

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4373786号
(P4373786)

(45) 発行日 平成21年11月25日 (2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日 (2009.9.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 9/46 (2006.01)
 B O 1 J 31/22 (2006.01)
 B O 1 J 31/26 (2006.01)
 C O 7 C 45/50 (2006.01)
 C O 7 C 47/02 (2006.01)

C O 7 F 9/46
 B O 1 J 31/22
 B O 1 J 31/26
 C O 7 C 45/50
 C O 7 C 47/02

Z

Z

請求項の数 5 (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-547046 (P2003-547046)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月20日 (2002.11.20)
 (65) 公表番号 特表2005-510547 (P2005-510547A)
 (43) 公表日 平成17年4月21日 (2005.4.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/037304
 (87) 国際公開番号 W02003/045552
 (87) 国際公開日 平成15年6月5日 (2003.6.5)
 審査請求日 平成17年10月20日 (2005.10.20)
 (31) 優先権主張番号 09/994, 135
 (32) 優先日 平成13年11月26日 (2001.11.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505245302
 インヴィスタ テクノロジー エスアエル
 エル
 I N V I S T A T e c h n o l o g i e
 s S . a . r . l .
 スイス 9000 ザンクトガレン ペス
 タロツツィ シュトラーセ 2
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 マイケル アール. ガニエ
 アメリカ合衆国 27510 ノースカロ
 ライナ州 カーボロ ウッズ ウォーク
 コート 106

最終頁に続く

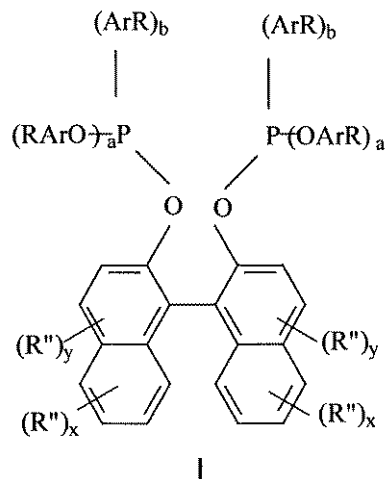
(54) 【発明の名称】 高分子燐含有組成物ならびにヒドロシアン化反応、不飽和ニトリル異性化反応およびヒドロホルミル化反応における該組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

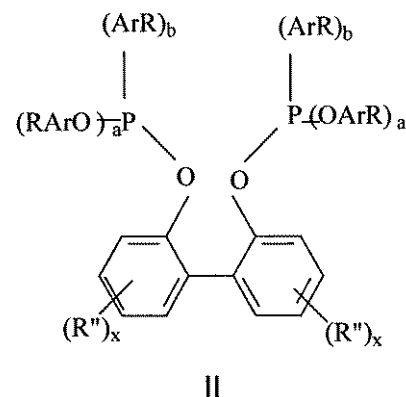
【請求項 1】

式 (I) または式 (II)

【化 1】



および



(式中、
 x は 0 ~ 4 であり、

10

20

y は 0 ~ 2 であり、

a および b は独立して、 $a + b$ が 2 であることを条件として、0、1 または 2 のいずれかであり、

各 Ar は独立して、フェニルおよびナフチルからなる群から選択され、但し、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ燐原子に直接または間接に結合されている二個の Ar 基を互いに連結できることを条件としており、

各 Ar は、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アセタール、ケタール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルで置換されることが可能であり、

各 R は独立して、水素、アクリロイル、メタクリロイル、および末端アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基からなる群から選択され、

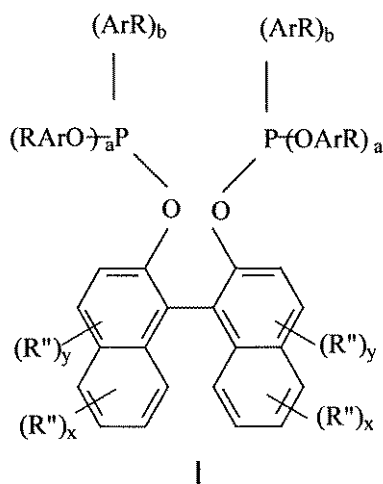
各 R' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、または環状エーテルを有する有機基からなる群から選択され、

但し、少なくとも一個の R がアクリロイル、メタクリロイル、または末端アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基を表す) である燐含有二座配位子モノマー化合物を含むことを特徴とするヒドロホルミル化触媒用組成物。

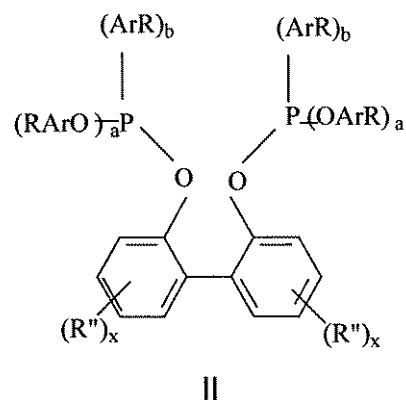
【請求項 2】

$a + b = 2$ であることを条件として a は 1 または 2 であり、b は 0 または 1 である式 I の燐含有二座配位子 (モノマー) 化合物、あるいは $a + b = 2$ であることを条件として a は 1 または 2 であり、b は 0 または 1 である式 II の化合物を含むヒドロホルミル化触媒用組成物を調製する方法であって、

【化 2】



および



(式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

各 Ar は独立して、フェニルおよびナフチルからなる群から選択され、但し、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ燐原子に直接または間接に結合されている二個の Ar 基を互いに連結できることを条件としており、

各 R' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケ

タール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、または環状エーテルからなる群から選択され、

各 R は独立して、水素、アクリロイル、メタクリロイル、および末端アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基からなる群から選択され、

但し、少なくとも一個の R がアクリロイルまたはメタクリロイル、あるいは末端アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基であることを条件とする)

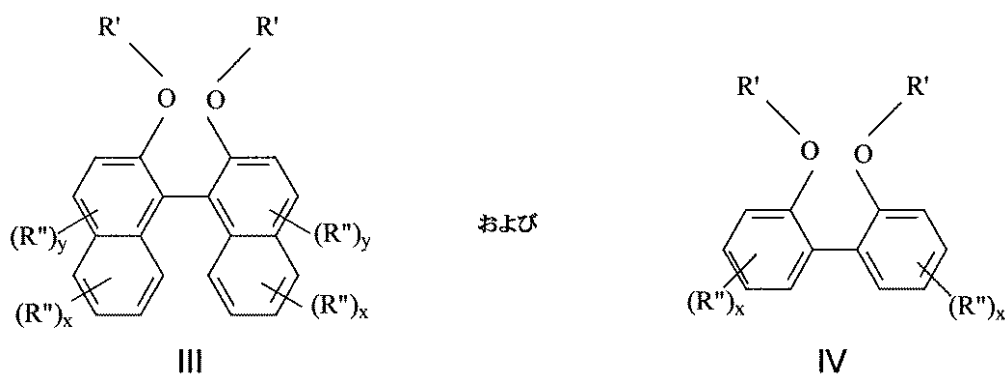
前記方法が、

(1) 塩化アクリロイルまたは塩化メタクリロイルの少なくとも一方を多価アルコールと反応させて、モノアクリレートまたはモノメタクリレートの少なくとも一方を製造する工程と、

(2) 前記モノアクリレートまたは前記モノメタクリレートの少なくとも一方を三塩化燐またはホスホロジクロリダイトあるいはアリールジクロロホスフィン ($\text{Cl}_2\text{P}-\text{Ar}$) の少なくとも一種と反応させて、少なくとも一種のホスホロクロリダイト含有アクリレートまたはメタクリレート、あるいはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト含有アクリレートまたはメタクリレートを生じさせる工程と、

(3) 工程 (2) の前記少なくとも一種のホスホロクロリダイト含有アクリレートおよび / またはメタクリレート、あるいはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト含有アクリレートおよび / またはメタクリレートを式 I I I の少なくとも一種の化合物および / または式 I V の少なくとも一種の化合物と反応させる工程とを含むことを特徴とする方法。

【化 3】



(式中、各 R ' は独立して水素または M であり、M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である)

【請求項 3】

ヒドロホルミル化触媒用高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤の存在下で、および任意選択的に第 V I I I 族遷移金属の存在下で、式 I の少なくとも一種の化合物および / または式 I I の少なくとも一種の化合物を含む組成物を、大気圧において、および 2 0 と 1 5 0 の間の温度で 1 ~ 1 0 0 時間にわたり加熱して前記高分子組成物を製造することを特徴とする方法。

The diagram shows a chemical structure of a bisphenol A derivative. It consists of two phenyl rings connected by a central carbon-carbon bond. Each phenyl ring has two substituents: an aryl group $(R'')_y$ and an aryl group $(R'')_x$. The oxygen atoms of the phenyl rings are connected to phosphorus atoms, which are further connected to aryl groups $(ArR)_b$ and $(ArR)_a$.

$$\begin{array}{c}
 (\text{ArR})_b \qquad \qquad (\text{ArR})_b \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 (\text{RArO})_a\text{P} \qquad \text{P}(\text{OArR})_a \\
 \diagdown \qquad \diagup \qquad \diagdown \qquad \diagup \\
 \text{O} \qquad \text{O} \\
 | \qquad \qquad | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \qquad \qquad | \\
 (\text{R}'')_x \qquad \qquad (\text{R}'')_x
 \end{array}$$

II

(1) 請求項 1 に記載の少なくとも一種の ヒドロホルミル化触媒用組成物 および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属、または

(2) 請求項3に記載の方法によって製造される少なくとも一種のヒドロホルミル化触媒用高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族金属を含む触媒組成物の存在下で不飽和有機化合物をCOおよびH₂に接触させることを含むことを特徴とするヒドロホルミル化法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン性不飽和燐含有二座配位子（モノマー）および前記モノマーの高分子誘導体、ならびに前記高分子誘導体の高分子前駆物質およびそれらの製造方法に関する。本発明は、高分子二座配位子の存在下での第ⅤⅠⅠⅠ族金属を含む触媒組成物ならびにヒドロシアン化反応、異性化反応およびヒドロホルミル化反応におけるこうした触媒の使用にも関連する。

10

【背景技術】

【0002】

燐系配位子は、一般に触媒作用において知られており、多くの商業的に重要な化学的転換のための用途を得ている。触媒作用において一般に見られる燐系配位子には、ホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイトおよびホスファイトが挙げられる。一座燐配位子、例えば、モノホスフィン配位子およびモノホスファイト配位子は、通常、遷移金属に対する電子供与体として機能する単一燐原子を含む化合物である。二座燐配位子、例えば、ビスホスフィン、ビスホスフィナイト、ビスホスホナイト、ビスホスファイトおよびビス（燐）配位子は、一般に二個の燐電子供与体原子を含み、典型的には、遷移金属と合わせて環状キレート構造を形成する。

20

【0003】

触媒として燐配位子を用いる特に重要な二つの工業プロセスは、オレフィンヒドロシアン化および分枝ニトリルから直鎖ニトリルへの異性化である。ホスファイト配位子およびホスフィナイト配位子は両方の反応のために特に良好な配位子である。一座ホスファイト配位子と合わせて遷移金属を用いるエチレン系不飽和化合物（オレフィン）のヒドロシアン化は、先行技術においてよく文書化されている。例えば、米国特許公報（特許文献1）、（特許文献2）、（特許文献3）、（特許文献4）、および（特許文献5）を参照すること。二座ホスファイト配位子も活性化エチレン性不飽和化合物のヒドロシアン化における特に有用な配位子であることが示されてきた。例えば、（非特許文献1）、（非特許文献2）、（特許文献6）、米国特許公報（特許文献7）、（特許文献8）および（特許文献9）を参照すること。二座ホスフィナイト配位子および二座ホスホナイト配位子は、米国特許公報（特許文献10）、（特許文献11）、（特許文献12）および（特許文献13）、（特許文献14）、（特許文献15）および（特許文献16）に記載されている。

30

【0004】

ヒドロホルミル化は、燐含有配位子から製造された触媒を用いる工業的に有用なもう一つのプロセスである。ジホスフィンを含むホスフィン配位子の使用は、この目的で知られている。ホスファイト配位子から製造された触媒の使用も知られている。こうした触媒は、例えば、米国特許公報（特許文献17）に記載されたように、通常は第ⅤⅠⅠⅠ族金属を含有する。

40

【0005】

配位子と触媒の回収は、商用プロセスの成功のために重要である。触媒および配位子から生成物を取り出すために典型的な分離手順は、不混和性溶媒による抽出または蒸留を含む。触媒および配位子を定量的に回収することは通常難しい。例えば、不揮発性触媒からの揮発性生成物の蒸留は触媒の熱劣化を招く。同様に、抽出は生成物相への触媒の多少の損失を招く。抽出に関しては、配位子および触媒の溶解度を選択および/または制御して生成物相への溶解を避けることができることを望むであろう。これらの配位子および金属は非常に高価であることが多く、従って、商業的に持続可能なプロセスのためには、こうした損失を最少にしておくことが重要である。

50

【 0 0 0 6 】

触媒と生成物の分離の問題を解決するための一つの方法は、触媒を不溶性担体に結合させることである。このアプローチの例は、以前から記載されており、この主題に関する一般文献は、（非特許文献 3）、（非特許文献 4）、（非特許文献 5）、（非特許文献 6）、および（非特許文献 7）で見ることができる。詳しくは、固体担体に結合されたモノホスフィン配位子およびモノホスファイト配位子は、これらの参考文献に記載されている。ビスホスフィン配位子も、例えば、米国特許公報（特許文献 18）および（特許文献 19）、（非特許文献 8）、（非特許文献 9）、（非特許文献 10）、（非特許文献 11）および（特許文献 20）に記載されたように固体担体に結合されており、触媒作用のために用いられてきた。（特許文献 21）および（特許文献 22）は、それぞれヒドロシアン化反応およびヒドロホルミル化反応における担持燐配位子の使用を示している。ビスホスファイト配位子も、米国特許公報（特許文献 23）に記載された固体担体などの固体担体にグラフトされている。これらの先行技術例における固体担体は、事実上有機性、例えばポリマー樹脂または無機性であることが可能である。

10

【 0 0 0 7 】

ポリマー担持多座燐配位子は、米国特許公報（特許文献 24）および（特許文献 25）、（特許文献 6）、（特許文献 21）および（特許文献 26）および（特許文献 27）に記載されたように技術上知られている様々な方法によって調製することが可能である。先行技術には、側基として多座燐配位子を含む側鎖ポリマーが開示されている。

20

【 0 0 0 8 】

反応生成物から触媒を分離する問題を解決するためのもう一つの方法は、燐含有配位子を他の非配位子モノマーと共重合させて、不溶性燐含有配位子を製造することである。こうしたポリマー固定化ホスフィン配位子の例は、（非特許文献 12）および（非特許文献 13）で報告されている。さらに、ポリマー固定化ホスフィン - ホスファイト配位子およびヒドロホルミル化触媒作用におけるそれらの配位子の使用は、最近、（非特許文献 14）、（非特許文献 15）、および（特許文献 26）に記載されている。

【 0 0 0 9 】

- 【特許文献 1】米国特許第 3, 496, 215 号明細書
- 【特許文献 2】米国特許第 3, 631, 191 号明細書
- 【特許文献 3】米国特許第 3, 655, 723 号明細書
- 【特許文献 4】米国特許第 3, 766, 237 号明細書
- 【特許文献 5】米国特許第 5, 543, 536 号明細書
- 【特許文献 6】国際公開第 9303839 号パンフレット
- 【特許文献 7】米国特許第 5, 512, 696 号明細書
- 【特許文献 8】米国特許第 5, 723, 641 号明細書
- 【特許文献 9】米国特許第 5, 688, 986 号明細書
- 【特許文献 10】米国特許第 5, 817, 850 号明細書
- 【特許文献 11】米国特許第 5, 523, 453 号明細書
- 【特許文献 12】米国特許第 5, 693, 843 号明細書
- 【特許文献 13】国際公開第 9964155 号パンフレット
- 【特許文献 14】国際公開第 9913983 号パンフレット
- 【特許文献 15】国際公開第 9946044 号パンフレット
- 【特許文献 16】国際公開第 9843935 号パンフレット
- 【特許文献 17】米国特許第 5, 235, 113 号明細書
- 【特許文献 18】米国特許第 5, 432, 289 号明細書
- 【特許文献 19】米国特許第 5, 990, 318 号明細書
- 【特許文献 20】国際公開第 9812202 号パンフレット
- 【特許文献 21】国際公開第 9906146 号パンフレット
- 【特許文献 22】国際公開第 9962855 号パンフレット
- 【特許文献 23】米国特許第 6, 121, 184 号明細書

30

40

50

- 【特許文献24】米国特許第4,769,498号明細書
- 【特許文献25】米国特許第4,668,651号明細書
- 【特許文献26】欧州特許出願EP第0864577A2号明細書
- 【特許文献27】欧州特許出願EP第0877029A2号明細書
- 【特許文献28】欧州特許出願第92109599.8号明細書
- 【特許文献29】米国特許第6,031,120号明細書
- 【特許文献30】米国特許第6,069,267号明細書
- 【特許文献31】米国特許第5,910,600号明細書
- 【特許文献32】米国特許第5,210,260号明細書
- 【特許文献33】国際公開第9622968号パンフレット 10
- 【特許文献34】米国特許第5,710,306号明細書
- 【特許文献35】米国特許第5,821,378号明細書
- 【特許文献36】米国特許第3,496,217号明細書
- 【特許文献37】米国特許第3,846,461号明細書
- 【特許文献38】米国特許第3,847,959号明細書
- 【特許文献39】米国特許第3,903,120号明細書
- 【特許文献40】米国特許第3,496,218号明細書
- 【特許文献41】米国特許第4,774,353号明細書
- 【特許文献42】米国特許第4,874,884号明細書
- 【特許文献43】国際公開第9530680号パンフレット 20
- 【特許文献44】米国特許第3,907,847号明細書
- 【非特許文献1】J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1292
- 【非特許文献2】J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 803
- 【非特許文献3】ハートレー(F. R. Hartley)およびボストン(D. Boston)著「担持金属錯体、触媒の新世代(Supported Metal Complexes: A New Generation of Catalysts)」, リーデル・パブリッシング(Reidel Publishing)出版, 1985
- 【非特許文献4】Acta Polymer., 1996, 47, 1 30
- 【非特許文献5】ウィルキンソン(G. Wilkinson), ストーン(F. G. A. Stone)およびアベル(E. W. Abel)編「総合的有機金属化学(Comprehensive Organometallic Chemistry)」, ニューヨーク, ペルガモン・プレス(Pergamon Press)1982, 第55章、「ポリマー担持触媒(Polymer Supported Catalysts)」
- 【非特許文献6】J. Mol. Catal. A, 1995, 104, 17
- 【非特許文献7】Macromol. Symp., 1994, 80, 241
- 【非特許文献8】J. Mol. Catal. A, 1996, 112, 217
- 【非特許文献9】J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 653 40
- 【非特許文献10】J. Org. Chem., 1983, 63, 3137
- 【非特許文献11】Spec. Chem., 1998, 18, 224
- 【非特許文献12】J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 6217
- 【非特許文献13】J. Org. Chem., 1986, 51, 4189
- 【非特許文献14】Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 1991
- 【非特許文献15】J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4051
- 【非特許文献16】Polymer, 1992, 33, 161
- 【非特許文献17】Inorg. Syn., 1996, 8, 68
- 【非特許文献18】Z. Anorg. Allg. chem., 1986, 535, 221
- 【非特許文献19】Tet. Lett., 1993, 34, 6451 50

【非特許文献20】Synthesis, 1988, 2, 142

【非特許文献21】Aust. J. Chem., 1991, 44, 233

【非特許文献22】Organic Reactions, 1982, 27, 348

【非特許文献23】Acc. Chem. Res., 1995, 28, 2

【非特許文献24】Pure & Appl. Chem., 1978, 50, 691

【非特許文献25】J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2066

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

配位子回収の重要な問題に対処するために、本発明は、新規低分子量二座配位子およびそれらの合成方法、低分子量配位子から調製された高分子二座配位子およびそれらの合成方法、第ⅤⅠⅠⅠ族金属と組み合わせてもよい低分子量燐含有組成物または高分子燐含有組成物ならびにヒドロシアン化反応、ヒドロホルミル化反応および異性化反応のために反応器内で触媒として作用させるための第ⅤⅠⅠⅠ族金属と組み合わせられたこの低分子量燐含有組成物または高分子燐含有組成物の使用を提供する。高分子燐含有触媒組成物は反応生成物から容易に回収可能である。

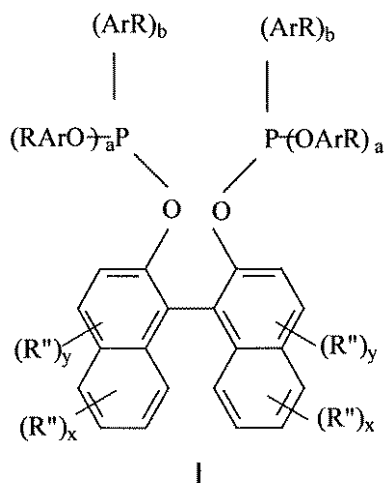
【課題を解決するための手段】

【0011】

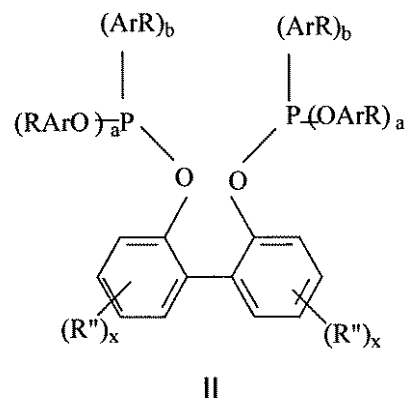
第1の態様において、本発明は、ビニル基および/またはアクリレート基〔例えば、エテニル($\text{CH}_2=\text{CH}-$)、プロペニル($(\text{CH}_3)(\text{H})\text{C}=\text{CH}-$)、アクリロイル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)またはメタクリロイル($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)〕で置換された式(I)に示したか、または式(II)に示した新規燐含有二座配位子(モノマー)化合物を提供する。

【0012】

【化1】



および



【0013】

(式中、

xは0~4であり、

yは0~2であり、

aおよびbは独立して、a+bが2であることを条件として、0、1または2のいずれかであり、

各Arは独立して、フェニルまたはナフチルであり、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ燐原子に直接または(酸素を通して)間接に結合されている二個のAr基は互いに連結されてもよい。

各Rは独立して、水素、エテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、末端エ

10

20

30

40

50

テニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリアル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリアルオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルであり、

各 A_r は、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリアル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリアルオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルで更に置換されることが可能であり、

各 R'' は独立して、水素、エテニル、プロペニル、末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリアル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリアルオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルである。

但し、少なくとも一個の R がエテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、または末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基を表すか、あるいは少なくとも一個の R'' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基を表すことを条件とする。

【0014】

a が 2 であり、 b が 0 であり、 R が A_r に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、 y が 1 以上であり、少なくとも一個の R'' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 I の化合物、あるいは a が 2 であり、 b が 0 であり、 R が A_r に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、 x が 1 以上であり、少なくとも一個の R'' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 II の化合物は好ましい。

【0015】

第 2 の態様において、本発明は、 $a + b = 2$ であることを条件として a は 1 または 2 であり、 b は 0 または 1 である式 I の特定の燐含有二座配位子 (モノマー) 化合物、あるいは $a + b = 2$ であることを条件として a は 1 または 2 であり、 b は 0 または 1 である式 II の特定の化合物を調製する方法であって、前記方法が、

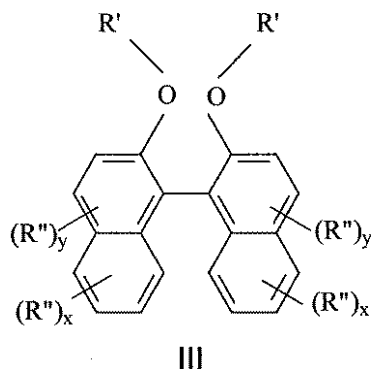
(1) 塩化アクリロイルまたは塩化メタクリロイルの少なくとも一方を多価アルコールと反応させて、モノアクリレートまたはモノメタクリレートの少なくとも一方を製造する工程と、

(2) 前記モノアクリレートまたは前記モノメタクリレートの少なくとも一方を三塩化燐またはホスホロジクロリダイトあるいはアリアルジクロロホスフィン (Cl_2P-Ar) の少なくとも一種と反応させて、ホスホロクロリダイト含有アクリレートまたはメタクリレート、あるいはアリアルアリアルオキシクロロホスフィナイト含有アクリレートまたはメタクリレートの少なくとも一種を生じさせる工程と、

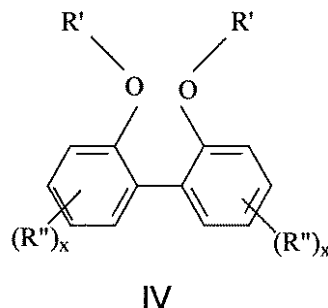
(3) 工程 (2) の前記ホスホロクロリダイト含有アクリレートおよび/またはメタクリレート、あるいはアリアルアリアルオキシクロロホスフィナイト含有アクリレートおよび/またはメタクリレートの少なくとも一種を式 III の少なくとも一種の化合物および/または式 IV の少なくとも一種の化合物と反応させる工程とを含むことを特徴とする方法。

【0016】

【化 2】



および



10

【 0 0 1 7 】

式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

各 R' は独立して水素または M であり、M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。

各 R' ' は独立して、水素、エテニル、プロペニル、末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルである。

20

【 0 0 1 8 】

a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、y が 1 以上であり、少なくとも一個の R' ' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 I I I の化合物、あるいは a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、x が 1 以上であり、少なくとも一個の R' ' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 I V の化合物は好ましい。

30

【 0 0 1 9 】

第 3 の態様において、本発明は、高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤、好ましくはラジカル開始剤の存在下で、および任意選択的に第 V I I I 族金属の存在下で、式 I の少なくとも一種の化合物および / または式 I I の少なくとも一種の化合物を含む組成物を加熱することによることを特徴とする方法を提供する。但し、少なくとも一個の R がエテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、または末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基を表すか、あるいは少なくとも一個の R' ' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基を表すことを条件とする。

40

【 0 0 2 0 】

第 4 の態様において、本発明は、態様 3 において上で記載されたように製造された高分子燐含有組成物も提供する。

【 0 0 2 1 】

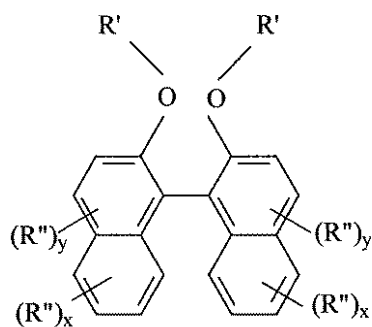
第 5 の態様において、本発明は、高分子燐含有組成物を製造する方法であって、

(1) 式 I I I の少なくとも一種の化合物および / または式 I V の少なくとも一種の化合物を含む組成物を開始剤、好ましくはラジカル開始剤に接触させ、前もって選択された温度に反応を可能にするのに十分な時間にわたり加熱することにより、前記組成物を開始剤の存在下で加熱する工程と、

50

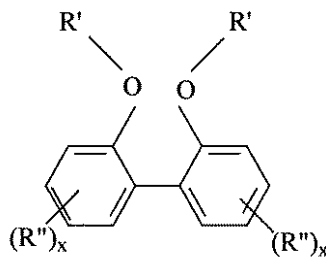
【 0 0 2 2 】

【 化 3 】



III

および



IV

10

【 0 0 2 3 】

(式 中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

各 R' は独立して、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルキル、アルコキシアルキル（例えば、 CH_3OCH_2- ）、カルボニルアルキル（例えば、 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-$ ）からなる群から選択されたヒドロキシル保護基、および両方の R' 基を一緒にすることにより形成されたクラウンエーテルであり、

20

各 R'' は独立して、水素、エテニル、プロペニル、末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルである。

但し、少なくとも一個の R'' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基であることを条件とする）

(2) 得られたポリマーをホスホニル化する工程とによって製造する方法も提供する。

【 0 0 2 4 】

30

a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、y が 1 以上であり、少なくとも一個の R'' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 III の化合物、あるいは a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、x が 1 以上であり、少なくとも一個の R'' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 IV の化合物は好ましい。

【 0 0 2 5 】

第 6 の態様において、本発明は、態様 5 で上に記載されたように製造されたポリマー組成物を更に提供する。

40

【 0 0 2 6 】

第 7 の態様において、本発明は、高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤、好ましくはラジカル開始剤の存在下で少なくとも一個のアクリレート基またはメチルアクリレート基を含むホスホクロリダイトを加熱して、ホスホクロリダイトを含有するポリマーを製造し、このポリマーを式 III および / または式 IV の少なくとも一種の化合物とを更に反応させる方法を提供する。式中、各 R' は独立して、H または M である。但し、R' が保護されている場合、保護基は式 III および / または式 IV の化合物をホスホクロリダイトを含むポリマーと反応させる前に除去されなければならないことを条件とする。

50

【 0 0 2 7 】

第 8 の態様において、本発明は、態様 7 で上に記載されたように製造されたポリマー組成物を更に提供する。

【 0 0 2 8 】

第 9 の態様において、本発明は、態様 1 の少なくとも一種の低分子量燐含有組成物および少なくとも一種の第 V I I I 族金属、および / または態様 4 および / または態様 6 および / または態様 8 の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第 V I I I 族金属、および / または態様 3 の少なくとも一種の高分子燐含有触媒材料を含む触媒組成物であって、重合が少なくとも一種の第 V I I I 族金属の存在下で行われる触媒組成物を更に提供する。

10

【 0 0 2 9 】

第 1 0 の態様において、本発明は、ルイス酸を用いて、またはルイス酸を用いずに、本触媒組成物の存在下で不飽和有機化合物を H C N と反応させることを含むヒドロシアン化プロセスのための本触媒組成物のどの組成物の使用もさらに提供する。

【 0 0 3 0 】

第 1 1 の態様において、本発明は、本触媒組成物の存在下で不飽和有機ニトリル化合物を反応させることを含む異性化プロセスのための本触媒組成物のどの組成物の使用もさらに提供する。

【 0 0 3 1 】

第 1 2 の態様において、本発明は、本触媒組成物の存在下で不飽和有機化合物を C O および H₂ と反応させることを含むヒドロホルミル化プロセスのための本触媒組成物のどの組成物の使用もさらに提供する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 2 】

本発明の燐含有組成物は、各三価燐原子対が単一第 V I I I 族金属原子に同時に配位結合するように潜在的に利用可能であるので、二座配位子の系統に属すると見てもよい。すなわち、燐原子は、得られた金属錯体の同じ金属に対する電子供与体を表す。

【 0 0 3 3 】

各場合、燐 - 酸素結合の一個は、2, 2' - ジヒドロキシル - 1, 1' - ビナフタレン構造または 2, 2' - ジヒドロキシル - 1, 1' - ビフェニレン構造のヒドロキシル基の酸素に関連する。三価燐に関連した他の二個の結合は、一对の燐 - アリール炭素結合、一对の燐 - アリールオキシ酸素結合、あるいは一個の燐 - アリール炭素結合および一個の燐 - アリールオキシ酸素結合を含む。各アリール (A r) または各アリールオキシ (- O - A r) は、フェニル、ナフチル、置換フェニルまたは置換ナフチルであってもよい。同じ燐原子に直接または (酸素を通して) 間接に結合される二個の A r 基は、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって互いに連結されうる。

30

【 0 0 3 4 】

式 I および I I によって表された燐含有二座配位子 (モノマー) 化合物は、二座ホスファイト (3 個の燐 - 酸素結合を有する式 I または I I の化合物) 、ホスフィナイト (1 個の燐 - 酸素結合および 2 個の燐 - 炭素結合を有する式 I または I I の化合物) 、ホスホナイト (2 個の燐 - 酸素結合および 1 個の燐 - 炭素結合を有する式 I または I I の化合物) および混合ホスファイト / ホスフィナイト、ホスファイト / ホスホナイト、ホスフィナイト / ホスホナイトを含む。

40

【 0 0 3 5 】

本発明の二座ホスファイト (3 個の燐 - 酸素結合を有する式 I または I I の化合物) は、三菱化成 (M i t s u b i s h i K a s e i C o r p o r a t i o n) の (特許文献 2 8) および対応米国特許公報 (特許文献 1 7) に記載されたように調製することが可能である。これらの特許は本明細書に引用して援用する。ホスホクロリダイトと式 I I (R ' は H または M である) によって表されるビナフトールの反応は、式 I によって表

50

される二座ホスファイトに導く。同様に、ホスホクロリダイトと式ⅠⅤ（ R' はHまたはMである）によって表されるピフェノールの反応は、式ⅠⅠによって表される二座ホスファイトに導く。米国特許公報（特許文献29）および（特許文献30）（本明細書に引用して援用する）には、二座ホスファイト化合物の選択的合成が記載されている。例えば、ホスホクロリダイトは、三塩化燐およびo-クレゾールなどのフェノールから現場（*in situ*）で調製することができ、その後、同じ容器内で芳香族ジオールで処理して二座ホスファイトを生じさせることが可能である。 R' がHである時、固有に共生成される塩化水素による塩形成によって反応を推進するために、ホスホニル化中に存在する化学量論過剰の塩基を有することが好ましい。好ましくは、塩基はトリアルキルアミンである。より好ましくは、トリアルキルアミンは、 $C_1 \sim C_{12}$ 分枝または直鎖アルキル基を有するものである。トリエチルアミンは最も好ましい。

10

【0036】

本発明の二座ホスフィナイト化合物（1個の燐-酸素結合および2個の燐-炭素結合を有する式ⅠまたはⅠⅠの化合物）および二座ホスホナイト化合物（2個の燐-酸素結合および1個の燐-炭素結合を有する式ⅠまたはⅠⅠの化合物）は、それぞれジアリールクロロホスフィンおよびCIP（Ar）（-O-Ar）による式ⅠⅠⅠおよびⅠⅤによって表された構造のホスホニル化によって合成してもよい。例えば、二座ホスフィナイトの調製を記載している米国特許公報（特許文献11）を参照すること。この特許は本明細書に引用して援用する。

【0037】

20

あるいは、ホスホニル化反応は、米国特許公報（特許文献31）に記載されたようなプロセスによって行うことが可能である。第1の工程は、置換ピナフトールおよび/または置換ピフェノールのフェノール基を-OM基（Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である）に転化し、その後、ホスホクロリダイトなどのホスホニル化剤で処理して、オルガノジホスファイト化合物を生じさせることである。

【0038】

本発明の第2の態様は、 $a + b = 2$ であることを条件としてaは1または2であり、bは0または1である式Ⅰの化合物、あるいは $a + b = 2$ であることを条件としてaは1または2であり、bは0または1である式ⅠⅠの化合物を含む特定の燐含有二座配位子（モノマー）化合物を調製する方法であって、前記方法が、

30

（1）塩化アクリロイルまたは塩化メタクリロイルの少なくとも一方を多価アルコールと反応させて、モノアクリレートまたはモノメタクリレートの少なくとも一方を製造する工程と、

（2）前記モノアクリレートまたは前記モノメタクリレートの少なくとも一方を三塩化燐またはホスホジクロリダイトあるいはアリールジクロロホスフィン（ Cl_2P-Ar ）の少なくとも一種と反応させて、ホスホクロリダイト含有アクリレートまたはメタクリレートまたはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト含有アクリレートまたはメタクリレートの少なくとも一方を生じさせる工程と、

（3）工程（2）の前記ホスホクロリダイト含有アクリレートおよび/またはメタクリレートまたはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト含有アクリレートおよび/またはメタクリレートの少なくとも一方を式ⅠⅠⅠ（式中、各 R' は独立して水素またはMであり、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である）の少なくとも一種の化合物および/または式ⅠⅤ（式中、各 R' は独立して水素またはMであり、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である）の少なくとも一種の化合物と反応させる工程とを含む方法である。

40

【0039】

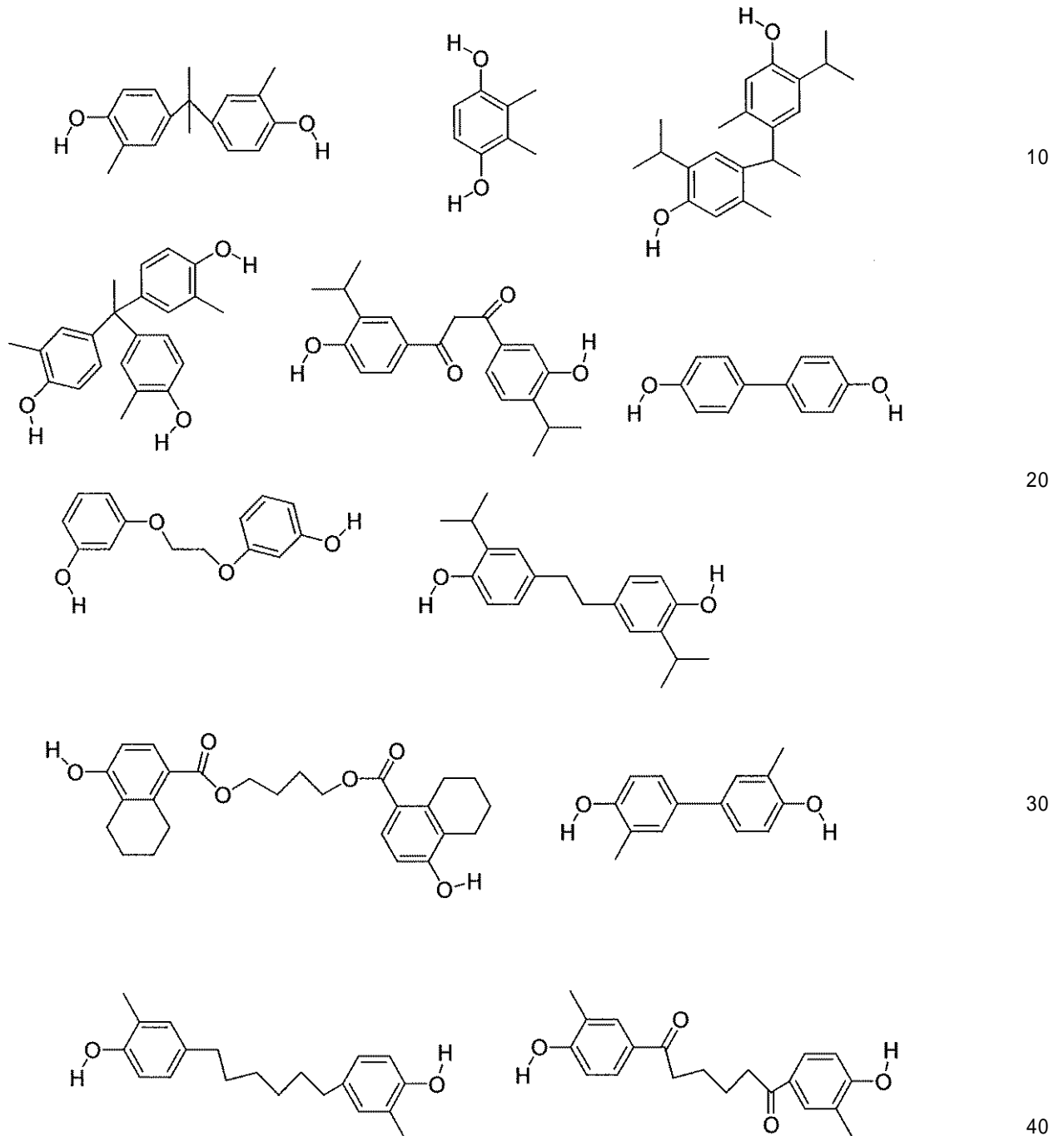
本明細書で用いられる「多価アルコール」という用語は、特に指示がない限り、二個以上のヒドロキシル基を有する分子を意味する。各ヒドロキシル基は、 $C_6 \sim C_{40}$ フェニレン、 $C_{10} \sim C_{40}$ ナフチレンおよびそれらの組み合わせから独立して選択される芳香族環A

50

r^2 に結合される。多価アルコールの例には、以下に例示されたアルコールが挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 4 0 】

【 化 4 】



【 0 0 4 1 】

好ましい多価アルコールは、各ヒドロキシルがフェニレンおよびナフチレンからなる群から選択された芳香族基に結合され、芳香族基が酸素に対してオルトの第一級アルキル基または第二級アルキル基またはシクロアルキル基で更に置換されているジオールである。

【 0 0 4 2 】

多価アルコールは、塩化アクリロイルまたは塩化メタクリロイルに接触して、アクリレートまたはメタクリレートを含む溶液を生じさせる。多価アクリレートの構造に応じて、ジアクリレートおよびジメタクリレート、トリアクリレートおよびトリメタクリレートおよびより高次のアクリレートおよびメタクリレートを生じさせることが可能である。

トリアルキルアミンなどの有機塩基は、生じた HCl と反応させるために用いられる。技術上知られている方法によって混合物を精製することが可能である。例えば、カラムクロマトグラフィーを用いることが可能である。アクリレートまたはメタクリレートは、ホスホロジクロリダイトまたは三塩化燐あるいはアリールジクロロホスフィンまたはそれらの混合物と反応してホスホロクロリダイトまたはジアリールクロロホスフィンあるいはそれらの混合物を生成させることができる一種以上の反応性芳香族アルコール基を有する。好ましいホスホロジクロリダイトは、 $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}-\text{Ar}-\text{R})$ (ここで、 R 基は、好ましくは酸素に対してオルトにある) からなる群から選択された式を有する。炭素原子数 1 ~ 12 の第一級アルキルまたは第二級アルキルあるいはシクロアルキルである一個のオルト置換基を含むフェノールから誘導されたものは最も好ましいホスホロジクロリダイトである。

10

【0043】

$\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ およびジアリールクロロホスフィンと芳香族ジオールの混合物を使用すると、ホスホナイト基とホスフィナイト基の両方を有する二座燐化合物を生じさせる。ホスホロクロリダイトおよびジアリールクロロホスフィンと芳香族ジオールの混合物を使用すると、ホスファイト基とホスフィナイト基の両方を有する二座燐化合物を生じさせる。ホスホロクロリダイトと $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ の混合物を使用すると、ホスファイト基とホスホナイト基の両方を有する二座燐化合物を生じさせる。

【0044】

典型的には、三価燐原子対は、ジアリールクロロホスホナイト ($\text{ClP}(\text{Ar})_2$)、ジアリールオキシクロロホスホナイト ($\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$)、アリールアリールオキシクロロホスフィナイト ($\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$) などを 2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ピナフタレン構造または 2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン構造のヒドロキシル基と反応させることにより二座配位子部分 (すなわち、式 I または式 II の化合物) に導入される。そういうものとして、保護されたいかなるジオール構造もホスホニル化の前に転化してヒドロキシル基に戻される (例えば、加水分解されるか、またはプロトン付加されるなど)。好ましくは、[ジアリールオキシホナイト単位 ($-\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})_2$)、ジアリールホスフィン単位 ($-\text{P}(\text{Ar})_2$) またはアリールアリールオキシホスフィナイト単位 ($-\text{P}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$) あるいはそれらの混合単位と本明細書で呼ばれる単位を製造する] ホスホニル化反応は、ジオール構造中のヒドロキシルごとに、ジアリールクロロホスホナイト ($\text{ClP}(\text{Ar})_2$)、またはジアリールオキシクロロホスフィナイト ($\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$) またはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト ($\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$) あるいはそれらの混合物の少なくとも 1 化学量論当量で行われる。有利なことに、トリアルキルアミンなどの化学量論過剰は、固有に共生成される塩化水素による塩形成によって反応を推進するために、ホスホニル化中に存在する。再び、アリール (Ar) は、フェニル、ナフチル、置換フェニルおよび置換ナフチルからなる群から選択される。但し、個々のいかなる燐についても、アリール対またはアリールオキシ対あるいはアリールとアリールオキシの組み合わせ対が直接または連結基を通してのいずれかで互いに任意選択的に連結されうることを条件とする。アリールが置換フェニルまたは置換ナフチルである時、芳香族環上の置換基は、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキル、アセタール、ケタール、ペルハロアルキル、環状エーテル、 CN 、 $-\text{CHO}$ 、 F 、 Cl 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリール、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{S}(\text{O})_3\text{R}^1$ および $\text{C}(\text{O})\text{R}^1$ からなる群から選択された基または二個以上の基を含む。ここで、各 R^1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルおよび $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールからなる群から独立して選択される。好ましい実施形態において、 $\text{O}-\text{Ar}$ 基中の酸素に対してオルトの置換基の一個は水素であり、酸素に対してオルトの他の置換基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキル、アセタール、ケタール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリール、環状エーテルおよび OR^1 からなる群から選択される。ここで、各 R^1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルおよび $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールからな

20

30

40

50

る群から独立して選択される。

【 0 0 4 5 】

ジアリールオキシホスホナイト単位 ($-P(-O-Ar)_2$) またはジアリールホスフィン単位 ($-P(Ar)_2$) あるいはアリールアリールオキシホスフィン単位 ($-P(Ar)(-O-Ar)$) の燐原子に関連した二個のアリール基は、アリール炭素 - アリール炭素結合を通して直接または連結単位を通してのいずれかで互いに連結されうる。連結単位は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(R^2)(R^2)-$ および $N(R^2)-$ からなる群から選択される。ここで、各 R^2 は、 H 、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキルおよび $C_6 \sim C_{20}$ アリールからなる群から独立して選択される。

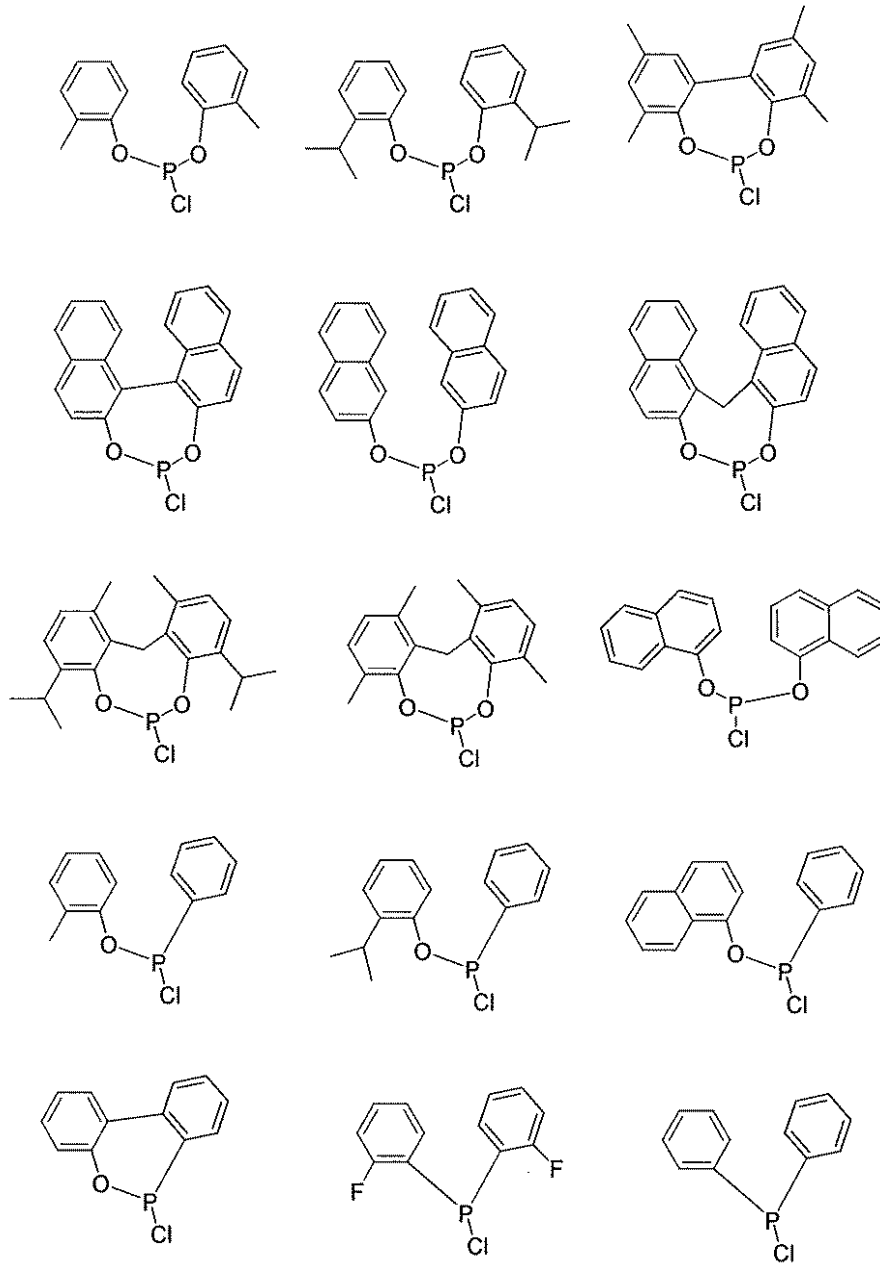
10

【 0 0 4 6 】

ホスホニル化のために有用なジアリールクロロホスホナイト ($ClP(Ar)_2$)、ジアリールオキシクロロホスホナイト ($ClP(-O-Ar)_2$)、アリールアリールオキシクロロホスフィナイト ($ClP(Ar)(-O-Ar)$) ホスホクロリダイトの例には、下式が挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 4 7 】

【化 5】



【 0 0 4 8 】

ホスホニル化のためのホスホクロリダイトは、当業者に知られているいずれかの手段によって調製することが可能である。例えば、ホスホクロリダイトは、有機塩基の存在しない状態で約 - 40 ~ 10 の間の温度で 1 モル当量の PCl_3 を約 2 モル当量の置換フェノールに接触させることにより調製してもよい。その後、得られた溶液は有機塩基などの少なくとも 2 当量の塩基で処理して、ホスホクロリダイトを生じさせる。置換ビフェノールまたは置換アルキリデンビスフェノールを置換フェノールの代わりに用いる時、ホスホクロリダイトは、有機塩基の存在しない状態で約 - 40 ~ 10 の間の温度で 1 モル当量の PCl_3 を約 1 モル当量の置換ビフェノールまたは置換アルキリデンビスフェノールと混合することにより同様に調製される。その後、得られた溶液は少なくとも 2 当量の有機塩基で処理して、ホスホクロリダイトを生じさせる。

【 0 0 4 9 】

上のようにホスホクロリダイトを調製する時、塩基の添加中に - 40 ~ 10 の範囲内に温度を維持することが重要である。塩基の添加が HCl の中和により不溶性塩の生

10

20

30

40

50

成をもたらすので、反応混合物は粘性になることが可能であり、よって塩基の良好な混合を達成するのを難しくする。良好な混合は、所望の生成物の収率を下げうる反応混合物中の温度勾配を避けるために重要である。反応は、反応混合物から熱を効果的に除去することを可能にするために激しい攪拌またはその他の掻き混ぜを用いて行われるべきである。必要な温度範囲への冷却は、技術上周知されている技術によって実行することが可能である。配位子を調製する際に用いられる塩基は、一般に無水であるとともに反応媒体に可溶性である。適する塩基は有機アミンである。トリアルキルアミンは特に好ましい。最も好ましい塩基は、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルメチルアミンおよびそれらの二種以上の組み合わせからなる群から選択される。

【0050】

ホスホクロリダイトは、技術上周知されている他の方法によって調製することも可能である。例えば、一つの方法は、(非特許文献16)、(非特許文献17)、米国特許公報(特許文献32)、(特許文献33)および(非特許文献18)に記載されたようにフェノールを PCl_3 で処理することを含む。これらの参考文献は本明細書に引用して援用する。ホスホクロリダイトを PCl_3 から良好な収率で調製できない時、好ましい方法は、N,N-ジアルキルジアリールホスホラミダイト誘導体を HCl で処理することを含む。N,N-ジアルキルジアリールホスホラミダイトは、形態 $(\text{R}^3)_2\text{N}(\text{P}(\text{アリールオキシ})_2)$ (式中、 R^3 は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基である)のものであり、(特許文献33)、米国特許公報(特許文献34)および(特許文献35)で開示されたように技術上周知されている方法によってフェノールまたは置換フェノールを $(\text{R}^3)_2\text{N}(\text{PCl}_2)$ と反応させることにより得ることが可能である。これらの参考文献は本明細書に引用して援用する。N,N-ジアルキルジアリールホスホラミダイトは、例えば、(非特許文献19)、(非特許文献20)および(非特許文献21)に記載されたように調製することが可能である。

【0051】

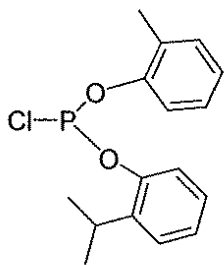
例えば、三塩化磷と1当量の置換フェノールの反応は、アリールオキシホスホロジクロリダイトである $\text{Cl}_2\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ に導く。 $\text{Cl}_2\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ は、 $((\text{アルキル})_2\text{N})\text{PCl}_2$ と置換フェノールの反応、その後の HCl での処理から調製することも可能である。塩基の存在下での $\text{Cl}_2\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ と置換ビフェノールまたは置換ピナフトールなどの二価橋架け基との反応は一座ホスファイトに導く。塩基の存在下での $\text{Cl}_2\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$ とヒドロキシル化ビアリールを含むポリマーとの反応は一座ホスファイト部分を含むポリマーに導く。好ましい塩基はトリアルキルアミンなどの有機塩基である。アリールジクロロホスフィンとジアリールクロロホスフィン $[\text{Cl}_2\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})、\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2、\text{Cl}_2\text{P}(\text{Ar})、\text{ClP}(\text{Ar})_2]$ とヒドロキシル化ビアリールを含むポリマーの混合物を使用すると、二座ホスフィナイト基、二座ホスファイト基、一座ホスフィナイト基および一座ホスファイト基を含むポリマーを生じさせる。同様に、 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})、\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$ および $\text{ClP}(\text{Ar})_2$ を含む混合物は、二座ホスホナイト基、二座ホスファイト基および二座ホスフィナイト基を含むポリマーに導く。その他の組み合わせは可能である。

【0052】

ホスホクロリダイトは、ホスホロジクロリダイトとフェノールの反応から調製することが可能である。一例は、o-クレゾールとイソプロピルフェノールのホスホロジクロリダイトを反応させて、以下に示したホスホクロリダイトを生じさせることである。

【0053】

【化 6】



10

【 0 0 5 4 】

得られたホスホロジクロリダイトは、式 I I I および I V (式中、R' は H または M であり、M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である) の少なくとも一方から選択された芳香族ジオールに接触して、式 I の少なくとも一種の化合物および / または式 I I の少なくとも一種の化合物を含む組成物が調製される。R' が M である場合は、米国特許公報 (特許文献 31) に記載されている。

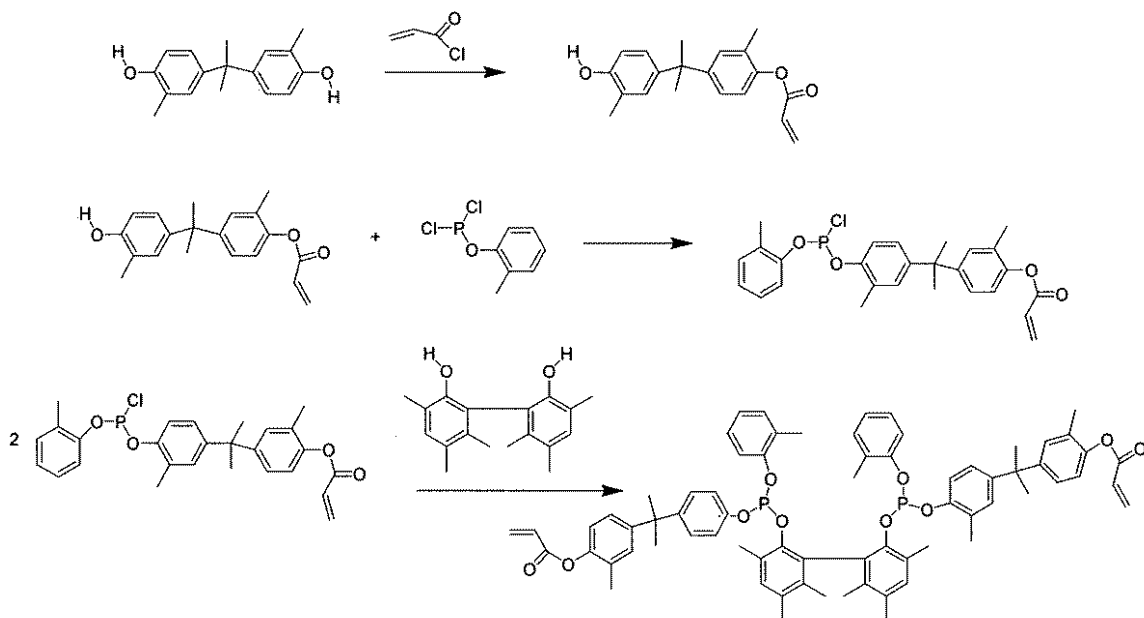
【 0 0 5 5 】

一例を以下に示す。

【 0 0 5 6 】

【化 7】

20



30

【 0 0 5 7 】

40

第 3 の態様において、本発明は、高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤、好ましくはラジカル開始剤 (重合を起こさせる) の存在下で式 I の少なくとも一種の化合物および / または式 I I の少なくとも一種の化合物を含む組成物を加熱することによる方法を提供する。但し、少なくとも一個の R がエテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、または末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基を表すか、または少なくとも一個の R' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基を表すことを条件とする。

【 0 0 5 8 】

重合は、先行技術で記載されたエチレン性モノマーの重合のための既知法を用いて行うことが可能である。エチレン性モノマーの重合は、ラジカル、カルボアニオンまたはカル

50

ボニウムイオンで開始してもよい。好ましい開始剤は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)または2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)などのラジカル開始剤である。例えば、式Iおよび/または式IIの化合物のビニル誘導体(1~100モル%)および異なる一種以上のモノマー(例えば、スチレンまたはジビニルベンゼン)(1~99%)からなる組成物は、有機溶媒(例えば、トルエンまたはテトラヒドロフラン)に溶解させる。ラジカル開始剤(例えば、アゾビスイソブチロニトリル、すなわちAIBN)が添加される。混合物は、大気圧において、およそ20~150の温度で1~100時間にわたり保持されて、高分子組成物を生じさせる。

【0059】

式Iおよび/または式IIの化合物を製造する方法は、一般に、式Iおよび/または式IIの化合物だけでなく一座燐化合物を含む他の生成物も含む混合生成物をもたらす。これらの組成物は、高分子組成物を製造するために調製されたままで用いてもよい。あるいは、式Iおよび/または式IIの化合物を単離してもよく、精製した形に処理してもよい。ポリマーを製造するために式Iおよび/または式IIの組成物を調製されたままで用いる場合、ポリマーは、式Iおよび/または式IIの化合物に加えて、例えば、一座ホスファイトを含んでもよい。

10

【0060】

式Iおよび/または式IIの化合物を含む組成物は、
(1)式Iおよび/または式IIの化合物の範囲外であるとともに、
(2)式IIIおよび式IVによって表されるモノマーから選択されたモノマー、なら
びに
(3)ビニル基およびアクリレート基を含む他のモノマー
も含有してよい。

20

【0061】

代表的な幾つかのモノマーには、メチルアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンのジアクリレート、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンのモノアクリレート、ジビニルベンゼン、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメチルアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、ベンジルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、4-
タートブチルスチレン、アルファ-メチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレンおよび2-
ビニルナフタレンが挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0062】

第5の態様において、本発明は、前に記載された方法と同じであっても、または同じでなくてもよい高分子配位子を製造する方法であって、式IIIの少なくとも一種の化合物および/または式IVの少なくとも一種の化合物を含む組成物を開始剤の存在下で加熱し、その後、得られた高分子前駆物質をホスホニル化して、三価燐原子を含む高分子組成物を製造する方法も提供する。

【0063】

高分子前駆物質は、式IIIの少なくとも一種の化合物および/または式IVの少なくとも一種の化合物を含む組成物を開始剤、好ましくはラジカル開始剤に接触させ、反応を可能にするのに十分な前もって選択された時間にわたり、得られた混合物を前もって選択された温度に加熱し、得られたポリマーをホスホニル化することにより形成してもよい。ここで、各R'は独立して、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルキル、アルコキシアルキル(例えば、CH₃OCH₂-)、カルボニルアルキル(例えば、CH₃-C(O)-)からなる群から選択されたヒドロキシル保護基、および両方のR'基を合わせて連結することにより形成されたクラウンエーテルである。

40

【0064】

「ホスホニル化」という用語は、それぞれの2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレン構造または2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン構造のヒドロキ

50

シル基または保護されたヒドロキシシル基の各水素または保護基を三官能性燐で置換することを意味する。典型的には（加水分解などによって保護基を除去した後）、ヒドロキシシル基は、ジアリールオキシクロロホスホナイト（ $\text{ClP}(\text{-O-Ar})_2$ ）、ジアリールクロロホスフィン（ $\text{ClP}(\text{-O-Ar})_2$ ）またはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト（ $\text{ClP}(\text{Ar})(\text{-O-Ar})$ ）、あるいはそれらの混合物と反応させ、塩化水素または相当物の排除により燐 - 酸素化学結合を生じさせる。あるいは、ヒドロキシシル基（ -OH ）は、アルコキシド（ -OM ）に転化することが可能である。ここで、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。ジアリールオキシクロロホスホナイト（ $\text{ClP}(\text{-O-Ar})_2$ ）、ジアリールクロロホスフィン（ $\text{ClP}(\text{Ar})_2$ ）またはアリールアリールオキシクロロホスフィナイト（ $\text{ClP}(\text{Ar})(\text{-O-Ar})$ ）、あるいはそれらの混合物での処理は、金属塩化物（金属はMである）または相当物の排除により燐 - 酸素化学結合を生じさせる。

10

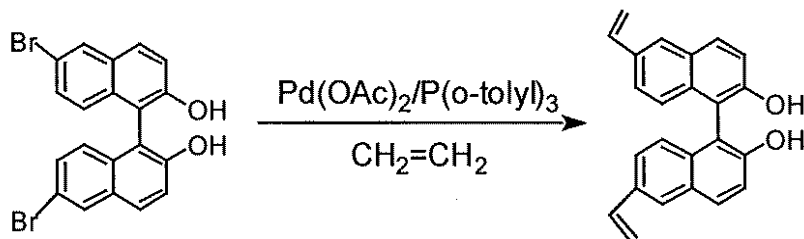
【0065】

エチレン基（二重結合を含む）を含む式 I I I および式 I V の化合物は、典型的な H e c k カップリング条件下で対応するハロゲン化物誘導体をエチレンと反応させることにより調製することが可能である。H e c k カップリングのための典型的な反応条件は、（非特許文献 2 2）、（非特許文献 2 3）、および（非特許文献 2 4）に記載されている。例えば、6, 6' - ジブromo - 2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビナフチルは、以下に示すように 7 5 でエチレンの圧力（200 p s i）下で $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ （5 モル%）、 $\text{P}(\text{o-トリル})_3$ （15 モル%）と反応させる。

20

【0066】

【化 8】



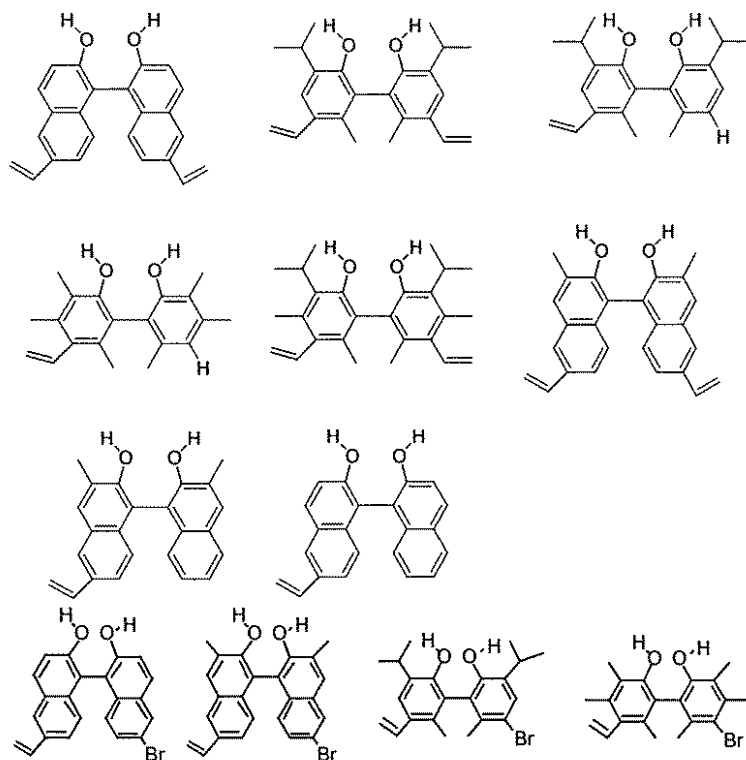
30

【0067】

出発モノマーとして有用な式 I I I および式 I V の化合物の例には、下式が挙げられるが、それらに限定されない。

【0068】

【化 9】



10

20

【 0 0 6 9 】

好ましい化合物は、 a が 2 であり、 b が 0 であり、 R が A_r に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、 y が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置する式 I I I の化合物、あるいは a が 2 であり、 b が 0 であり、 R が A_r に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、 x が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置する式 I V の化合物である。

30

【 0 0 7 0 】

態様 3 と同様に、式 I I I の少なくとも一種のモノマーおよび/または式 I V の少なくとも一種のモノマーを含む組成物の重合は、先行技術で記載されたエチレン性モノマーの重合のための既知法を用いて行うことが可能である。エチレン性モノマーの重合は、ラジカル、カルボアニオンまたはカルボニウムイオンで開始することが可能である。好ましい開始剤は、ラジカル開始剤、特に 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) または 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパニトリル) である。例えば、ラジカル開始剤の存在下で大気圧において、および 20 ~ 150 の温度で 1 ~ 100 時間にわたり混合物を加熱して、高分子組成物を生じさせることができよう。

40

【 0 0 7 1 】

式 I および式 I I によって表されるモノマーから選択できるコモノマー、ならびにビニル基およびアクリレート基を含む他のモノマーの存在下で重合を行ってもよい。代表的な幾つかのコモノマーには、メチルアクリレート、ビスフェノール A ジメタクリレート、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパンのジアクリレート、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパンのモノアクリレート、ジビニルベンゼン、スチレン、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメチルアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、ベンジルアクリレートおよびメチルメタクリレートが挙げられるが、それらに限定されない。

50

【0072】

本明細書で用いられる時、式Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣにおいて用いられた構造、および「2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレン」および「2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン」という表現は、ジオール構造のみでなく、ヒドロキシル基の水素が技術上一般に知られているような種々の有機基によって一時的に置換されている、対応するいわゆる保護されたジオール構造も表す。従って、ビニル置換またはアクリレート置換の2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンまたは2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン（またはそれらの混合物）の重合および/または共重合は、原則として、ジオール形態または保護されたジオール形態のいずれかで行うことが可能である。式ⅢおよびⅣの保護された形態において、保護基は、重合の前

10

【0073】

第7の態様において、本発明は、高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤、好ましくはラジカル開始剤の存在下で少なくとも一個のアクリレート基またはメチルアクリレート基を含むホスホクロリダイトを加熱して、ホスホクロリダイトを含有するポリマーを製造し、このポリマーを式Ⅲおよび/または式Ⅳの少なくとも一種の化合物を含む組成物と更に反応させる方法を更に提供する。式中、各R'は独立して、HまたはMである。但し、R'が保護されている場合、保護基は式Ⅲおよび/または式Ⅳの化合物をホスホクロリダイトを含むポリマーと反応させる前に除去されなければならないことを条件とする。

20

【0074】

好ましい化合物は、三価燐がジアリールオキシホスファイト単位 - P(-O-Ar)₂ である時、aが2であり、bが0であり、Ar基がArに結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルを含み、yが1以上であり、少なくとも一個のR''が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ビナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置する式Ⅲの化合物、あるいはaが2であり、bが0であり、Ar基がArに結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルを含み、xが1以上であり、少なくとも一個のR''が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ビフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置する式Ⅳの化合物である。

30

【0075】

第7の態様において用いるためのホスホクロリダイトは上述したように調製してもよい。開始剤の存在下でホスホクロリダイトを加熱すると、高分子ホスホクロリダイトをもたらす。高分子ホスホクロリダイトを式Ⅲおよび/または式Ⅳの少なくとも一方の化合物を含む組成物に接触させると、高分子燐含有組成物をもたらす。

【0076】

上のプロセスは、種々の構造の高分子燐含有配位子の合成を記載している。ポリマーの溶解特性がポリマーの構造によって影響を受けることが知られている。本発明の高分子配位子が実質的な触媒活性の保持に合致して可能な限り不溶性であることが好ましい。得られたポリマーが不溶性である場合、得られたポリマーが用いられ、その後再循環される反応混合物から濾過によって分離することが可能である。高分子配位子が反応混合物に部分的に可溶性である場合、不溶性配位子の濾過、および配位子が極めて低い溶解度を有する溶媒によるその後の可溶性配位子の沈殿によって、または可溶性配位子の沈殿および反応混合物の濾過によって、高分子配位子を分離することが可能である。配位子が反応混合物に完全に可溶性である場合、配位子が極めて低い溶解度を有する溶媒による沈殿によって、配位子を分離することが可能である。

40

【0077】

50

(触媒組成物中での本燐含有配位子の使用)

第9の態様において、本発明は、任意選択的にルイス酸を含有し、少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族遷移金属、遷移金属化合物および/または遷移金属錯体と組み合わせられた式Ⅰおよび/または式Ⅱの少なくとも一種の低分子量配位子組成物、または少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族遷移金属、遷移金属化合物または遷移金属錯体と組み合わせられた本発明の少なくとも一種の高分子配位子組成物および/または本発明の態様3の触媒材料を含む触媒組成物であって、重合が少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族遷移金属、遷移金属化合物または遷移金属錯体の存在下で行われる触媒組成物を提供する。一般に、組成物と組み合わせるために、あらゆる第ⅤⅠⅠⅠ族金属または金属化合物を用いることが可能である。「第ⅤⅠⅠⅠ族」という用語は、元素の周期律表のACS版、「化学・物理のCRCハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)」第67版、Boca Raton, Florida、CRCプレス(CRC Press), 1986~1987に関連する。

10

【0078】

一般に、第ⅤⅠⅠⅠ族金属またはその化合物は、本発明の少なくとも一種の低分子量配位子または高分子配位子と組み合わせ、触媒を生成させる。第ⅤⅠⅠⅠ族金属化合物の中で、ニッケル化合物、コバルト化合物およびパラジウム化合物は、ヒドロシアン化触媒のために好ましい。ニッケル化合物は最も好ましい。本発明の高分子配位子によって置き換えることができる配位子を含有する零価ニッケル化合物は、第ⅤⅠⅠⅠ族金属または第ⅤⅠⅠⅠ族金属化合物の最も好ましい供給源である。零価ニッケル化合物は、米国特許公報(特許文献36)、(特許文献2)、(特許文献37)、(特許文献38)および(特許文献39)に記載された方法などの技術上知られている方法により調製するか、または生成させることが可能である。好ましい3種の零価ニッケル化合物は、技術上知られているような $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (CODは1,5-シクロオクタジエンである)、 $\text{Ni}\{\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_3$ および $\text{Ni}\{\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ である。

20

【0079】

あるいは、二価ニッケル化合物は、反応における零価ニッケル源として作用するために還元剤と組み合わせることが可能である。適する二価ニッケル化合物には、式 NiZ_2 の化合物が挙げられる。ここで、 Z^2 はハロゲン化物、カルボキシレートまたはアセチルアセトネートである。適する還元剤には、金属硼水素化物、金属アンモニウム水素化物、金属アルキル、Li、Na、Kまたは H_2 が挙げられる。元素ニッケル、好ましくはニッケル粉末も、米国特許公報(特許文献39)に記載されたようにハロゲン化触媒と組み合わせられた時に、適する零価ニッケル源である。

30

【0080】

二座配位子中の供与体原子のキレート化配列は、強い配位子-金属相互作用をもたらし、従って、金属渗出の潜在性を大幅に最小化する。キレート化原子間の間隔、これらの原子の立体環境および供与体原子の電子特性を変え、配位子の配位特性の制御をもたらし、よって触媒性能を最適化することが可能である。

【0081】

40

(本燐含有配位子を用いるヒドロシアン化)

本発明の第10の態様において、本発明の式Ⅰおよび/または式Ⅱのモノマーおよび/または高分子配位子組成物は、有機化合物のヒドロシアン化のために用いてもよい(ルイス酸と合わせて、またはルイス酸なしで)触媒を形成するために用いてもよい。このプロセスは、ニトリルを生成させるのに十分な条件下で、触媒の存在下で不飽和有機化合物をシアン化水素含有流体に接触させることを含む。ここで、触媒は、第ⅤⅠⅠⅠ族金属、上述した本配位子の少なくとも一種および任意選択的にルイス酸を含む。「流体」という用語は、気体、液体またはそれらの混合物を指してもよい。1~100%のHCNを含有するいかなる流体も用いることが可能である。純シアン化水素を用いてもよい。好ましくは、HCNは40ppm未満の硫酸、20ppm未満の二酸化硫黄、20ppm未満のシ

50

アノーゲン、10 ppm未満のエポキシド、10 ppm未満の一酸化炭素、20 ppm未満のアクリロニトリルおよび100 ppm未満の過酸化物を含有する。

【0082】

ヒドロシアン化プロセスは、例えば、反応器などの適する容器に不飽和化合物、触媒組成物および存在するなら溶媒を投入して、反応混合物を生じさせることにより行うことが可能である。シアン化水素は、最初に他の成分と組み合わせて、混合物を生じさせる。しかし、他の成分を組み合わせた後にHCNを混合物にゆっくり添加することが好ましい。シアン化水素は、液体または気体として反応に送出することが可能である。別法として、例えば、米国特許公報（特許文献3）に記載されたように、シアノヒドリンをHCN源として用いることが可能である。この特許は本明細書に引用して援用する。好ましくは、不飽和化合物は100 ppm未満の過酸化物を含有する。

10

【0083】

適するもう一つの技術は、用いようとする触媒および溶媒（存在するなら）を容器に投入し、不飽和化合物とHCNの両方を反応混合物にゆっくりフィードすることである。

【0084】

不飽和化合物対触媒のモル比は、約10:1から約100,000:1まで変えることが可能である。HCN対触媒のモル比は、バッチ運転に関して一般には約10:1から100,000:1、好ましくは100:1から2,500:1まで変えられる。固定床触媒型運転を用いる時などの連続運転において、5:1~100,000:1、好ましくは100:1~5,000:1のHCN対触媒などの、より高い触媒比率を用いることが可能である。

20

【0085】

好ましくは、反応混合物は、例えば、攪拌または振とうによって掻き混ぜられる。反応生成物は蒸留などの従来の技術によって回収することが可能である。反応は回分式または連続式のいずれかで行うことが可能である。

【0086】

ヒドロシアン化は、溶媒を用いてまたは溶媒を用いずに行うことが可能である。溶媒を用いる場合、溶媒は反応温度および反応圧力で液体であることが可能であり、不飽和化合物および触媒に向けて不活性であることが可能である。適する溶媒には、ベンゼン、キシレンまたはそれらの組み合わせなどの炭化水素、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アジボニトリルなどのニトリルまたはそれらの二種以上の組み合わせが挙げられる。ヒドロシアン化しようとする不飽和化合物自体が溶媒として作用することが可能である。ヒドロシアン化は気相内で行うことも可能である。

30

【0087】

厳密な温度は、用いられる特定の触媒、用いられる特定の不飽和化合物および所望の反応速度に応じてある程度異なる。通常、-25 ~ 200 の温度を用いることが可能であり、0 ~ 150 の範囲が好ましい。

【0088】

大気圧は反応を行うために満足であり、従って、約0.05~10気圧（50.6~1013 kPa）の圧力は好ましい。10,000 kPa以上に至るより高い圧力は必要ならば用いることが可能であるが、こうした運転の高いコストを正当化するために、それによって得ることができる何らかの利点が必要であろう。

40

【0089】

必要な時間は、特定の条件および運転方法に応じて、数秒から多くの時間に至る範囲（2秒から24時間など）内であることが可能である。

【0090】

不飽和化合物は分子当たり2~約30個の炭素原子を有することが可能である。不飽和化合物は、式 $R^4CH=CH-CH=CR^5$ 、 $CH=CH-(CH_2)_q-R^6$ 、 $CH_3-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_q-R^6$ およびそれらの二種以上の組み合わせの式を有す

50

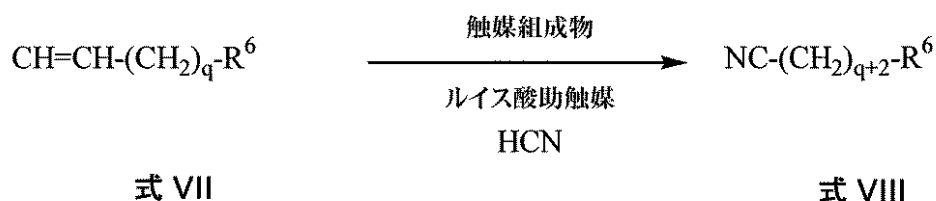
ることが可能である。式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立してH、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはそれらの組み合わせであり、 R^6 は、H、 CN 、 CO_2R^7 、炭素原子数1～約20のパーフルオロアルキルであり、 n は0～12の整数であり、 R^6 がH、 CO_2R^7 またはパーフルオロアルキルである時、 q は0～12の整数であり、 R^6 が CN である時、 q は1～12の整数であり、 R^7 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたはシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリアル、あるいはそれらの組み合わせである。

【0091】

不飽和化合物は、非環式脂肪族モノエチレン性不飽和化合物または環式不飽和化合物あるいはそれらの組み合わせであることが可能である。エチレン性不飽和化合物の非限定的な例は式VおよびVIIに示されており、製造される対応する末端ニトリル化合物は、それぞれ式VIおよびVIIIによって例示され、ここで、 R^6 は上で開示されたのと同じである。

【0092】

【化10】



【0093】

ヒドロシアン化反応は、内部ニトリルおよび末端ニトリルをもたらす。好ましい生成物は末端ニトリルである。式Vの出発化合物は式VIの末端ニトリルをもたらす一方で、式VIIの出発化合物は式VIIIの末端ニトリルをもたらす。

【0094】

適する不飽和化合物には、炭素原子数2～約30のエチレン性不飽和有機化合物が挙げられるが、それらに限定されない。適するエチレン性不飽和化合物の例は、エチレン、シクロヘキセン、プロピレン、1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセンおよびそれらの二種以上の組み合わせである。不飽和化合物はアレンなどのジエチレン性不飽和であってもよい。適する他の置換エチレン性不飽和化合物は、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、メチル3-ペンテノエート、それらの二種以上の組み合わせ、および例えば C_bF_{2b+1} (b は20までの整数である)などのパーフルオロアルキル置換基を有するエチレン性不飽和化合物である。モノエチレン性不飽和化合物は、メチル2-ペンテノエートなどのエステル基に共役させることも可能である。好ましい不飽和化合物は、直鎖アルケン、直鎖アルケンニトリル、直鎖アルケノエート、直鎖アルキル2-アルケノエート、パーフルオロアルキルエチレンおよびそれらの二種以上の組み合わせである。最も好ましい基材には、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、アルキル2-ペンテノエート、アルキル3-ペンテノエート、アルキル4-ペンテノエート、および $C_bF_{2b+1}CH=CH_2$ (b は1～12である)およびそれらの二種以上の組み合わせが挙げられる。3-ペンテンニトリルおよび4-ペンテンニトリルは特に好ましいオレフィンである。好ましくは、ペンテンニトリルは100 ppm未満の過酸化物を含有する。

【0095】

非共役アクリル系脂肪族モノエチレン性不飽和化合物が用いられる時、約10重量%以下のモノエチレン性不飽和化合物は、それ自体ヒドロシアン化を受けうる共役異性体の形で存在することが可能である。例えば、3-ペンテンニトリルを用いる時、その10重量%ほどは2-ペンテンニトリルであってもよい(本明細書で用いられる「ペンテンニトリル」という用語は、「シアノブテン」と同じである積もりである)。適する不飽和化合物には、非置換炭化水素、およびシアノ基などの触媒を攻撃しない基で置換された炭化水素が挙げられる。

【0096】

好ましい生成物は、末端アルカンニトリル、直鎖ジシアノアルキレン、直鎖脂肪族シアノエステル、3-(パーフルオロアルキル)プロピオニトリルおよびそれらの二種以上の組み合わせである。最も好ましい生成物は、アジポニトリル、アルキル5-シアノバレート、 $C_bF_{2b+1}CH_2CH_2CN$ (b は1~12である)およびそれらの二種以上の組み合わせである。

【0097】

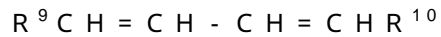
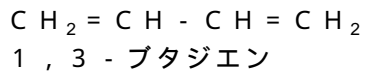
本発明の方法は、触媒系の活性と選択性の両方に影響を及ぼす一種以上のルイス酸助触媒の存在下で行うことが可能である。助触媒は、無機化合物またはカチオンがスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、硼素、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、レニウム、ランタン、ユーロピウム、イッテルビウム、タンタル、サマリウムおよび錫から選択される有機金属化合物であってもよい。例には、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $Cu(O_3SCF_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 CoI_2 、 FeI_2 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2(THF)_2$ 、 $TiCl_4(THF)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $ClTi(OiPr)_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $ScCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $(C_8H_{17})AlCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2AlCl$ 、 $(イソ-C_4H_9)_2AlCl$ 、 Ph_2AlCl 、 $PhAlCl_2$ 、 $ReCl_5$ 、 $ZrCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 VCl_3 、 $CrCl_2$ 、 $MoCl_5$ 、 YCl_3 、 $CdCl_2$ 、 $LaCl_3$ 、 $Er(O_3SCF_3)_3$ 、 $Yb(O_2CCF_3)_3$ 、 $SmCl_3$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 $(C_6H_5)_3SnX$ (ここで、 $X = CF_3SO_3$ 、 $CH_3C_6H_5SO_3$ または $(C_6H_5)_3BCN$)および $TaCl_5$ が挙げられる。適する助触媒は、米国特許公報(特許文献36)、(特許文献40)および(特許文献41)に更に記載されている。これらの特許の開示は本明細書に引用して援用する。これらには、金属塩($ZnCl_2$ 、 CoI_2 および $SnCl_2$ など)および有機金属化合物(R^8AlCl_2 、 $R^8SnO_3SCF_3$ および R^8B など、ここで、 R^8 はアルキル基またはアリール基である)が挙げられる。米国特許公報(特許文献42)(本明細書に引用して援用する)には、触媒系の触媒活性を高めるために、助触媒の相乗的組み合わせをどのように選択できるかが記載されている。好ましい助触媒には、 $CdCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、および $(C_6H_5)_3Sn(CF_3SO_3)$ 、 $CH_3C_6H_5SO_3$ または $(C_6H_5)_3BCN$ が挙げられる。反応において存在する助触媒対第VII族遷移金属のモル比は、約1:16~約50:1の範囲内であることが可能である。

【0098】

ヒドロシアン化は、共役オレフィンにより行うことも可能である。共役オレフィンによると、ルイス酸助触媒は任意である。炭素原子数約4~約15、好ましくは4~10の共役オレフィンの例は、1,3-ブタジエン、シス-2,4-ヘキサジエン、トランス-2,4-ヘキサジエン、シス-1,3-ペンタジエン、トランス-1,3-ペンタジエンおよびそれらの二種以上の組み合わせである。ブタジエンは、アジポニトリルの生産における商業的重要性の理由により特に好ましい。好ましくは、ブタジエンは、20ppm未満のt-ブチルカテコール、500ppm未満のビニルシクロヘキサンおよび100ppm未満の過酸化物を含有する。

【0099】

以下の式IXおよびXは、適する幾つかの出発共役オレフィンを例示している。式中、 R^9 および R^{10} の各一個は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_3$ アルキル基である。



I X

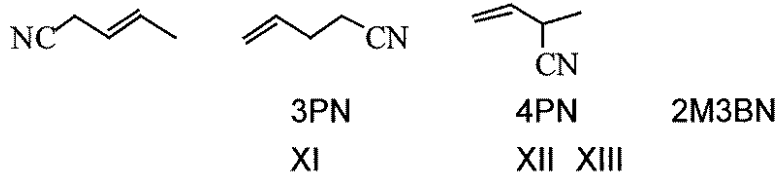
X

【0100】

式XI、XIIおよびXIIIは、1, 3 - ブタジエンおよびHCNから得られた生成物を表している。ここで、3PNは3 - ペンテンニトリルを表し、4PNは4 - ペンテンニトリルを表し、2M3BNは2 - メチル - 3 - ブテンニトリルである。

【0101】

【化11】



10

【0102】

共役オレフィンとHCN含有流体の反応は、モノエチレン性不飽和化合物に関して上述した方法と同じ方法で行うことが可能である。

【0103】

20

(本燐含有配位子を用いる異性化)

本発明の第11の態様において、本発明の式Iおよび/または式IIのモノマーおよび/または配位子組成物は、分枝ニトリルから直鎖ニトリルへの異性化のために用いてもよい触媒を形成するために用いてもよい。異性化は、アルケニルニトリルを異性化するのに十分な条件下で、アルケニルニトリルを上で開示された触媒に接触させることを含む。このプロセスはルイス酸を用いて、またはルイス酸を用いずに行うことが可能である。適するアルケニルニトリルの例には、2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル、3 - アルケンニトリルまたはそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。異性化は、ヒドロシアン化に関して上述したのと実質的に似た条件下で行うことが可能である。好ましくは、分枝ニトリルは100 ppm未満の過酸化物を含有する。

30

【0104】

異性化における出発材料として用いられる2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリルは、上述したようにジオレフィンのヒドロシアン化によって製造することが可能であるか、または他の利用可能ないずれかの供給業者から得ることが可能である。異性化における出発材料として用いられる2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル中のオレフィン二重結合は、シアノ基の三重結合に共役することはできない。適する出発2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリルは、触媒を攻撃しない基、例えば、もう一つのシアノ基も備えることが可能である。好ましくは、出発2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリルは5 ~ 8個の炭素原子を含み、追加の一切の置換を排除する。2 - メチル - 3 - ブテンニトリルは、アジポニトリルを製造するために用いられるので特に重要な出発材料である。代表的な他のニトリル出発材料には、2 - エチル - 3 - ブテンニトリルおよび2 - プロピル - 3 - ブテンニトリルが挙げられる。

40

【0105】

出発ニトリルが2 - メチル - 3 - ブテンニトリル(2M3BN、上の式XIII)である時、異性化生成物は上の式XIおよびXIIに示したような3PNおよび4PNである。

【0106】

本発明の異性化プロセスは、例えば、大気圧において、および10 ~ 200 の範囲内、好ましくは60 ~ 150 の範囲内のいずれかの温度で行うことが可能である。しかし、圧力は決定的には重要でなく、必要ならば大気圧より上または下であることが可能であ

50

る。従来のバッチフロー手順または連続フロー手順のいずれかを液相または気相（比較的揮発性の2-メチル-3-ブテンニトリル反応物および直鎖ペンテンニトリル生成物に関して）のいずれかの中で用いてもよい。反応器は、機械的・化学的に耐性のいずれかの材料の反応器であってもよく、通常は、ガラス、あるいはニッケル、銅、銀、金、白金、ステンレススチール、「モネル（Monel）」（登録商標）金属合金または「ハステロイ（Hastelloy）」（登録商標）金属合金などの不活性の金属または合金の反応器である。

【0107】

このプロセスは、溶媒も希釈剤も存在しない状態または溶媒または希釈剤の存在する状態で行うことが可能である。触媒に対して不活性であるか、または触媒を破壊しないいずれかの溶媒または希釈剤を用いることが可能である。適する溶媒には、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素（ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン）、エーテル（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールジメチルエーテル、アニソール）、エステル（酢酸エチル、安息香酸メチル）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリル）またはそれらの二種以上の組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

【0108】

触媒（第VIII族金属、好ましくはニッケルと配位子の錯体）は本質的に不揮発性であるのに対して、2-メチル-3-ブテンニトリル反応物および直鎖ペンテンニトリル生成物は比較的揮発性である。

【0109】

従って、連続フロー手順において、触媒はスラリー-液相運転において流動系の一成分であることが可能である。触媒は半-気相運転において移動性非流動液状態を取ることが可能であるか、または従来の流動気相運転または流動液相運転における固定床状態を取ることが可能である。

【0110】

例えば、2-アルキル-3-モノアルケンニトリルから直鎖アルケンニトリルへの実用的転化レベルを得るために異性化プロセスについて要する時間は反応の温度に応じて異なる。すなわち、より低い温度での運転は、より高い温度での運転より長い時間を一般に必要とする。実際の反応時間は、特定の条件および運転方法に応じて、数秒から多くの時間に至る範囲（2秒から約24時間）内であることが可能である。

【0111】

2-アルキル-3-モノアルケンニトリル対触媒のモル比は、バッチ運転または連続運転に関して一般に1:1より大きく、通常は約5:1~20,000:1の範囲内、好ましくは100:1~5,000:1の範囲内である。

【0112】

（本発明含有配位子を用いるヒドロホルミル化）

本発明の第12の態様において、本発明の式Iおよび/または式IIのモノマーおよび/または配位子は、炭素原子数2~20の不飽和有機化合物または環式不飽和化合物をヒドロホルミル化して、対応するアルデヒドを製造するために用いてもよい触媒を形成するために用いてもよい。触媒は、本発明の少なくとも一種の配位子と組み合わせた第VIII族金属または第VIII族金属化合物を含む。ヒドロホルミル化反応のための好ましい第VIII族金属は、ロジウム、イリジウムおよび白金であり、ロジウムは最も好ましい。第VIII族金属は、水素化物、ハロゲン化物、有機酸塩、ケトネート、無機酸塩、酸化物などの化合物、カルボニル化合物、アミン化合物またはそれらの二種以上の組み合わせの形態を取ってもよい。好ましい第VIII族金属化合物は、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 IrSO_4 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ 、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ およびそれらの二種以上の組み合わせである（「acac」はアセチルアセトネート基であり、「OAc」はアセチル基であり、「COD」は1,5-シクロオクタジエンであり、「

10

20

30

40

50

Ph」はフェニル基である)。しかし、第VII族金属化合物が上で挙げた化合物に必ずしも限定されないことが注意されるべきである。ヒドロホルミル化のために適するロジウム化合物は、例えば、(特許文献43)、米国特許公報(特許文献44)および(非特許文献25)に記載されたように技術上周知された技術により調製するか、または生成させることが可能である。これらの参考文献は本明細書に引用して援用する。本ホスファイト配位子によって置き換えることができる配位子を含むロジウム化合物は好ましいロジウム源である。こうした好ましいロジウム化合物の例は、 $Rh(CO)_2(acac)$ 、 $Rh(CO)_2(C_4H_9COCHCO-t-C_4H_9)$ 、 Rh_2O_3 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Rh(O_2CCH_3)_2$ 、 $Rh(2-エチルヘキサノエート)$ およびそれらの二種以上の組み合わせである。

10

【0113】

触媒中の遷移金属の量は変えてもよく、触媒活性とプロセス経済性の釣り合いによって決定してもよい。一般に、配位子対遷移金属のモル比は、一般には約1:1~約100:1、好ましくは約2:1~約20:1の隣モル/金属モルであることが可能である。

【0114】

ヒドロホルミル化プロセスの反応物は、分子中に少なくとも一個の「C=C」結合および好ましくは2~約20個の炭素原子を有する不飽和有機化合物である。適するエチレン性不飽和有機化合物の例には、直鎖末端オレフィン炭化水素(すなわち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンおよび1-ドデセン)、環式オレフィン炭化水素(すなわち、シクロヘキセン、シクロペンテン)、分枝末端オレフィン炭化水素(すなわち、イソブテンおよび2-メチル-1-ブテン)、直鎖内部オレフィン炭化水素(すなわち、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ヘキセン、トランス-2-ヘキセン、シス-2-オクテン、トランス-2-オクテン、シス-3-オクテン、トランス-3-オクテン)、分枝内部オレフィン炭化水素(すなわち、2,3-ジメチル-2-ブテン、2-メチル-2-ブテンおよび2-メチル-2-ペンテン)、末端オレフィン炭化水素、内部オレフィン炭化水素混合物(すなわち、ブテンの二量化によって調製されたオクテン)、環式オレフィン(すなわち、シクロヘキセンおよびシクロオクテン)およびそれらの二種以上の組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

20

30

【0115】

適する不飽和化合物の例には、スチレン、アルファ-メチルスチレンおよびアリルベンゼンなどの、芳香族置換基を含むオレフィン系化合物を含む、不飽和炭化水素基で置換された化合物も含まれる。

【0116】

不飽和有機化合物は、酸素、硫黄、窒素または燐などのヘテロ原子を含む一個以上の官能基で置換することも可能である。これらのヘテロ原子置換エチレン性不飽和有機化合物の例には、ビニルメチルエーテル、オレイン酸メチル、オレイルアルコール、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、メチル3-ペントノエート、7-オクテン-1-オール、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メチルアクリレート、メタクリル酸エステル、メチルメタクリレート、アクロレイン、アリルアルコール、3-ペンテナール、4-ペンテナールおよびそれらの二種以上の組み合わせが挙げられる。

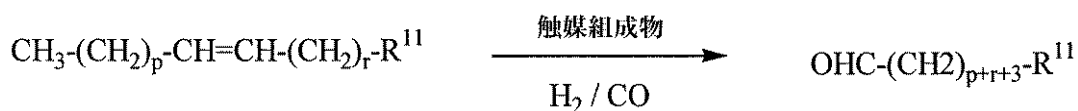
40

【0117】

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、次の通り例示することができる。

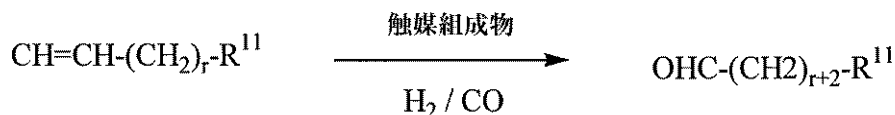
【0118】

【化 1 2】



式 XIV

式 XV



式 XVI

式 XVII

10

【0 1 1 9】

上式において、 R^{11} は、 H 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{12}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{12}\text{R}^{12}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 OH またはそれらの二個以上の組み合わせであり、 p は0～12の整数であり、 r は0～12の整数である。各 R^{12} は、 H 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 分枝または直鎖アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ シクロアルキルおよび $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アリールからなる群から独立して選択される。

20

【0 1 2 0】

特に好ましい不飽和有機化合物は、3-ペンテンニトリル、3-ペンテン酸、3-ペンテナール、アリルアルコール、およびメチル3-ペンタノエートなどのアルキル3-ペンタノエート、ならびにそれらの二種以上の組み合わせであり、好ましくは、3-ペンテンニトリル、3-ペンテン酸、3-ペンテナール、アリルアルコール、およびメチル3-ペンタノエートなどのアルキル3-ペンタノエート、ならびにそれらの二種以上の組み合わせである。触媒に対して有害である不純物は最少に保たれるべきである。好ましくは、不飽和有機化合物は100ppm未満の過酸化物を含有する。これらの化合物の一種で出発する本プロセスによって調製される直鎖アルデヒド化合物は、ナイロン6および/またはナイロン6, 6のための前駆物質である - カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、6-アミノカプロン酸、6-アミノカプロニトリルまたはアジピン酸の調製に際して有利に用いることが可能である。

30

【0 1 2 1】

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、二種以上の不飽和有機化合物を含む混合物を用いて行うことも可能である。例えば、3-ペンテンニトリルは、4-ペンテンニトリルを含有する混合物中に存在することが可能である。4-異性体が対応する3-異性体と似た方式で所望の直鎖アルデヒドに向けて反応するので、異性体の混合物を本プロセスにおいて直接用いることが可能である。

【0 1 2 2】

3-ペンテンニトリルは、ヒドロホルミル化反応を妨げない不純物を含有する混合物中に存在してもよい。こうした不純物の例は2-ペンテンニトリルである。

40

【0 1 2 3】

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、例えば、米国特許公報（特許文献24）で開示された手段などの当業者に知られているいずれかの手段によって行うことが可能である。この特許の開示は本明細書に引用して援用する。一般に、このプロセスは、所望のアルデヒドの製造を行うのに十分ないかなる条件下でも行うことが可能である。例えば、温度は約0～200、好ましくは約50～150、より好ましくは85～110であることが可能である。圧力は、大気圧から5MPaまで、好ましくは0.1から2MPaまで異なってもよい。圧力は、原則として、水素と一酸化炭素の組み合わせた分圧に等しい。不活性ガスも存在してよい。不活性ガスが存在する時、圧力は大気圧から15MP

50

aまで異なってもよい。水素対一酸化炭素のモル比は、一般には10:1~1:10モル水素/モル一酸化炭素の間、好ましくは6:1~1:2モル水素/モル一酸化炭素の間である。一酸化炭素と水素の1:1の比を用いることが最も好ましい。

【0124】

触媒の量は、触媒活性およびプロセス経済性に関して有利な結果をえることができるように選択される。不飽和有機化合物、触媒組成物および溶媒（存在するなら）を含む反応媒体中の遷移金属の量は、遊離金属として計算して一般には10~10,000ppmの間、最も好ましくは50~1,000ppmの間であることが可能である。

【0125】

溶媒は、出発不飽和化合物、アルデヒド生成物および/または副生物などのヒドロホルミル化反応自体の反応物の混合物であってもよい。適する他の溶媒には、飽和炭化水素（すなわち、ケロシン、鉱油またはシクロヘキサン）、エーテル（すなわち、ジフェニルエーテルまたはテトラヒドロフラン）、ケトン（すなわち、アセトン、シクロヘキサノン）、ニトリル（すなわち、アセトニトリル、アジボニトリルまたはベンゾニトリル）、芳香族化合物（すなわち、トルエン、ベンゼンまたはキシレン）、エステル（すなわち、吉草酸メチル、カプロラクトン）、ジメチルホルムアミドまたはそれらの二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0126】

ヒドロホルミル化プロセスは、溶液中または気相中で行うことが可能である。ヒドロホルミル化を気相中で行う時、好ましい温度範囲は、約50~約180、最も好ましくは約90~110である。温度は、反応物および生成物のすべてを気相中に維持するのに十分高いが、触媒の劣化を防ぐのに十分に低く選択されなければならない。特に好ましい温度は、用いられる触媒、用いられるオレフィン系化合物および所望の反応速度に応じてある程度異なる。運転圧力は特に決定的には重要でなく、約0.1~1.0MPaであることが可能である。圧力と温度の組み合わせは、反応物および生成物を気相中に維持するように選択されなければならない。所定の触媒は、酸素に弱い触媒を空気からの酸素にさらすことを避けるように注意を払って、管型反応器などの反応器に装填される。その後、窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどの所望のいずれかの希釈剤に加えた所望のオレフィン化合物、一酸化炭素および水素の気相混合物は、触媒に接触しつつ反応器に通される。反応生成物は、一般に室温で液体であり、冷却によって便利に回収される。反応器エフ

【0127】

本明細書で記載されたヒドロシアン化プロセス、異性化プロセスおよびヒドロホルミル化プロセスに関して、触媒の酸化失活を遅らせるために非酸化環境は望ましい。従って、不活性雰囲気、例えば窒素は好ましく用いられる。但し、酸化を通じた触媒活性の一部の損失を犠牲にして、必要なば空気をを用いることが可能である。触媒に対して有害である不純物は最少に保たれるべきである。

【0128】

燐含有配位子を上形成しようとする高分子基材を調製する種々の方法および燐含有配位子組成物を形成する方法を含む本発明の特定の特徴および実施形態を更に例示するために、以下の実施例を提示する。以下の実施例は限定である積もりはない。同様に、特定の反応および化合物は、化学式によって構造的に特定された時、本燐含有二座配位子組成物の形成のための反応経路の例示である積もりである。生成物の他の化学種および分布が技術上一般に知られているとして存在し、特に指示がない限り、こうした組成物に関連した一切の性能データが特定の化合物を単離も分離もせずに製造されたままの混合物を用いて得られたことは認められるべきである。すべての部、割合および百分率は特に指示がない

限り重量による。

【 0 1 2 9 】

実施例において、3PNは3-ペンテンニトリルを表し、ADNはアジポニトリルを表し、CODは1,5-シクロオクタジエンを表し、THFはテトラヒドロフランを表し、「バゾ(Vazo)」(登録商標)64ラジカル開始剤は、本特許出願人によって販売されている2,2'-アゾビス(2-メチルプロパニニトリル)を表し、AIBNは2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを表し、DVBはジビニルベンゼンを表し、oTTPはトリス(o-トリル)ホスファイトを表す。

【 0 1 3 0 】

それぞれの燐含有配位子組成物の性能の評価に際して、特に注記がない限り以下の一般手順を用いた。

10

【 0 1 3 1 】

(ヒドロシアン化反応のための触媒の調製)

(方法A)

0.200mLのトルエンに溶解させた評価対象のそれぞれの燐含有高分子配位子組成物の規定量に0.320mLのトルエンに溶解させた0.0039gのNi(COD)₂(0.014ミリモル)を添加することにより触媒溶液を調製する。

【 0 1 3 2 】

(方法B)

隔壁キャップが装着された反応バイアル内のNi含有固形物の規定量をブタジエンヒドロシアン化のため、および2-メチル-3-ブテンニトリル(2M3BN)異性化のために調製されたまま用い、3-ペンテンニトリルヒドロシアン化において用いる前に0.125mLのTHFに30分にわたり接触させる。

20

【 0 1 3 3 】

(反応のための一般手順)

(ブタジエンのヒドロシアン化)

触媒を方法Aにより製造した場合、公称約0.0020ミリモルのNiを含有する上の触媒溶液0.074mLを隔壁キャップが装着された2個の反応バイアルの各々に添加する。触媒を方法Bにより製造した場合、規定された全体の触媒サンプルを用いる。反応バイアルを-20℃に冷却し、バレロニトリル中のHCNの120μLの溶液(HCN0.830ミリモル)およびトルエン中のブタジエン(BD)の280μLの溶液(BD0.925ミリモル)を各バイアルに添加する。バイアルを密封し、80℃に設定された高温ブロック反応器に入れる。サンプルを3時間後に除去し、-20℃への冷却により急冷した。その後、反応混合物をエチルエーテル中で希釈し、内部標準としてバレロニトリルを基準にしてGCにより生成物分布を分析する。有用なニトリル(3-ペンテンニトリル(3PN)および2-メチル-3-ブテンニトリル(2M3BN))に転化された出発HCNの相対%として結果を提示している。

30

【 0 1 3 4 】

(2-メチル-3-ブテンニトリル(2M3BN)の異性化)

触媒を方法Aにより製造した場合、公称約0.0020ミリモルのNiを含有する上の触媒溶液0.082mLを隔壁キャップが装着された2個の反応バイアルの各々に添加する。触媒を方法Bにより製造した場合、規定された全体の触媒サンプルを用いる。2M3BNおよびバレロニトリルを含有する130μLの冷たい溶液(2M3BN0.930ミリモル)を反応バイアルに添加する。バイアルを密封し、125℃に設定された高温ブロック反応器に入れる。サンプルを3.0時間後に除去し、エチルエーテル中で冷却し、希釈する。内部標準としてバレロニトリルを用いるGCにより生成物分布を分析する。結果を3PN/2M3BNの比として提示する。

40

【 0 1 3 5 】

(3-ペンテンニトリル(3PN)のヒドロシアン化)

触媒を方法Aにより製造した場合、公称約0.00312ミリモルのNiを含有する上

50

の触媒溶液 0.016 mL を隔壁キャップが装着された 2 個の反応バイアルの各々に添加する。触媒を方法 B により製造した場合、規定された全体の触媒サンプルを用いる。3PN 中の $ZnCl_2$ の 13 μL の溶液 ($ZnCl_2$ 0.0067 ミリモル) を隔壁キャップが装着された反応バイアル内の触媒サンプルに添加する。バイアルを -20 に冷却し、HCN、3PN および 2-エトキシエチルエーテルの 125 μL の溶液 (HCN 0.396 ミリモル、3PN 0.99 ミリモル) を添加する。ヒドロシアン化およびヒドロホルミル化のために用いられる 3PN は、約 97% の t-3-ペンテンニトリルを含有していた (GC)。バイアルを密封し、室温で 24 時間にわたり保管しておいた。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部標準として 2-エトキシエチルエーテルを用いる GC により生成物分布を分析する。ジニトリル生成物に転化された出発ペンテンニトリルの相対%および HCN に基づく % 収率として結果を提示している。直鎖アジポニトリル (ADN) 異性体への選択性を反応生成物混合物中の % ADN として報告している。

10

【0136】

反応混合物に HCN をゆっくり添加することにより、3-ペンテンニトリル (3PN) のヒドロシアン化も行った。触媒組成物および 3-ペンテンニトリルをサーモスタットで制御された油浴内で加熱した。氷浴内で 0 に維持された液体 HCN を通して乾燥窒素キャリアガスを泡立てることにより、HCN を HCN / N_2 ガス混合物としてフラスコに送出した。これは、約 35 体積% の HCN であった蒸気ストリームをもたらした。窒素ガスの流速は HCN 送出の速度を決定した。サンプルをガスクロマトグラフィ (GC) によって周期的に分析した。

20

【0137】

(3-ペンテンニトリルのヒドロホルミル化)

ヒドロホルミル化実験を以下の手順により行った。ドライボックス内で、3-ペンテンニトリル (5.0 g)、Rh(CO)₂(acac) (2.5 mg) および 1,2-ジクロロベンゼン (内部標準、0.27 M) を含有する溶液を調製した。ロジウム当量当たり約 2 モル当量の担持燐化合物を含むガラスライニング圧力容器にこの溶液を添加した。反応器を密封し、1:1 モル比の CO / H_2 で 65 psig に加圧し、3 時間にわたり 95 に加熱した。反応器を冷却し、圧力を抜き、J.B.サイエンティフィック (J.B. Scientific) から購入した DB5 融解石英毛管カラム (30 メートル、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm) 付き HP 5890A クロマトグラフによるガスクロマトグラフィによって反応混合物のサンプルを分析した。

30

【実施例】

【0138】

(実施例 1)

(態様 2: エチレン性不飽和燐含有二座配位子 (1) の調製)

窒素雰囲気下で、マグネチック攪拌バー (stir bar) を備えた 100 mL フラスコに、2.450 グラムの 2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、0.865 グラムの塩化アクリロイル、40 mL のトルエンおよび 8 mL の THF を投入した。混合物を -30 に冷却し、15 mL のトルエン中の 1.2 グラムのトリエチルアミンを添加した。溶媒の約 1/4 を真空下で除去し、混合物を -30 に冷却した。10 mL のトルエン中の 2-イソプロピルフェノールのホスホロジクロロダイト 2.266 グラムおよび 1.2 グラムのトリエチルアミンをこの混合物に添加した。混合物を 1 時間半にわたって攪拌し、-30 に冷却した。1.157 グラムの 3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ビフェノールおよび 1.2 グラムのトリエチルアミンを混合物に添加した。混合物を -30 で一晩保ち、その後、濾過した。溶媒を除去して、5.987 グラムの粘着性褐色固形物を生じさせた (CDC1₃ 中の ³¹P NMR: 142.21、142.15、135.20、135.11、134.74、134.29、132.01、131.96 および 131.13)。

40

【0139】

(実施例 1A)

50

(態様 9 : 触媒の調製)

方法 A により触媒を調製するために、実施例 1 に記載されたエチレン性不飽和二座磷配位子を含む 50 mg (0.042 ミリモル) の組成物を用いた。ブタジエンのヒドロシアン化、2 M 3 B N の異性化および 3 P N のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【 0 1 4 0 】

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 H C N の 87 % が有用なニトリルに転化され、3 - ペンテンニトリル対 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの比 (3 P N / 2 M 3 B N) が 1.13 であることが示された。

10

【 0 1 4 1 】

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 19.4 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 54 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 93.7 % であった。

【 0 1 4 2 】

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、1.1 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

【 0 1 4 3 】

20

(実施例 2)

(態様 3 : エチレン性不飽和配位子 (1) の重合)

実施例 1 で製造された粘着性褐色固形物の 1.230 グラムに 10 mL のトルエン、および「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 64 ラジカル開始剤として本特許出願人によって販売されている 20 ミリグラムの 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロパンニトリル) を添加した。混合物を 2 日にわたり 65 °C および別の 1 日にわたり 70 °C に加熱した。アセトニトリルを添加し、トルエン溶媒を真空下で除去した。残留物に 30 mL のアセトニトリルを添加し、黄色固形物が生じた。アセトニトリル溶媒をデカントで除去し、残留物を真空下で乾燥させた (C D C l₃ 中の ³¹P NMR : 141.43、134.39、134.30、133.97、133.48、132.85 および 131.21、ならびに元素分析 : C 74.81 %、H 6.99 %、P 4.31 %)。

30

【 0 1 4 4 】

(実施例 2 A)

(態様 9 : 触媒の調製)

方法 A により触媒を調製するために、実施例 2 の 50 mg (0.042 ミリモル) のポリマーを用いた。

【 0 1 4 5 】

B D のヒドロシアン化、2 M 3 B N の異性化および 3 P N のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【 0 1 4 6 】

40

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 H C N の 86.2 % が有用なニトリルに転化されたことが示された (3 P N / 2 M 3 B N = 1.6)。

【 0 1 4 7 】

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 33.2 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 92 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 93.3 % であった。

【 0 1 4 8 】

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

50

内部標準としてバレロニトリルを用いるGC分析によると、16.3の3PN/2M3BNの比が示された。

【0149】

(実施例2B)

(態様12: 実施例2で記載された高分子ホスファイトを用いる3PNのヒドロホルミル化)

GC分析によると、モノアルデヒドおよびバレロニトリルを含有する混合物への3PNの34%転化率、モル基準で16%の5-ホルミルバレロニトリルへの選択性、19%の製造されたアルデヒドの直線性が示された。

【0150】

10

(実施例3)

(態様3: エチレン性不飽和配位子(1)とメチルアクリレートの共重合)

実施例1の粘性褐色固形物の0.760グラムに10mLのトルエン、55ミリグラムのメチルアクリレート、および20ミリグラムの「バゾ(Vazo)」(登録商標)64ラジカル開始剤を添加した。混合物を2日にわたり65 および別の1日にわたり70で加熱した。トルエン溶媒を真空下で除去し、30mLのアセトニトリルを添加した。アセトニトリル溶媒をデカントし、黄色固形物を真空中で乾燥させた(CDC1₃中の³¹P NMR: 142.22、135.21、135.13、134.78、134.32、133.63、132.04および131.30、ならびに元素分析: C73.56%、H7.09%、P4.61%)。

20

【0151】

(実施例3A)

(態様9: 触媒の調製)

方法Aにより触媒を調製するために、実施例3の54mg(0.042ミリモル)のポリマーを用いた。

【0152】

BDのヒドロシアン化、2M3BNの異性化および3PNのヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【0153】

(態様10: ブタジエンのヒドロシアン化)

30

分析によると、出発HCNの86.1%が有用なニトリルに転化されたことが示された(3PN/2M3BN=2.0)。

【0154】

(態様10: 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として2-エトキシエチルエーテルを用いるGC分析によると、出発ペンテンニトリルの32.7%がジニトリル生成物に転化された(HCNを基準にして収率90.3%)ことが示された。直鎖ADN異性体への選択性は93.3%であった。

【0155】

(態様11: 2-メチル-3-ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いるGC分析によると、15.6の3PN/2M3BNの比が示された。

40

【0156】

(実施例3B)

(態様12: 実施例3で記載された高分子ホスファイトを用いる3PNのヒドロホルミル化)

GC分析によると、モノアルデヒドおよびバレロニトリルを含有する混合物への3PNの33%転化率、モル基準で31%の5-ホルミルバレロニトリルへの選択性、39%の製造されたアルデヒドの直線性が示された。

【0157】

(実施例4)

50

(態様 3 : エチレン性不飽和配位子 (1) とビスフェノール A ジメタクリレートの共重合)

実施例 1 の粘着性褐色固形物の 0 . 6 5 0 グラムに 1 0 m L のトルエン、 1 9 9 ミリグラムのビスフェノール A ジメタクリレートおよび 2 0 ミリグラムの「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 6 4 ラジカル開始剤を添加した。混合物を 2 日にわたり 6 5 および別の 1 日にわたり 7 0 で加熱した。トルエン溶媒を真空下で除去し、 3 0 m L のアセトニトリルを添加した。アセトニトリル溶媒をデカントし、残留高分子黄色固形物を真空で乾燥させた。固形物は C D C l ₃ 中で膨潤するが、不溶性と思われる。

【 0 1 5 8 】

(態様 9 : 触媒の調製)

10

上の黄色固形物 0 . 7 2 5 g を 4 m L のトルエンを添加した。混合物を 3 0 分にわたり攪拌し、その後、 8 7 m g の N i (C O D) ₂ および追加の 4 m L のトルエンを添加した。混合物を 1 時間にわたり攪拌した後に、減圧下で溶媒を除去した。

【 0 1 5 9 】

(実施例 4 A)

実施例 4 で調製された 1 4 m g の触媒をスクリーンごとに用いた。B D のヒドロシアン化、 2 M 3 B N の異性化および 3 P N のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【 0 1 6 0 】

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

20

分析によると、出発 H C N の 7 2 . 9 % が有用なニトリルに転化されたことが示された (3 P N / 2 M 3 B N = 7 . 7 8) 。

【 0 1 6 1 】

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 3 0 . 3 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 8 4 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 9 4 . 0 % であった。

【 0 1 6 2 】

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、 1 5 . 2 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

30

【 0 1 6 3 】

(実施例 5)

(態様 3 : エチレン性不飽和配位子 (1) と 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパンのジアクリレートの共重合)

実施例 1 の粘着性褐色固形物の 0 . 6 4 0 グラムに 1 0 m L のトルエン、 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパンのジアクリレート 0 . 1 9 6 グラムおよび 2 0 ミリグラムの「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 6 4 ラジカル開始剤を添加した。混合物を 2 日にわたり 6 5 および別の 1 日にわたり 7 0 で加熱した。トルエン溶媒を真空下で除去し、 3 0 m L のアセトニトリルを添加した。アセトニトリル溶媒をデカントし、高分子黄色固形物を真空で乾燥させた。固形物は C D C l ₃ 中で膨潤するが、不溶性と思われる。

40

【 0 1 6 4 】

(態様 9 : 触媒の調製)

実施例 5 の固形物 0 . 7 0 7 g に 4 m L のトルエンを添加した。 3 0 分にわたり攪拌した後、 8 5 m g の N i (C O D) ₂ を添加した。追加の 4 m L のトルエンを添加し、混合物を 1 時間にわたり攪拌した。真空下で溶媒を除去し、残留物を真空乾燥させた。

【 0 1 6 5 】

(実施例 5 A)

実施例 5 で調製された 1 4 m g の触媒をスクリーンごとに用いた。B D のヒドロシアン

50

化、2 M 3 B Nの異性化および3 P Nのヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【0166】

(態様10 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発HCNの80.4%が有用なニトリルに転化されたことが示された(3 P N / 2 M 3 B N = 4.95)。

【0167】

(態様10 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として2 - エトキシエチルエーテルを用いるGC分析によると、出発ペンテンニトリルの31.3%がジニトリル生成物に転化された(HCNを基準にして収率86%)ことが示された。直鎖ADN異性体への選択性は94.5%であった。

10

【0168】

(態様11 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いるGC分析によると、15.5の3 P N / 2 M 3 B Nの比が示された。

【0169】

(実施例5B)

(態様12 : 実施例5に記載された高分子ホスファイトによる3 P Nのヒドロホルミル化)

GC分析によると、モノアルデヒドおよびバレロニトリルを含有する混合物への3 P Nの26%転化率、モル基準で34%の5 - ホルミルバレロニトリルへの選択性、45%の製造されたアルデヒドの直線性が示された。

20

【0170】

(実施例6)

態様2 : エチレン性不飽和配位子(6)調製)

マグネチック攪拌バーを備えたフラスコに、o - クレゾールのホスホロジクロリダイト0.248グラム、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパンのモノアクリレート0.391グラム(塩化アクリロイルと2,2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパンの反応から誘導されたものおよび15 mLのトルエン)を投入した。混合物を-30 に冷却し、10 mLのトルエン中のトリエチルアミン(0.212 g)の前もって冷却された溶液を添加した。スラリーを2時間にわたり攪拌した。溶液の³¹P NMR : 165.46および161.65での副ピークと合わせた162.91(主ピーク)。混合物を-30 に冷却し、0.206 gの3,3' - ジイソプロピル - 5,5' , 6,6' - テトラメチル - 2,2' - ビフェノールを添加した。さらにトリエチルアミンを添加した(0.2 g)。混合物を一晩攪拌し、その後、濾過し、溶媒を除去して、0.765グラムの粘着性不透明固形物を生じさせた(³¹P NMR(CDC1₃) : 135.45、135.17、135.13、135.03、132.84、132.76、132.67、132.56、132.51、132.45、132.35、132.27、132.07、131.98、127.75および127.70)。

30

【0171】

(実施例6A)

(態様9 : 触媒の調製)

方法Aにより触媒を調製するために実施例6の低分子量二座燐配位子を含む組成物51 mg(0.042ミリモル)を用いた。

【0172】

BDのヒドロシアン化、2 M 3 B Nの異性化および3 P Nのヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【0173】

(態様10 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発HCNの88.0%が有用なニトリルに転化されたことが示された

50

(3 P N / 2 M 3 B N = 0 . 8 7) 。

【 0 1 7 4 】

(態 様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 2 1 . 5 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 5 9 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 9 5 . 8 % であった。

【 0 1 7 5 】

(態 様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、 2 . 0 5 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

【 0 1 7 6 】

(実施例 7)

(態 様 3 : エチレン性不飽和配位子 (6) の重合)

実施例 6 で製造された粘着性不透明固形物 0 . 7 0 0 グラムに 1 0 m L のトルエンを添加した。混合物を - 3 0 に冷却し、 2 0 ミリグラムの「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 6 4 ラジカル開始剤を添加した。混合物を 2 日にわたり 6 5 および別の 1 日にわたり 7 0 で加熱した。トルエン溶媒を真空下で除去し、 3 0 m L のアセトニトリルを添加した。アセトニトリル溶液をデカントし、残留物を真空下で乾燥させて、白色固形物を生じさせた (元素分析 : C 7 4 . 3 0 % 、 H 7 . 3 5 % 、 P 4 . 3 4 %) 。

【 0 1 7 7 】

(実施例 7 A)

(態 様 9 : 触媒の調製)

方法 A により触媒を調製するために実施例 7 のポリマー 5 1 m g (0 . 0 4 2 ミリモル) を用いた。

【 0 1 7 8 】

B D のヒドロシアン化、 2 M 3 B N の異性化および 3 P N のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【 0 1 7 9 】

(態 様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 H C N の 8 6 . 1 % が有用なニトリルに転化されたことが示された (3 P N / 2 M 3 B N = 0 . 7 6) 。

【 0 1 8 0 】

(態 様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 3 2 . 6 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 9 0 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 8 9 . 0 % であった。

【 0 1 8 1 】

(態 様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、 1 6 . 5 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

【 0 1 8 2 】

(実施例 7 B)

(態 様 1 2 : 実施例 7 で記載された高分子ホスファイトを用いる 3 - ペンテンニトリルのヒドロホルミル化)

G C 分析によると、モノアルデヒドおよびバレロニトリルを含有する混合物への 3 P N の 4 1 % 転化率、モル基準で 5 4 % の 5 - ホルミルバレロニトリルへの選択性、 7 1 % の製造されたアルデヒドの直線性が示された。

【 0 1 8 3 】

(実施例 8)

(態 様 2 : エチレン性不飽和配位子 (8) 調製)

10

20

30

40

50

窒素下で、マグネチック攪拌バーを備えた100 mLフラスコに、1.880 gの2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、0.664 gの塩化アクリロイルおよび40 mLのTHFを投入した。混合物を-30℃に冷却し、15 mLのTHF中の1 gのトリエチルアミンを含有する前もって冷却された溶液(-30℃)を添加した。THFを真空下で除去し、残留物を50 mLのTHFに溶解させた。このスラリーに0.503 gの三塩化リンを添加した。混合物を-30℃に冷却し、10 mLのTHF中の0.5 gのトリエチルアミンを含有する前もって冷却された溶液を添加した。数日間攪拌した後、0.598 gの3,3'-ジイソプロピル-5,5',6,6'-テトラメチル-2,2'-ビスフェノールを1.2 gのトリエチルアミンに加えて添加した。混合物を40分にわたり攪拌し、濾過し、溶媒を真空下で除去して、3.146 gの黄色固形物を生じさせた(³¹P NMR(CDCl₃): 135.58、135.25、135.18、134.80、134.71、132.71、131.90、130.80、127.94および127.87)。

【0184】

(実施例8A)

(態様9:触媒の調製)

方法Aにより触媒を調製するために実施例8の低分子量二座リン配位子を含む組成物68 mg(0.042 mmol)を用いた。BDのヒドロシアン化、2M3BNの異性化および3PNのヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【0185】

(態様10:ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発HCNの84.8%が有用なニトリルに転化されたことが示された(3PN/2M3BN=0.51)。

【0186】

(態様10:3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として2-エトキシエチルエーテルを用いるGC分析によると、出発ペンテンニトリルの31.0%がジニトリル生成物に転化された(HCNを基準にして収率86%)ことが示された。直鎖ADN異性体への選択性は92.8%であった。

【0187】

(態様11:2-メチル-3-ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いるGC分析によると、2.0の3PN/2M3BNの比が示された。

【0188】

(実施例9)

(態様3:エチレン性不飽和配位子(8)の重合)

実施例8の低分子量黄色固形物0.700 gに1 mLのトルエン、20 mgの「バゾ(Vazo)」(登録商標)64 mgのラジカル開始剤および0.2 mLのTHFを添加した。混合物を70℃で1日にわたり加熱した。溶媒を除去し、重合した黄色固形物を集めた。

【0189】

(態様9:ニッケル触媒の調製)

上の高分子固形物の565 mgに2 mLのトルエンおよび64 mgのNi(COD)₂を添加した。もう1 mLのトルエンを添加し、スラリーを2時間にわたり攪拌した。混合物を-30℃のフリーザー内で一晩貯蔵し、その後、トルエン溶媒をデカンツし、固形物を真空乾燥させた。

【0190】

(実施例9A)

実施例9の触媒15 mgをスクリーンごとに用いた。BDのヒドロシアン化、2M3BNの異性化および3PNのヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【0191】

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 H C N の 7 5 . 0 % が有用なニトリルに転化されたことが示された (3 P N / 2 M 3 B N = 2 . 5 3) 。

【 0 1 9 2 】

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 3 0 . 9 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 8 5 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 9 2 . 2 % であった。

【 0 1 9 3 】

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、1 5 . 8 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

【 0 1 9 4 】

(実施例 1 0)

(態様 3 : エチレン性不飽和配位子 (8) とメチルアクリレートの共重合)

実施例 8 の黄色固形物の 0 . 6 0 0 グラムに 1 m L のトルエン、0 . 0 3 2 グラムのメチルアクリレート、2 0 ミリグラムの「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 6 4 ラジカル開始剤および 0 . 2 m L の T H F を添加した。混合物を 7 0 ° で 1 日にわたり加熱した。トルエン溶媒を除去し、黄色固形物を集めた。

【 0 1 9 5 】

(態様 9 : ニッケル触媒の調製)

上の固形物の 5 5 0 ミリグラムに 3 m L のトルエンを添加し、混合物を 3 0 分にわたり攪拌した。この混合物に 5 9 ミリグラムの N i (C O D) ₂ を添加した。得られた赤色スラリーを 4 5 分にわたり攪拌し、トルエン溶媒を真空下で除去し、残留固形物を真空乾燥させた。

【 0 1 9 6 】

(実施例 1 0 A)

実施例 1 0 の触媒 1 5 m g をスクリーンごとに用いた。B D のヒドロシアン化、2 M 3 B N の異性化および 3 P N のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【 0 1 9 7 】

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 H C N の 7 0 . 6 % が有用なニトリルに転化されたことが示された (3 P N / 2 M 3 B N = 2 . 5 8) 。

【 0 1 9 8 】

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 3 0 . 6 % がジニトリル生成物に転化された (H C N を基準にして収率 8 5 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 9 2 . 3 % であった。

【 0 1 9 9 】

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、1 5 . 2 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

【 0 2 0 0 】

(実施例 1 1)

(態様 3 : エチレン性不飽和配位子 (8) とビスフェノール A ジメタクリレートの共重合)

実施例 8 の黄色固形物の 0 . 6 0 0 グラムに 1 m L のトルエン、0 . 1 3 4 グラムのビスフェノール A ジメタクリレート、2 0 ミリグラムの「バゾ (V a z o) 」 (登録商標) 6 4 ラジカル開始剤および 0 . 2 m L の T H F を添加した。混合物を 7 0 ° で 1 日にわたり加熱した。T H F 溶媒を除去し、黄色固形物を集めた。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 1 】

(態様 9 : ニッケル触媒の調製)

上の固形物の 6 7 5 ミリグラムに 3 m L のトルエンを添加し、混合物を 3 0 分にわたり攪拌した。この混合物に 6 2 ミリグラムの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を添加した。赤色スラリーを 3 0 分にわたり攪拌し、トルエン溶媒を真空下で除去し、固形物を真空乾燥させた。

【 0 2 0 2 】

(実施例 1 1 A)

実施例 1 1 の触媒 1 8 m g をスクリーンごとに用いた。B D のヒドロシアン化、2 M 3 B N の異性化および 3 P N のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【 0 2 0 3 】

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 HCN の 7 5 . 3 % が有用なニトリルに転化されたことが示された (3 P N / 2 M 3 B N = 3 . 0 4) 。

【 0 2 0 4 】

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる G C 分析によると、出発ペンテンニトリルの 3 0 . 3 % がジニトリル生成物に転化された (HCN を基準にして収率 8 4 %) ことが示された。直鎖 A D N 異性体への選択性は 9 1 . 5 % であった。

【 0 2 0 5 】

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる G C 分析によると、1 5 . 9 の 3 P N / 2 M 3 B N の比が示された。

【 0 2 0 6 】

(実施例 1 1 B)

(態様 1 0 : ニッケル触媒を用いる半バッチ式 3 - ペンテンニトリルヒドロシアン化)

密閉反応器内の 0 . 5 6 7 グラムの上の触媒、0 . 0 2 7 グラムの塩化亜鉛、5 m L のトルエンおよび 5 m L の 3 P N の反応混合物を 5 0 の油浴内に入れ、 HCN 飽和窒素を 2 4 c c / 分の窒素流量で送出した。反応を 5 0 で 1 時間、その後、7 0 で 3 0 分にわたり加熱した。窒素流量を 1 2 c c / 分に下げ、反応を 7 0 で更に 9 0 分にわたり行った。その後、温度を 8 0 に上げ、反応をもう 9 0 分にわたり続けた。G C 分析によると、8 9 % の A D N 選択性と合わせてジニトリルへの 3 ペンテンニトリルの 6 8 % 転化率が示された。

【 0 2 0 7 】

(実施例 1 2)

(態様 2 : エチレン性不飽和配位子 (1 2) 調製)

窒素下で、マグネチック攪拌バーを備えた 1 0 0 m L フラスコに、2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパンのモノアクリレート 0 . 9 3 1 グラム (塩化アクリロイルと 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパンの反応から調製されたもの) 、 o - クレゾールのホスホロジクロリダイト 0 . 6 2 7 グラムおよび 4 0 m L のトルエンを投入した。混合物を - 3 0 に冷却し、1 5 m L のトルエン中の 0 . 4 グラムのトリエチルアミンを含有する前もって冷却された溶液 (- 3 0) を添加した。2 時間攪拌後、 CDCl_3 中の ^{31}P NMR によると、1 6 2 . 8 p p m でピークが示された。混合物を - 3 0 に冷却し、2 m L の T H F 中の 0 . 4 4 8 グラムの 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘキサメチル - 2 , 2 ' - ビスフェノールおよび 0 . 6 5 グラムのトリエチルアミンを添加した。一晚攪拌後、混合物を濾過し、T H F を真空下で除去して黄色固形物を生じさせた。固形物を 1 0 m L のトルエンに溶解させ、0 . 8 グラムのトリエチルアミンを 5 m L の T H F 中に添加した。混合物を一晚攪拌し、濾過した。溶媒を除去した。 ^{31}P NMR によると、多少のホスホロジクロリダイトがまだ存在することが示された。残留物を T H F に溶解させ、0 . 7 5 グラムのトリエチルアミンを添加した。

10

20

30

40

50

一晚攪拌後、シリカゲルを通して混合物を濾過し、溶媒を真空下で除去した。1.225 グラムの黄色固形物を回収した (CDCl_3 中の ^{31}P NMR: 137.47、137.31、135.29、135.21、135.15、135.00、134.82、134.73、134.40、134.31、133.41、133.40、132.07、131.98、130.44、127.74 および 127.69)。

【0208】

(実施例 12A)

(態様 9: 触媒の調製)

方法 A により触媒を調製するために、実施例 12 のように調製された低分子量二座燐配位子を含む組成物 50 mg (0.042 ミリモル) を用いた。

10

【0209】

BD のヒドロシアン化、2M3BN の異性化および 3PN のヒドロシアン化を評価するために上述した手順を用いた。

【0210】

(態様 10: ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発 HCN の 80.0% が有用なニトリルに転化されたことが示された (3PN / 2M3BN = 0.95)。

【0211】

(態様 10: 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

内部標準として 2-エトキシエチルエーテルを用いる GC 分析によると、出発ペンテンニトリルの 26.8% がジニトリル生成物に転化された (HCN を基準にして収率 74%) ことが示された。直鎖 ADN 異性体への選択性は 95.5% であった。

20

【0212】

(態様 11: 2-メチル-3-ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いる GC 分析によると、4.0 の 3PN / 2M3BN の比が示された。

【0213】

(実施例 12B)

(態様 3: エチレン性不飽和配位子 (12) の重合)

実施例 12 で製造された黄色低分子量固形物 0.657 グラムに 0.9 mL のトルエン、100 mL の THF および 20 ミリグラムの「バゾ (Vazo)」(登録商標) 64 ラジカル開始剤を添加した。混合物を 70 で 1 日にわたり加熱した。溶媒を除去し、黄色高分子固形物を集めた。

30

【0214】

(態様 9: ニッケル触媒の調製)

上の高分子固形物の 375 ミリグラムに 5 mL のトルエンおよび 58 ミリグラムの Ni(COD)₂ を添加した。混合物を一晚攪拌した。

【0215】

(態様 10: 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

29 ミリグラムの ZnCl_2 および 5 mL の 3PN を混合物に添加した。混合物を 50 の油浴内で加熱し、HCN を 24 cc / 分の窒素流量で送出した。90 分の反応後、GC 分析によると、ADN への 92% の選択性と合わせて 3PN の 57.6% の転化率が示された。混合物に 5 mL の 3PN を添加し、反応を 90 分にわたり続けた。この時点で、HCN 送出を止めたが、反応を放置して 50 で 120 分にわたり続けた。混合物を放置して室温において窒素下で一晩静置した。GC 分析によると、ADN への 91.3% の選択性と合わせて 3PN の 62% の転化率が示された。

40

【0216】

(配位子の再循環)

この時に、溶媒を反応器からシリンジにより除去した。5 mL のトルエン、5 mL の 3PN および 29 ミリグラムの ZnCl_2 を添加して、追加の反応を開始させた。反応を 7

50

0 の油浴内に入れ、HCNを30cc/分の窒素流量で送出した。その後、反応を室温で一晩貯蔵した。その後、混合物を70 の油浴で加熱し、HCNを30cc/分の窒素流量で30分にわたり送出した。GC分析によると、ADNへの92.2%の選択性と合わせて3PNの75%の転化率が示された。この混合物に5mLの3PNを添加した。混合物を70 の油浴で加熱し、HCNを30cc/分の窒素流量で210分にわたり送出した。GC分析によると、ADNへの91.8%の選択性と合わせて3PNの65%の転化率が示された。

【0217】

(実施例12C)

(態様9: ニッケル触媒の調製)

実施例12Bのように調製されたポリマーからの固形物の179mgに15mLのTHFを添加した。混合物を一晩攪拌し、その後、27.5mgのNi(COD)₂を添加した。溶媒を真空下で除去し、残留物を真空乾燥させた。

【0218】

上の触媒11mgをスクリーンごとに用いた。BDのヒドロシアン化および2M3BNの異性化を評価するために上述した手順を用いた。

【0219】

(態様10: ブタジエンのヒドロシアン化)

分析によると、出発HCNの54%が有用なニトリルに転化されたことが示された(3PN/2M3BN = 1.1)。

【0220】

(態様11: 2-メチル-3-ブテンニトリルの異性化)

内部標準としてバレロニトリルを用いるGC分析によると、18.5の3PN/2M3BNが示された。

【0221】

(実施例13)

(6,6'-ジビニル-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルの調製)

DMF(2mL)中の6,6'-ジブプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル(0.694g、1.56ミリモル)、Pd(OAc)₂(0.020g、5モル%)、P(o-トリル)₃(0.080g、15モル%)およびEt₃N(0.5mL)の溶液をエチレン(200psi)により75 で18時間にわたり加圧した。得られた混合物を酢酸エチル(20mL)中で希釈し、セライトを通して濾過し、その後、水(20mL)およびブライン(20mL)で洗浄した。溶液をMgSO₄上で乾燥させ、蒸発させて黄褐色固形物を生じさせた。それをカラムクロマトグラフィによって精製して、収率54%(0.286g)で所望の生成物を生じさせた。

【0222】

(態様2: ジホスファイト配位子(13)調製)

窒素の雰囲気下で、6,6'-ジビニル-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル(0.051g、1.5×10⁻⁴モル)およびEt₃N(0.040、3.9×10⁻⁴モル)の冷たい(-30)Et₂O(5mL)溶液を2-イソプロポキシフェノール(0.140g、3.9×10⁻⁴モル)のホスホロクロリダイトのEt₂O(5mL)溶液にゆっくり添加した。溶液を放置して室温に暖め、1時間にわたり攪拌した。セライトおよびアルミナを通して反応混合物を濾過した。揮発分を蒸発させて、収率67%(0.100g)で白色粉末を生じさせた。

【0223】

(実施例13A)

(態様3: エチレン性不飽和化合物(13)とジビニルベンゼンの重合)

窒素の雰囲気下で、「テフロン(Teflon)」(登録商標)フルオロポリマー樹脂スクリーキャップを備えたバイアルに実施例13に記載されたジホスファイト(0.027g、2.7×10⁻⁵モル)、AIBN(0.002g)、DVB(0.1900g)

10

20

30

40

50

およびTHF (0.184 g)を投入した。このバイアルをねじ込んで閉じ、24時間にわたり70の油浴内に入れた。重合後、ポリマーを粉碎し、揮発分を真空下で除去した。得られた白色ポリマー (0.350 g) はすべての有機溶媒に不溶性であった。元素分析：検出P : 1.51%。

【0224】

(態様9：ニッケル触媒の調製)

トルエン (1 mL) とNi (COD)₂ (0.020 g) の混合物を上部のポリマーに添加した。白色ポリマーは直ちに黄色 - オレンジに変わった。約1分攪拌後、投入物入りポリマーから溶液を濾過した。黄色 - オレンジポリマーをTHF (2 × 3 mL) でリンスし、真空下で乾燥させた。

10

【0225】

(態様10：3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

上述した手順を用いてサンプル (0.052 g ポリマー、0.042 ミリモルジホスファイト) を3PNのヒドロシアン化について評価した。内部標準として2 - エトキシエチルエーテルを用いるGC分析によると、出発ペンテンニトリルの27.5%がジニトリル生成物に転化された (HCNを基準にして収率76%) ことが示された。直鎖ADN異性体への選択性は92.1%であった。

【0226】

(実施例14)

(態様2：エチレン性不飽和ジホスファイト配位子 (14) 調製)

20

窒素の雰囲気下で、3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6' - オクタメチル - 2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビナフェニル (0.100 g、0.67 ミリモル) およびEt₃N (0.152 g、1.5 ミリモル) の冷たい (-30) Et₂O (5 mL) 溶液をトランス - 2 - エトキシ - 5 - (1 - プロペニル) フェノール (0.631 g、1.5 ミリモル) のホスホクロロリダイトのEt₂O (5 mL) 溶液にゆっくり添加した。溶液を放置して室温に暖め、1時間にわたり攪拌した。セライトおよびアルミナを通して反応混合物を濾過した。揮発分を蒸発させて、収率86% (0.623 g) の白色粉末を生じさせた。

【0227】

(実施例14A)

30

(態様3：エチレン性不飽和化合物 (14) とジビニルベンゼンおよびスチレンの重合)

窒素の雰囲気下で、「テフロン (Teflon)」(登録商標) フルオロポリマー樹脂スクリーキャップを備えたバイアルに実施例14に記載されたジホスファイト (0.100 g、0.09 ミリモル)、AIBN (0.005 g)、DVB (0.40 g)、スチレン (0.70 g) およびTHF (1.5 mL) を投入した。このバイアルをねじ込んで閉じ、48時間にわたり70の油浴内に入れた。その後、DVB (0.75 g) およびAIBN (0.005 g) を添加し、バイアルを油浴に戻した。48時間後、不透明ポリマーを粉碎し、揮発分を真空下で除去した。得られた白色ポリマー (0.137 g) はすべての有機溶媒に不溶性であった。

40

【0228】

(態様9：ニッケル触媒の調製)

トルエン (1 mL) とNi (oTTP)₃ (0.112 g) の混合物を上部のポリマーに添加した。白色ポリマーは直ちに黄色 - オレンジに変わった。約1分攪拌後、投入物入りポリマーから溶液を濾過した。黄色 - オレンジポリマーをTHF (2 × 3 mL) でリンスし、真空下で乾燥させた。

【0229】

(実施例14B)

(態様8：ブタジエンのヒドロシアン化)

5 g のHCNと15 g のバレロニトリルを混合することにより、HCNの溶液を調製し

50

た。2 g のブタジエンと6 g のトルエンを混合することにより、ブタジエン溶液を調製した。実施例 1 4 A で調製されたニッケル触媒 3 0 m g に 0 . 2 8 m L のブタジエン溶液および 0 . 1 2 m L の H C N 溶液を添加した。混合物を 8 0 で 3 時間にわたり加熱した。G C 分析によると、8 1 % の 3 - ペンテンニトリルおよび 5 . 7 % の 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルが示された。

【 0 2 3 0 】

(実施例 1 5)

(態様 5 . 1 : 6 , 6 ' - ジビニル - 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチルとスチレンの重合)

窒素の雰囲気下で、「テフロン (T e f l o n) 」 (登録商標) フルオロポリマー樹脂スクリーキャップを備えたバイアルに 6 , 6 ' - ジビニル - 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビナフチル (0 . 5 0 0 g 、 1 . 4 8 ミリモル) 、 A I B N (0 . 0 4 0 g) 、スチレン (4 . 0 m L) および T H F (4 . 0 m L) を投入した。このバイアルをねじ込んで閉じ、2 4 時間にわたり 7 0 の油浴内に入れた。重合後、ポリマーを粉碎し、揮発分を真空下で除去した。得られた白色ポリマー (4 . 8 g) はすべての有機溶媒に不溶性であった。

【 0 2 3 1 】

(実施例 1 6)

(態様 5 . 2 : 実施例 1 5 の高分子前駆物質からのジホスファイト配位子の形成)

窒素の雰囲気下で、トルエン (5 m L) 中の o - クレゾール (0 . 0 2 7 g 、 0 . 2 5 ミリモル) の冷たい溶液 (- 3 0) をトルエン (5 m L) 中のフェノールのホスホロジクロリダイト (0 . 0 4 5 g 、 0 . 2 5 ミリモル) および n - B u ₃ N (0 . 0 4 7 g 、 0 . 2 5 ミリモル) の溶液に添加した。得られた混合物を放置して室温で 1 . 5 時間にわたり攪拌し、その後、- 3 0 に冷却した。この冷たい溶液をトルエン (5 m L) 中の実施例 1 5 のポリマー (0 . 3 2 8 g 、 0 . 1 0 ミリモル) および n - B u ₃ N (0 . 0 4 7 g 、 0 . 2 5 ミリモル) の冷たいスラリーに添加した。この混合物を室温で 5 時間にわたり攪拌した。濾過によってポリマー生成物を単離し、トルエンおよびアセトニトリルで洗浄した。真空下での乾燥後、粘着性固形物 (0 . 3 5 0 g) を得た。

【 0 2 3 2 】

(態様 9 : ニッケル触媒の調製)

このポリマー (0 . 1 8 6 g) をトルエン (3 m L) と混合し、3 0 分にわたり冷却 (- 3 0) した。その後、トルエン (3 m L) 中の N i (o T T P) ₃ (0 . 0 5 5 g) の冷たい溶液を添加し、放置して室温で 2 0 分にわたり攪拌した。得られた黄色 - オレンジの固形物 (0 . 1 4 0 g) を濾過によって単離し、真空下で乾燥させた。

【 0 2 3 3 】

(実施例 1 6 A)

(態様 1 0 : 実施例 1 6 で調製されたニッケル触媒による B D のヒドロシアン化)

5 g の H C N と 1 5 g のバレロニトリルを混合することにより、H C N の溶液を調製した。2 g のブタジエンと6 g のトルエンを混合することにより、ブタジエン溶液を調製した。実施例 1 6 で調製されたニッケル触媒 4 4 m g に 0 . 2 8 m L のブタジエン溶液および 0 . 1 2 m L の H C N 溶液を添加した。混合物を 8 0 で 2 時間にわたり加熱した。G C 分析によると、8 % の 3 - ペンテンニトリルおよび 5 % の 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルが示された。

【 0 2 3 4 】

(実施例 1 7)

(態様 2 : エチレン性不飽和燐含有二座配位子 (1 7) の調製)

マグネチック攪拌バーを備えた 5 0 0 m L フラスコに、1 2 0 m L の T H F 中の 8 . 5 0 0 グラムの 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパンおよび 3 . 0 0 1 グラムの塩化アクリロイルを投入した。3 0 m L の T H F 中のトリエチルアミン (3 . 5 4 2 g) の溶液を無色溶液に 6 0 分にわたり滴下した。スラリーを室温で 4 時間に

10

20

30

40

50

わたり攪拌した。ピーク面積に基づいて、DB5カラムでのGCによると、22%の出発ジオール、51%のモノアクリレートおよび25%のジアクリレートが示された。混合物を-30℃に冷却し、10mLのTHF中の三塩化燐1.821gおよびo-クレゾールのホスホロクロリダイト1.386gを添加した。30mLのTHF中のトリエチルアミンの前もって冷却された溶液(-30℃)をこの混合物に60分にわたり滴下した。混合物を室温で2時間にわたり攪拌した後、³¹P NMRによると、182.44、131.04および126.71での副ピークと合わせて161.96および161.77での主ピークが示された。スラリーを-30℃に冷やし直し、3.248gの3,3'-ジイソプロピル-5,5',6,6'-テトラメチル2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビフェニルおよび3.2gのトリエチルアミンを添加した。混合物を室温で2.5時間にわたり攪拌した。³¹P NMRによると、131.82で主ピークおよび134.62、134.50、134.23、131.08および130.99で副ピークが示された。セライトを通してスラリーを濾過し、THFで洗浄し、溶媒を真空によって除去した。残留物を真空乾燥させて、14.866gの濁った白色の固形物を生じさせた。元素分析：P 3.70%。

【0235】

(実施例17A)

(態様9：触媒の調製)

7mLのトルエンおよび110gのNi(COD)₂を実施例17の固形物1.000gに添加した。混合物を1時間にわたり攪拌し、溶媒を真空によって除去した。

【0236】

(実施例17B)

(態様3：ニッケル触媒の重合)

実施例17Aの残留物に1.0mLのトルエンおよび20mgの「バゾ(Vazo)」64ラジカル開始剤を添加した。混合物を60℃で一晩加熱した。硬い黄色固形物を粉碎し、もう2時間にわたり60℃で加熱した。溶媒を真空によって除去し、10mLのアセトニトリルを残留物に添加した。25分攪拌後、固形物を濾過し、アセトニトリルおよびジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥させて、1.048gの黄色固形物を生じさせた。

【0237】

(実施例17C)

(態様10：ブタジエンのヒドロシアン化)

実施例17Bの触媒13mgにブタジエンおよびHCNを含有する溶液1.045mLを添加した。6.734gのバレロニトリル、6.572gの3-ペンテンニトリル、5.476gのブタジエンおよび2.187gのHCNを混合することにより溶液を調製した。混合物を80℃で2時間にわたり加熱した。GCによると、0.53の3PN/2M3BNと合わせてニトリルへの38%の転化率が示された。

【0238】

(実施例17D)

(態様11：2-メチル-3-ブテンニトリルの異性化)

実施例17Bの触媒13mgにバレロニトリル溶液中の0.266mLの2M3BN(20.7gの2M3BNと1.8gのバレロニトリルを混合することにより調製されたもの)を添加した。混合物を80℃で2時間にわたり加熱し、その後、100℃で1時間にわたり加熱した。GCによると、0.6の3PN/2M3BNが示された。

【0239】

(実施例18)

(態様2：エチレン性不飽和燐含有二座配位子(18)の調製)

二座ホスファイトを含有する混合物を実施例17の混合物と同様に調製した。攪拌バーを備えた500mLフラスコに、8.204gの2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2.896gの塩化アクリロイルおよび175mLのTHFを投入した。混合物を-30℃に冷却し、その後、50mLのTHF中のトリエチルアミン

10

20

30

40

50

(3 . 4 9 0 g) の前もって冷却された溶液 (- 3 0) を 4 0 分にわたり滴下した。スラリーを室温に暖め、9 0 分にわたり攪拌した。ピーク面積に基づいて、GC によると、2 6 % の出発ジオール、4 5 % のモノアクリレートおよび 2 6 % のジアクリレートが示された。セライトを通して混合物を濾過し、THF で洗浄した。真空下で溶媒を除去することにより溶液を 1 6 0 m L に濃縮した。この溶液 4 0 m L に 1 0 m L の THF 中の三塩化燐 4 4 0 m g および α -クレゾールのホスホロクロリダイト 3 3 4 g を添加した。混合物を - 3 0 に冷却し、1 0 m L の THF 中のトリエチルアミン (9 5 0 m g) の前もって冷却された溶液 (- 3 0) を添加した。混合物を室温で 3 0 分にわたり攪拌した。この混合物に 7 8 4 m g の 3 , 3 ' - ジイソプロピル - 5 , 5 ' , 6 , 6 ' - テトラメチル - 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 1 , 1 ' - ビフェニルおよび 1 . 2 g のトリエチルアミンを添加した。混合物を一晩攪拌した。³¹P NMR によると、1 3 5 . 0 7、1 3 5 . 0 1、1 3 4 . 9 0、1 3 2 . 2 3、1 3 1 . 4 8、1 3 1 . 3 8 p p m でのピークが示された。セライトを通してスラリーを濾過し、THF で洗浄し、溶媒を真空によって除去し、固形物を真空下で乾燥させた。黄褐色固形物 (3 . 4 7 3 g) を得た。

【 0 2 4 0 】

(実施例 1 8 A)

(態様 3 : エチレン性不飽和配位子 (1 8) の重合)

固形物を 6 m L のトルエンおよび 3 0 m g の「バゾ (V a z o) 」6 4 ラジカル開始剤に溶解させた。混合物を 5 0 で 6 時間にわたり加熱し、その後、6 0 で一晩保持した。固形物を粉碎し、7 0 で 3 時間にわたり加熱した。真空によって溶媒を除去し、固形物を濾過し、ジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥して、3 . 4 8 3 g の黄色固形物を生じさせた。元素分析 : P 3 . 7 2 %。

【 0 2 4 1 】

(実施例 1 8 B)

(態様 9 : 触媒の調製)

ニッケル触媒を実施例 1 8 A に記載された高分子配位子から調製した。3 . 2 8 g のポリマー配位子に 4 3 m L の THF を添加した。混合物を一晩攪拌し、その後、3 6 1 m g の Ni (C O D) ₂ を添加した。混合物を 1 時間にわたり攪拌し、固形物を 3 . 5 時間にわたり真空乾燥させ、2 0 m L の 3 P N を添加した。固形物を濾過し、3 P N およびアセトニトリルで洗浄し、真空乾燥させて、3 . 1 7 0 g の黄色固形物を生じさせた。

【 0 2 4 2 】

(実施例 1 8 C)

(態様 1 0 : ブタジエンのヒドロシアン化)

実施例 1 8 B で調製された触媒 1 5 m g にブタジエンを含有する溶液 (6 . 8 g のトルエンと 2 . 0 g のブタジエンを混合することにより調製されたもの) 0 . 2 8 0 m L および H C N を含有する溶液 (5 g の H C N と 1 5 g のバレロニトリルを混合することにより調製されたもの) 0 . 1 2 0 m L を添加した。混合物を 8 0 で 2 時間にわたり加熱した。GC によると、2 8 の 3 P N / 2 M 3 B N と合わせてニトリルへの 6 9 % の転化率が示された。

【 0 2 4 3 】

(実施例 1 8 D)

(態様 1 1 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

実施例 1 8 B で調製された触媒 1 5 m g にバレロニトリル中の 2 M 3 B N の溶液 0 . 2 6 6 m L (2 0 . 7 g の 2 M 3 B N と 1 . 8 g のバレロニトリルを混合することにより調製されたもの) を添加した。混合物を 1 0 0 に 1 時間にわたり加熱した。GC によると、2 0 . 1 の 3 P N / 2 M 3 B N が示された。

【 0 2 4 4 】

(実施例 1 8 E)

(態様 1 0 : 3 - ペンテンニトリルの半バッチ式ヒドロシアン化)

実施例 1 8 B の触媒 0 . 3 8 8 g に 1 9 m g の塩化亜鉛および 5 m L の 3 P N を添加し

た。混合物を70の油浴内で加熱し、HCNを12cc/分の窒素流量で送出した。180分後、GC分析によると、88.4%のADN選択性と合わせてジニトリへの93.9%の転化率が示された。

【0245】

(実施例19)

(態様7：高分子ホスホクロリダイトの調製)

200mL丸底フラスコに、8.716gの2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、3.077gの塩化アクリロイルおよび80mLのTHFを投入した。混合物を-30に冷却し、20mLのTHF中のトリエチルアミン(3.643g)の前もって冷却された溶液(-30)を添加した。混合物を室温で45分にわたり攪拌し、その後、-30に冷やし直した。この混合物に20mLのTHF中のo-クレゾールのホスホジクロリダイト7.106gおよびその後25mLのTHF中のトリエチルアミン(3.9g)の前もって冷却された溶液(-30)を添加した。室温で45分にわたり攪拌した後、³¹P NMRによると、157.16および157.14ppmでピークおよび126.73および126.46ppmで小ピークが示された。溶液を濾過し、THFの添加により全体積を150mLに調節した。

10

【0246】

10mLの溶液からの溶媒を真空によって除去し、残留物を真空乾燥させた。残留物を0.5mLのトルエンに溶解させ、10mgの「バゾ(Vazo)」64ラジカル開始剤を添加した。混合物を70で3時間にわたり加熱した。固形物を粉碎し、もう1時間にわたり70で加熱した。トルエンを真空によって除去し、固形物を一晩真空乾燥させた。固形物をジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥させて、807mgの褐色固形物を生じさせた。

20

【0247】

(実施例19A)

(態様7：高分子ホスファイトの重合)

実施例19で調製された高分子ホスホクロリダイト0.750g、210mgの3,3',5,5',6,6'-ヘキサメチル-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビフェニルおよび10mLのTHFをバイアルに投入した。この混合物に0.800gのトリ(n-ブチルアミン)を添加し、混合物を一晩攪拌した。溶媒を真空によって除去し、アセトニトリルを添加した。固形物を濾過し、アセトニトリルで洗浄して、770mgの淡いベージュ色の固形物を生じさせた。元素分析：P3.16%。

30

【0248】

(実施例19B)

(態様9：触媒の調製)

実施例19Aで調製された高分子ホスファイト0.560gに5mLのTHFを添加した。混合物を一晩攪拌し、もう1mLのTHFを添加した。混合物に0.052gのNi(COD)₂を添加し、オレンジ色のスラリーを生じさせた。室温で4時間攪拌後、溶媒を真空によって除去し、残留物を3時間にわたり真空乾燥させた。残留物に5mLの3PNを添加し、固形物を濾過し、アセトニトリル、3PNおよびアセトニトリルで逐次洗浄し、真空乾燥させて、593mgのオレンジ色の固形物を生じさせた。

40

【0249】

(実施例19C)

(態様10：ブタジエンのヒドロシアン化)

実施例19Bに記載されたように調製された触媒16mgにブタジエンおよびHCNを含有する溶液(6.734gのバレロニトリル、6.572gの3-ペンテンニトリル、5.476gのブタジエンおよび2.187gのHCNを混合することにより調製されたもの)1.045mLを添加した。混合物を80で2時間にわたり加熱した。GCによると、1.9の3PN/2M3BNと合わせてニトリルへの82%の転化率が示された。

【0250】

50

(実施例 19D)

(態様 11: 2-メチル-3-ブテンニトリルの異性化)

実施例 19C に記載されたように調製された触媒 16mg にバレロニトリル中の 2M3BN を含有する溶液 (20.7g の 2M3BN と 1.8g のバレロニトリルを混合することにより調製されたもの) 0.266mL を添加した。混合物を 100 に 1 時間にわたり加熱した。GC によると、10.1 の 3PN / 2M3BN の比が示された。

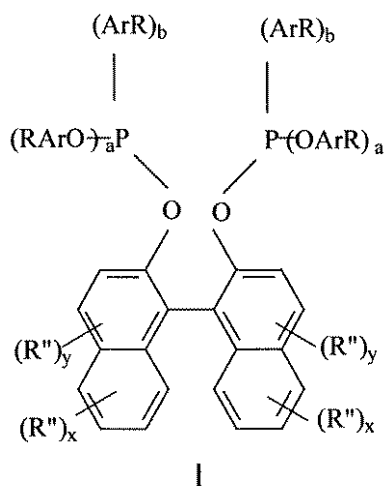
【0251】

特定の詳しさの程度を用いて本発明をこうして記載し、そして例示してきたけれども、請求の範囲はそんな風に限定されずに、請求項および請求項の均等物の各要素の表現と釣り合った範囲を与えようとしていることが認められるべきである。

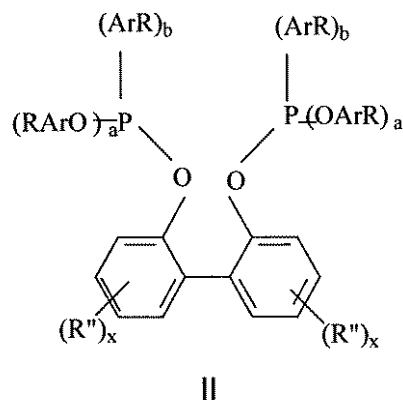
以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 式 (I) または式 (II)

【化 8】



および



(式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

a および b は独立して、a + b が 2 であることを条件として、0、1 または 2 のいずれかであり、

各 Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルおよび置換ナフチルからなる群から選択され、但し、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ燐原子に直接または間接に結合されている二個の Ar 基を互いに連結できることを条件としており、

各 Ar は、C₁ ~ C₂₀ 分枝または直鎖アルキル、C₁ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、アセタール、ケタール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルで更に置換されることが可能であり、

各 R は独立して、水素、エテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、および末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基からなる群から選択され、

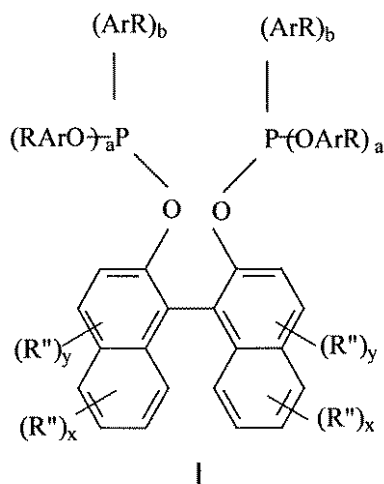
各 R' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、環状エーテル、エテニル、プロペニル、および末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基からなる群から選択され、

但し、少なくとも一個の R がエテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、または末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基を表すか、あるいは少なくとも一個の R' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基を表すことを条件とする)であることを特徴とする燐含有二座配位子モノマー化合物。

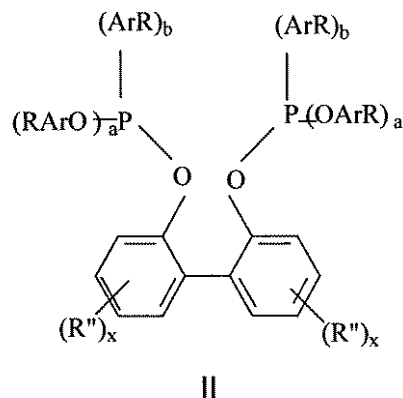
2. a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、y が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 1. の式 I に記載の化合物、あるいは a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、x が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 1. の式 II に記載の化合物。

3. a + b = 2 であることを条件として a は 1 または 2 であり、b は 0 または 1 である式 I の燐含有二座配位子(モノマー)化合物、あるいは a + b = 2 であることを条件として a は 1 または 2 であり、b は 0 または 1 である式 II の化合物を含む組成物を調製する方法であって、

【化 9】



および



(式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

各 Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルおよび置換ナフチルからなる群から選択され、但し、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ燐原子に直接または間接に結合されている二個の Ar 基を互いに連結できることを条件としており、

各 R' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ベルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、環状エーテル、エテニル、プロペニル、および末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基からなる群から選択され、

各 R は独立して、水素、アクリロイル、メタクリロイル、および末端アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基からなる群から選択され、

但し、少なくとも一個の R がアクリロイルまたはメタクリロイル、あるいは末端アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基であることを条件とする)

前記方法が、

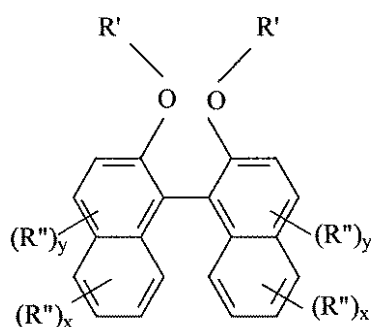
(1) 塩化アクリロイルまたは塩化メタクリロイルの少なくとも一方を多価アルコールと反応させて、モノアクリレートまたはモノメタクリレートの少なくとも一方を製造する工程と、

(2) 前記モノアクリレートまたは前記モノメタクリレートの少なくとも一方を三塩化燐またはホスホロジクロリダイトあるいはアリールジクロロホスフィン ($\text{Cl}_2\text{P}-\text{Ar}$) の少なくとも一種と反応させて、少なくとも一種のホスホロクロリダイト含有アクリレートまたはメタクリレート、あるいはアリールアリーロキシクロロホスフィナイト含有アクリレートまたはメタクリレートを生じさせる工程と、

(3) 工程(2)の前記少なくとも一種のホスホロクロリダイト含有アクリレートおよび/またはメタクリレート、あるいはアリールアリーロキシクロロホスフィナイト含有アクリレートおよび/またはメタクリレートを式Ⅲの少なくとも一種の化合物および/または式Ⅳの少なくとも一種の化合物と反応させる工程とを含むことを特徴とする方法。

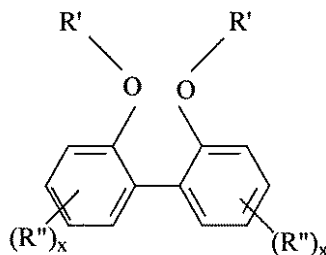
10

【化10】



Ⅲ

および



Ⅳ

20

(式中、各 R' は独立して水素または M であり、 M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である)

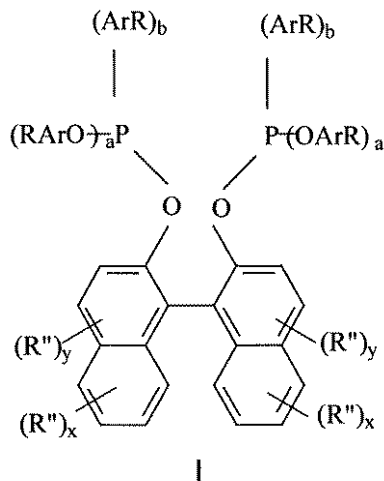
4. a が 2 であり、 b が 0 であり、 R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、 y が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ビナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 3. の式Ⅲに記載の化合物、あるいは a が 2 であり、 b が 0 であり、 R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、 x が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 2. の式Ⅳに記載の化合物。

30

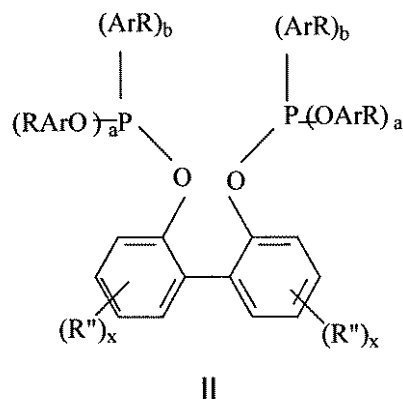
5. 高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤の存在下で、および任意選択的に第ⅤⅡⅡ族遷移金属の存在下で、式Ⅰの少なくとも一種の化合物および/または式Ⅱの少なくとも一種の化合物を含む組成物を、大気圧において、および 20 と 150 の間の温度で 1 ~ 100 時間にわたり加熱して前記高分子組成物を製造することを特徴とする方法。

40

【化 1 1】



および



(式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

a および b は独立して、a + b が 2 であることを条件として、0、1 または 2 のいずれかであり、

各 Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルおよび置換ナフチルからなる群から選択され、但し、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ磷原子に直接または間接に結合されている二個の Ar 基を互いに連結できることを条件としており、

各 Ar は、C₁ ~ C₂₀ 分枝または直鎖アルキル、C₁ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、アセタール、ケタール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環状エーテルで更に置換されることが可能であり、

各 R は独立して、水素、エテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、および末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基からなる群から選択され、

各 R' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、環状エーテル、エテニル、プロペニル、および末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基からなる群から選択され、

但し、少なくとも一個の R がエテニル、プロペニル、アクリロイル、メタクリロイル、または末端エテニル、プロペニル、アクリロイルまたはメタクリロイル基を有する有機基を表すか、あるいは少なくとも一個の R' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基を表すことを条件とする)

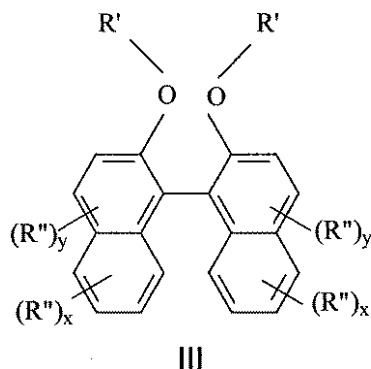
6. a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、y が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 5. の式 I に記載の化合物、あるいは a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、x が 1 以上であり、少なくとも一個の R' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 5. の式 II に記載の化合物。

【化 1 2】

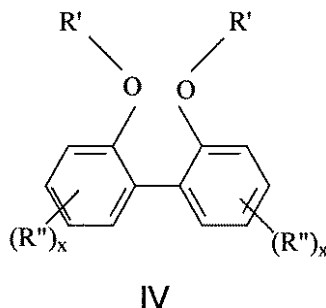


(1) 式 I I I の少なくとも一種の化合物および / または式 I V の少なくとも一種の化合物を含む組成物を開始剤の存在下で加熱する工程と、

【化 1 3】



および



10

(式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

各 R' は独立して、水素またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属またはアルキル、アルコキシアルキル、カルボニルアルキルからなる群から選択されたヒドロキシル保護基、および両方の R' 基を一緒にすることにより形成されたクラウンエーテルからなる群から選択され、

各 R'' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ベルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、環状エーテル、エテニル、プロペニル、および末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基からなる群から選択され、

20

但し、少なくとも一個の R'' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基であることを条件とする)

(2) R' がヒドロキシル保護基である場合、R' を H またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属に転化する工程と、

(3) R' がヒドロキシル保護基以外である場合に工程(1)の生成物、または R' がヒドロキシル保護基である場合に工程(1)および(2)の生成物をジアリールオキシホスファイト単位 - P(-O-Ar)₂、ジアリールホスフィン単位 - P(Ar)₂、またはアリールアリールオキシホスフィナイト単位 - P(Ar)(-O-Ar) (ここで、各 Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルおよび置換ナフチルからなる群から選択され、但し、直接結合、アルキリデン、第二級アミンまたは第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホンおよびスルホキシドからなる群から選択された連結単位によって、同じ燐原子に直接または間接に結合されている二個の Ar 基を互いに連結できることを条件とする) あるいはそれらの混合単位を有する三価燐でホスホニル化する工程とによることを特徴とする方法。

30

14. 前記三価燐はジアリールオキシホスファイト単位 - P(-O-Ar)₂ である 13. に記載の化合物であって、a が 2 であり、b が 0 であり、Ar 基が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルを含み、y が 1 以上であり、少なくとも一個の R'' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする式 III の化合物、あるいは a が 2 であり、b が 0 であり、Ar 基が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルを含み、x が 1 以上であり、少なくとも一個の R'' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ビフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 13.、式 IV に記載の化合物。

40

15. 前記開始剤はラジカル開始剤であることを特徴とする 13. に記載の方法。

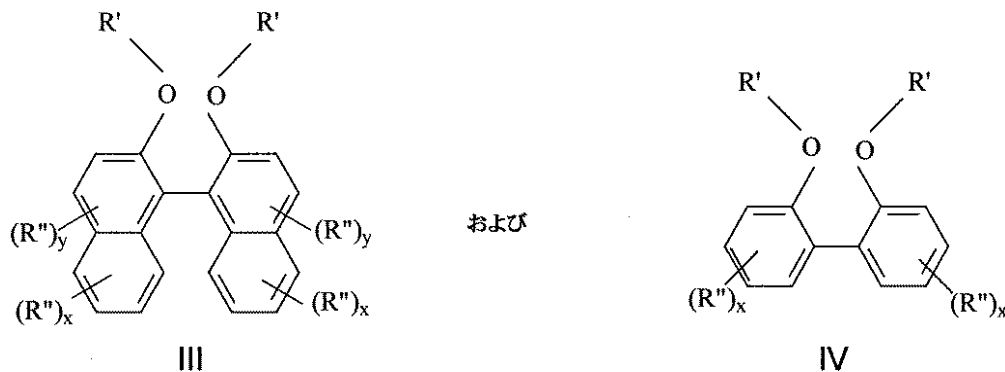
16. 13. に記載の方法によって製造されたことを特徴とする高分子組成物。

17. 高分子燐含有組成物を製造する方法であって、開始剤の存在下で少なくとも一個

50

のアクリレート基またはメチルアクリレート基を含むホスホクロリダイトを加熱して、ホスホクロリダイトを含有するポリマーを製造し、このポリマーを式ⅢⅢⅢおよび/または式ⅢⅣの少なくとも一種の化合物を含む組成物と更に反応させることを特徴とする方法。

【化 1 4】



(式中、

x は 0 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 2 であり、

各 R' は独立して、水素またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属またはアルキル、アルコキシアルキル、カルボニルアルキルからなる群から選択されたヒドロキシル保護基、および両方の R' 基を一緒にすることにより形成されたクラウンエーテルからなる群から選択され、

但し、R' が保護されている場合、保護基は式ⅢⅢⅢおよび/または式ⅢⅣの化合物をホスホクロリダイトを含むポリマーと反応させる前に除去されなければならないことを条件としており、

各 R' ' は独立して、水素、直鎖または分枝アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ホルミル、エステル、弗素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ヒドロカルビルカルボニル、環状エーテル、エテニル、プロペニル、および末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基からなる群から選択され、

但し、少なくとも一個の R' ' がエテニル、プロペニル、または末端エテニルまたはプロペニル基を有する有機基であることを条件とする)

18. a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、y が 1 以上であり、少なくとも一個の R' ' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピナフタレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 17. の式ⅢⅢⅢに記載の化合物、あるいは a が 2 であり、b が 0 であり、R が Ar に結合された酸素に対してオルトに位置する第一級アルキルまたは第二級アルキルであり、x が 1 以上であり、少なくとも一個の R' ' が第一級アルキル基または第二級アルキル基であり、ピフェニレン基に結合された酸素のオルト位に位置することを特徴とする 17. の式ⅢⅣに記載の化合物。

19. 前記開始剤はラジカル開始剤であることを特徴とする 17. に記載の方法。

20. 17. に記載の方法によって製造されたことを特徴とする高分子組成物。

21. (1) 1. に記載の少なくとも一種の低分子量燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅢⅢ族金属、または

(2) 8. に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅢⅢ族金属、または

(3) 12.、16. または 20. に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅢⅢ族金属を含むことを特徴とする触媒組成物。

22. 前記第ⅤⅡⅡ族金属は、ニッケル、パラジウムまたはコバルトであることを特徴とする21.に記載の触媒組成物。

23. 前記第ⅤⅡⅡ族金属は、ロジウム、イリジウムまたは白金であることを特徴とする21.に記載の触媒組成物。

24. 前記第ⅤⅡⅡ族金属はニッケルであることを特徴とする21.に記載の触媒組成物。

25. ルイス酸を更に含むことを特徴とする22.または24.に記載の触媒組成物。

26. 前記ルイス酸は、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $Cu(O_3SCF_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 CoI_2 、 FeI_2 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2(THF)_2$ 、 $TiCl_4(THF)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $ClTi(OiPr)_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $ScCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $(C_8H_{17})AlCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2AlCl$ 、(イソ- C_4H_9) $_2AlCl$ 、 Ph_2AlCl 、 $PhAlCl_2$ 、 $ReCl_5$ 、 $ZrCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 VCl_3 、 $CrCl_2$ 、 $MoCl_5$ 、 YCl_3 、 $CdCl_2$ 、 $LaCl_3$ 、 $Er(O_3SCF_3)_3$ 、 $Yb(O_2CCF_3)_3$ 、 $SmCl_3$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 $(C_6H_5)_3SnX$ (ここで、 $X = CF_3SO_3$ 、 $CH_3C_6H_5SO_3$ または $(C_6H_5)_3BCN$)および $TaCl_5$ からなる群から選択されることを特徴とする25.に記載の触媒組成物。

27. 前記ルイス酸は塩化亜鉛または塩化鉄であることを特徴とする26.に記載の触媒組成物。

28. (1)1.に記載の少なくとも一種の低分子量燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属、または

(2)8.に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属、または

(3)12.、16.または20.に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属

を含む触媒組成物の存在下で不飽和有機化合物をCOおよび H_2 に接触させることを含むことを特徴とするヒドロホルミル化法。

29. 第ⅤⅡⅡ族金属は、ロジウム、イリジウムまたは白金であることを特徴とする28.に記載のヒドロホルミル化法。

30. 前記不飽和有機化合物は、3-ペンテンニトリル、3-ペンテン酸、3-ペンテナール、アリルアルコールおよびアルキル3-ペンテノエートまたはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする29.に記載のヒドロホルミル化法。

31. 前記不飽和有機化合物は100ppm未満の過酸化物を含み、前記第ⅤⅡⅡ族金属はロジウムであることを特徴とする30.に記載のヒドロホルミル化法。

32. (1)1.に記載の少なくとも一種の低分子量燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属、または

(2)8.に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属、または

(3)12.、16.または20.に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅡⅡ族金属ならびに任意のルイス酸

を含む触媒組成物の存在下で不飽和有機化合物をHCNに接触させることを含むことを特徴とするヒドロシアン化法。

33. 前記ルイス酸は、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $Cu(O_3SCF_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 CoI_2 、 FeI_2 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2(THF)_2$ 、 $TiCl_4(THF)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $ClTi(OiPr)_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $ScCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $(C_8H_{17})AlCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2AlCl$ 、(イソ- C_4H_9) $_2AlCl$ 、 Ph_2AlCl 、 $PhAlCl_2$ 、 $ReCl_5$ 、 $ZrCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 VCl_3 、 $CrCl_2$ 、 $MoCl_5$ 、 YCl_3 、 $CdCl_2$ 、 $LaCl_3$ 、 $Er(O_3SCF_3)_3$ 、 $Yb(O_2CCF_3)_3$ 、 $SmCl_3$ 、 $B(C_6H_5)_3$ および $TaCl_5$ からなる群から選択されることを特徴とする32.に記載のヒドロシアン化法。

10

20

30

40

50

34. 前記ルイス酸は塩化亜鉛または塩化鉄であることを特徴とする33.に記載のヒドロシアン化法。

35. 前記第ⅤⅠⅠⅠ族金属は、ニッケル、パラジウムまたはコバルトであることを特徴とする34.に記載のヒドロシアン化法。

36. 前記第ⅤⅠⅠⅠ族金属はニッケルであることを特徴とする35.に記載のヒドロシアン化法。

37. 前記不飽和有機化合物は、3-ペンテンニトリルまたは4-ペンテンニトリルあるいはそれらの混合物であることを特徴とする36.に記載のヒドロシアン化法。

38. 前記HCNは20ppm未満の二酸化硫黄、40ppm未満の硫酸、20ppm未満のシアノーゲン、10ppm未満のエポキシド、20ppm未満のアクリロニトリルおよび100ppmの過酸化物を含有し、前記ペンテンニトリルは100ppmの過酸化物を含有することを特徴とする37.に記載のヒドロシアン化法。

39. 前記第ⅤⅠⅠⅠ族金属は、ニッケル、パラジウムまたはコバルトであり、前記不飽和有機化合物は1,3-ブタジエンであることを特徴とする32.に記載のヒドロシアン化法。

40. 前記第ⅤⅠⅠⅠ族金属はニッケルであることを特徴とする39.に記載のヒドロシアン化法。

41. 前記HCNは20ppm未満の二酸化硫黄、40ppm未満の硫酸、20ppm未満のシアノーゲン、10ppm未満のエポキシド、20ppm未満のアクリロニトリルおよび100ppmの過酸化物を含有し、前記1,3-ブタジエンは5ppm未満のt-ブチルカテコール、500ppm未満のビニルシクロヘキセンおよび100ppmの過酸化物を含有することを特徴とする40.に記載のヒドロシアン化法。

42. (1)1.に記載の少なくとも一種の低分子量燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族金属、または

(2)8.に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族金属、または

(3)12.、16.または20.に記載の少なくとも一種の高分子燐含有組成物および少なくとも一種の第ⅤⅠⅠⅠ族金属

を含む触媒組成物の存在下で不飽和有機ニトリル化合物を反応させることを含むことを特徴とする異性化法。

43. 前記第ⅤⅠⅠⅠ族金属は、ニッケル、パラジウムまたはコバルトであることを特徴とする42.に記載の異性化法。

44. 前記不飽和有機ニトリル化合物は、2-メチル-3-ブテンニトリルであり、前記第ⅤⅠⅠⅠ族金属はニッケルであることを特徴とする43.に記載の異性化法。

45. 前記2-メチル-3-ブテンニトリルは100ppm未満の過酸化物を含有することを特徴とする44.に記載の異性化法。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 253/10	(2006.01)	C 0 7 C 253/10	
C 0 7 C 253/30	(2006.01)	C 0 7 C 253/30	
C 0 7 C 255/02	(2006.01)	C 0 7 C 255/02	
C 0 7 C 255/06	(2006.01)	C 0 7 C 255/06	
C 0 7 F 9/48	(2006.01)	C 0 7 F 9/48	
C 0 8 F 8/00	(2006.01)	C 0 8 F 8/00	
C 0 8 F 30/02	(2006.01)	C 0 8 F 30/02	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 ケネス ジー・モロイ
 アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホケッシン コボット ドライブ 5 4 9

(72)発明者 ノラ エス・ラドゥ
 アメリカ合衆国 1 9 3 5 0 ペンシルバニア州 ランデンバーグ ストーニー リッジ ロード
 1 0 9

(72)発明者 ブライアン ピー・サントラ
 アメリカ合衆国 1 4 5 2 7 ニューヨーク州 ベン ヤン スカイライン ドライブ 3 3 4 8

(72)発明者 ウィルソン タム
 アメリカ合衆国 1 9 0 6 1 ペンシルバニア州 ブースウィン ブルッククロフト レーン 3
 7 8 1

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 国際公開第99/006358(WO,A1)
 国際公開第99/006357(WO,A1)
 国際公開第99/006356(WO,A1)
 特開2000-256248(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07F 9/46
 B01J 31/22
 B01J 31/26
 C07C 45/50
 C07C 47/02
 C07C 253/10
 C07C 253/30
 C07C 255/02
 C07C 255/06
 C07F 9/48
 C08F 8/00
 C08F 30/02
 CA/REGISTRY(STN)