

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4309057号  
(P4309057)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 45/50 (2006.01)	C O 7 C 45/50
B O 1 J 31/06 (2006.01)	B O 1 J 31/06 Z
B O 1 J 31/22 (2006.01)	B O 1 J 31/22 Z
C O 7 C 47/02 (2006.01)	C O 7 C 47/02
C O 7 C 47/228 (2006.01)	C O 7 C 47/228

請求項の数 3 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-552070 (P2000-552070)	(73) 特許権者	505245302
(86) (22) 出願日	平成11年5月26日 (1999.5.26)		インヴィスタ テクノロジー エスアエル
(65) 公表番号	特表2002-516891 (P2002-516891A)		エル
(43) 公表日	平成14年6月11日 (2002.6.11)		I N V I S T A T e c h n o l o g i e
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/011557		s S. a. r. l.
(87) 国際公開番号	W01999/062855		スイス 9000 ザンクトガレン ペス
(87) 国際公開日	平成11年12月9日 (1999.12.9)		タロツィ シュトラーセ 2
審査請求日	平成18年5月1日 (2006.5.1)	(74) 代理人	100077481
(31) 優先権主張番号	60/087, 151		弁理士 谷 義一
(32) 優先日	平成10年5月29日 (1998.5.29)	(74) 代理人	100088915
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 阿部 和夫
		(72) 発明者	バネル エミリオ イー.
			アメリカ合衆国 19803 デラウェア
			州 ウィルミントン アンドオーバー ロ
			ード 521

最終頁に続く

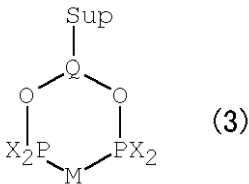
(54) 【発明の名称】 担持されたビス（リン）配位子を用いるオレフィンのヒドロホルミル化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式（3）にしたがう担持された触媒組成物の存在下において、非環式モノエチレン性不飽和化合物をCOおよびH<sub>2</sub>と反応させることを含むことを特徴とするヒドロホルミル化方法。

【化 1】



10

（式中、

Q は、OPX<sub>2</sub>部分を担体（Sup）に結合する任意の有機フラグメントであり、  
X は、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであり、および  
M が、ロジウムである）

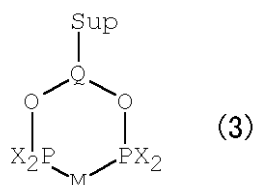
【請求項 2】

式（3）にしたがう担持された触媒組成物の存在下において、非環式芳香族オレフィン化合物をCOおよびH<sub>2</sub>と反応させることを含むことを特徴とするヒドロホルミル化方法

20

。

## 【化 2】



(式中、

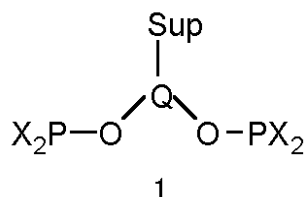
10

Qは、 $OPX_2$ 部分を担体(Sup)に結合する任意の有機フラグメントであり、  
Xは、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであり、および  
Mは、ロジウムである)

## 【請求項 3】

式 1 の担持されたビス(リン)配位子の存在下において、COおよび $H_2$ をロジウム化合物と反応させることを含むことを特徴とする、担持されたロジウムビスホスファイトヒドロホルミル化触媒の調製方法。

## 【化 3】



20

(式中、Qは、2つのリン部分を担体に結合する任意の有機フラグメントであり、およびXは、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであるか、あるいはまた、 $PX_2$ 部分が環を形成し、および $X_2$ がジ(アルコキシ)、ジ(アリールオキシ)、ジ(アルキル)、またはジ(アリール)である)

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【0001】

(発明の分野)

本発明は一般に、担持されたビス(リン)配位子を利用する不飽和有機化合物のヒドロホルミル化に関する。具体的には、本発明は、担持されたビス(リン)配位子を利用するオレフィンのヒドロホルミル化に関する。

## 【0002】

(発明の背景)

リン配位子は触媒反応において普及し、いくつかの商業的に重要な化学変換のための用途が発見されている。触媒反応中に一般に見いだされるリン配位子は、以下に示すホスフィン(A)、およびホスファイト(B)を含む。これらの表示で、Rは、事実上どのような有機基であってもよい。モノホスフィンおよびモノホスファイト配位子は、金属に対する供与体としての役割を果たす単一のリン原子を含有する化合物である。ビスホスフィン、ビスホスファイト、および一般的にビス(リン)配位子は、2個のリン供与体原子を含有し、通常は遷移金属と環状キレート構造を形成する。

40

## 【0003】

## 【化 5】



## 【 0 0 0 4 】

特に重要なリン配位子を用いる2つの工業的に重要な触媒反応は、オレフィンのヒドロシアノ化およびオレフィンのヒドロホルミル化である。ホスファイト配位子は、これらの変換の双方に関して特に良好な配位子である。例えば、単座ホスファイト配位子を有する遷移金属錯体を用いるエチレン性不飽和化合物のヒドロシアノ化は、従来技術に良く記載されている。例えば、米国特許第3,496,215号、米国特許第3,631,191号、米国特許第3,655,723号および米国特許第3,766,237号、ならびにTomlan他、Advances in Catalysis, 33, 1, 1985を参照されたい。二座ビスホスファイト配位子は、モノオレフィン性およびジオレフィン性化合物のヒドロシアノ化、ならびに非共役2-アルキル-3-モノアルケンニトリルを3-および/または4-モノアルケン線状ニトリルに異性化するのに有用であることが分かってきた。例えば、米国特許第5,512,695号、米国特許第5,512,696号および国際公開第WO9514659号パンフレットを参照されたい。二座ホスファイト配位子はまた、活性化されたエチレン性不飽和化合物のヒドロシアノ化で特に有用な配位子であることが分かった。例えば、Baker, M. J., およびPringle, P. G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1292, 1991、Baker 他、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 803, 1991、国際公開第WO93,03839号パンフレットを参照されたい。二座ホスファイト配位子は、アルケンのヒドロホルミル化反応にも同様に有用である。例えば、米国特許第5,235,113号は、ロジウムも含む均一系ヒドロホルミル化触媒系において、有機ジヒドロキシル架橋基によって結合された2個のリン原子を含有する有機二座配位子を用いるヒドロホルミル化方法を記載している。この特許は、上記触媒系を用い、アルケン性不飽和有機化合物、例えば、1-オクテンまたは二量化ブタジエンのヒドロホルミル化によってアルデヒドを調製する方法について記載している。また、官能基化されたエチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化において、ロジウムを伴うホスファイト配位子が開示された：Cuny他、J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2066。これら従来技術の例は、触媒反応におけるビスホスファイト配位子の有用性を証明している。

## 【 0 0 0 5 】

これら従来技術の系は、商業的に実行可能な触媒を示しているが、重大な欠点を有している。第一に、配位子および金属からなる触媒を反応生成物から分離しなければならない。これは、典型的には、反応ゾーンから生成物および触媒の混合物を取り出し、分離を行うことによって行われる。典型的な分離手順は、非混合性溶媒による抽出、蒸留、および相分離を含む。これら例の全てにおいて、配位子および/または金属からなる触媒の一部が失われる。例えば、非揮発性触媒から揮発性生成物を蒸留すると、触媒の熱分解が生じる。同様に、抽出または相分離により、触媒の生成物相中へのいくつかの損失が生じる。これらの配位子および金属はきわめて高価であることが多く、商業的に実行可能な方法において、このような損失を最小限にとどめることが重要である。

## 【 0 0 0 6 】

触媒および生成物を分離する問題を解決する方法の1つは、触媒を不溶性の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述べられており、これを主題とする一般的参考文献は、「Supported Metal Complexes(D.Reidel Publishing, 1985)」、Acta Polymer, 1996, 47, 1、およびComprehensive Organometallic Chemistry(Pergamon Press, 1982)、第55章に見いだされる。具体的には、固体担体に結合されたモノホスフィンおよびモノホスファイト配位子は、これらの参考文献およびMacromol. Symp., 1994, 80, 241にも記載されている。ビスホスフィン配位子も、例えば、米国特許第5,432,28

10

20

30

40

50

9号、J. Mol. Catal. A, 1996, 112, 217、およびJ. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 653に記載されているように、固体担体に結合され、触媒反応のために用いられている。これら従来技術の例における固体担体は、事実上、有機的（例えばポリマー樹脂）または無機的であってもよい。

【0007】

本発明の譲受人に譲渡された、1997年7月29日出願の同時係属仮出願第60/054,003号は、オレフィンのヒドロシアノ化のためにニッケルに配位した担持されたビス（リン）配位子を利用することによる触媒的ヒドロシアノ化に関連する多くの問題を克服している。

【0008】

これら従来技術の系は、今日までいくつかの欠点を有しており、商業的な可能性に到達していない。文献中に認められる欠点には、金属浸出および不十分な反応速度がある。加えて、従来技術の系は、配位子の配位特性、例えば電子論および立体的サイズの厳密な制御に容易に従わないことが多い。必要とされるのは、ヒドロホルミル化に関して従来技術に固有の問題点および欠陥を克服する担持されたビス（リン）配位子系である。本発明の他の目的および利点は、以下に続く詳細な説明を参照することにより、当業者には明らかになるはずである。

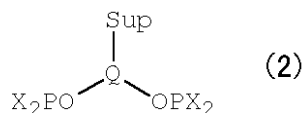
【0009】

（発明の概要）

本発明は、担体に共有結合される担持されたジオールおよびキレート化するビス（リン）配位子を利用するオレフィンのヒドロホルミル化を提供する。好ましくは、担体は、架橋ポリスチレン樹脂または他の有機ポリマー樹脂などの不溶性ポリマーである。担持されたビス（リン）配位子は、構造（2）を有する。

【0010】

【化6】



【0011】

（式中、

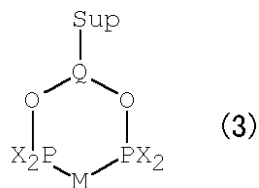
Qは、OPX<sub>2</sub>部分を担体（Sup）に結合する任意の有機フラグメントであり、およびXは、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、またはアリールである）  
好ましくは、Xは、アリーロキシドまたはアリールである。

【0012】

担持された触媒組成物は構造（3）を有する。

【0013】

【化7】



【0014】

（式中、

Qは、OPX<sub>2</sub>部分を担体（Sup）に結合する任意の有機フラグメントであり、  
Xは、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、またはアリールであり、および

Mは、触媒的変換を行うことができる遷移金属である)

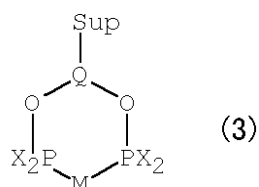
Xは、好ましくはアリールオキシドまたはアリールであり、およびMは、好ましくはNi、Rh、Co、Ir、Pd、PtまたはRuである。

【0015】

具体的には、本発明は、式(3)にしたがう担持された触媒組成物の存在下において、非環式モノエチレン性不飽和化合物をCOおよびH<sub>2</sub>と反応させることを含むヒドロホルミル化方法を提供する。

【0016】

【化8】



10

【0017】

(式中、

Qは、OPX<sub>2</sub>部分を担体(Sup)に結合する任意の有機フラグメントであり、

Xは、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであり、および

Mは、ロジウムおよびイリジウムからなる群から選択される)

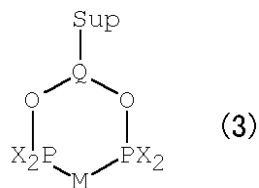
20

【0018】

本発明は、式(3)にしたがう担持された触媒組成物の存在下において、非環式芳香族オレフィン化合物をCOおよびH<sub>2</sub>と反応させることを含む芳香族オレフィンのヒドロホルミル化をさらに提供する。

【0019】

【化9】



30

【0020】

(式中、

Qは、OPX<sub>2</sub>部分を担体(Sup)に結合する任意の有機フラグメントであり、

Xは、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであり、および

Mは、ロジウムである)

この方法は液相または気相のいずれにおいても行うことができる。

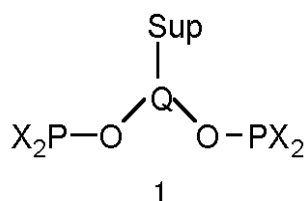
40

【0021】

同様に開示されているものは、式1の担持されたビス(リン)配位子の存在下において、COおよびH<sub>2</sub>をロジウム化合物と反応させることを含む担持されたロジウムビスホスファイトヒドロホルミル化触媒の調製方法であり、

【0022】

【化10】



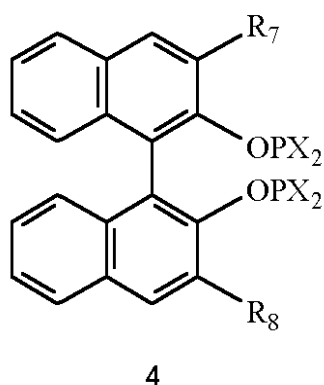
## 【 0 0 2 3 】

式中、Qは、2つのリン部分を担体に結合する任意の有機フラグメントであり、Xは、アルコキシ、アリーールオキシ、アルキル、またはアリーールであり、あるいはまた、PX<sub>2</sub>部分は環を形成し、およびX<sub>2</sub>は、ジ(アルコキシ)、ジ(アリーールオキシ)、ジ(アルキル)、またはジ(アリーール)である。好ましい実施形態では、式(1)の担持された配位子は、式(4)に従ってさらに特徴づけられる。

10

## 【 0 0 2 4 】

## 【 化 1 1 】



20

## 【 0 0 2 5 】

( 式中 :

リンカーQは、2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレン架橋基であり ;  
 ビナフタレン架橋基の3, 3'位の置換基R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、2から10個の炭素原子を含有するアルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリーールオキシ基、ニトリル基、トリアリーールシリル基、またはトリアルキルシリル基から選択され ;

30

基R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>の少なくとも1つは、担体(Sup)に共有結合されており、  
 Xは、アルコキシ、アリーールオキシ、アルキル、またはアリーールであり、あるいはまた、PX<sub>2</sub>部分は環を形成し、およびX<sub>2</sub>はジ(アルコキシ)、ジ(アリーールオキシ)、ジ(アルキル)、またはジ(アリーール)である )

## 【 0 0 2 6 】

( 好ましい実施形態の詳細な説明 )

40

本発明の第一の目的は、本発明の譲受人に譲渡された、1997年7月29日出願の同時係属仮出願第60/054,003号に記載された、不溶性担体に共有結合された触媒を利用する改良されたヒドロホルミル化反応を提供することである。この方法の利点は以下の通りである。

## 【 0 0 2 7 】

・これらの触媒は不溶性かつ非揮発性であり、ろ過または他の手段によって反応媒体から容易に分離することが可能であり、あるいは液相または気相キャリア流のどちらかを用いる固定床、フローズルー(flow-through)反応器中で用いることが可能である。

・供与体原子のキレート化した配列は、商業的に実用的な活性および選択性を有する触媒を与える。具体的には、本明細書に記載のキレートは、ビスホスファイト配位子をベース

50

とし、ここで、該配位子の可溶性誘導体は、モノホスファイト配位子をはるかに上回る改良された反応速度および選択性を触媒に付与することが知られている。

- ・供与体原子のキレート化した配列は、はるかに強固な配位子 - 金属相互作用をもたらし、したがって金属浸出の可能性を最小限に抑える。

- ・キレート化する原子間の間隔、これらの原子の立体的環境、および供与体原子の電子的特性を系統的に変更することが可能であり、それによって配位子の配位特性を厳密に制御できる。このことは、触媒性能を最適化するための重要な機会を与える。

- ・触媒的に活性な部位のごく近傍の化学的環境は、固体の担体マトリックスの全体にわたって均一である。したがって、この触媒は、別個の触媒の集合とは対照的に、「単一部位」タイプの触媒として作用する。

10

#### 【 0 0 2 8 】

本明細書に記載の担持されたビス（リン）配位子は一般に、触媒的に活性な金属と組み合わせられたときに、触媒を形成する。得られる担持された触媒は、反応媒体、反応基質、および生成物とは別個の相を形成する。反応媒体は、問題の触媒反応を妨害しない液体溶媒で構成されてもよく、あるいは、例えば、不活性キャリアーガスおよび気体状の反応剤および気体状の生成物のように気体状であってもよい。

#### 【 0 0 2 9 】

（担体の説明）

以下の基準を満たす限りは、事実上どのような固体材料も本発明による担体として使用することができる。

20

#### 【 0 0 3 0 】

- ・材料は有機、水性、または無機溶媒に不溶である。有機ポリマー担体はこの点で許容されるが、一般的には架橋されている必要がある。金属酸化物（シリカ等）などの無機担体は、これらの溶媒に一般的には不溶性であり、および同様に担体として使用することができる。

- ・担体は、ジオール基（後述の）または保護されたジオール基を含む有機フラグメントの共有結合に用いることができる反応性部位を含有する。

- ・反応性部位は分離されて、さらなる化学変換中における追加の架橋を防止する。

- ・反応部位は反応媒体に暴露される。ポリマー樹脂担体では、反応溶媒中で膨潤するか、または十分に多孔性であり、ポリマーマトリックスを通した反応媒体の輸送を可能にする樹脂を用いることで達成される。

30

#### 【 0 0 3 1 】

「固体担体」すなわち「担体」（s u p）という用語は、その表面に対して化合物を共有結合させる官能基を含むか、あるいは含むように誘導できる、硬質または半硬質の表面を有する材料を意味する。このような材料は、当技術分野では良く知られており、および、例えば、ポリスチレン担体、ポリアクリルアミド担体、ポリエチレングリコール担体、シリカのような金属酸化物などを含む。このような担体は、小さなビーズ、ペレット、ディスクの形態、または他の慣用の形態をとることが好ましいが、他の形態も使用することができる。

#### 【 0 0 3 2 】

本出願に記載の担体は、官能基化されたポリ（スチレン）樹脂である。他の適当なポリマーは、前述の一般基準を満たすポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、およびそれらのコポリマーを含む。具体的には、固相合成に一般的に使用されるポリ（スチレン）樹脂を用いた。これらの具体的樹脂は、1 から 10 質量% のジビニルベンゼンを用いて架橋される。スチレン部分は、パラ位またはメタ位で置換されている。スチレン部分のうち一部のみの置換され、通常、樹脂 1 グラム当たり約 0 . 2 から 2 . 0 ミリモルの官能基の添加量がもたらされるが、この値はこれ以上でもこれ以下であってもよい。

40

#### 【 0 0 3 3 】

（担持されたジオールの説明および調製）

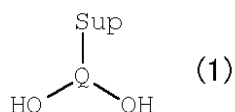
本発明の目的は、不溶性担体（S u p）、好ましくは、ポリマー担体（P o l）に対して

50

共有結合されるキレート化する配位子の構築によって達成される。この手順の第一段階は、以下の構造の不溶性担体（式中、S u p は不溶担体を表す）に対して、

【 0 0 3 4 】

【 化 1 2 】



【 0 0 3 5 】

共有結合されたジオール基の調製を含む。本明細書で用いられる際に、Q は、ジオール部分を担体に結合する任意の有機フラグメントを意味する。例えば、Q は、窒素、酸素などのヘテロ原子に加えて、2 から 5 0 個の炭素原子から構成されていてもよい。Q は、エーテル、アセタール、ケタール、エステル、アミド、アミン、イミンなど、およびそれらの組合せのような官能基をさらに含有することができる。Q はまた、飽和または不飽和の炭素 - 炭素結合を含有することができる。Q は、対称であっても対称でなくてもよい。

【 0 0 3 6 】

Q 中に存在し、およびジオールの 2 つの O H 部分を分離するのに用いられる原子数は、一般に 2 と 1 0 との間に制限されるが、しかしキレート環の形成を最終的に可能にする任意の数および配列も許容される。好ましい数は 2 から 5 個の原子である。これらの原子は、炭素または酸素および窒素などのヘテロ原子であってもよい。原子は、鎖状または環状構造をさらに含んでもよく、後者は、飽和または不飽和、例えば、芳香族であってもよい。

【 0 0 3 7 】

式 1 の材料の調製は、当業者に知られている方法に従う。その手順は、1 つの反応工程または複数の反応工程を含むことができる。好ましい方法は、高収率、高選択性で進行し、安価であり、および実施するのが簡単である方法である。例えば、Can. J. Chem., 1973, 51, 3756 は、式 S D 6 の材料の合成を記載している。この合成は、安価な材料から 2 つの反応工程で高収率で起こる。本発明に記載の他の材料は、文献中にかつて報告されてはいないが、可溶性でポリマーに担持されていない類似体について知られている反応工程に従う。例えば、J. Polym. Sci., 1975, 13, 1951 および J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1965, 3, 505 に記載の方法によって調製されるポリマーに担持されたベンズアルデヒド p o l - C H O の、ペンタエリスリトールとの反応は、ポリマーに担持されたジオール S D 1 を与える。可溶性でポリマーに担持されていないベンズアルデヒドのペンタエリスリトールとの類似反応は、Org. Syn. Vol 38, 65 に記載されている。あるいはまた、酒石酸ジエチルとポリマーに担持されたアルデヒド p o l - C H O の反応、引き続いて行う還元は、各種のポリマーに担持されたジオール S D 2、3、4 をもたらす。S D 3 は、J. Org. Chem., 1997, 62, 3126 に記載されている。可溶性でポリマーに担持されていない化合物の類似反応は、Helv. Chim. Acta, 1983, 66, 2308 および J. Org. Chem., 1993, 58, 6182 に記載されている。担持されたアルキレン架橋ビスアリールアルコールは、J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 1978 ~ 1985、Indian J. Chem., 1995, 34B, 6 ~ 11、および Chem. Ber., 1985, 118, 3588 ~ 3619 に見いだされる方法によって調製することができる。他の例は、既知の有機的変換によって調製することができる。代表的構造を以下に示す。

【 0 0 3 8 】

【 化 1 3 】

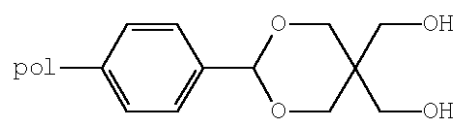
10

20

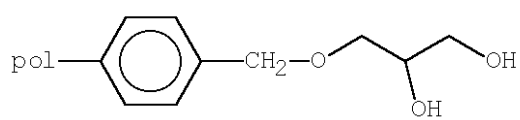
30

40

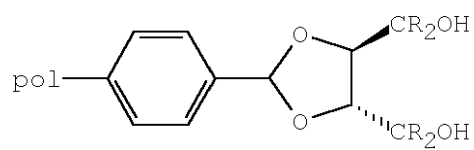




SD1



SD6

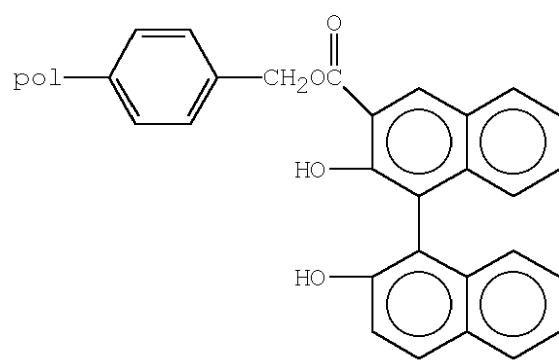


SD2, 3, 4

10

【 0 0 3 9 】

【 化 1 4 】

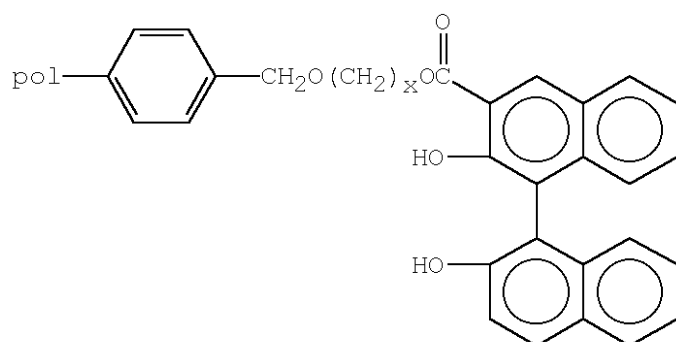


SD5, 12

20

【 0 0 4 0 】

【 化 1 5 】



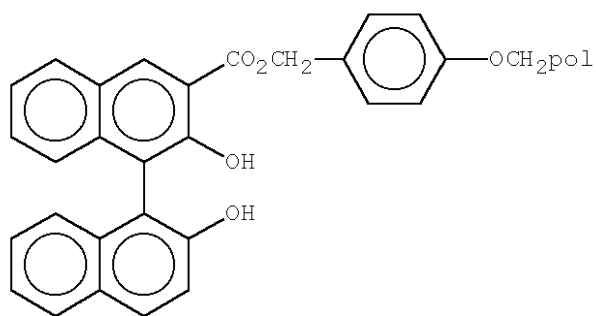
SD7, 8, 9

30

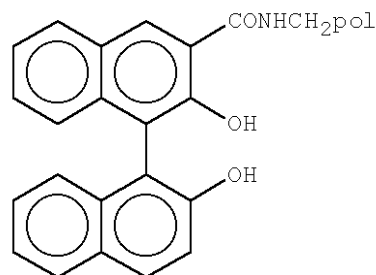
【 0 0 4 1 】

【 化 1 6 】

40



SD11

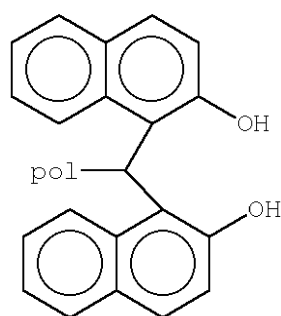


SD10

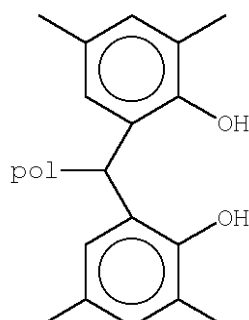
10

【 0 0 4 2 】

【 化 1 7 】



SD13



SD14

20

【 0 0 4 3 】

(ポリマーに担持されたビス(リン)配位子の説明と調製)

ポリマーに担持されたビス(リン)配位子は、当技術分野で知られている種々の方法によって調製することができる。例えば、国際公開第W O 9 3 , 0 3 8 3 9号パンフレット、米国特許第4,769,498号および米国特許第4,668,651号の記載を参照されたい。一般に、変換は、P-O結合を形成するための、ジオールと、典型的にはクロリドであるがそれに限定されないハロゲン化リンの反応を含む。ハロゲン化リンは、 $P Y_n X_{3-n}$ タイプの任意の化合物であってよく、ここでY=ハライド、X=アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、アリールで、およびn=3、2、または1である。本発明において最も有用なハロゲン化リンは、Y=C1、X=アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、またはアリール、およびn=1であるハロゲン化リンである。基Xは、1から50個の炭素原子を含むことができる。また、基Xは、必要に応じて、酸素、窒素、ハロゲンなどのヘテロ原子、および同様にエーテル、アルコール、エステル、アミドなどの官能基ならびにその他の官能基を含有してもよい。基Xは、結合して環状構造を形成していても、形成していなくてもよい。PX<sub>2</sub>部分は環を形成していてもよく、およびX<sub>2</sub>は、ジ(アルコキシド)、ジ(アリールオキシド)、ジ(アルキル)またはジ(アリール)であってもよい。多くのジアルキルクロロホスフィンおよびジアリールクロロホスフィン市販されているか、あるいは当技術分野で知られている方法、例えば、J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 9869によって調製することができる。ホスホクロリダイトは、当技術分野で知られている種々の方法によって調製することができる。例えば、Polymer, 1992, 33, 161、Inorg. Syn., 1966, 8, 68、米国特許第5,210,260号、Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, 535, 221の記載を参照されたい。例えば、三塩化リンと2,2'-ビフェノールの反応は、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイトを与える。

30

40

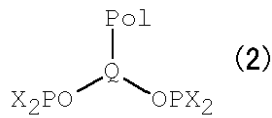
【 0 0 4 4 】

50

塩基存在下における式 1 の材料とこれらのクロロリン試薬の反応は、下に示す構造（X および Q は、上記で定義した通りである）によって例示されるポリマーに担持されたビス（リン）配位子を与える。

【 0 0 4 5 】

【 化 1 8 】



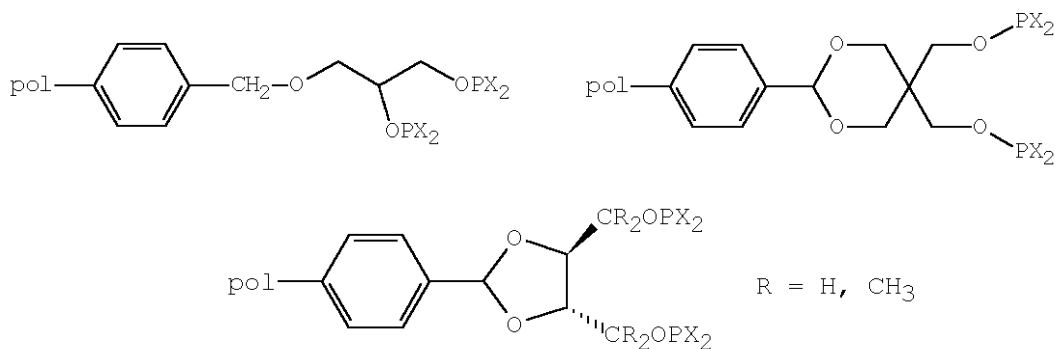
10

【 0 0 4 6 】

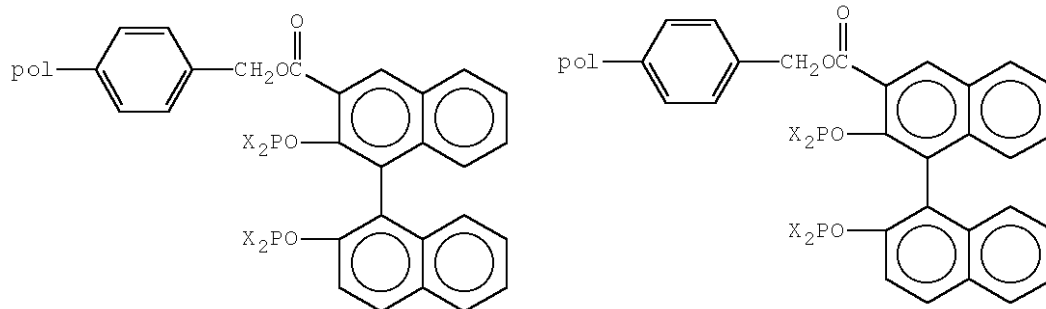
他の例も、同様の変換によって調製することができる。代表的構造を以下に示す。

【 0 0 4 7 】

【 化 1 9 】



20



30

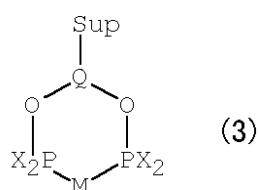
【 0 0 4 8 】

（ポリマーに担持された遷移金属触媒の説明および調製）

本発明の対象である遷移金属触媒は、以下に示す式（Q および X は、上記で定義した通りである）によって規定される。

【 0 0 4 9 】

【 化 2 0 】



40

【 0 0 5 0 】

50

Mは、触媒的変換を行うことができる遷移金属である。Mはさらに、触媒反応中に置換されるか、あるいは触媒の変換中に活性部分となる不安定な配位子を含むことができる。この点に関しては、いずれの遷移金属も考慮される。好ましい金属は、周期律表の8族、9族および10族を含む金属である。ヒドロホルミル化に好ましい金属は、ロジウム、コバルト、イリジウム、パラジウムおよび白金であり、最も好ましくはロジウムである。

【0051】

ヒドロホルミル化に適当な0価のロジウム化合物を、例えば、国際公開第WO95 30680号パンフレット、米国特許第3,907,847号、およびJ. Amer. Chem. Soc., 1993, 115, 2066に記載されているような、当技術分野で良く知られている技法に従って調製または生成することができる。有機リン配位子によって置換することができる配位子を含む0価のロジウム化合物は、0価のロジウムの好ましい供給源である。このような好ましい0価のロジウム化合物の例は、 $Rh(CO)_2$  (アセチルアセトナート) および  $Rh(CO)_2(C_4H_9COCHCO-t-C_4H_9)$ 、 $Rh_2O_3$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Rh(O_2CCH_3)_2$  および  $Rh(2-エチルヘキサン酸塩)$  である。炭素上に担持されたロジウムも、この点で使用するすることができる。

【0052】

(触媒プロセスの説明 - モノオレフィン化合物のヒドロホルミル化)

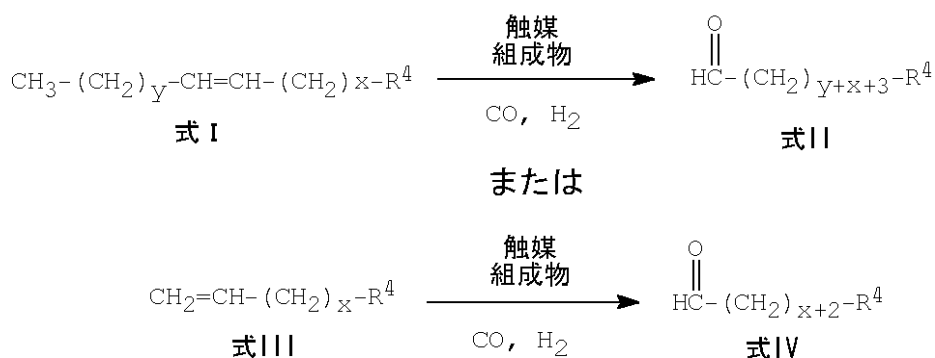
また、本発明は、前に説明しおよび式3によって表される担持されたロジウム触媒によって形成される触媒組成物の存在下において、非環式モノエチレン性不飽和化合物をCOおよび $H_2$ 源と反応させることを含むヒドロホルミル化方法を提供する。

【0053】

本発明の方法で有用な代表的エチレン性不飽和化合物を、式I、IIIまたはVで示し、生成される対応する末端アルデヒド化合物をそれぞれ、式II、IVまたはVIによって図示する。同種の参照文字は同一の意味を有する。

【0054】

【化21】



【0055】

(式中:

$R^4$ は、H、CN、 $CO_2R^5$ 、またはペルフルオロアルキルであり;

yは0から12の整数であり;

$R^4$ がH、 $CO_2R^5$ またはペルフルオロアルキルのとき、xは0から12の整数であり;

$R^4$ がCNのとき、xは1から12の整数であり;および

$R^5$ はアルキルである)

【0056】

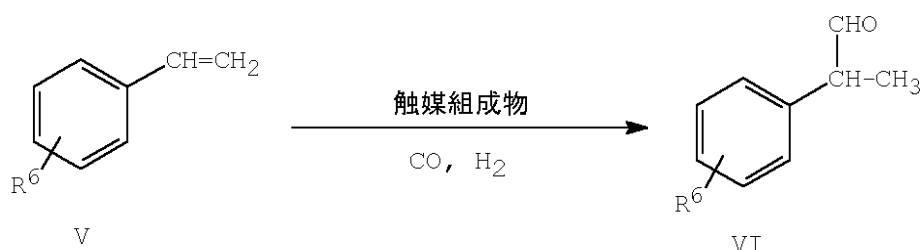
【化22】

10

20

30

40



## 【 0 0 5 7 】

$\text{R}^6$ は、20個までの炭素原子を有する、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリー、または縮合芳香族基であり； $\text{R}^6$ はさらに分枝または線状であってもよく； $\text{R}^6$ はまた、O、NおよびFなどのヘテロ原子を含んでいてもよい。

10

## 【 0 0 5 8 】

本発明に有用な、非共役の非環式、脂肪族、モノオレフィン性不飽和出発材料は、2から約30個の炭素原子を含む不飽和有機化合物を含む。モノオレフィンであるプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、3-ペンテン酸メチル、4-ペンテン酸メチル、3-ペンテンニトリル、および4-ペンテンニトリルが特に好ましい。実際問題として、非共役非環式脂肪族モノエチレン性不飽和化合物を本発明に従って使用するときには、約10重量%までのモノエチレン性不飽和化合物が共役異性体の形で存在してもよく、該共役異性体自身もヒドロホルミル化を受けることができる。本明細書で用いられる際に、「ペンテンニトリル」という用語は、「シアノブテン」と同一であることを意図している。適当な不飽和化合物は、非置換炭化水素ならびにシアノなどの触媒を攻撃しない基で置換された炭化水素を含む。これらの不飽和化合物は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-2、ヘキセン-2のような2から30個の炭素を含むモノエチレン性不飽和化合物；アレンのような非共役ジエチレン性不飽和化合物；および3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、ペント-3-エン酸メチルのような置換化合物；および、例えば、 $\text{C}_z\text{F}_{2z+1}$ （ $z$ は20までの整数である）のようなペル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を含む。また、モノエチレン性不飽和化合物は、ペント-2-エン酸メチルなどのようにエステル基と共役していてもよい。

20

## 【 0 0 5 9 】

好ましいものは、非共役線状アルケン、非共役線状アルケンニトリル、非共役線状アルケン酸エステル、線状アルク-2-エン酸エステルおよびペルフルオロアルキルエチレンである。最も好ましい基質は、3-および4-ペンテンニトリル、2-、3-、および4-ペンテン酸アルキル、および $\text{C}_z\text{F}_{2z+1}\text{CH=CH}_2$ （ $z$ は1から12までである）を含む。

30

## 【 0 0 6 0 】

好ましい生成物は、末端アルカンアルデヒド、線状ジアルデヒドアルキレン、線状脂肪族アルデヒドエステル、および3-（ペルフルオロアルキル）プロピオアルデヒドである。最も好ましい生成物は、 $n$ -ブチルアルデヒド、5-ホルミル吉草酸メチル、2-フェニルプロピオンアルデヒド、および5-シアノバレールアルデヒドである。

40

## 【 0 0 6 1 】

本発明によるヒドロホルミル化方法の反応条件は、一般に、例えば、参照により本明細書の一部をなすものとする米国特許第4,769,498号に記載の慣用の方法で用いられる条件と同一であり、具体的な出発エチレン性不飽和有機化合物に依存する。例えば、温度は、室温から200、好ましくは50~120であることができる。圧力は、大気圧から20MPaまで、好ましくは0.15から10MPaまで、より好ましくは0.2から1MPaまでである。原則として、圧力は、水素および一酸化炭素の分圧を合わせたものに等しい。しかしながら、付加的な不活性気体が存在してもよい。水素対一酸化炭素のモル比は通常、10対1と1対10との間で、好ましくは6対1と1対2との間である。

50

## 【0062】

ロジウム化合物の量は特に制限されないが、触媒活性および経済性に関して好ましい結果が得られるように必要に応じて選択される。一般に、反応媒体中のロジウムの濃度は、遊離金属として計算して10と10,000ppmとの間、およびより好ましくは50~500ppmの間である。

## 【0063】

多座リン配位子対ロジウムのモル比は特に制限されないが、触媒活性およびアルデヒド選択性に関して好ましい結果が得られるように必要に応じて選択される。この比（配位子のモル数対金属のモル数）は、一般に約0.5から100まで、および好ましくは1から10までである。

10

## 【0064】

溶媒が触媒、反応剤および生成物に対して有害でないことを条件として、溶媒の選択は決定的に重要ではない。溶媒は、出発不飽和化合物、アルデヒド生成物および/または副生成物などの反応剤の混合物であってもよい。適当な溶媒は、ケロシン、鉱油またはシクロヘキサンのような飽和炭化水素、ジフェニルエーテルテトラヒドロフラン、またはポリグリコールのようなエーテル、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンのようなケトン、メチルグルタロニトリルおよびベンゾニトリルのようなニトリル、トルエン、ベンゼンおよびキシレンのような芳香族化合物、吉草酸メチルおよびカプロラク톤のようなエステル、ジメチルホルムアミド、およびテトラメチレンスルホンのようなスルホンを含む。反応はまた、気相中の反応剤および生成物を用いて実施することができる。

20

## 【0065】

液体反応媒体を用いるときには、好ましくは、反応混合物は攪拌または振とうなどによりかき混ぜられる。

## 【0066】

気相ヒドロホルミル化の場合には、好ましい温度範囲は約50 から約180 であり、80 から130 が最も好ましい。反応剤および生成物すべてを気相に維持するが、しかし触媒の劣化を防ぐのに十分低く温度を選択しなければならない。特に好ましい温度は、使用される触媒、反応させるオレフィン化合物および所望の反応速度に、ある程度依存する。作働させる圧力は特に重要ではないが、約101.3から1013kPaが好都合である。圧力および温度の組合せは、すべての反応剤および生成物が気相中にとどまるように選択しなければならない。

30

## 【0067】

式3の担持されたロジウム触媒は、典型的には管状の反応器に充填され、その固体触媒上に、出発材料ならびに反応生成物を気相に維持するのに十分な高温において、ガス状のオレフィン化合物（例えばプロピレン）、CO、およびH<sub>2</sub>を連続的に通過させる。

## 【0068】

一酸化炭素、H<sub>2</sub>および/またはオレフィン出発原料は、ニートの蒸気として、またはアセトニトリルもしくはトルエンのような溶媒中のあらかじめ加熱された溶液として送ることができる。大気圧下では、キャリアーとして窒素または他の不活性ガスを用いる。その低コストにより、窒素が好ましい。反応生成物は室温で液体であり、および冷却することにより好都合に回収される。

40

## 【0069】

（実施例）

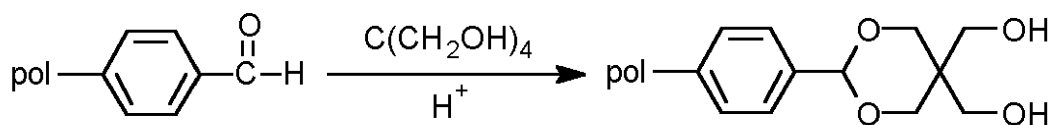
以下の非限定的実施例は、本発明をさらに例示する。別に記載のない限り、全てのパーセントは重量に基づく。

## 【0070】

（実施例1）

## 【0071】

【化23】



担持されたジオールSD1

## 【0072】

ペンタエリスリトール 10.2 g を最少量のジメチルスルホキシドに溶かし、次いで、溶液がわずかに濁るまでトルエンを加えた。次いで、ポリマーに担持されたベンズアルデヒド樹脂 (Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) または Polymer Laboratories, Ltd. (Shropshire, England) から市販されているメリフィールド樹脂の酸化によって調製される) 18.9 g および p - トルエンスルホン酸の数個の結晶を加えた。懸濁液を還流させ、凝縮液は、反応フラスコに戻す前に、ソックスレー抽出器中のモレキュラーシーブの層を通して。12 時間後、懸濁液を室温まで冷却し、ろ過によって樹脂を分離した。温 0.5 % NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、MeOH、次いでヘキサンで洗浄後、樹脂を真空中で乾燥した。IR : 3400 cm<sup>-1</sup> に O - H、1701 cm<sup>-1</sup> の C = O の完全な消失。

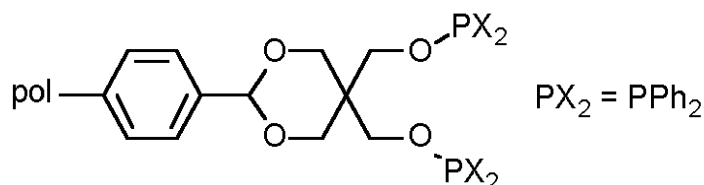
MAS <sup>13</sup>C { <sup>1</sup>H } NMR (CDCl<sub>3</sub>) : ポリマー主鎖および環の共鳴に加えて、102.7 (アセタール炭素)、70.7 (環 OCH<sub>2</sub>)、65.3、63.7 (アキシャル、エクアトリアル CH<sub>2</sub>OH)、39.6 (第四級炭素)。

## 【0073】

(実施例 2)

## 【0074】

## 【化 2 4】



担持された配位子SL1

## 【0075】

1.0 g の樹脂に担持されたジオールSD1を、ピリジン 15 mL 中に懸濁させた。0.97 g の PPh<sub>2</sub>Cl を、攪拌しながら滴下した。2.5 日後、樹脂をろ過し、ペンタン 5 × 10 mL で洗浄し、次いで真空中で乾燥した。

MAS <sup>13</sup>C { <sup>1</sup>H } NMR (CDCl<sub>3</sub>) : ポリマー主鎖および環の共鳴に加えて、102.7 (アセタール炭素)、70.3 (環 OCH<sub>2</sub>)、70.0、68.3 (アキシャル、エクアトリアル CH<sub>2</sub>OP)。

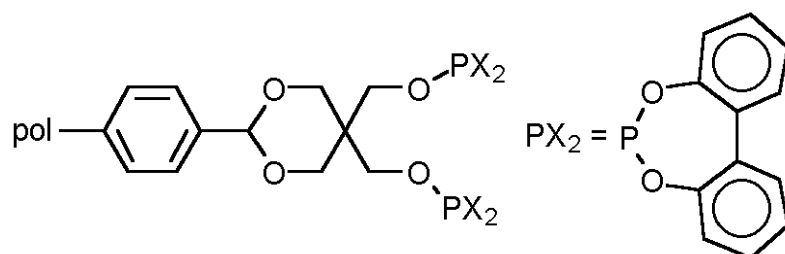
MAS <sup>31</sup>P { <sup>1</sup>H } NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 114、116 ppm。

## 【0076】

(実施例 3)

## 【0077】

## 【化 2 5】



担持された配位子SL2

【0078】

実施例2と同様の方法において、2.0 gのSD1をピリジン15 mL中に懸濁させた。1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイルホスホロクロリダイト(50質量%トルエン溶液)4.4 gを滴下した。得られたスラリーを終夜にわたり攪拌した。樹脂をろ過し、2 × 15 mLの50/50%のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ペンタン、次いで3 × 15 mLのペンタンで洗浄し、次いで真空中で乾燥した。

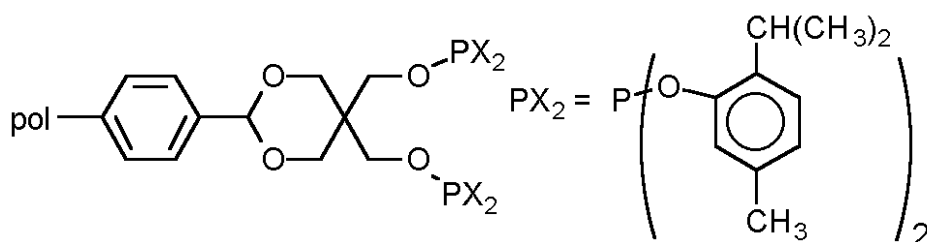
10

【0079】

(実施例4)

【0080】

【化26】



20

担持された配位子SL3-1

【0081】

実施例2と同様の方法において、2.0 gのSD1をピリジン15 mL中に懸濁させ、ビス(2-イソプロピル-5-メチルフェニル)ホスホロクロリダイトの0.2 Mトルエン溶液44 mLを滴下した。終夜にわたり攪拌した後、樹脂をろ過し、3 × 10 mLの50/50のピリジン/ペンタン、次いで2 × 10 mLのペンタンで洗浄し、最後に真空中で乾燥した。

30

2%ジビニルベンゼンで架橋した樹脂担体を用いて同一の実験を行い、担持された配位子SL3-2を得た。

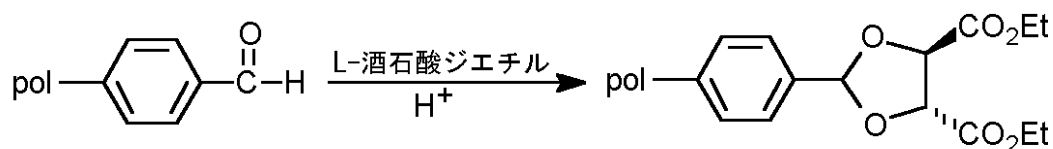
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}(CDCl<sub>3</sub>): 134 ppm。

【0082】

(実施例5)

【0083】

【化27】



40

【0084】

ポリマーに担持されたベンズアルデヒド樹脂(1%ジビニルベンゼン架橋)8.0 g、酒

50



石酸ジエチル 3.3 g、および p - トルエンスルホン酸の数個の結晶を、トルエン 50 mL 中で混合した。凝縮した蒸気をモレキュラーシーブの層を通過させて反応フラスコに戻しながら、混合物を 18 時間還流した。樹脂をろ過によって収集し、真空乾燥する前にアセトン (4 × 15 mL)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 15 mL)、ヘキサン (2 × 15 mL) および CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で洗浄した。

IR : 1730 cm<sup>-1</sup> に -CO<sub>2</sub>Et、1701 cm<sup>-1</sup> のアルデヒド C=O の完全な消失。

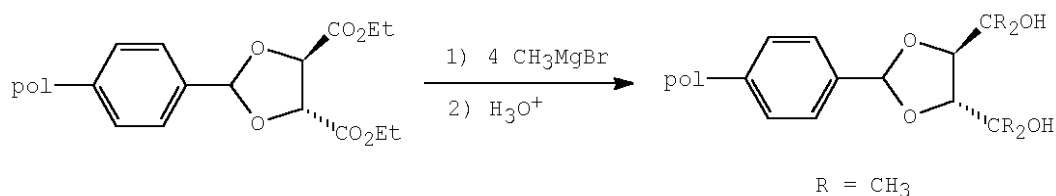
2% 架橋樹脂を用いて同一の実験を行い、同一の赤外スペクトルを持つ誘導体化された樹脂を得た。

【0085】

(実施例 6)

【0086】

【化 28】



担持されたジオールSD2

【0087】

実施例 5 のポリマーに担持されたジエステル 7.3 g を、乾燥 THF 100 mL 中に懸濁させ、次いで 0 °C まで冷却した。CH<sub>3</sub>MgBr の 3.0 M ジエチルエーテル溶液 11.4 mL を滴下した。混合物を室温まで温め、次いで 60 °C まで加熱した。3.5 時間後、混合物を 0 °C まで冷却し、次いで HCl 水溶液でクエンチした。ろ過によって生成物を収集し、H<sub>2</sub>O (3 × 15 mL)、アセトン (3 × 15 mL)、およびジエチルエーテル (2 × 15 mL) で洗浄し、そして最後に真空乾燥した。

IR : 3400 cm<sup>-1</sup> に O-H、1730 cm<sup>-1</sup> のエステル帯の完全な消失。

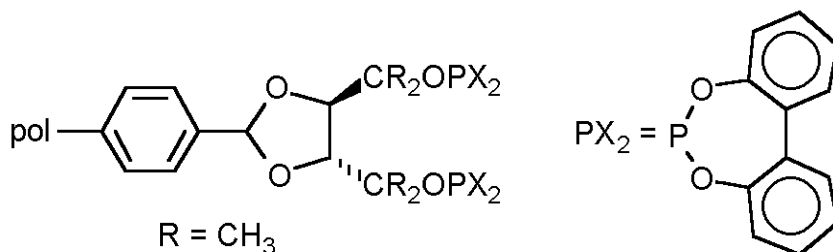
2% 架橋樹脂を用いて同一の実験を行い、同一の赤外スペクトルを持つ誘導体化された樹脂を得た。

【0088】

(実施例 7)

【0089】

【化 29】



担持された配位子SL6

【0090】

5.374 g の担持されたジオールSD2を、トルエン 50 mL およびピリジン 15 mL 中に懸濁させた。1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイト (50 質量%トルエン溶液) 8.04 g を滴下した。混合物を終夜にわたり 60 °C に加熱した。生成物をろ過し、真空乾燥する前にピリジン (2 × 15 mL)、ジエチルエーテル (3 × 15 mL)、およびヘキサン (15 mL) で洗浄した。

IR :  $3400\text{ cm}^{-1}$  の O - H の完全な消失。

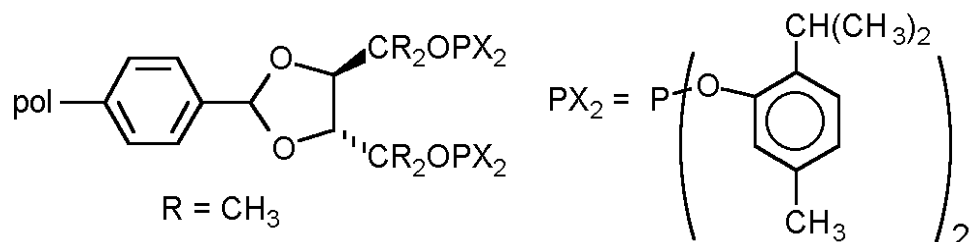
$^{31}\text{P}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) :  $153\text{ ppm}$ 。

【 0 0 9 1 】

( 実施例 8 )

【 0 0 9 2 】

【 化 3 0 】



10

担持された配位子SL7

【 0 0 9 3 】

樹脂に担持されたジオールSD2 (  $5.0\text{ g}$  ) を、ピリジン/トルエン (  $3/1$  ) 混合物中に懸濁させた。室温において、ビス ( 2 - イソプロピル - 5 - メチルフェニル ) ホスホクロリダイト  $3.82\text{ g}$  を、撹拌しながら滴下した。数時間後、樹脂をろ過し、真空乾燥する前にピリジン (  $4 \times 25\text{ mL}$  )、ジエチルエーテル (  $2 \times 25\text{ mL}$  )、およびペンタン (  $2 \times 25\text{ mL}$  ) で洗浄した。

20

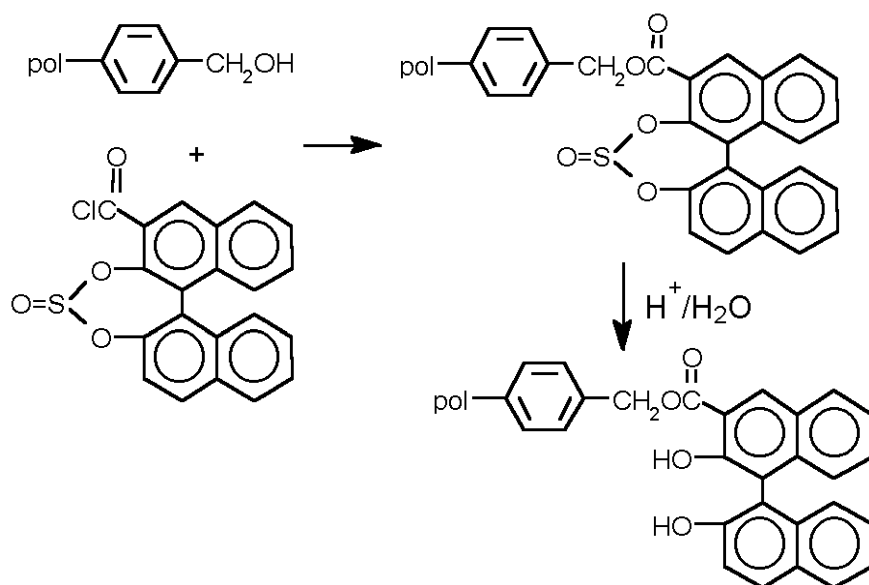
IR : O - H 帯の完全な消失。

【 0 0 9 4 】

( 実施例 9 )

【 0 0 9 5 】

【 化 3 1 】



30

40

担持されたジオールSD5

【 0 0 9 6 】

樹脂に担持されたベンジルアルコール  $0.525\text{ g}$  を  $\text{THF}$   $15\text{ mL}$  中に懸濁させ、次いで示されているスルホキシルで保護されたピナフトール酸塩化物  $0.236\text{ g}$  で処理した。スルホキシルで保護されたピナフトール酸塩化物は、2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸と2 - ナフトールの酸化的カップリングと、引き続いて塩化チオニルによる処理を行うことによって調製した。これらの変換は、当業者には良く知られている。混合物を室温で 1

50

日にわたり、および次いで45で1日撹拌した。反応をH<sub>2</sub>O/メタノールでクエンチし、ろ過し、真空乾燥する前に樹脂をトルエン、アセトン、メタノール、水、アセトン、およびヘキサンで洗浄した。

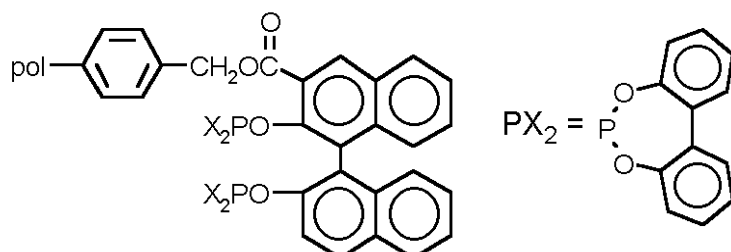
IR: 3430 cm<sup>-1</sup>にO-H、1729 cm<sup>-1</sup>にエステルC=O。

【0097】

(実施例10)

【0098】

【化32】



担持された配位子SL12

【0099】

樹脂に担持されたジオールSD5(1.80g)を、ピリジン1mLおよび1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホロクロリダイト(50質量%トルエン溶液)2.70gとともに、THF15mL中に懸濁させた。混合物を50で終夜にわたり撹拌し、ろ過した。真空乾燥の前に、生成物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(3×5mL)、THF(3×5mL)、トルエン(3×5mL)、およびペンタン(2×5mL)で洗浄した。

IRは、約3400 cm<sup>-1</sup>のO-Hのほぼ完全な消失を示した。

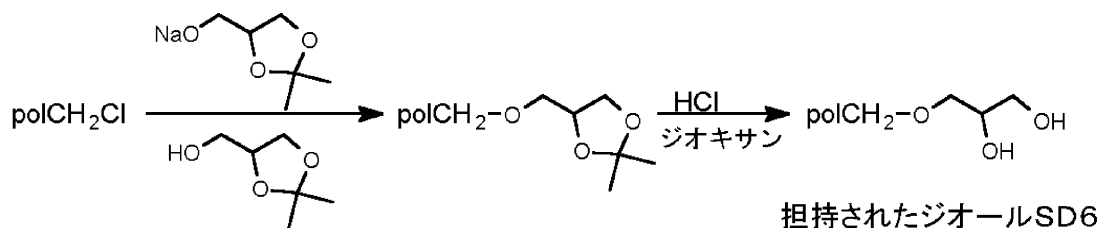
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}MAS NMR(CDCl<sub>3</sub>): 12.8の未同定の成分に加えて、144.2および137.8にブロードな共鳴。

【0100】

(実施例11)

【0101】

【化33】



担持されたジオールSD6

【0102】

この担持されたジオールは、Can. J. Chem., 1973, 51, 3756中の文献の手順によって調製した。メリフィールド樹脂18.8gを、ソルケタール(solketal)のナトリウム塩4.70gを含有するソルケタール50mL中に懸濁させた。混合物を80で終夜にわたり撹拌した。中間体ケタールをろ過により集め、次いで水(3×20mL)、アセトン(3×20mL)、およびヘキサン(3×20mL)で洗浄した。

IR(KBr): 1151、1211、1249 cm<sup>-1</sup>にC-O-C。

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}MAS NMR(CDCl<sub>3</sub>): 110.0、75.5、74.6、71.6、67.7。

【0103】

少量の10% HCl水溶液を含有するジオキサン200mLに懸濁することにより、担持されたケタールを脱保護した。混合物を室温で終夜にわたり撹拌した。ろ過、次いで真空

10

20

30

40

50

乾燥の前に、水、アセトン、およびTHFによる洗浄によって処理を完了した。

IR (KBr) :  $1156 \sim 1249 \text{ cm}^{-1}$  の C - O - C の消失、 $3430 \text{ cm}^{-1}$  に O - H が生成。

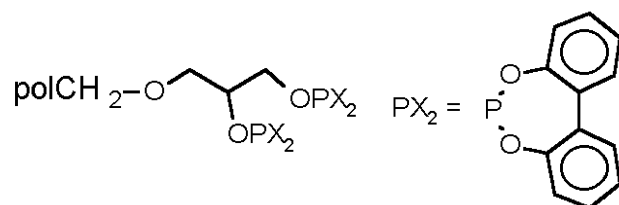
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  MAS NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $74.2$ 、 $72.2$ 、 $71.6$ 、 $64.8$ 、その他にポリマーの共鳴。

【0104】

(実施例12)

【0105】

【化34】



10

### 担持された配位子SL14

【0106】

1.185 g の担持されたジオール樹脂SD6をTHF 15 mL中に懸濁させた。1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホロリダイト(50質量%トルエン溶液) 1.8 gを滴下し、引き続いてピリジン1.0 mLを滴下した。得られた混合物を室温で3日間にわたり攪拌した。生成物をろ過により分離し、次いで $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、およびペンタンで徐々に洗浄した。次いで、生成物を真空乾燥した。

20

IR (KBr) :  $3430 \text{ cm}^{-1}$  の O - H の消失。

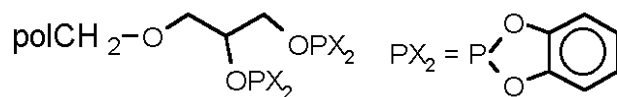
$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  MAS NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $25 \sim 7$  の少量の成分に加えて、 $144.4$ 、 $138.3$ 。

【0107】

(実施例13)

【0108】

【化35】



30

### 担持された配位子SL15

【0109】

樹脂に担持されたジオールSD6の1.40 gをTHF 15 mL中に懸濁させ、次いで1,2-フェニレンホスホロリダイト0.75 gおよびピリジン1 mLで処理した。得られた混合物を室温で3日間にわたり攪拌した。生成物をろ過し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、トルエン、およびペンタンで洗浄し、次いで減圧下で乾燥した。

40

IR (KBr) :  $3430 \text{ cm}^{-1}$  の O - H の消失。

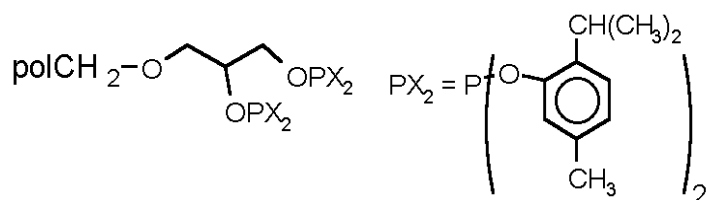
$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  MAS NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $144.2$ 、 $138.2$ 。

【0110】

(実施例14)

【0111】

【化36】



## 担持された配位子SL16

## 【0112】

1.40 g の担持されたジオール樹脂SD6をTHF 15 mL中に懸濁させ、次いでビス(2-イソプロピル-5-メチルフェニル)ホスホロクロリダイト1.53 g(トルエン溶液として)およびピリジン1 mLで処理した。混合物を室温で3日間にわたり攪拌した。生成物をろ過し、真空乾燥の前にCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CN、およびペンタンで洗浄した。

10

IR(KBr): 3430 cm<sup>-1</sup>のO-Hの消失。

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} MAS NMR(CDCl<sub>3</sub>): 134 ~ 127 および 25 ~ 0 の範囲のいくつかの少量成分に加えて、131.0、128.6。

元素分析: 81.44% C、7.83% H、3.09% P。

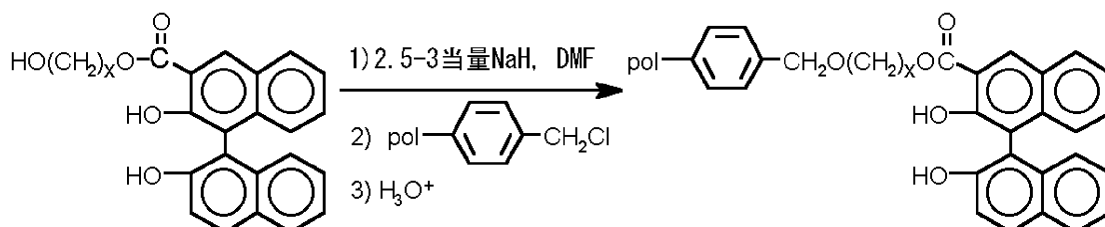
## 【0113】

(実施例15)

20

## 【0114】

## 【化37】



30

## 【0115】

(実施例15-1) x = 3、担持されたジオールSD7

示されているピナフトールエステル(x = 3) 2.33 gを、DMF中に溶解させた。NaH 0.39 g(2.7当量)を加えて、ガスの発生および橙色の溶液を与えた。20分後室温において、溶液をメリフィールド樹脂4.0 g(4.8ミリモルのCH<sub>2</sub>Cl)で処理した。混合物を98で終夜にわたり攪拌した。得られた樹脂をろ過により分離し、次いで減圧下で乾燥する前に95% EtOH、アセトン、THF、トルエン、およびヘキサンで洗浄した。

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3441 および 3223 (O-H)、1685 (C=O)。

## 【0116】

(実施例15-2) x = 4、担持されたジオールSD8

同様の方法において、5.83 gのピナフトールモノエステル(x = 4)、0.94 gのNaH、およびメリフィールド樹脂9.6 gを、DMF 30 mL中で反応させた。80で終夜にわたり加熱後、樹脂を分離し、前述の方法により洗浄した。

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3583、3419 および 3223 (O-H)、1674 (C=O)。

40

## 【0117】

(実施例15-3) x = 2、担持されたジオールSD9

この樹脂を、1.20 gのピナフトールモノエステル(x = 2)、0.22 gのNaH、およびメリフィールド樹脂2.4 gから同様に調製し、分離した。

50

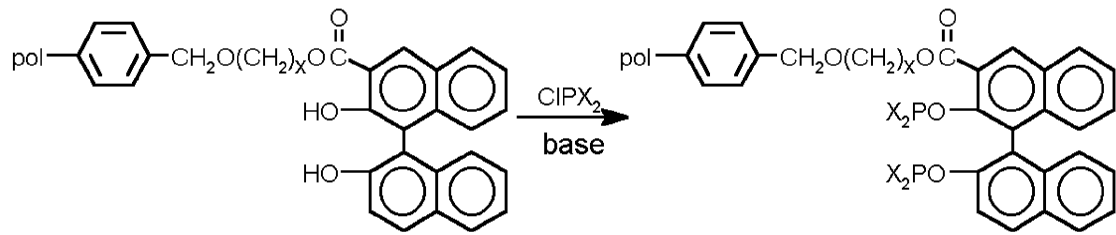
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3451、1690 (C=O)。

【0118】

(実施例16)

【0119】

【化38】



10

SL17~22

【0120】

以下は、この種類の担持されたビス(ホスファイト)配位子および触媒を合成するための一般的実施例である。この一般経路によって調製される担持された配位子および触媒の例を第1表に示す。

【0121】

(実施例16-1)  $x = 4$ 、 $\text{X}_2 = 1$ , 1'-ビフェノキシ

20

実施例15-2由来のピナフトールに担持された樹脂SD8(2.0g)をTHF10mL中に懸濁させ、次いで、ピリジン3mLおよび1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホロクロリダイトの50質量%トルエン溶液2.5gを加えた。黄色の樹脂が直ちに脱色した。混合物を室温で終夜にわたり攪拌し、次いで、ろ過および樹脂をピリジン、THF、およびペンタンで洗浄することにより処理した。淡黄色の担持された配位子SL17を真空中で乾燥した。

【0122】

【表1】

第1表

30

実施例	$x$	$\text{X}_2$	担持された配位子の符号
16-2	$x=3$	1,1'-ビフェノキシ	SL18
16-3	$x=3$	1,2-フェニレンジオキシ	SL19
16-4	$x=4$	1,2-フェニレンジオキシ	SL20

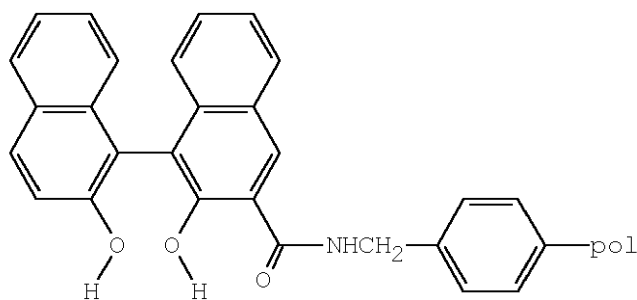
【0123】

(実施例17)

40

【0124】

【化39】



SD10

## 担持されたジオールSD10

10

## 【0125】

実施例30に示すスルホキシルで保護されたビナフトール酸塩化物(5.9g、15ミリモル)を、乾燥DMF 150mL中に溶解させた。市販のベンジルアミン樹脂(6.1g、6ミリモル)、次いでジイソプロピルエチルアミン(DIEA)(26mL、150ミリモル)を加えた。空気を排除しながら、混合物をRotovap上で終夜にわたりかき混ぜた。反応混合物に対して水(4mL、220ミリモル)を加え、懸濁液をさらに3時間回転させた。樹脂をろ過し、真空乾燥の前に、DMFで徹底的に洗浄し、次いでCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>およびヘキサンで洗浄した。IR(KBr): 3422 cm<sup>-1</sup>(br)および3535 cm<sup>-1</sup>(ショルダー)にOHおよびNH、1652 cm<sup>-1</sup>にアミド。

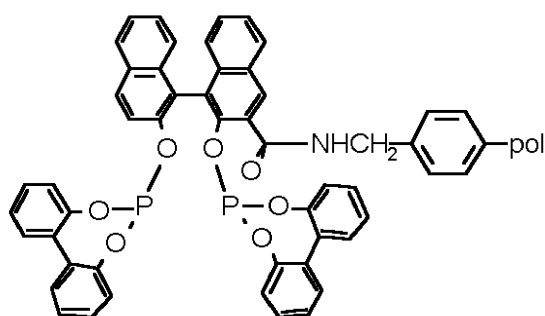
20

## 【0126】

(実施例18)

## 【0127】

## 【化40】



## 担持された配位子SL23

30

## 【0128】

樹脂に担持されたジオールSD10(1.33g、1.0ミリモル)、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイト(50質量%トルエン溶液)2.0g(4.0ミリモル)および乾燥トルエン10mLを含む懸濁液に、DIEA(1.7mL、10ミリモル)を加えた。得られた混合物を室温で終夜にわたりボルテックス(vortexed)した。褐色の生成物をろ過し、トルエン、DMF、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、ヘキサンで洗浄し、そして真空乾燥して、綿毛状の固体に導かれた。

40

IR(KBr): 3433 cm<sup>-1</sup>(m)にNH、1659 cm<sup>-1</sup>(s)にアミド元素分析: C% 83.27、H% 6.61、N% 1.06、P% 2.12。

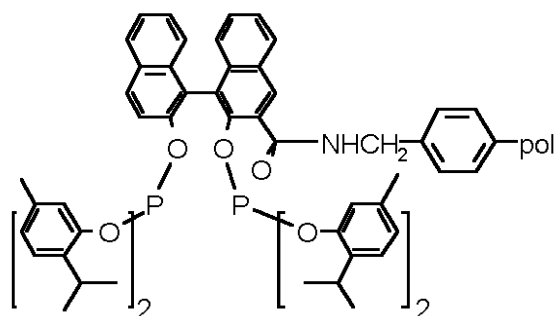
## 【0129】

(実施例19)

## 【0130】

## 【化41】

50



担持された配位子SL24

10

## 【0131】

この配位子を、実施例18の手順と同一の手順に従い、ビス(2-イソプロピル-5-メチルフェニル)ホスホクロリダイト1.46g(4.0ミリモル)を用いて調製した。

IR(KBr):  $3431\text{ cm}^{-1}$  (m)にNH、 $1666\text{ cm}^{-1}$  (s)にアミド。

元素分析: C%84.01、H%7.07、N%1.25、P%1.53。

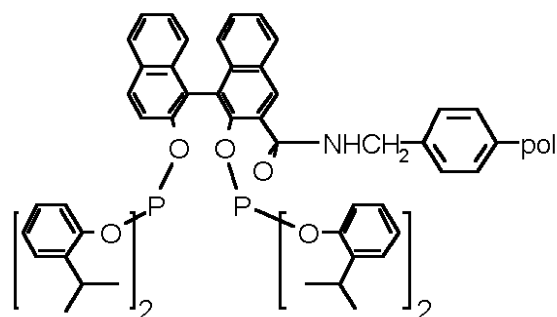
## 【0132】

(実施例20)

## 【0133】

## 【化42】

20



担持された配位子SL25

30

## 【0134】

この生成物を、実施例18に関して記載された手順に従い、ビス(2-イソプロピルフェニル)ホスホクロリダイト1.34gおよび同量の樹脂、DIEAおよびトルエンを用いて合成した。

IR(KBr):  $3432\text{ cm}^{-1}$  (s)にNH、 $1656\text{ cm}^{-1}$  (s)にアミド  
元素分析: C%83.25、H%6.97、N%1.30、P%1.56。

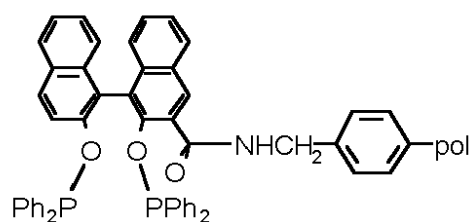
## 【0135】

(実施例21)

## 【0136】

## 【化43】

40



担持された配位子SL26

## 【0137】

50



クロロジフェニルホスフィン 0.718 ml (4 ミリモル) を用いて、実施例 18 に関して記載された同一の手順に従った。

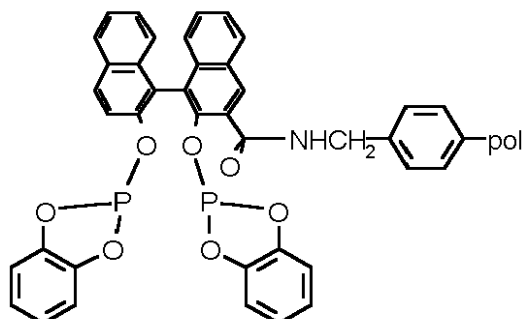
IR (KBr) :  $3422\text{ cm}^{-1}$  (s) に NH、 $1656\text{ cm}^{-1}$  (s) にアミド元素分析 : C % 85.94、H % 6.57、N % 1.28、P % 2.01。

【0138】

(実施例 22)

【0139】

【化 44】



10

担持された配位子 SL27

20

【0140】

この配位子を、実施例 18 の手順と同一の手順に従い、1,2-フェニレンホスホロクロリダイト 698 mg (4.0 ミリモル) を用いて合成した。

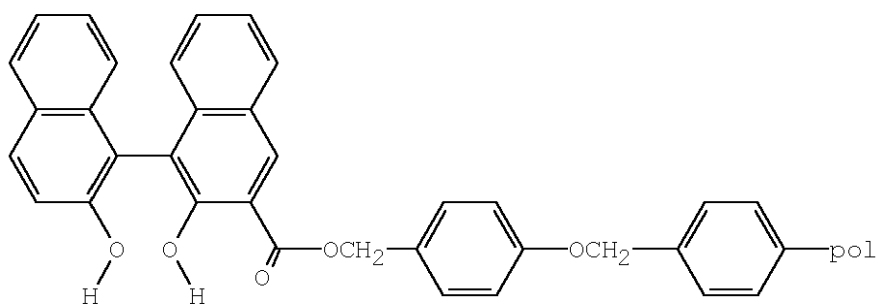
IR (KBr) :  $3437\text{ cm}^{-1}$  (m) に NH、 $1667\text{ cm}^{-1}$  (s) にアミド元素分析 : C % 82.24、H % 6.26、N % 1.19、P % 2.54。

【0141】

(実施例 23)

【0142】

【化 45】



30

SD11

担持されたジオール SD11

40

【0143】

市販の Wang 樹脂 10 g (6.9 ミリモル)、実施例 30 で示されるスルホキシルで保護されたピナフトール酸塩化物 8.2 g (20.7 ミリモル)、および 36 ml の DIEA を用いて、実施例 44 の記載と同一手順を用いた。

IR (KBr) :  $3443\text{ cm}^{-1}$  (br) に OH、 $1678\text{ cm}^{-1}$  (s) にエステル。

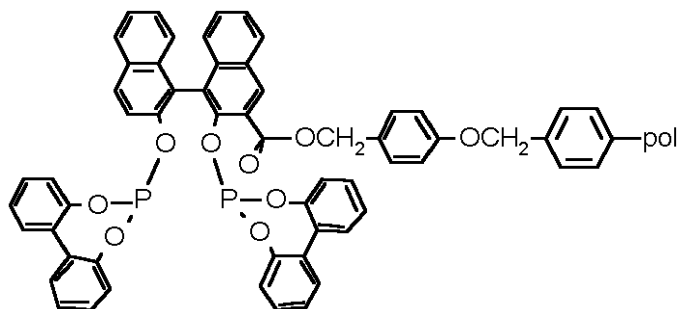
【0144】

(実施例 24)

【0145】

50

## 【化 4 6】



10

## 担持された配位子SL28

## 【 0 1 4 6】

この生成物を、実施例 18 に関して記載された同一の手順に従い、2.17 g (1.0 ミリモル) の樹脂に担持されたジオールSD11、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイト 2 g (50 質量%トルエン溶液、4.0 ミリモル)、1.7 ml (10 ミリモル) のDIEAおよび無水トルエン15 mlを用いて得た。

IR (KBr) :  $1743\text{ cm}^{-1}$  (vs)、 $1680\text{ cm}^{-1}$  (m)。

元素分析 : C % 86.34、H % 7.00、P % 0.77。

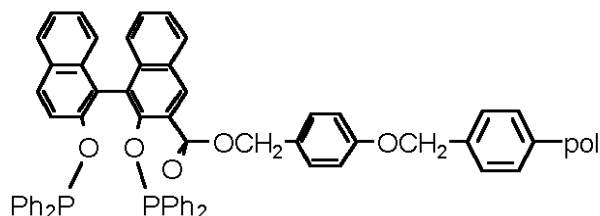
20

## 【 0 1 4 7】

(実施例 25)

## 【 0 1 4 8】

## 【化 4 7】



30

## 担持された配位子SL29

## 【 0 1 4 9】

この化合物を、実施例 18 について記載された手順に従い、2.17 g (1.0 ミリモル) の担持されたジオールSD11、クロロジフェニルホスフィン 884 mg (4.0 ミリモル)、1.7 ml (10 ミリモル) のDIEAおよびトルエン15 mlを用いて製造した。

IR (KBr) :  $1744\text{ cm}^{-1}$  (m)、 $1680\text{ cm}^{-1}$  (s)

元素分析 : C % 86.55、H % 6.85、P % 0.59。

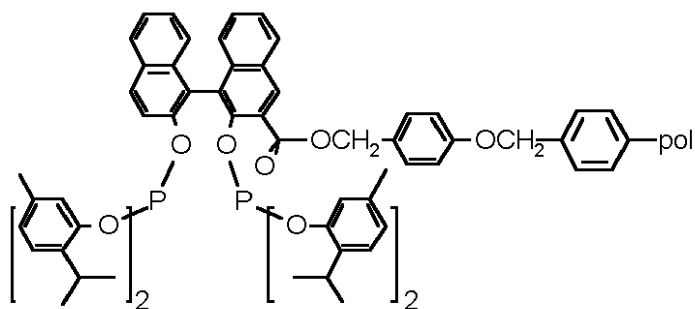
40

## 【 0 1 5 0】

(実施例 26)

## 【 0 1 5 1】

## 【化 4 8】



担持された配位子SL30

10

## 【0152】

2.17 g (1.0ミリモル)の樹脂SD11、ビス(2-イソプロピル-5-メチルフェニル)ホスホクロリダイト1.46 g (4.0ミリモル)、1.7 ml (10ミリモル)のDIEAおよびトルエン15 mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

IR (KBr):  $1744\text{ cm}^{-1}$  (vs)、 $1680\text{ cm}^{-1}$  (m)

元素分析: C % 85.49、H % 7.04、P % 0.64。

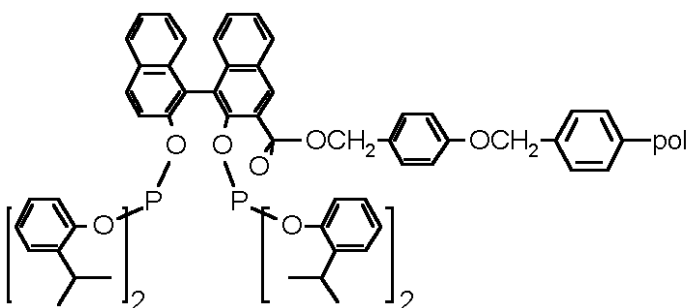
## 【0153】

(実施例27)

20

## 【0154】

## 【化49】



担持された配位子SL31

30

## 【0155】

2.17 g (1.0ミリモル)の担持されたジオールSD11、ビス(2-イソプロピルフェニル)ホスホクロリダイト1.34 g (4.0ミリモル)、1.7 ml (10ミリモル)のDIEAおよびトルエン15 mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

IR (KBr):  $1722\text{ cm}^{-1}$  (w)、 $1678\text{ cm}^{-1}$  (m)

元素分析: C % 86.51、H % 7.12、P % 0.42。

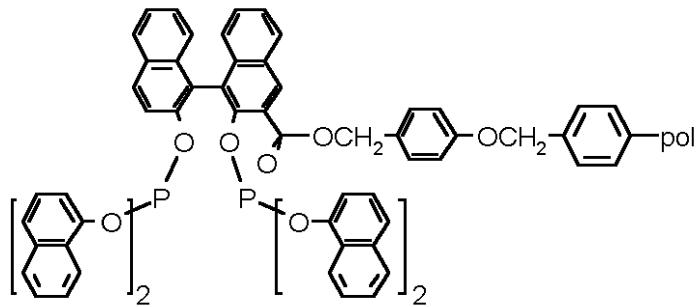
40

## 【0156】

(実施例28)

## 【0157】

## 【化50】



担持された配位子SL32

10

## 【0158】

この配位子を、実施例18について記載された同一の手順に従い、2.17g(1.0ミリモル)の担持されたジオールSD11、ビス(1-ナフチル)ホスホクロリダイト1.41g(4.0ミリモル)、1.7ml(10ミリモル)のDIEAおよびトルエン14mlを用いて製造した。

IR(KBr):  $1726\text{ cm}^{-1}$  (m)、 $1674\text{ cm}^{-1}$  (w)

元素分析: C% 84.97、H% 8.23、P% 0.55。

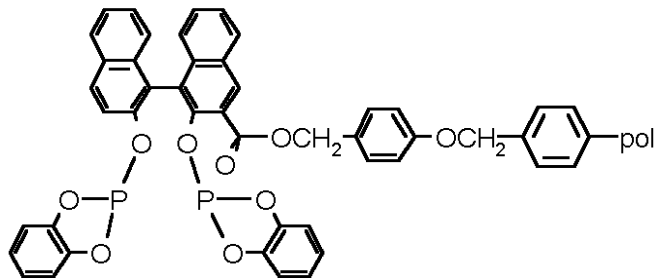
## 【0159】

(実施例29)

20

## 【0160】

## 【化51】



担持された配位子SL33

30

## 【0161】

2.17g(1.0ミリモル)の樹脂に担持されたジオールSD11、1,2-フェニルホスホクロリダイト884mg(4.0ミリモル)、1.7ml(10ミリモル)のDIEAおよびトルエン14mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

IR(KBr):  $1726\text{ cm}^{-1}$  (m)、 $1674\text{ cm}^{-1}$  (w)

元素分析: C% 85.35、H% 6.57、P% 0.51。

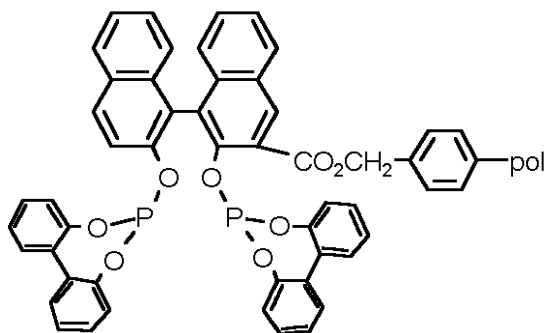
40

## 【0162】

(実施例30)

## 【0163】

## 【化52】



担持された配位子SL34

10

## 【0164】

この配位子を、実施例18について記載された同一の手順に従い、1.17g(1.0ミリモル)の担持されたジオールSD5、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイト2g(50質量%トルエン溶液)(4.0ミリモル)、1.7ml(10ミリモル)のDIEAおよびトルエン10mlを用いて調製した。

IR(KBr):  $1742\text{ cm}^{-1}$  (vs)、 $1680\text{ cm}^{-1}$  (m)

元素分析: C% 84.69、H% 6.51、P% 1.03。

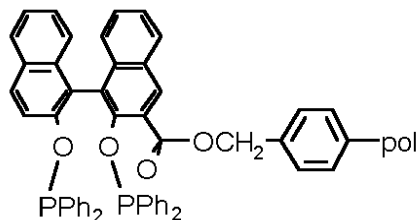
## 【0165】

(実施例31)

## 【0166】

## 【化53】

20



担持された配位子SL35

30

## 【0167】

1.17g(1.0ミリモル)の担持されたジオールSD5、884mg(4.0ミリモル)のClPPh<sub>2</sub>、1.7ml(10ミリモル)のDIEAおよびトルエン10mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

IR(KBr):  $1741\text{ cm}^{-1}$  (vs)

元素分析: C% 85.45、H% 6.74、P% 1.14。

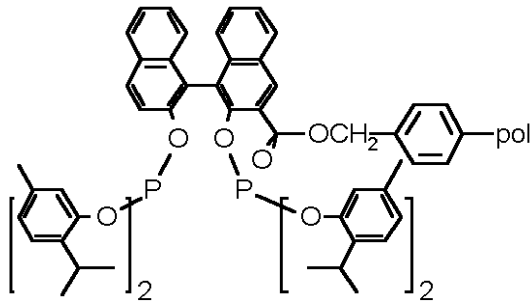
## 【0168】

(実施例32)

## 【0169】

## 【化54】

40



担持された配位子SL36

10

## 【0170】

この生成物を、実施例18についての手順と同一の手順に従い、2.35g(2.0ミリモル)の樹脂に担持されたジオールSD5、ビス(2-イソプロピル-5-メチルフェニル)ホスホクロリダイト2.91g(8.0ミリモル)、3.4ml(10ミリモル)のDIEAおよびトルエン20mlを用いて合成した。

IR(KBr):  $1741\text{ cm}^{-1}$  (vs)、 $1684\text{ cm}^{-1}$  (w)

元素分析: C% 84.62、H% 6.92、P% 0.79。

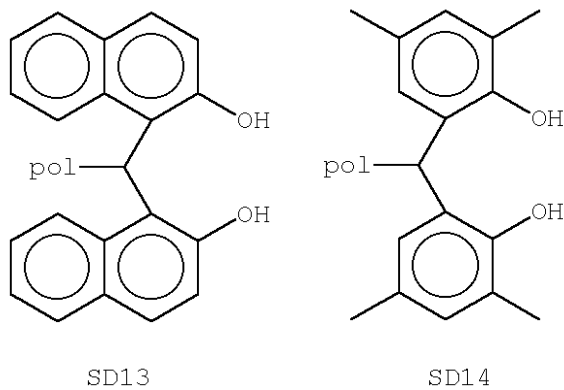
## 【0171】

(実施例33)

## 【0172】

## 【化55】

20



SD13

SD14

担持されたジオールSD13

30

## 【0173】

実施例1に記載される樹脂に担持されたベンズアルデヒド(407mg、0.5ミリモル)、2-ナフトール(576mg、2ミリモル)、氷酢酸(5ml)、 $\text{CHCl}_3$ (1ml)および塩酸(0.5ml)を、ボルテクサー(vortexer)により5日間にわたり混合した。生成物をろ過し、真空乾燥の前に、水性THFで洗浄し、次いでTHFで徹底的に洗浄した。

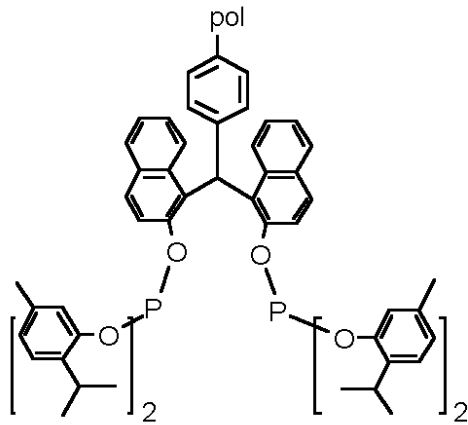
## 【0174】

(実施例34)

## 【0175】

## 【化56】

40



10

担持された配位子SL37

## 【0176】

2.17 g (2.0ミリモル)の担持されたジオールSD13、ビス(2-イソプロピル-5-メチルフェニル)ホスホクロリダイト2.91 g (8.0ミリモル)、3.4 ml (10ミリモル)のDIEAおよびトルエン10 mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

元素分析：C % 90.40、H % 7.26、P % 0.61。

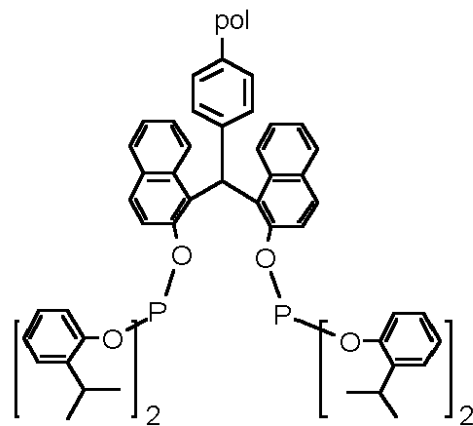
20

## 【0177】

(実施例35)

## 【0178】

## 【化57】



30

担持された配位子SL38

## 【0179】

2.17 g (2.0ミリモル)の樹脂SD13、ビス(2-イソプロピルフェニル)ホスホクロリダイト2.69 g (8.0ミリモル)、3.4 ml (10ミリモル)のDIEAおよびトルエン10 mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

40

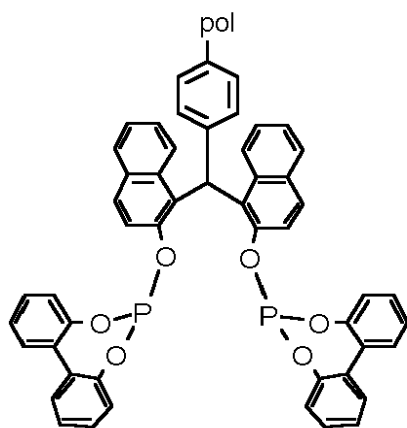
元素分析：C % 90.10、H % 7.15、P % 0.48。

## 【0180】

(実施例36)

## 【0181】

## 【化58】



10

担持された配位子SL39

## 【0182】

この配位子を、実施例18について記載された手順に従い、2.17g(2.0ミリモル)の樹脂SD13、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイト2g(50質量%トルエン溶液、8.0ミリモル)、3.4ml(10ミリモル)のDIEA、およびトルエン20mlを用いて調製した。

元素分析：C%90.28、H%6.97、P%0.54。

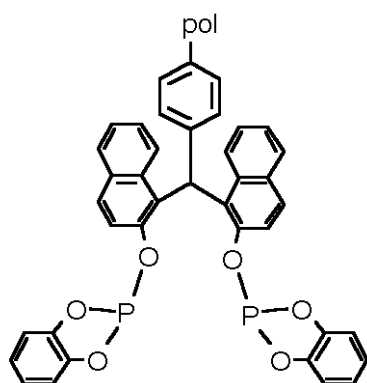
20

## 【0183】

(実施例37)

## 【0184】

## 【化59】



30

担持された配位子SL40

## 【0185】

1.09g(1.0ミリモル)の樹脂SD13、1,2-フェニレンホスホクロリダイト0.7g(4.0ミリモル)、1.7ml(10ミリモル)のDIEA、およびトルエン10mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

40

元素分析：C%89.82、H%6.35、P%1.19。

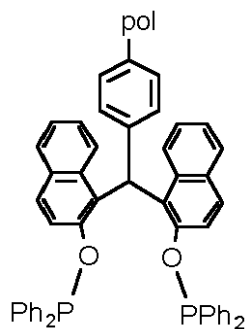
## 【0186】

(実施例38)

## 【0187】

## 【化60】





10

### 担持された配位子SL41

#### 【0188】

この生成物を、実施例18について記載された同一の手順に従い、2.17g(2.0ミリモル)の樹脂SD13、1.77g(8.0ミリモル)の $\text{PPh}_2\text{Cl}$ 、3.4ml(10ミリモル)のDIEA、およびトルエン10mlを用いて得た。

元素分析：C%89.90、H%7.46、P%0.81。

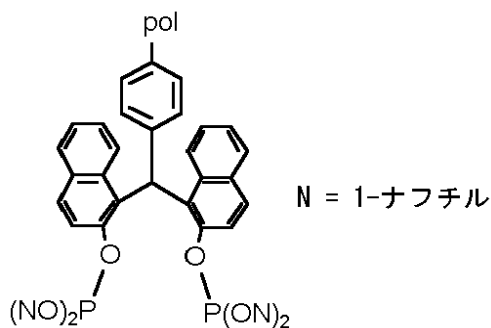
#### 【0189】

(実施例39)

#### 【0190】

20

#### 【化61】



30

### 担持された配位子SL42

#### 【0191】

2.17g(2.0ミリモル)の樹脂SD13、ビス(1-ナフチル)ホスホロクロリダイト2.82g(8.0ミリモル)、3.4ml(10ミリモル)のDIEA、およびトルエン20mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

元素分析：C%90.34、H%7.38、P%0.43。

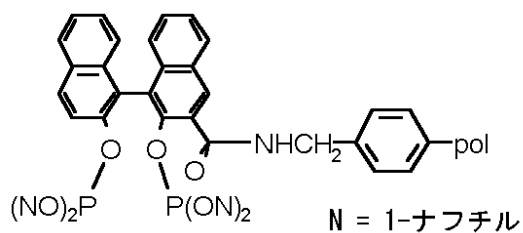
#### 【0192】

(実施例40)

#### 【0193】

40

#### 【化62】



### 担持された配位子SL43

50

## 【 0 1 9 4 】

1.79 g (1.35 ミリモル) の担持されたジオール樹脂 S D 1 0、ビス(1-ナフチル)ホスホクロリダイト 1.9 g (5.4 ミリモル)、2.3 ml (10 ミリモル) の D I E A、およびトルエン 15 ml を用いて、実施例 18 について記載された同一の手順に従った。

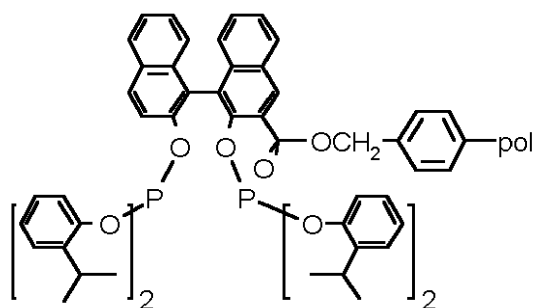
I R (K B r) :  $3436\text{ cm}^{-1}$  (m) に NH、 $1668\text{ cm}^{-1}$  (s) にアミド元素分析 : C % 83.99、H % 6.65、N % 1.22、P % 1.60。

## 【 0 1 9 5 】

(実施例 4 1)

## 【 0 1 9 6 】

## 【 化 6 3 】



担持された配位子 SL44

## 【 0 1 9 7 】

2.35 g (2.0 ミリモル) の担持されたジオール樹脂 S D 5、ビス(2-イソプロピルフェニル)ホスホクロリダイト 2.69 g (8.0 ミリモル)、3.4 ml (10 ミリモル) の D I E A、およびトルエン 20 ml を用いて、実施例 18 について記載された同一の手順に従った。

I R (K B r) :  $1738\text{ cm}^{-1}$  (s)、 $1676\text{ cm}^{-1}$  (s)

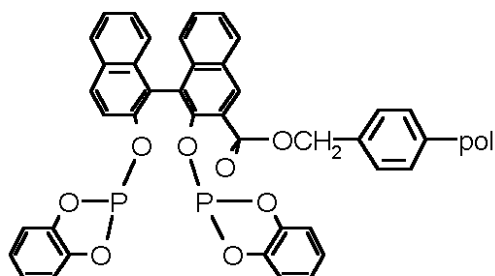
元素分析 : C % 83.78、H % 6.49、P % 1.00。

## 【 0 1 9 8 】

(実施例 4 2)

## 【 0 1 9 9 】

## 【 化 6 4 】



担持された配位子 SL45

## 【 0 2 0 0 】

2.35 g (2.0 ミリモル) の樹脂 S D 5、1,2-フェニレンホスホクロリダイト 2.69 g (8.0 ミリモル)、3.4 ml (10 ミリモル) の D I E A およびトルエン 20 ml を用いて、実施例 18 について記載された同一の手順に従った。

I R (K B r) :  $1739\text{ cm}^{-1}$  (s)、 $1656\text{ cm}^{-1}$  (s)

元素分析 : C % 83.00、H % 6.26、P % 1.70。

## 【 0 2 0 1 】

10

20

30

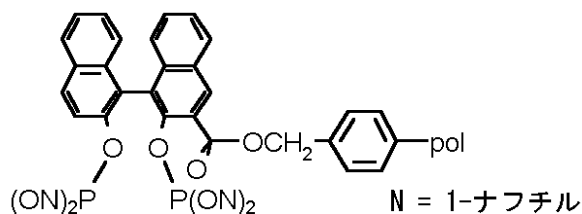
40

50

(実施例 43)

【0202】

【化65】



担持された配位子SL46

10

【0203】

2.35 g (2.0ミリモル)の樹脂SD5、ビス(1-ナフチル)ホスホロクロリダイト2.82 g (8.0ミリモル)、3.4 ml (10ミリモル)のDIEA、およびトルエン20 mlを用いて、実施例18について記載された同一の手順に従った。

IR (KBr) :  $1739\text{ cm}^{-1}$  (vs)、 $1681\text{ cm}^{-1}$  (m)

元素分析 : C % 84.38、H % 6.94、P % 1.25。

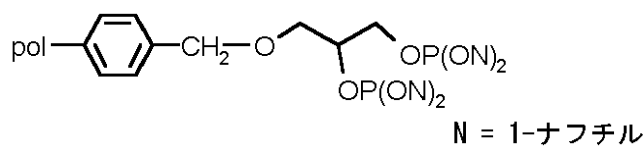
【0204】

(実施例 44)

【0205】

20

【化66】



担持された配位子SL48

【0206】

この担持されたビス(ホスファイト)を、ビス(1-ナフチル)ホスホロクロリダイトおよび担持されたジオールSD6を用いて、実施例12に記載される同一の手順に従って調製した。

30

元素分析 : C % 85.81、85.99、H % 7.16、7.39、P % 0.96。

【0207】

(実施例 45)

担持されたジオールSD14

氷冷した硫酸水溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4$  15 ml、 $\text{H}_2\text{O}$  12 ml)に対して、2,4-ジメチルフェノール(6.95 ml、57.6ミリモル)および実施例1に記載される樹脂に担持されたベンズアルデヒド(5.85 g、7.2ミリモル)を添加した。IRスペクトルで出発材料が観察されなくなるまで(数日間)、反応混合物を振とうした。樹脂をろ過によって収集し、水性アセトン、水性THFで洗浄し、およびTHFで徹底的に洗浄し、真空乾燥した。IR (KBr) :  $3444\text{ cm}^{-1}$  (br, s) にOH。

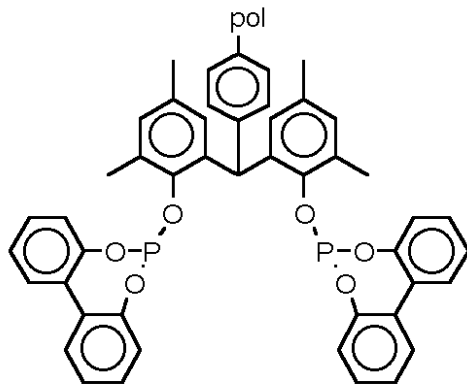
40

【0208】

(実施例 46)

【0209】

【化67】



10

### 担持された配位子SL51

#### 【0210】

この配位子を、1.5 g (3.15 ミリモル) の担持されたジオールSD14、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルホスホクロリダイト6.3 g (50 質量%トルエン溶液、12.6 ミリモル)、5.5 ml のDIEAおよび無水トルエン15 mlを用いて、実施例18について記載された手順に従って調製した。

元素分析: C % 85.33、H % 7.11、P % 1.94。

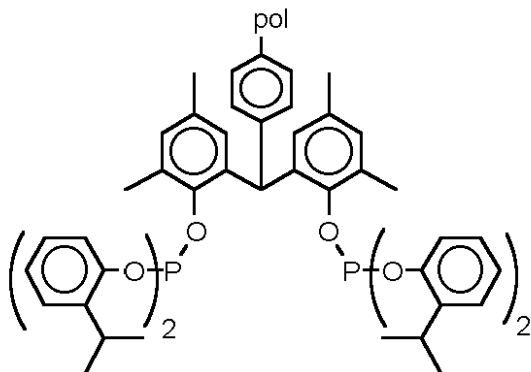
#### 【0211】

20

(実施例47)

#### 【0212】

#### 【化68】



30

### 担持された配位子SL52

#### 【0213】

この担持された配位子を、1.5 g (3.15 ミリモル) の担持されたジオールSD14、ビス(2-イソプロピルフェニル)ホスホクロリダイト4.2 g (12.6 ミリモル)、5.5 ml のDIEA、および無水トルエン15 mlを用いて、実施例18について記載された手順に従って調製した。

40

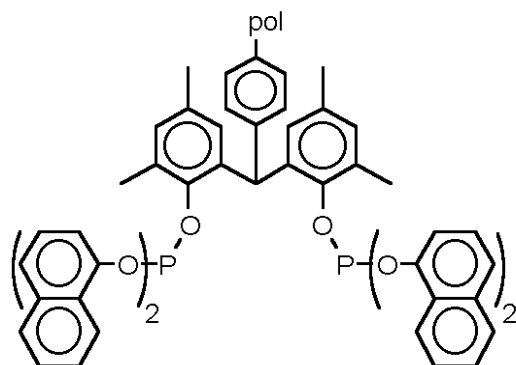
元素分析: C % 85.80、H % 7.67、P % 2.56。

#### 【0214】

(実施例48)

#### 【0215】

#### 【化69】



10

担持された配位子SL54

## 【0216】

この配位子を、1.5 g (3.15ミリモル)の樹脂SD14、ビス(1-ナフチル)ホスホロクロリダイト4.4 g (12.6ミリモル)、5.5 mlのDIEAおよび無水トルエン15 mlを用いて、実施例18に記載された手順に従って調製した。

元素分析：C % 85.94、H % 7.25、P % 1.91。

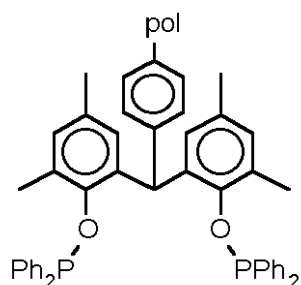
## 【0217】

(実施例49)

20

## 【0218】

## 【化70】



30

担持された配位子SL55

## 【0219】

この担持された配位子を、1.5 g (3.15ミリモル)の樹脂SD14、2.8 g (12.6ミリモル)のClPPh<sub>2</sub>、5.5 mlのDIEAおよび無水トルエン15 mlを用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

元素分析：C % 87.65、H % 7.57、P % 2.17。

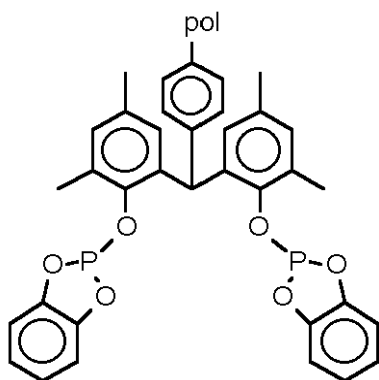
## 【0220】

(実施例50)

40

## 【0221】

## 【化71】



10

### 担持された配位子SL56

#### 【0222】

この担持された配位子を、1.5 g (3.15 ミリモル) の担持されたジオールSD14、1,2-フェニレンホスホクロリダイト 2.2 g (12.6 ミリモル)、5.5 ml のDIEA、および無水トルエン 15 ml を用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

元素分析：C % 84.16、H % 7.24、P % 2.41。

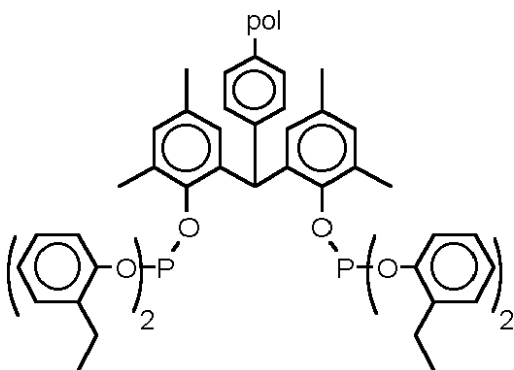
#### 【0223】

20

(実施例51)

#### 【0224】

#### 【化72】



30

### 担持された配位子SL57

#### 【0225】

この配位子を、樹脂 1.5 g (3.15 ミリモル)、ビス(2-エチルフェニル)ホスホクロリダイト 3.88 g (12.6 ミリモル)、5.5 ml のDIEA および無水トルエン 15 ml を用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

40

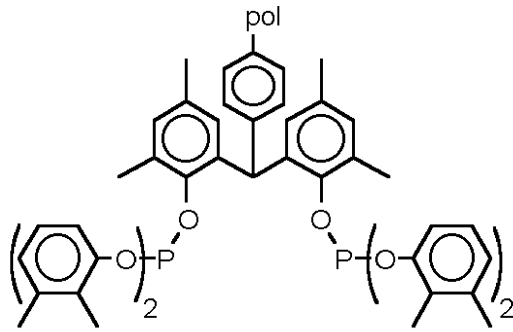
元素分析：C % 84.45、H % 7.09、P % 3.09。

#### 【0226】

(実施例52)

#### 【0227】

#### 【化73】



担持された配位子SL58

10

## 【0228】

この配位子を、1.5 g (3.15ミリモル)の担持されたジオールSD14、ビス(2,3-ジメチルフェニル)ホスホクロリダイト3.88 g (12.6ミリモル)、5.5 mlのDIEA、および無水トルエン15 mlを用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

元素分析：C % 84.97、H % 7.16、P % 2.98。

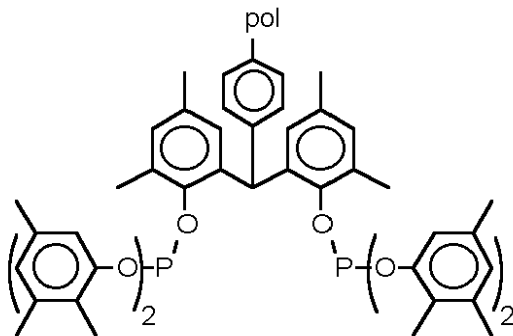
## 【0229】

(実施例53)

20

## 【0230】

## 【化74】



担持された配位子SL59

30

## 【0231】

この配位子を、1.5 g (3.15ミリモル)の樹脂SD14、ビス(2,3,5-トリメチルフェニル)ホスホクロリダイト4.23 g (12.6ミリモル)、5.5 mlのDIEA、および無水トルエン15 mlを用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

元素分析：C % 84.65、H % 7.62、P % 2.70。

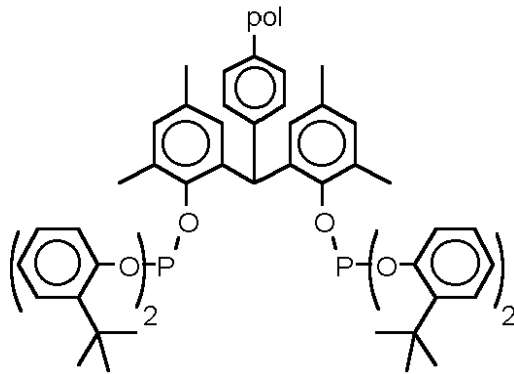
## 【0232】

(実施例54)

40

## 【0233】

## 【化75】



担持された配位子SL60

10

## 【0234】

この配位子を、1.5 g (3.15ミリモル)の樹脂SD14、ビス(2-tertブチルフェニル)ホスホクロリダイト4.60 g (12.6ミリモル)、5.5 mlのDIEAおよび無水トルエン15 mlを用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

元素分析：C % 85.83、H % 7.68、P % 2.40。

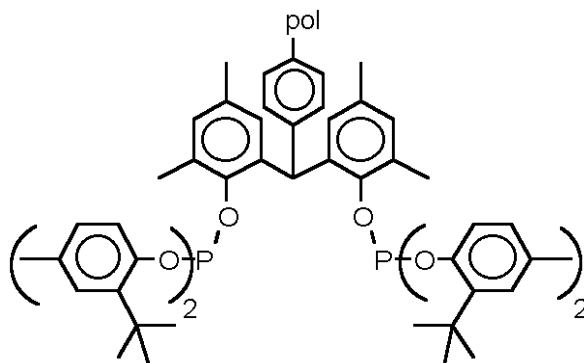
## 【0235】

20

(実施例55)

## 【0236】

## 【化76】



担持された配位子SL61

30

## 【0237】

この配位子を、1.5 g (3.15ミリモル)の樹脂SD14、ビス(2-tertブチル-4-メチルフェニル)ホスホクロリダイト4.95 g (12.6ミリモル)、5.5 mlのDIEAおよび無水トルエン15 mlを用いて、実施例18に記載される手順に従って調製した。

元素分析：C % 86.19、H % 7.80、P % 2.19。

## 【0238】

(実施例56)

以下は、前述の実施例に記載される担持された配位子を用いる担持されたロジウム触媒を調製するための一般手順である。

## 【0239】

適当な担持された配位子(0.116 ~ 0.0116ミリモルの含有されるビス(ホスファイト)基に相当する量)を、乾燥され、酸素を除去されたトルエン5 mL中でスラリー化する。Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)(3 mg、0.0116ミリモル、P/Rh = 2 ~

40

50



20)を加え、そしてCOが置換される際に気体発生が認められる。担体ビーズ上にRh(CO)<sub>2</sub>(acac)が担持されてくるにつれて、トルエン上澄は無色になる。得られるスラリーは、得られたままで接触反応に有用である。

【0240】

下表に、Leo Manzerのヒドロホルミル化実施例に関連するすべての配位子を簡単に列挙した。したがって、それぞれのロジウム配位子の調製に適切な情報を続けて示すことができる。

【0241】

【表2】

10

第2表

実施例56により調製された担持されたRh(CO)<sub>2</sub>(acac)触媒

実施例	用いられる担持された配位子	担持された触媒の ID
56-1	SL2	SC1
56-2	SL3	SC2
56-3	SL6	SC3
56-4	SL12	SC4
56-5	SL14	SC5
56-6	SL15	SC6
56-7	SL16	SC7
56-8	SL17	SC8
56-9	SL18	SC9
56-10	SL19	SC10
56-11	SL20	SC11
56-12	SL23	SC12

20

30

acac = アセチルアセトナート

【0242】

【表3】

40

## 第2表(続き)

実施例56により調製された担持された  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  触媒

実施例	用いられる担持された配位子	担持された触媒の ID	
56-13	SL24	SC13	
56-14	SL25	SC14	
56-15	SL26	SC15	10
56-16	SL27	SC16	
56-17	SL28	SC17	
56-18	SL29	SC18	
56-19	SL30	SC19	
56-20	SL31	SC20	
56-21	SL32	SC21	20
56-22	SL33	SC22	
56-23	SL34	SC23	
56-24	SL35	SC24	

acac = アセチルアセトナート

【 0 2 4 3 】

30

【 表 4 】

## 第2表(続き)

実施例56により調製された担持された  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  触媒

実施例	用いられる担持された配位子	担持された触媒の ID	
56-25	SL36	SC25	
56-26	SL37	SC26	
56-27	SL38	SC27	10
56-28	SL39	SC28	
56-29	SL40	SC29	
56-30	SL41	SC30	
56-31	SL42	SC31	
56-32	SL43	SC32	
56-33	SL44	SC33	20
56-34	SL45	SC34	
56-35	SL46	SC35	
56-36	SL48	SC36	

acac = アセチルアセトナート

【 0 2 4 4 】

30

【 表 5 】

## 第2表(続き)

実施例56により調製された担持された  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  触媒

実施例	用いられる担持された配位子	担持された触媒の ID	
56-37	SL51	SC37	
56-38	SL52	SC38	
56-39	SL54	SC39	10
56-40	SL55	SC40	
56-41	SL56	SC41	
56-42	SL57	SC42	
56-43	SL58	SC43	
56-44	SL59	SC44	
56-45	SL60	SC45	20
56-46	SL61	SC46	

acac = アセチルアセトナート

## 【 0 2 4 5 】

( 実施例 5 7 )

担持されたロジウム触媒によるプロピレンのヒドロホルミル化

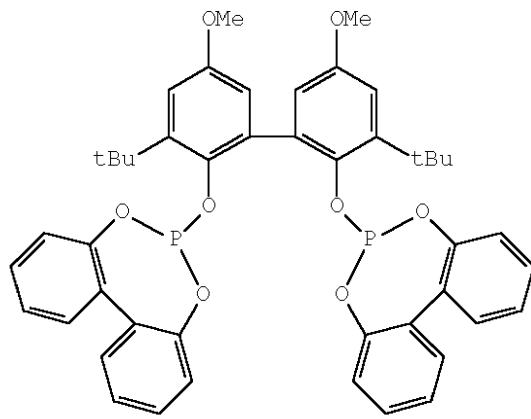
$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  が担持された材料として、実施例 5 6 に記載されるように調製された樹脂に担持された配位子およびロジウムを充填した。加える  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  の量は 3 mg であった。充填される担持された配位子の量は、キレート配位子とロジウムが 1 : 1 となることを目標とした。40 psi (  $2.75 \times 10^5 \text{ Pa}$  ) のプロピレンおよび 60 psi (  $4.13 \times 10^5 \text{ Pa}$  ) の 1 : 1 の比の  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  を用いて、反応容器を 100 psi (  $6.89 \times 10^5 \text{ Pa}$  ) まで充填した。典型的には、反応を 1 時間にわたって行った。操作終了時において、反応器を減圧し、内部標準としてジブチルエーテルのアリコートを追加する。液体をガスクロマトグラフィにより分析して、生成物の収率を与える。以下の第 3 表で用いられる際に、比較実施例をアルファベットで示し、および  $\text{Ph}_3\text{P}$  = トリフェニルホスファイトであり、および  $\text{DD1}$  =

## 【 0 2 4 6 】

【 化 7 7 】

30

40



10

【 0 2 4 7 】

であり、

i - B A または I B A = イソブチルアルデヒドであり、

n - B A L または B A L = ノルマルブチルアルデヒドであり、

T O N = 回転率すなわち生成物のモル数 / ロジウム のモル数 / 時間である。

【 0 2 4 8 】

【 表 6 】

20

第3表

## プロピレンのヒドロホルミル化

実施例	配位子	触媒	I-BA	n-BAL	TON
			選択率%	選択率%	(IBA+BAL)
A	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$		56.3	43.7	6.7
B	DP1		19.6	80.4	3711.4
C	DP1		5.2	94.8	2586.5
D	DP1		14.9	85.1	1770.4
E	DP1		2.8	97.2	130.8
F	$\text{Ph}_3\text{P}$		39.7	60.3	397.1
G	$\text{Ph}_3\text{P}$		48.2	51.8	292.4
H	$\text{Ph}_3\text{P}$		46.3	53.7	2.4
57-1	SL55	SC40	63.5	36.5	75.4
57-2	SL54	SC39	21.4	78.6	433.6
57-3	SL43	SC32	15.8	84.2	1082.7
57-4	SL61	SC46	53.7	46.3	100.7
57-5	SL60	SC45	59.6	40.4	71.7

30

40

50

【 0 2 4 9 】

【 表 7 】

## 第3表(続き)

プロピレンのヒドロホルミル化

実施例	配位子	触媒	I-BA 選択率%	n-BAL 選択率%	TON (IBA+BAL)	
57-6	SL59	SC44	62.2	37.8	102.5	10
57-7	SL58	SC43	36.2	63.8	203.7	
57-8	SL58	SC43	49.7	50.3	90.6	
57-9	SL57	SC42	39.0	61.0	153.0	
57-10	SL57	SC42	42.7	57.3	129.6	
57-11	SL52	SC38	74.7	25.3	69.4	
57-12	SL51	SC37	68.1	31.9	126.6	20
57-13	SL56	SC41	42.6	57.4	560.5	
57-14	SL43	SC32	40.5	59.5	1058.7	
57-15	SL45	SC34	30.4	69.6	984.6	
57-16	SL44	SC33	58.1	41.9	322.7	
57-17	SL41	SC30	33.2	66.8	481.9	
57-18	SL40	SC29	62.3	37.7	114.7	30

【 0 2 5 0 】

【 表 8 】

## 第3表(続き)

## プロピレンのヒドロホルミル化

実施例	配位子	触媒	I-BA 選択率%	n-BAL 選択率%	TON (IBA+BAL)	
57-19	SL39	SC28	54.4	45.6	952.1	
57-20	SL37	SC26	19.1	80.9	1206.6	10
57-21	SL38	SC27	31.9	68.1	1604.2	
57-22	SL36	SC25	20.4	79.6	2158.7	
57-23	SL35	SC24	28.1	71.9	1066.7	
57-24	SL34	SC23	72.0	28.0	20.8	
57-25	SL28	SC17	69.0	31.0	13.1	
57-26	SL31	SC20	50.4	49.6	42.8	20
57-27	SL30	SC19	61.3	38.7	30.4	
57-28	SL29	SC18	60.0	40.0	45.0	
57-29	SL33	SC22	18.6	81.4	225.2	
57-30	SL32	SC21	49.5	50.5	51.7	
57-31	SL25	SC14	54.0	46.0	10.9	

30

【 0 2 5 1 】

【 表 9 】

第3表(続き)

## プロピレンのヒドロホルミル化

実施例	配位子	触媒	I-BA	n-BAL	TON	
			選択率%	選択率%	(IBA+BAL)	
57-32	SL24	SC13	52.5	47.5	7.5	10
57-33	SL27	SC16	98.1	1.9	16.5	
57-34	SL26	SC15	100.0	0.0	15.1	
57-35	SL23	SC12	100.0	0.0	11.3	
57-36	SL42	SC31	50.6	49.4	153.2	
57-37	SL46	SC35	44.3	55.7	283.8	20
57-38	SL48	SC36	45.1	54.9	129.7	
57-39	SL16	SC7	31.3	68.7	2080.2	
57-40	SL14	SC5	52.2	47.8	3.6	
57-41	SL20	SC11	46.4	53.6	98.8	
57-42	SL19	SC10	64.5	35.5	72.1	30
57-43	SL17	SC8	33.5	66.5	387.1	
57-44	SL18	SC9	55.0	45.0	57.9	

【 0 2 5 2 】

【 表 1 0 】

第3表(続き)

## プロピレンのヒドロホルミル化

実施例	配位子	触媒	I-BA	n-BAL	TON	
			選択率%	選択率%	(IBA+BAL)	
57-56	SL6	SC3	36.5	63.5	111.4	40
SL3	SL3	SC2	26.9	73.1	264.8	
57-58	SL2	SC1	34.2	65.8	131.6	50
57-59	SL15	SC6	56.8	43.2	8.3	
57-60	SL12	SC4	7.9	92.1	1450.3	

【 0 2 5 3 】

( 実施例 5 8 )

プロピレンのヒドロホルミル化 - 気相

50



空の、直径 0.64 cm、長さ 37.5 cm のステンレススチールの管状反応器を、窒素を満たしたグローブボックス内に配置した。反応器の元口に、グラスウールの栓と、続いて第 4 表に示す量および種類の触媒を入れた。それぞれの場合における触媒をガラスビーズとあらかじめ混合して、反応器中で希釈した。熱電対を反応器の上端に挿入した。反応器の両端を金属継手で封をし、反応器をグローブボックスから取り出し、窒素でパージされたステンレススチール反応器の供給ラインに接続した。反応器にバイパスラインを取り付けて、反応器の入口側を開けてガスを供給する前に CO および H<sub>2</sub> の流れを確立できるようにした。反応器を囲む分割された管状炉により、反応器内に、100 の所望の温度を確立した。CO および H<sub>2</sub> 供給ガスが所望の流速に達した際に、バルブを開け、触媒上に CO および H<sub>2</sub> を通し始めた。定期的に、第 4 表に示す時間において、反応器から留出するサンプルを、ガスクロマトグラフィにより、未反応プロピレン、線状および分枝状のブチルアルデヒドの量について分析した。

10

## 【0254】

実施例 58 - 1 から 58 - 6 はすべて、100 において、注記された場合を除いて CO、H<sub>2</sub> およびプロピレンをそれぞれ 4 cc 供給し、および 100 psig の全圧において行った。用いられるそれぞれの触媒における触媒のグラム数およびリンの重量パーセントを第 4 表に示す。第 4 表に示す Rh / P のモル比は、Rh (アセトニルアセトナート) (CO)<sub>2</sub> の溶液からそれぞれの触媒に Rh を錯体化するために用いた比率であり、錯体化されていない Rh を除去するためにトルエンで数回洗浄する前の比率である。最終的な Rh / P 比は、0.5 に近いはずである。第 4 表に示す TON / hr 数は、1 時間当たり、Rh 1 モル当たりの反応したプロピレンのモル数を示すために算出した。実施例 58 - 6 は、炭素上に分散された DP 1 を用いて行った。

20

## 【0255】

## 【表 11】

【 0 2 5 6 】  
【 表 1 2 】

第4表 気相のプロピレン CO/H <sub>2</sub> 反応									
実施例 番号	配位子	触媒 g, %P, Rh/P	シリカビーズ g	cc/min.	所要時間 hr.	プロピレン %転化率	直鎖/ 分枝	TON /hr	
58-1	SL24	0.25, 1.52, 1.26	0.27	4/4/04	1	5.1	1.5	3.5	
					4	7.1	3.1	4.9	
					10	10.8	2.5	7.5	
					16	7.9	3.0	5.5	
					21	9.4	3.4	6.5	
					24	8.6	3.8	5.9	
58-2	SL25	0.25, 1.56, 1.22	0.53	4/4/04	1	7.3	2.0	5.1	
					4	8.2	2.5	5.7	
					10	7.8	2.6	5.5	
					16	8.7	3.3	6.1	
					21	5.2	3.8	3.6	
					23	4.6	4.1	3.2	

10

20

30

40

第4表(続き)  
気相のプロピレン CO/H<sub>2</sub>反応

実施例 番号	配位子	触媒 g, %P, Rh/P	シリカビーズ g	プロピレン/CO/H <sub>2</sub> cc/min.	所要時間 hr.	プロピレン %転化率	直鎖/ 分枝	TON /hr
58-3	SL52	0.28, 2.56, 0.88	0.50	4/4/04	1	9.7	3.0	6.1
					10	20.6	4.5	13.0
					20	70.0	8.4	44.1
					29	52.9	9.5	33.4
					41	64.4	10.0	40.6
					50	68.8	9.8	43.4
					59	72.6	9.9	45.8
					71	77.3	10.3	48.7
					82	81.0	12.5	51.0
					91	78.7	10.6	49.6
					100	79.0	10.5	49.8
					109	79.7	10.8	50.2
					118	71.5	10.0	45.1

【 0 2 5 7 】

【 横 1 3 】

10

20

30

40

第4表(続き)  
気相のプロピレン CO/H<sub>2</sub>反応

実施例 番号	配位子	触媒 g, %P, Rh/P	シリカビーズ g	プロピレン/CO/H <sub>2</sub> cc/min.	所要時間 hr.	プロピレン %転化率	直鎖/ 分枝	TON /hr
58-5	SL51	0.21, 1.94, 0.81	0.51	4/4/04	1	1.6	2.0	2.0
					10	12.9	2.6	15.6
					19	15.3	3.3	18.5
					31	12.1	3.2	14.7
					40	13.7	3.3	16.6
					49	12.2	3.3	14.7
					61	14.0	3.3	16.9
					70	12.7	3.4	15.4
					79	12.5	3.4	15.1
					91	14.7	3.4	17.8
					100	14.9	3.5	18.0
					109	15.6	3.5	18.9
					121	16.3	3.5	19.8
					127	13.2	3.5	16.0

10

20

30

40

【 0 2 5 8 】

【 表 1 4 】

第4表(続き)  
気相のプロピレン CO/H<sub>2</sub>反応

実施例 番号	配位子	触媒 g, %P, Rh/P	シリカビーズ g	プロピレン/CO/H <sub>2</sub> cc/min.	所要時間 hr.	プロピレン %転化率	直鎖/ 分枝	TON /hr
58-6	DP1	0.10, 0.33, 0.26	0.50	4/4/04	1	21.1	20.6	795
					2	20.4	23.1	768
					3	17.4	24.5	653
					4	16.3	24.7	613
					5	14.7	24.9	553
					6	14.4	24.7	541
					9	15.0	24.6	564
					12	12.1	24.3	457
					15	10.0	24.3	376
					18	9.5	24.3	356
					21	7.2	24.2	272
					24	8.1	24.2	306

【 0 2 5 9 】

( 実施例 5 9 )

担持された二置換ビナフトールの調製

【 0 2 6 0 】

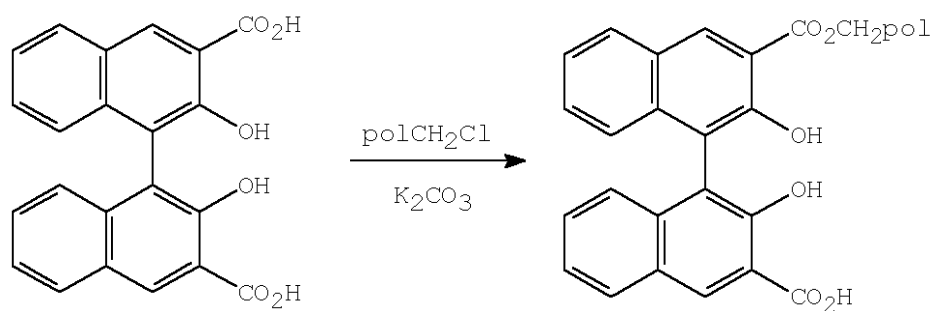
【 化 7 8 】

10

20

30

40



担持されたジオールSD14

10

## 【0261】

メリフィールド樹脂 (polCH<sub>2</sub>Cl) 50 g (60 ミリモル)、2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビナフタレン - 3, 3' - ジカルボン酸 (33.7 g)、炭酸カリウム (12.4 g) および DMF (350 ml) の混合物を、攪拌しながら 8 時間にわたり 90 ° に加熱した。樹脂の色は白色から緑黄色に変化した。混合物を水で希釈し、ろ過し、H<sub>2</sub>O、DMF、およびアセトンで洗浄し、次いで、空气中で徹底的に乾燥して、所望の生成物を与えた。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1712 (vs)、1676 (vs)。

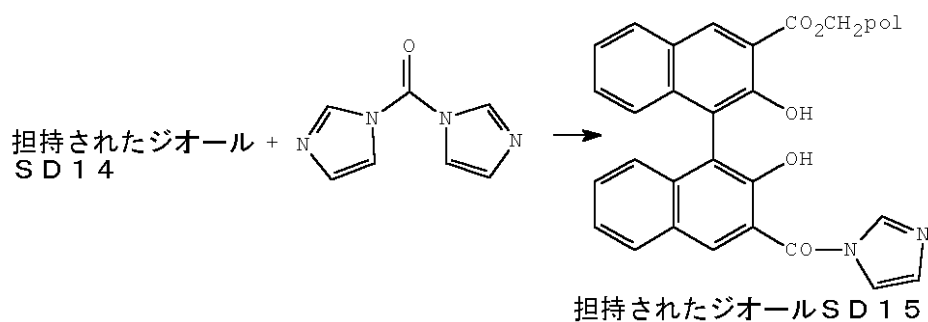
この合成を実施可能にする参考文献。

1. Hetet, C. L., David, M., Carreaux, F., Carboni, B. および Sauleau, A., Tetrahedron Lett., 1997, 38(29), 5153 ~ 5156.

2. Gisin, B. F. Helv. Chim. Acta, 1973, 56, 1476 ~ 1482.

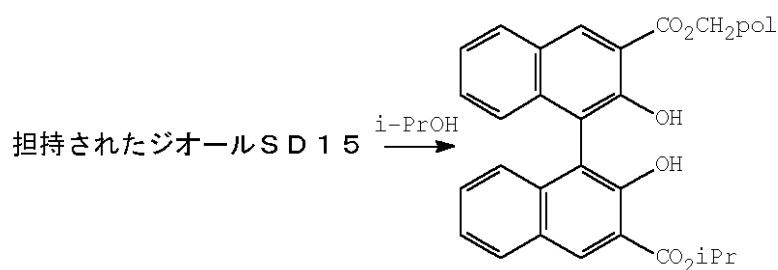
## 【0262】

## 【化79】



担持されたジオールSD15

30



担持されたジオールSD16

40

## 【0263】

担持されたジオールSD15およびSD16の調製。担持されたジオールSD14 (5 g) を、無水DMF 50 ml 中で膨潤させた。1, 1' - カルボニルジイミダゾール (689 mg) を添加した。混合物を終夜にわたり振とうした。樹脂をろ過し、DMF (3 ×) で洗浄して、ジオールSD15を与えた。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1772 (s)、1720 (s)。次に、DMF (25 ml) および i-PrOH (1.6 ml) を添加した

50

。混合物を終夜にわたり振とうし、次いでろ過し、DMF (3 ×)、アセトン (3 ×) で洗淨し、空气中で乾燥して、所望の担持された非対称ジエステルジオールである担持されたジオールSD16を与えた。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1762 (s)、1713 (vs)、1676 (vs)。

実施を可能にする参考文献

「The Practice of Peptide Synthesis (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994)」  
122頁におけるBodanszky, M., Bodanszky, A.。

#### 【0264】

(実施例60)

担持されたジオールSD16を用いる担持されたビス(ホスファイト)の調製

担持されたジオールSD16 (1.8 g) を無水トルエン 15 ml 中で膨潤させた。ビス(2-イソプロピルフェニル)ホスホロクロリダイト (1.48 g) と、次いでDIEA (1.1 ml) とを加えた。懸濁液を終夜にわたり振とうした。樹脂をろ過によって収集し、トルエン (3 ×)、DMF (3 ×)、THF (3 ×)、ヘキサンで洗淨し、次いで空气中で乾燥して、白色のビーズとして担持されたビス(ホスファイト)(SL62)を与えた。元素分析: P = 0.99 質量%。

以下の表に示す担持されたビス(ホスファイト)配位子を、同様の方法において調製した。

#### 【0265】

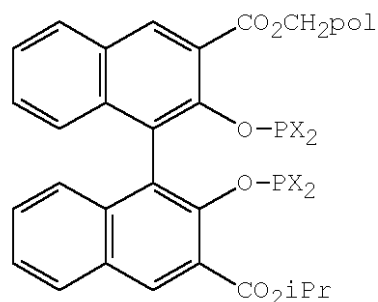
【表15】

10

20

## 第5表

## SD16から誘導される担持されたビス(ホスファイト)配位子



10

実施例 番号	X	担持された 配位子のID	分析 質量% P
60-1	O-2-iPr-5-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SL63	0.72
60-2	O-2-OMe-4-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SL64	1.49
60-3	O-2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SL65	1.4
60-4	O-2,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	SL66	1.03
60-5	O-2-EtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SL67	1.31
60-6	O-2,3-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SL68	1
60-7	O-1-ナフチル	SL69	1.07
60-8	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SL70	1.2
60-9	1,2-フェニレンジオキシ	SL71	1.64
60-10	O-3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SL72	1.29
60-11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SL73	1.67
60-12	O-2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SL74	0.81
60-13	O-2-tBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SL75	0.88
60-14	O-2-tBu-4-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	SL76	1.02
60-15	1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオキシ	SL77	1.02

20

30

## 【0266】

(実施例61)

## 3-ペンテン酸メチルのヒドロホルミル化

25 mLのグラスライニングされた圧力容器に、トルエン100 mL中に3-ペンテン酸メチル11.4 g (100ミリモル)、Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)<sub>0.068</sub> g (0.2ミリモル)、およびテトラデカン(内部GC標準)1.00 gを含有する溶液5 mLを充填した。ポリマーに担持されたビスホスファイト1.0当量(0.2ミリモル)も容器に加えた。配位子対Rhの比は1(P:Rh=2)であった。最初に窒素(2回)、次いで1:1のCO/H<sub>2</sub>(2回)を用いてパージすることにより、圧力容器の空気を除いた。次いで、容器を0.5 MPaのCOにより加圧し、かき混ぜながら2時間にわたり100℃に加熱した。熱を遮断し、圧力容器を室温まで冷却するままにした。過剰のガスをガス抜きし、30 M DB-Wax(登録商標)キャピラリGCカラムのガスクロマトグラフィにより、生成物を分析した。結果を下表に示す。

40

## 【0267】

【表16】



第6表

## 3-ペンテン酸メチル(M3P)のヒドロホルミル化

実施例	担持された 配位子の ID	M3P 転化率	線状性, %	% MV	% M2P	
比較例	P 配位子不使用	41.7	39.3	0.6	26.1	
61-1	SL62	95.8	52.9	8.5	15.8	10
61-2	SL63	97.0	88.9	10.6	7.2	
61-3	SL67	97.4	86.2	11.1	5.5	
61-4	SL68	98.0	85.4	10.2	8.3	
61-5	SL69	93.5	88.0	7.5	8.5	
61-6	SL71	17.9	53.1	0.5	4.6	
61-7	SL72	97.5	62.1	7.4	5.6	20
61-8	SL74	96.5	60.3	8.7	10.6	
61-9	SL75	67.0	54.3	3.7	14.7	
61-10	SL76	40.9	63.0	2.2	10.7	
61-11	SL64	96.7	57.2	4.7	3.7	
61-12	SL65	97.3	62.3	8.7	5.5	
61-13	SL66	99.5	75.1	12.5	2.3	30
61-14	SL70	92.8	65.2	6.5	9.9	

MV=吉草酸メチル; M2P=2-ペンテン酸メチル

## 【 0 2 6 8 】

( 実施例 6 2 )

3 - ペンテンニトリルおよび 4 - ペンテン酸メチルのヒドロホルミル化

担持されたロジウム触媒を、P / Rh 比が 1 0 : 1 となるように、担持された配位子のトルエン懸濁液を Rh ( CO )<sub>2</sub> ( a c a c ) で処理することにより調製する。次いで、得られたロジウムが担持された担体を、室温に冷却する前に、9 5 および 7 5 p s i の H<sub>2</sub> / CO ( 1 : 1 ) で 1 時間にわたって処理することにより活性化させる。このようにして得られた活性触媒は、触媒的ヒドロホルミル化に適当である。

## 【 0 2 6 9 】

この手順に従って調製された担持されたロジウム触媒を、以下の方法において、3 P N ヒドロホルミル化触媒として用いた。担持された触媒のトルエン懸濁液 ( 5 m L 、 2 0 0 p p m R h 、 1 0 / 1 の P / R h ) に、1 M 溶液とするのに十分な 3 P N を加える。次いで、7 5 p s i の CO / H<sub>2</sub> のもとで、反応器を 9 5 に加熱する。2 時間後、反応器を室温まで冷却し、ガス抜きし、上澄をデカントして Q u a d r e x - 2 3 キャピラリカラムのガスクロマトグラフィにより分析する。これらの結果を表 A に要約し、および本発明の

40

50

触媒が 3 P N のヒドロホルミル化に対して活性であることを示す。

【 0 2 7 0 】

前の段落に記載した 3 P N ヒドロホルミル化の触媒を、ろ過によって分離し、トルエンで洗浄して、そして次に別のトルエン 5 m L 中に懸濁させる。この懸濁液に、1 M 溶液とするのに十分な M 4 P を加える ( 2 0 0 p p m R h 、 1 0 / 1 の P / R h ) 。次いで、7 5 p s i の C O / H<sub>2</sub> のもとで、反応器を 9 5 に加熱する。2 時間後、反応器を室温まで冷却し、ガス抜きし、上澄をデカントして Q u a d r e x - 2 3 キャピラリカラムのガスクロマトグラフィにより分析する。これらの結果を表 B に要約し、および本発明の担持された触媒は、再利用時にも、および M 4 P のヒドロホルミル化において高度に活性かつ選択的のままであることを示す。

10

【 0 2 7 1 】

【表 1 7 】

第A表

3-ペンテンニトリルのヒドロホルミル化

実施例	担持された	転化率	選択性	線状性	還元
番号	配位子	%	%	%	%
62-1	SL51	21.1	29.0	36.9	21.3
62-2	SL52	25.8	14.6	20.9	11.2
62-3	SL39	69.6	22.5	26.3	5.9
62-4	SL54	1.0	29.6	34.0	13.1
62-5	SL43	22.1	37.3	61.1	6.6
62-6	SL44	22.9	28.1	46.4	9.2
62-7	SL53	2.8	28.3	34.9	19.0
62-8	SL59	14.5	17.3	19.7	12.1
62-9	SL32	49.2	38.7	58.3	0.0
62-10	SL36	26.8	23.3	53.7	0.0
62-11	SL60	25.1	22.2	28.2	11.2
62-12	SL55	18.1	21.8	43.8	8.1

20

30

40

【 0 2 7 2 】

【表 1 8 】

第A表 (続き)3 -ペンテンニトリルのヒドロホルミル化

実施例 番号	担持された 配位子	転化率 %	選択性 %	線状性 %	還元 %
62-13	SL63	71.9	47.0	63.0	17.3
62-14	SL62	59.7	37.8	49.7	12.4
62-15	SL35	20.2	6.9	57.7	0.0
62-16	SL46	31.6	35.2	54.0	5.6
62-17	SL36	26.8	23.3	53.7	0.0
62-18	SL58	8.2	13.3	47.3	0.0
62-19	SL38	51.4	30.5	47.1	0.0
62-20	SL57	10.1	44.1	45.9	3.8
62-21	SL55	18.1	21.8	43.8	8.1
62-22	SL77	11.4	32.8	42.9	23.5
62-23	SL40	21.3	8.9	37.9	0.0
62-24	SL51	5.6	9.3	22.4	0.0

【 0 2 7 3 】

【表 1 9 】

10

20

30

## 第B表

## 4-ペンテン酸メチルのヒドロホルミル化

実施例 番号	担持された 配位子	転化率 %	選択性 %	線状性 %	還元 %	
62-25	SL51	100	74.5	82.9	1.7	
62-26	SL52	99.3	90.6	92.9	2.1	10
62-27	SL39	98.9	74.9	78.2	2.2	
62-28	SL54	96.1	90.5	93.7	3.5	
62-29	SL43	88.0	95.7	98.3	2.6	
62-30	SL44	74.5	94.6	97.6	3.0	
62-31	SL53	73.9	86.3	87.8	1.7	
62-32	SL59	67.5	95.3	98.0	2.7	20
62-33	SL32	36.7	96.6	98.9	2.4	
62-34	SL36	19.7	96.4	100.0	3.6	
62-35	SL60	15.3	100.0	100.0	0.0	
62-36	SL55	15.2	61.7	61.7	0.0	

## 【0274】

30

(実施例63)

スチレンのヒドロホルミル化

25 mLのグラスライニングされた圧力容器に、トルエン100 mL中にRh(CO)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> 0.068 g (0.2ミリモル)、スチレン6.0質量%、およびテトラデカン(内部GC標準) 1.00 gを含有する溶液5 mLを充填した。ポリマーに担持されたビスホスファイト1.0当量(0.2ミリモル)も容器に加えた。配位子対Rhの比は1(P:Rh=2)であった。最初に窒素(2回)、次いで1:1 CO/H<sub>2</sub>(2回)を用いてバージすることにより、圧力容器の空気を除いた。次いで、容器をCO/H<sub>2</sub>(1:1)により100 psiに加圧し、かき混ぜながら2時間にわたり100℃に加熱した。熱を遮断し、圧力容器を室温まで冷却するままにした。過剰のガスをガス抜きし、30 M DB-Wax(登録商標)キャピラリGCカラムのガスクロマトグラフィにより生成物を分析した。結果を下表に示す。

40

## 【0275】

## 【表20】

## 第C表

## 担持されたビス(ホスファイト)／ロジウム触媒を用いる

## スチレンのヒドロホルミル化

実施例 番号	担持された 配位子	転化率 (%)	線状性 (%)
63-1	SL70	100	84
63-2	SL71	100	85
63-3	SL72	100	73
63-4	SL67	100	75
63-5	SL66	50	69

10

## 【0276】

20

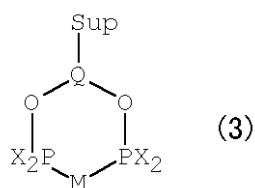
本発明の具体的な実施形態を前述の説明で記載してきたが、本発明の精神および本質的特性を逸脱することなく、本発明が、多くの変更形態、置換および再配列を有することができることは、当業者に理解されるであろう。本発明の範囲を明確に示す際には、前述の明細書よりも添付の特許請求の範囲を参照するべきである。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 式(3)にしたがう担持された触媒組成物の存在下において、非環式モノエチレン性不飽和化合物をCOおよびH<sub>2</sub>と反応させることを含むことを特徴とするヒドロホルミル化方法。

## 【化4】

30



(式中、

Qは、OPX<sub>2</sub>部分を担体(Sup)に結合する任意の有機フラグメントであり、  
Xは、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、またはアリールであり、および  
Mが、ロジウムである)

40

2. 前記担体は、官能基化された有機ポリマー樹脂であることを特徴とする1.に記載の方法。

3. Xは、20個までの炭素原子を有するアリーロキシまたはアリールであることを特徴とする1.に記載の方法。

4. PX<sub>2</sub>部分が環を形成し、およびX<sub>2</sub>がジ(アルコキシ)、ジ(アリーロキシ)、ジ(アルキル)、またはジ(アリール)であることを特徴とする1.に記載の方法。

5. 反応剤は、液相にあることを特徴とする1.に記載の方法。

6. 反応剤は、気相にあることを特徴とする1.に記載の方法。

7. 前記非環式モノエチレン性不飽和化合物は、2から30個の炭素原子を有することを特徴とする1.に記載の方法。

50

８． 前記非環式モノエチレン性不飽和化合物は、プロピレンであることを特徴とする７．に記載の方法。

９． 前記非環式モノエチレン性不飽和化合物は、４から２０個の炭素原子を有する内部エチレン性不飽和化合物であることを特徴とする１．に記載の方法。

１０． 前記非環式モノエチレン性不飽和化合物は、３－ペンテンニトリル、３－ペンテン酸、３－ペンテン酸の $C_1 \sim C_6$ アルキルエステル化合物、または４－ペンテン酸の $C_1 \sim C_6$ アルキルエステル化合物であることを特徴とする９．に記載の方法。

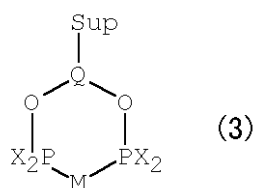
１１． ペンテン酸アルキルエステル化合物は、３－ペンテン酸メチルまたは４－ペンテン酸メチルであることを特徴とする１０．に記載の方法。

１２． 非環式モノエチレン性不飽和化合物対ロジウムの比が１から１００，０００の間であり、リン対ロジウム比が１から２０の間であり、温度が５０ から１５０ の間であり、全圧力が０．１から１０ＭＰａの間であり、一酸化炭素および水素は、０．１から１０の間の比率にあることを特徴とする１．に記載の方法。

10

１３． 式（３）にしたがう担持された触媒組成物の存在下において、非環式芳香族オレフィン化合物をＣＯおよび $H_2$ と反応させることを含むことを特徴とするヒドロホルミル化方法。

【化５】



20

（式中、

Qは、 $OPX_2$ 部分を担体（Sup）に結合する任意の有機フラグメントであり、

Xは、アルコキシ、アリーロキシ、アルキル、またはアリールであり、および

Mは、ロジウムである）

１４． 前記担体は、官能基化された有機ポリマー樹脂であることを特徴とする１３．に記載の方法。

30

１５． Xは、２０個までの炭素原子を有するアリーロキシまたはアリールであることを特徴とする１３．に記載の方法。

１６．  $PX_2$ 部分が環を形成し、および $X_2$ がジ（アルコキシ）、ジアリーロキシ）、ジ（アルキル）、またはジ（アリール）であることを特徴とする１３．に記載の方法。

１７． 反応剤は、液相にあることを特徴とする１３．に記載の方法。

１８． 反応剤は、気相にあることを特徴とする１３．に記載の方法。

１９． 前記非環式芳香族オレフィン化合物は、６から３０個の炭素原子を含むことを特徴とする１３．に記載の方法。

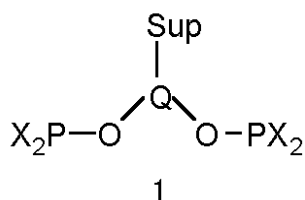
２０． 前記非環式芳香族オレフィン化合物は、スチレンであることを特徴とする１９．に記載の方法。

40

２１． 非環式モノエチレン性不飽和化合物対ロジウム比が１から１００，０００の間であり、リン対ロジウム比が１から１０の間であり、温度が０ から１２０ の間であり、全圧力が０．１から２０ＭＰａの間であり、一酸化炭素および水素が０．１から１０の間の比率にあることを特徴とする１３．に記載の方法。

２２． 式１の担持されたビス（リン）配位子の存在下において、ＣＯおよび $H_2$ をロジウム化合物と反応させることを含むことを特徴とする、担持されたロジウムビスホスファイトヒドロホルミル化触媒の調製方法。

【化６】

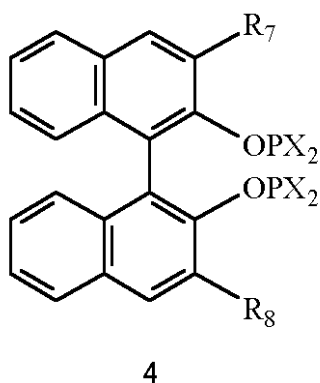


(式中、Qは、2つのリン部分を担体に結合する任意の有機フラグメントであり、およびXは、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであるか、あるいはまた、PX<sub>2</sub>部分が環を形成し、およびX<sub>2</sub>がジ(アルコキシ)、ジ(アリールオキシ)、ジ(アルキル)、またはジ(アリール)である)

10

23. 式(1)の担持された配位子が、式(4)に従ってさらに特徴づけられる22.に記載の方法。

【化7】



20

(式中、

リンカーQが、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフタレン架橋基であり、

ビナフタレン架橋基の3,3'位の置換基R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>が、2から10個の炭素原子を含むアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、ニトリル基、トリアリールシリル基、またはトリアルキルシリル基から選択され、

30

基R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>の少なくとも1つが、担体(Sup)と共有結合し、

Xが、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、またはアリールであるか、あるいはまたPX<sub>2</sub>部分が環を形成し、X<sub>2</sub>が、ジ(アルコキシ)、ジ(アリールオキシ)、ジ(アルキル)、またはジ(アリール)である)

24. 温度が25~120の範囲内であり、COおよびH<sub>2</sub>の分圧が0.1~3.4MPaの範囲内であることを特徴とする22.に記載の方法。

25. 前記ロジウム化合物は、担体にとって良好な膨潤溶媒である溶媒中に溶解されることを特徴とする24.に記載の方法。

40

26. 前記担体は、有機ポリマー樹脂であることを特徴とする22.に記載の方法。

27. 前記有機ポリマー樹脂は、架橋ポリスチレン樹脂であることを特徴とする22.に記載の方法。

28. R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、カルボアルコキシ基、CO-O-Rであり、ここでRがC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルまたはC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリールであることを特徴とする23.に記載のヒドロホルミル化触媒組成物。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 67/313	(2006.01)	C 0 7 C 67/313
C 0 7 C 69/716	(2006.01)	C 0 7 C 69/716
C 0 7 C 253/30	(2006.01)	C 0 7 C 253/30
C 0 7 C 255/17	(2006.01)	C 0 7 C 255/17
C 0 8 F 8/40	(2006.01)	C 0 8 F 8/40
C 0 8 F 8/42	(2006.01)	C 0 8 F 8/42

- (72)発明者 パーク パトリック マイケル  
アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウィルミントン タリー ヒル レーン 4 6 1 3
- (72)発明者 ドラリナー ジョー ダグラス  
アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク ブライドルシャ ロード 3 3
- (72)発明者 マンザー レオ アーネスト  
アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウィルミントン バーンレー ロード 7 1 4
- (72)発明者 モロイ ケネス ジーン  
アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク エジンバラ コート 1 3
- (72)発明者 ワン マンシュエ  
アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン レクター コート 1 - ディー

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 国際公開第 8 3 / 0 0 4 8 4 ( W O , A 1 )  
国際公開第 9 7 / 3 3 8 5 4 ( W O , A 1 )  
国際公開第 9 8 / 1 9 9 8 5 ( W O , A 1 )  
特開平 8 - 3 3 7 5 5 0 ( J P , A )  
国際公開第 9 9 / 0 6 1 4 6 ( W O , A 2 )  
Charles U. PITTMAN Jr. et al. , Journal of Organic Chemistry , 1 9 7 8 年 , vol.43, no.26  
, pp.4928-4932

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C07C 45/50、67/313、253/30