に使用した。この様にして本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを触媒として繰り返して６回使用し、各反応毎に反応率を求めた。結果を表１に併せて示す。

表１

触媒の使用回数	1	2	3	4	5	6
実施例２０の反応率（％）	９０	８９	９０	９１	９２	９２
実施例２１の反応率（％）	８３	８６	８２	８５	８４	８９

表１より明らかな如く、触媒を繰り返し使用して反応を行っても反応率は低下しておらず、このことから本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの触媒としての活性は、繰り返しの使用によっても低下し難いことが分かる。

産業上の利用の可能性

本発明は、より工業的に製造し得る、耐溶剤性や耐熱性に優れ、繰り返しの使用によってもその活性が低下し難く、且つ取り扱いの容易な触媒活性物質を提供するものであり、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、四酸化オスミウムが担体に担持されているため、長期間安全に保存出来、またその毒性等に格別の配慮をすることなく取り扱うことが出来、且つ四酸化オスミウム自体の作用が長期間安定して発揮され、しかも優れた耐久性及び耐溶剤性を有していることから、多数回繰り返し使用してもその活性が低下し難く、様々な反応の触媒として非常に有用である。この様な優れた特徴を有することから、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、工業的な有用な酸化触媒として、例えば反応性二重結合を有する化合物のジオール化等種々の化学反応に使用することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C07B	*53/00*	*(2006.01)*	C07B	53/00	B
C07B	*61/00*	*(2006.01)*	C07B	61/00	300

(72)発明者 佐野 淳典
埼玉県川越市大字的場１６３３ 和光純薬工業株式会社 化成品研究所

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開昭５５－０４７１４７（ＪＰ，Ａ）
特表平０４－５０５８８４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１４０３８（ＪＰ，Ａ）
Gianfranco CAINELLI et al., Catalytic hydroxylation of olefins by polymer-bound osmium tetroxide, Synthesis, １９８９年 1月, No.1, pp.45-47
Wolfgang A. HERRMANN, Polymer-bound osmium oxide catalysts, Journal of Molecular Catalysis A, １９９７年 6月１３日, Vol.120, Nos.1-3, pp.197-205
Shu KOBAYASHI et al., Catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins using a recoverable and reusable polymer-supported osmium catalyst, Journal of the American Chemical Society, １９９９年, Vol.121, No.48, pp.11229-11230
Boyapati M. CHOUDARY et al., Catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins with new catalysts: The first example of heterogenization of OsO42- by ion-exchange technique, Journal of the American Chemical Society, ２００１年, Vol.123, No.37, pp.9220-9221

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
B01D53/86-53/96
B01J21/00-38/74
C01G55/00
C07C29/04
C07C33/26
C08F12/28
C07B53/00
C07B61/00
CAplus(STN)
JSTPlus(JDream2)
Science Direct