

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4382487号
(P4382487)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G	61/00	(2006.01)	C O 8 G	61/00	
B O 1 J	31/22	(2006.01)	B O 1 J	31/22	Z
B O 1 J	31/26	(2006.01)	B O 1 J	31/26	Z
C O 7 F	9/38	(2006.01)	C O 7 F	9/38	B

請求項の数 4 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2003-547493 (P2003-547493)	(73) 特許権者	505245302
(86) (22) 出願日	平成14年11月18日 (2002.11.18)		インヴィスタ テクノロジー エスアエル エル
(65) 公表番号	特表2005-510605 (P2005-510605A)		I N V I S T A T e c h n o l o g i e s S . a . r . l .
(43) 公表日	平成17年4月21日 (2005.4.21)		スイス 9000 ザンクトガレン ペス タロツィ シュトラーセ 2
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/036919	(74) 代理人	100077481
(87) 国際公開番号	W02003/046049		弁理士 谷 義一
(87) 国際公開日	平成15年6月5日 (2003.6.5)	(74) 代理人	100088915
審査請求日	平成17年10月6日 (2005.10.6)		弁理士 阿部 和夫
(31) 優先権主張番号	09/994,097	(72) 発明者	ノラ エス. ラドゥ
(32) 優先日	平成13年11月26日 (2001.11.26)		アメリカ合衆国 19350 ペンシルバ ニア州 ランデンバーグ ストローニー リ ッジ ロード 109
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

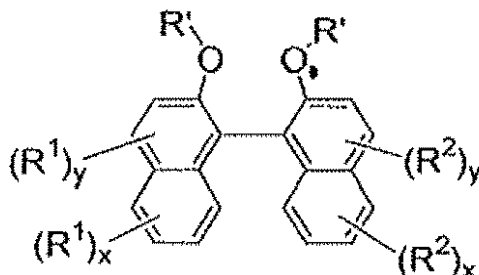
(54) 【発明の名称】 高分子リン含有組成物、およびヒドロシアン化反応、異性化反応およびヒドロホルミル化反応におけるそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

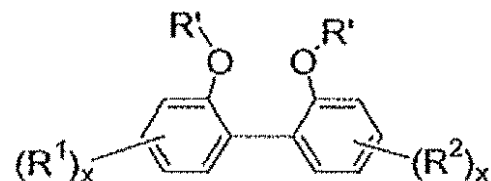
【請求項 1】

(1) 式 I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 II の少なくとも 1 つの化合物を重合することにより高分子前駆体を調製する工程であって、

【化 1】



I



II

x は 0 から 4 であり ;

y は 0 から 2 であり ;

各々の R' は独立して、水素またはアルキル、アルコキシアルキル、カルボニルアルキル、または両方の R' 基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択

されるヒドロキシル保護基であり；

R^1 および R^2 の各々は独立して、水素、線状または分枝状アルキル、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、エステル、ニトリル、フッ素、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、ホルミル、ヒドロカルビルカルボニルおよび環式エーテルであり；

但し、少なくとも2つの R^1 または少なくとも2つの R^2 または少なくとも1つの R^1 および少なくとも1つの R^2 は分子間で互いに反応でき、

式 I に示される少なくとも1つの置換 2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または式 II に示される置換 2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレンのアリアル-アリアルカップリングを生じさせ、

前記アリアル-アリアルカップリングは、

i. 式 I の少なくとも1つの化合物および/または式 II の少なくとも1つの化合物を結合する炭素-炭素結合を形成させるための重合である、

高分子前駆体を調製する工程；および

(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、またはアルカリ性金属に変換する工程；および

(3) R' がヒドロキシル保護基以外である場合の工程(1)の生成物、または R' がヒドロキシル保護基である場合の工程(1)および工程(2)の生成物を、ホスホニル化することにより、 R' 基を $[-P(-O-Ar)_2]$ 、 $[-P(Ar)_2]$ 、および/または $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ に置換する工程(式中、各々の Ar は独立して、フェニルまたはナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している2つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付き；

そして、各々の Ar は、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリアル、アセタール、ケタール、シクロアルコキシ、アリアルオキシ、ペルハロアルキル、フッ素、塩素、臭素、ホルミル、エステル、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、環式エーテル、 $-OR^3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-SO_3R^3$ 、 $-S(O)R^3$ 、 $-SO_2R^3$ 、 $-CHO$ 、 $-C(O)R^3$ 、または CN によりさらに置換することができ；式中、各々の R^3 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリアルである)、

によりリン含有高分子化合物を調製することを特徴とする方法。

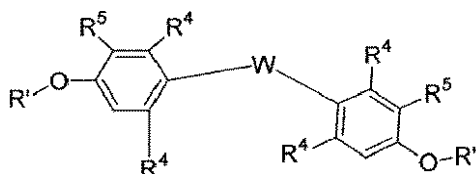
【請求項2】

請求項1に記載されるとおりに製造されることを特徴とするリン含有高分子化合物。

【請求項3】

(1) 構造：

【化2】



(式中、

W は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンおよびシクロアルキレンから選択され；

各々の R' は独立して、水素または、限定はしないが、アルキル、アルコキシアリル

10

20

30

40

50

、カルボニルアルキル、または両方の R' 基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択されるヒドロキシル保護基であり；

各々の R⁴は独立して、H、C₁～C₂₀分枝鎖または直鎖アルキル、C₁～C₂₀シクロアルキル、またはC₆～C₂₀アリールであり；

各々の R⁵は独立して、C₁～C₂₀分枝鎖または直鎖アルキル、C₁～C₂₀シクロアルキル、またはC₆～C₂₀アリールである）

を有するモノマーのアリール-アリール酸化的カップリング；

および

(2) 工程(1)の生成物を、ホスホニル化することにより、R' 基を、[- P (- O - Ar)₂]、[- P (Ar)₂]、および/または[- P (Ar) (- O - Ar)] に置換する工程

10

(式中、各々の Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルまたは置換ナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している2つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合することができ；

そして、各々の Ar は、C₁～C₂₀分枝鎖また直鎖アルキル、C₁～C₂₀シクロアルキル、C₆～C₂₀アリール、アセタール、ケタール、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ペルハロアルキル、フッ素、塩素、臭素、ホルミル、エステル、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、環式エーテル、-OR³、-CO₂R³、-SO₃R³、-S(O)R³、-SO₂R³、-CHO、-C(O)R³、およびCNによりさらに置換することができ；

20

式中、各々の R³は独立して、C₁～C₂₀分枝鎖または直鎖アルキル、C₁～C₂₀シクロアルキル、またはC₆～C₂₀アリールである）、

によりリン含有高分子化合物を調製することを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項3に記載されるとおりに製造されることを特徴とするリン含有高分子化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子リン含有リガンド組成物の調製に関する。本発明はまた、高分子リガンド類の存在下で第V I I I金属を含む触媒組成物および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のような触媒の使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リン由来のリガンド類は、商業的に重要な多くの化学変換を目的とした使用に見られる触媒において一般に公知である。通常、触媒に見られるリン基材のリガンド類としては、ホスフィン類、ホスフィナイト類、ホスホナイト類およびホスファイト類が挙げられる。単座のリン系リガンド類、例えば、モノホスフィン系リガンドおよびモノホスファイト系リガンドは、遷移金属に対して電子供与体として役立つ単独のリン原子を通常含有する化合物である。二座のリン系リガンド類、例えば、ビスホスフィン系リガンド、ビスホスフィナイト系リガンド、ビスホスホナイト系リガンド、ビスホスファイト系リガンドおよびビス(リン)系リガンドは、一般に2個のリン電子供与体原子を含有し、典型的には遷移金属と環状キレート構造を形成している。

40

【0003】

リン系リガンド類を用いる産業的に特に重要な2つの触媒反応は、オレフィンのヒドロシアン化および分枝状ニトリル類の線状ニトリル類への異性化である。ホスファイト系リガンドおよびホスフィナイト系リガンドは、両方の反応に関して特に良好なりガンド類である。単座のホスファイト系リガンド類との遷移金属錯体を用いるエチレン様不飽和化合物(オレフィン類)のヒドロシアン化は、先行技術において十分に文献化されている。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)

50

、（特許文献５）を参照されたい。二座ホスファイト系リガンド類は、活性化エチレン様不飽和化合物のヒドロシアン化において特に有用なリガンド類であることも示されている。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）を参照されたい。二座ホスフィナイト系リガンドおよびホスホナイト系リガンドは、米国特許公報（特許文献１０）、（特許文献１１）、（特許文献１２）、（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。

【０００４】

ヒドロホルミル化は、リン含有リガンド類から製造される触媒を利用する別の産業的に有用な方法である。この目的でジホスフィン類など、ホスフィン系リガンド類の利用もまた知られている。ホスファイト系リガンド類から製造された触媒の使用もまた知られている。このような触媒は、通常第ⅤⅡⅡ族金属を含有する。例えば、米国特許公報（特許文献１７）を参照されたい。

【０００５】

リガンドおよび触媒の回収は、工業用的方法を成功させる上で重要である。生成物を触媒およびリガンドから取り出す典型的な分離方法には、難溶性の溶媒による抽出または蒸留が含まれる。通常、触媒およびリガンドを定量的に回収することは困難である。例えば、非揮発性の触媒から揮発性生成物を蒸留すると、触媒が熱分解される。同様に抽出では、触媒が生成物相にいくらか損失することになる。抽出については、生成物相への溶解性を少なくするようにリガンドおよび触媒の溶解性を選択し、および／または制御できることが望まれよう。これらのリガンドや金属は、非常に高価であることが多く、したがって工業的に実行可能な方法にするためには、このような損失を最少限に維持することが重要である。

【０００６】

触媒と生成物との分離の課題を解決する１つの方法は、触媒を不溶性支持体に結合させることである。このアプローチの例は以前に記載されており、この課題に関する一般的な参考文献は、（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）に見ることができる。具体的には、固体支持体に結合したモノホスフィン系リガンドおよびモノホスファイト系リガンドが、これらの引用文献に記載されている。ビスホスフィン系リガンド類もまた、固体支持体に結合されて触媒に使用されており、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）に記載されている。（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いて支持されたリン系リガンド類の利用を示している。ビスホスファイト系リガンド類もまた、米国特許公報（特許文献２３）に記載されているものなどの固体支持体にグラフト化されている。これら先行技術の例における固体支持体は、有機物、例えばポリマー樹脂または天然の無機物であり得る。

【０００７】

ポリマー支持の複数座リン系リガンド類は、米国特許公報（特許文献２４）および（特許文献２５）、（特許文献６）および（特許文献２１）、および（特許文献２６）および（特許文献２７）に記載されている、当業界に公知の種々の方法により調製できる。前記先行技術は、側基として複数座リン系リガンドを含有する側鎖ポリマー類を開示している。

【０００８】

反応生成物から触媒を分離する課題を解決するための他の方法は、リン含有リガンド類と他の非リガンドモノマー類とを共重合させて不溶性リン含有リガンド類を生成することである。このようなポリマー固定化ホスフィン系リガンド類の例は、（非特許文献１２）および（非特許文献１３）に報告されている。さらに、ポリマー固定化ホスフィン-ホスファイト系リガンド類およびヒドロホルミル化触媒におけるそれらの使用は最近、（非特許文献１４）、（非特許文献１５）、および（特許文献２６）に記載された。

【 0 0 0 9 】

- 【特許文献 1】米国特許第 3, 4 9 6, 2 1 5 号明細書
 【特許文献 2】米国特許第 3, 6 3 1, 1 9 1 号明細書
 【特許文献 3】米国特許第 3, 6 5 5, 7 2 3 号明細書
 【特許文献 4】米国特許第 3, 7 6 6, 2 3 7 号明細書
 【特許文献 5】米国特許第 5, 5 4 3, 5 3 6 号明細書
 【特許文献 6】国際公開第 9 3 0 3 8 3 9 号パンフレット
 【特許文献 7】米国特許第 5, 5 1 2, 6 9 6 号明細書
 【特許文献 8】米国特許第 5, 7 2 3, 6 4 1 号明細書
 【特許文献 9】米国特許第 5, 6 8 8, 9 8 6 号明細書 10
 【特許文献 10】米国特許第 5, 8 1 7, 8 5 0 号明細書
 【特許文献 11】米国特許第 5, 5 2 3, 4 5 3 号明細書
 【特許文献 12】米国特許第 5, 6 9 3, 8 4 3 号明細書
 【特許文献 13】国際公開第 9 9 6 4 1 5 5 号パンフレット
 【特許文献 14】国際公開第 9 9 1 3 9 8 3 号パンフレット
 【特許文献 15】国際公開第 9 9 4 6 0 4 4 号パンフレット
 【特許文献 16】国際公開第 9 8 4 3 9 3 5 号パンフレット
 【特許文献 17】米国特許第 5, 2 3 5, 1 1 3 号明細書
 【特許文献 18】米国特許第 5, 4 3 2, 2 8 9 号明細書
 【特許文献 19】米国特許第 5, 9 9 0, 3 1 8 号明細書 20
 【特許文献 20】国際公開第 9 8 1 2 2 0 2 号パンフレット
 【特許文献 21】国際公開第 9 9 0 6 1 4 6 号パンフレット
 【特許文献 22】国際公開第 9 9 6 2 8 5 5 号パンフレット
 【特許文献 23】米国特許第 6, 1 2 1, 1 8 4 号明細書
 【特許文献 24】米国特許第 4, 7 6 9, 4 9 8 号明細書
 【特許文献 25】米国特許第 4, 6 6 8, 6 5 1 号明細書
 【特許文献 26】欧州特許出願公開第 0 8 6 4 5 7 7 A 2 号明細書
 【特許文献 27】欧州特許出願公開第 0 8 7 7 0 2 9 A 2 号明細書
 【特許文献 28】米国特許第 5, 8 8 9, 1 3 4 号明細書
 【特許文献 29】米国特許第 6, 0 3 1, 1 2 0 号明細書 30
 【特許文献 30】米国特許第 6, 0 6 9, 2 6 7 号明細書
 【特許文献 31】米国特許第 5, 9 1 0, 6 0 0 号明細書
 【特許文献 32】米国特許第 5, 2 1 0, 2 6 0 号明細書
 【特許文献 33】米国特許第 5, 8 2 1, 3 7 8 号明細書
 【特許文献 34】米国特許第 5, 5 2 3, 4 5 3 号明細書
 【特許文献 35】米国特許第 1, 9 7 2, 5 9 9 号明細書
 【特許文献 36】米国特許第 2, 7 2 6, 2 7 0 号明細書
 【特許文献 37】米国特許第 2, 7 8 4, 2 3 9 号明細書
 【特許文献 38】米国特許第 3, 4 9 6, 2 1 7 号明細書
 【特許文献 39】米国特許第 3, 8 4 6, 4 6 1 号明細書 40
 【特許文献 40】米国特許第 3, 8 4 7, 9 5 9 号明細書
 【特許文献 41】米国特許第 3, 9 0 3, 1 2 0 号明細書
 【特許文献 42】米国特許第 3, 4 9 6, 2 1 8 号明細書
 【特許文献 43】米国特許第 4, 7 7 4, 3 5 3 号明細書
 【特許文献 44】米国特許第 4, 8 7 4, 8 8 4 号明細書
 【特許文献 45】国際公開第 9 5 3 0 6 8 0 号パンフレット
 【特許文献 46】米国特許第 3, 9 0 7, 8 4 7 号明細書
 【非特許文献 1】J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991 年、1
 2 9 1 頁
 【非特許文献 2】J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991 年、8 50

03頁

【非特許文献3】「支持金属錯体 (Supported Metal Complexes)」、ディー・レイデル (D. Reidel) 公表、1985年

【非特許文献4】Acta Polymer、1996年、47、1頁

【非特許文献5】「包括的有機金属化学 (Comprehensive Organometallic Chemistry)」、パーガモン・プレス (Pergamon Press)、1982年、55章

【非特許文献6】J. Mol. Catal. A、1995年、104、17頁

【非特許文献7】Macromol. Symp.、1994年、80、241頁

【非特許文献8】J. Mol. Catal. A、1996年、112、217頁

10

【非特許文献9】J. Chem. Soc., Chem. Commun.、1996年、653頁

【非特許文献10】J. Org. Chem.、1998年、63、3137頁

【非特許文献11】Spec. Chem.、1998年、18、224頁

【非特許文献12】J. Am. Chem. Soc.、2000年、122、6217頁

【非特許文献13】J. Org. Chem.、1986年、51、4189頁

【非特許文献14】Bull. Chem. Soc. Jpn.、1999年、72、1911頁

【非特許文献15】J. Am. Chem. Soc.、1998年、120、4051頁

【非特許文献16】Tetrahedron、1971年、1875頁

20

【非特許文献17】J. Chem. Soc., Perkin Trans II、1983年、587頁

【非特許文献18】J. Org. Chem.、1984年、49、4456頁

【非特許文献19】J. Org. Chem.、1983年、48、4948頁

【非特許文献20】Tetrahedron Lett.、1990年、31、413頁

【非特許文献21】Chem. Rev.、1998年、98、2405頁

【非特許文献22】J. Am. Chem. Soc.、1996年、61、5200頁

【非特許文献23】Polymer、1992年、33、161頁

【非特許文献24】Inorganic Synthesis、1966年、8、68頁

【非特許文献25】Z. Anorg. Allg. Chem.、1986年、535、221頁

30

【非特許文献26】Z. Naturforsch.、1972年、27B、1429頁

【非特許文献27】「フェノールの酸化のカップリング (Oxidative Coupling of Phenols)」、編集者：ダブリュー・アイ・テラー (W. I. Taylor) およびエイ・アール・バタースビー (A. R. Battersby)、ニューヨーク：エム・デッカー・インク (M. Dekker Inc.)、1967年

【非特許文献28】Organic Preparations and Procedures Int.、1975年、7、255頁

【非特許文献29】J. Org. Chem.、1963年、28、1063頁

【非特許文献30】J. Org. Chem.、1968年、34、2388頁

40

【非特許文献31】J. Org. Chem.、1984年、49、4456頁

【非特許文献32】J. Org. Chem.、1983年、48、4948頁

【非特許文献33】J. Org. Chem.、1980年、45、749頁

【非特許文献34】J. Org. Chem.、1981年、46、4545頁

【非特許文献35】Tetrahedron Lett.、1977年、4447頁

【非特許文献36】Tetrahedron、1992年、43、9483頁

【非特許文献37】Tetrahedron、1992年、48、9483頁

【非特許文献38】Photochemistry、1988年、27、3008頁

【非特許文献39】J. Org. Chem.、1996年、61、5200頁

【非特許文献40】J. Am. Chem. Soc.、1998年、120、4900頁

50

- 【非特許文献41】J. Org. Chem. 2000年、65、1144頁
- 【非特許文献42】Syn. Commun.、1981年、11、513頁
- 【非特許文献43】J. Am. Chem. Soc.、1991年、113、7411頁
- 【非特許文献44】Acc. Chem. Res.、1982年、15、179頁
- 【非特許文献45】J. Org. Chem. 1998年、63、7536頁
- 【非特許文献46】Tetrahedron Lett.、1998年、29、2933頁
- 【非特許文献47】Tetrahedron Lett.、1998年、29、2937頁
- 【非特許文献48】Angew. Chem. Int. Engl. Ed.、1999年、3 10
8、2345頁
- 【非特許文献49】Monatcsh. Chem.、1998年、1319頁
- 【非特許文献50】Chem. Rev.、1998年、98、2405頁
- 【非特許文献51】「有機合成における保護基(Protective Groups in Organic Synthesis)」、ティー・ダブリュー・グリーン(T. W. Greene)およびピー・ジー・エム・ウッツ(P. G. M. Wuts)、ニューヨーク:ワイリー・インターサイエンス(Wiley-Interscience)、1999年
- 【非特許文献52】Macromolecules、1996年、29、1082頁
- 【非特許文献53】Macromolecules、1996年、29、5075頁 20
- 【非特許文献54】Acc. Chem. Res.、1998年、31、805頁
- 【非特許文献55】Tetrahedron Lett.、1998年、39、2933頁
- 【非特許文献56】Tetrahedron Lett.、1998年、39、2937頁
- 【非特許文献57】Angew. Int. Ed. Engl.、1995年、34、1348頁
- 【非特許文献58】「先進的有機化学(Advanced Organic Chemistry)」、第4版、編集者:ジェイ・マーチ(J. March)、536頁、1992年 30
- 【非特許文献59】J. Am. Chem. Soc.、1992年、114、4067~4079頁
- 【非特許文献60】J. Am. Chem. Soc.、1950年、72、4171頁
- 【非特許文献61】J. Am. Chem. Soc.、1930年、52、4484頁
- 【非特許文献62】J. Chem. Soc.、Perkin Trans II、1982年、1193~1198頁
- 【非特許文献63】Chem. Ber.、1894年、27、1615頁
- 【非特許文献64】Monatsh. Chem.、1929年、53/54、736頁
- 【非特許文献65】J. Org. Chem. 1950年、396頁
- 【非特許文献66】Bull. Chem. Soc. Jpn.、1985年、58、115 40
~119頁
- 【非特許文献67】Bull. Soc. Chim. Fr.、1935年、497、513頁
- 【非特許文献68】「包括的ポリマー化学:ポリマー類の合成、評価、反応および応用(Comprehensive Polymer Chemistry: The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers)」、編集者:ジー・アレン(G. Allen)ら、5巻、1989年
- 【非特許文献69】Bull. Chem. Soc. Jpn.、1989年、62、3603頁 50

【非特許文献70】「化学と物理学のCRCハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)」、第67版、ボッカ・レートン(Bocca Raton)、フロリダ;CRCプレス(Press)、1986年=1987年

【非特許文献71】J. Am. Chem. Soc.、1993年、115、2066頁

【非特許文献72】Bull. Chem. Soc. Jpn.、1989年、62、3603頁

【非特許文献73】Tetrahedron Lett.、1994年、35、7983頁

【発明の開示】

10

【課題を解決するための手段】

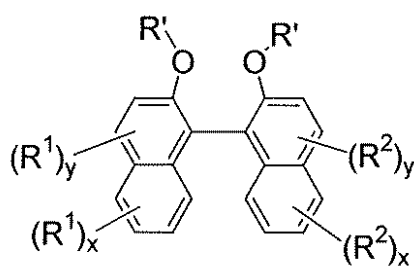
【0010】

本発明の第1の態様は、

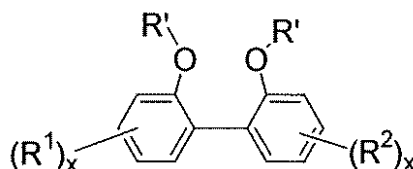
1. 式Iの少なくとも1つの化合物および/または式IIの少なくとも1つの化合物を重合することにより高分子前駆体を調製する工程であって、

【0011】

【化1】



I



II

20

【0012】

30

xは0から4であり;

yは0から2であり;

各々のR'は独立して、水素またはアルキル(すなわち、CH₃-)、アルコキシアルキル(すなわち、CH₃OCH₂-)、カルボニルアルキル(すなわち、CH₃-C(O)-)、および両方のR'基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択されるヒドロキシル保護基であり、

R¹およびR²の各々は独立して、水素、線状または分枝状アルキル、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、エステル、ニトリル、フッ素、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、ホルミル、ヒドロカルビルカルボニルまたは環式エーテルであり;

40

但し、少なくとも2つのR¹または少なくとも2つのR²または少なくとも1つのR¹および少なくとも1つのR²は互いに反応でき、式Iに示される少なくとも1つの置換2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または式IIに示される置換2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレンのアリアル-アリアルカップリングを生じさせるという条件が付き、

前記アリアル-アリアルカップリングは、

(i) 式Iの少なくとも1つの化合物および/または式IIの少なくとも1つの化合物を結合する炭素-炭素結合を形成させるための、式Iの少なくとも1つの化合物および/または式IIの少なくとも1つの化合物を含む組成物の重合;または

50

(i i) 式 I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 I I の少なくとも 1 つの化合物と反応できる少なくとも 2 つの R^1 基または少なくとも 2 つの R^2 基あるいは少なくとも 1 つの R^1 基および少なくとも 1 つの R^2 基を有するアリールモノマーの存在下で、式 I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 I I の少なくとも 1 つの化合物を含む組成物の共重合 ; または

(i i i) 少なくとも 1 つのジアルキル化モノマーまたはジベンジル化モノマーまたはジアシル化モノマーの存在下で、式 I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 I I の少なくとも 1 つの化合物のフリーデル - クラフツ反応による式 I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 I I の少なくとも 1 つの化合物を含む組成物の共重合 ; または

(i v) 式 I I の少なくとも 1 つの化合物とアルデヒドとの共重合
 によって達成される工程、および

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、またはアルカリ土類金属に変換する工程 ; および

3 . R' がヒドロキシル保護基以外である場合の工程 (1) の生成物、または R' がヒドロキシル保護基である場合の工程 (1) および工程 (2) の生成物を、少なくとも 1 種のジアリールオキシホスファイト [- P (- O - Ar) ₂]、ジアリールホスフィン [- P (Ar) ₂]、および / またはアリール、アリールオキシホスフィナイト [- P (Ar) (- O - Ar)] (式中、各々の Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルまたは置換ナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している 2 つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付く) によりホスホニル化する工程、により高分子リン含有組成物を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

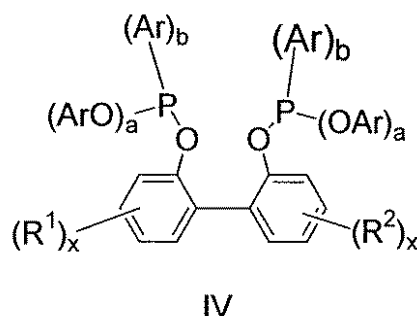
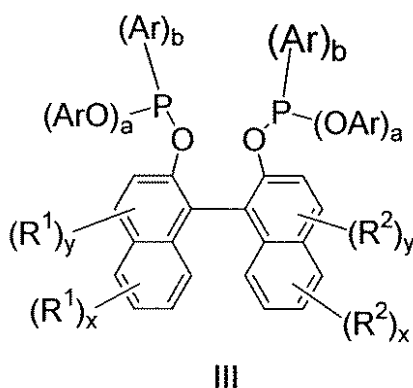
本発明の第 2 の態様は、上記の第 1 の態様に記載されたとおりに製造された高分子リン含有組成物を提供する。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 3 の態様は、式 I I I に示される少なくとも 1 つの置換ホスホニル化 2 , 2 ' - ジヒドロキシル - 1 , 1 ' - ビナフタレンおよび / または式 I V に示される少なくとも 1 つの置換ホスホニル化 2 , 2 ' - ジヒドロキシル - 1 , 1 ' - ビフェニレン、を含む組成物の重合により高分子リン含有組成物を製造する方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



【 0 0 1 6 】

式中、

x は 0 から 4 であり ;

y は 0 から 2 であり ;

a および b は独立して、 $a + b = 2$ という条件で 0、1 または 2 のいずれかであり；

各々の Ar は独立して、フェニルまたはナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している 2 つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級または第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホン、またはスルホキシドから選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付き；

各々の Ar は、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖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、フッ素、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、または環式エーテルによりさらに置換することができ；

10

そして、 R^1 および R^2 の各々は独立して、水素、直鎖または分枝鎖アルキル、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、エステル、アミン、ボロン酸、ボロン酸エステル、ニトリル、フッ素、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、ホルミル、ヒドロカルビルカルボニル、または環式エーテルであるが；

少なくとも 2 つの R^1 基または少なくとも 2 つの R^2 基または少なくとも 1 つの R^1 基および少なくとも 1 つの R^2 基は互いに反応でき、式 I I I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 I V の少なくとも 1 つの化合物のアリール - アリールカップリングを生じさせるという条件が付き、

前記アリール - アリールカップリングは、少なくとも 2 つのハロゲン基を含有する式 I I I および / または式 I V のリン含有化合物を含む組成物を、少なくとも 2 つのボロン酸官能基、ジヒドロキシアリール架橋基および / またはジアミンアリール架橋基を含有するアリールモノマーと共重合して、アリール - アリールカップリングを実行し、ホスファイト含有ポリマーを生成することにより達成される。

20

【0017】

本発明の第 4 の態様は、第 3 の態様に記載されたとおりに製造された高分子リン含有組成物を提供する。

【0018】

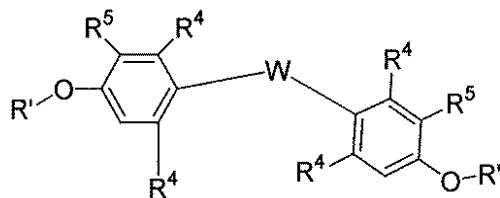
本発明の第 5 の態様は、

1. 構造：

30

【0019】

【化 3】



40

【0020】

(式中、

W は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンまたはシクロアルキレンであり；

各々の R' は独立して、水素または、限定はしないが、アルキル、アルコキシアルキル、カルボニルアルキル、または両方の R' 基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択されるヒドロキシル保護基であり；

各々の R^4 は独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

各々の R^5 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである) を有するモノマーを含む組成物のアリール - アリー

50

ル酸化的カップリング；および

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、またはアルカリ土類金属に変換する工程；および

３． R' がヒドロキシル保護基以外である場合の工程（１）の生成物、または R' がヒドロキシル保護基である場合の工程（１）および工程（２）の生成物を、少なくとも１種のジアリールホスファイト（diarylphosphite）、ジアリールホスフィン（diarylphosphine）、および／またはアリール、アリールホスフィナイト（aryl, arylphosphinite）によりホスホニル化することにより、 R' の位置を、 $[-P(-O-Ar)_2]$ 、 $[-P(Ar)_2]$ 、および／または $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ に置換する工程（式中、各々の Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルまたは置換ナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している２つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付く）、により高分子リン含有組成物を製造する方法を提供する。

【００２１】

本発明の第６の態様は、第５の態様に記載された高分子リン含有組成物を提供する。

【００２２】

本発明の第７の態様は、上記のとおり製造された少なくとも１つの高分子リン含有組成物および少なくとも１種の第ⅤⅡⅡ族金属を含む触媒を提供する。

【００２３】

本発明の第８の態様は、高分子リン含有組成物およびルイス酸を伴う、または伴わない第ⅤⅡⅡ族金属の存在下で、不飽和有機化合物と HCN との反応を含むヒドロシアン化方法に関する第７の態様の触媒組成物の使用を提供する。

【００２４】

本発明の第９の態様は、高分子リン含有二座リガンド組成物および第ⅤⅡⅡ族金属の存在下で、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方法に関する第７の態様の触媒組成物の使用を提供する。

【００２５】

本発明の第１０の態様は、高分子リン含有二座リガンド組成物および第ⅤⅡⅡ族金属の存在下で、不飽和有機化合物を CO ならびに H_2 と反応させることを含むヒドロホルミル化方法に関する第７の態様の触媒組成物の使用を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２６】

本発明のリン含有組成物は、三価リン原子の各対が、単独の第ⅤⅡⅡ族金属原子に対して同時に配位的に結合するために利用できる可能性がある、すなわち、これらのリン原子は、生成する金属錯体の同一金属原子に対する電子供与体を表すことから二座リガンド族に属するものと見ることができる。

【００２７】

高分子組成物の二座リガンド部分を含む三価リン原子の対は、酸素結合に対し３つのリンを含む（すなわち、ホスファイト構造）、酸素結合に対し１つのリンおよび炭素結合に対し２つのリンを含む（すなわち、ホスフィナイト構造）、または酸素結合に対し２つのリンおよび炭素結合に対し１つのリンを含む（すなわち、ホスホナイト構造）ことを特徴とする。各々の場合、酸素結合に対し１つのリンは、２，２'-ジヒドロキシル-１，１'-ピナフタレンまたは２，２'-ジヒドロキシル-１，１'-ピフェニレンのヒドロキシル基と連結する。三価のリンと連結した他の２つの結合は、アリール炭素結合対に対する１対のリン、アリールオキシ酸素結合に対する１対のリン、またはアリール炭素結合に対する１つのリンおよびアリールオキシ酸素結合に対する１つのリンを含んでいる。各アリール（ Ar ）またはアリールオキシ（ $-O-Ar$ ）は独立して、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る。任意の個々の三価のリンについて、アリール対またはアリールオキシ対は、場合によっては直接または結合単位を介して互いに結合で

10

20

30

40

50

きる。

【 0 0 2 8 】

本発明の第 1 の態様は、ヒドロキシル化ビアリールを含有するポリマーを生成するために、式 I の化合物および / または式 II の化合物のアリール - アリールカップリングにより高分子リン含有二座リガンド組成物を製造する方法を提供する。次いでこのポリマーのホスホニル化により、高分子二座リン含有組成物を製造することになる。

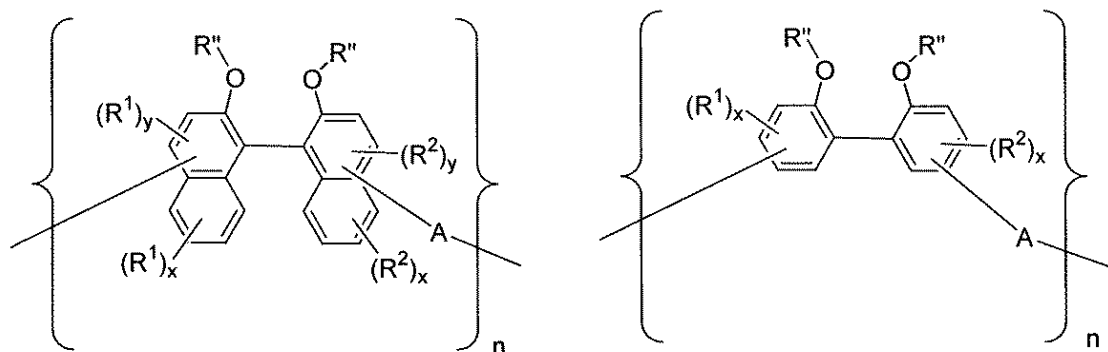
【 0 0 2 9 】

高分子のバックボーンは、以下のように概念的に表すことができる。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】

10



20

【 0 0 3 1 】

(式中、

n は、達成された平均重合度を表す任意の数値であり；

A は、直接的アリール - アリール化学結合、架橋アリール単位またはアルキリデンであり；

また式中、 R'' は、水素、ヒドロキシル保護基、ジアリールホスホニル、ジアリールオキシホスホニル、またはアリール、アリールオキシホスホニルであり；

R^1 および R^2 は以前に定義されたとおりである。 x および y の値は、上記に定義されたよりも少なく、 A の結合数により適宜減じられる。引き続きポリマーはホスホニル化されて、高分子リン含有組成物を製造する。

30

【 0 0 3 2 】

本発明によるアリール - アリールカップリング反応から誘導される実際の高分子構造は、上記構造表示において文字どおりに図示されたものよりもはるかに複雑にあり得ることを認識すべきである。例えば、 R^1 および R^2 の環置換（特に、カップリングを受けるアリール部位における水素または他の官能基の数および位置など）の選択は、複数のカップリングが単独のアリールに生じる場合の可能性としての高分子分枝状化など、重合に影響を与える。さらに三官能性モノマーの使用によってもまた高分子分枝状化を生じることが考えられる。 R^1 および R^2 に関して変わり得る式 I、II、III および / または IV の化合物の混合物の使用ならびに場合によっては他のモノマー類の使用により、生じ得る種々のタイプのコポリマーはさらに複雑になる。このように、生じる高分子バックボーンの上記構造表示は、このような構造の変化を含めて適宜解釈すべきである。

40

【 0 0 3 3 】

このポリマーのホスホニル化は、二座のリン含有組成物を生成する。ジアリールオキシホスホクロリダイト、 $ClP(-O-Ar)_2$ を、ヒドロキシル化ビアリールを含有するポリマー類と接触させることにより、二座のホスファイト類を含有するポリマー類を得ることになる。塩基の存在下で、アリールオキシホスホクロリダイト $[ClP(-O-Ar)]$ と、ヒドロキシル化ビアリールを含有するポリマー類との反応は、単座ホスファイト類含有ポリマー類に導く。好ましい塩基は、トリアルキルアミン類などの有機塩基

50

類である。塩基の存在下で、ジアリールクロロホスフィンと、ヒドロキシル化ビアリールを含有するポリマー類との使用は、二座ホスフィナイト単位を含有するポリマー類に導く。塩基の存在下で、 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ と、ヒドロキシル化ビアリールを含有するポリマー類との使用は、二座ホスホナイト単位を含有するポリマー類に導く。 $\text{Cl}_2\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})$ 、 $\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{P}(\text{Ar})$ 、および $\text{ClP}(\text{Ar})(\text{Ar})$ の混合物と、ヒドロキシル化ビアリールを含有するポリマー類との使用により、二座ホスフィナイト基、単座ホスフィナイト基、単座ホスファイト基および二座ホスファイト基を含有するポリマー類が得られる。同様に、 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ 、 $\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$ 、および $\text{ClP}(\text{Ar})_2$ を含有する混合物は、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有するポリマー類を導く。他の組合わせは可能である。Arの各々は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルまたは置換ナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している2つのAr基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付く。

【0034】

上記に図示された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'-ビフェニレン構造のビフェノール誘導体とビナフトール誘導体(すなわち、ジオール類)は、当業界に公知の種々のルートにより調製でき、本発明の所望の高分子リン含有二座リガンド組成物へのモノマー前駆体を表す。それらの合成のさらなる詳細は、例えば、(非特許文献16)、(非特許文献17)、(非特許文献18)、(非特許文献19)、および(非特許文献20)に見ることができる。置換[1, 1']-ビナフタレニル-2, 2'-ジオールおよび/または置換ビフェニル-2, 2'-ジオール(例えば、1, 1'-ビ-2, 2'-ナフトールおよび/または1, 1'-ビ-2, 2'-フェノール)を含む組成物を調製でき、また米国特許公報(特許文献28)および(非特許文献21)に説明されているものなど、当業界に公知の種々の方法により記載されているとおり重合できる。例えば、(非特許文献22)に従って、ポリ(1, 1'-ビ-2, 2'-ナフトール)は、塩化ニッケル(II)および過剰の亜鉛により触媒される、保護された6, 6'-ジブromo-1, 1'-ビ-2, 2'-ナフトールのカップリングにより調製できる。

【0035】

本発明の目的のために、式I、II、IIIおよびIVに示される構造、および表示の「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」は、ジオール構造のみならずそれに対応するいわゆる保護されたジオール構造を含み、該構造中、ヒドロキシル基の水素は一般に当業界に公知の種々の有機基により一時的に置換されていることが意図される。任意に保護されたジオール構造は、ホスホニル化前に除去され、Hまたはアルカリ金属またはアルカリ土類金属で置換されている保護基を有する必要がある。

【0036】

また、本発明の目的のために、用語の「ホスホニル化」とは、それぞれ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'-ビフェニレン構造のヒドロキシル基または保護されたヒドロキシル基の各々が三官能性リンで置換されることを意味する。典型的には(加水分解などにより保護基の除去後)、ヒドロキシル基は、少なくとも1種のジアリールオキシクロロホスホナイト[$\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$]、ジアリールクロロホスフィン[$\text{ClP}(\text{Ar})_2$]、および/またはアリール、アリールオキシクロロホスフィナイト[$\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$]と反応させると、塩化水素またはそれと同等物の脱離によりリンと酸素の化学結合を生じる。ジアリールオキシクロロホスホナイト[$\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$]、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[$\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$]またはそれらの混合物によるアルコキシドの処理により、塩化金

属またはそれと同等物の脱離によりリンと酸素の化学結合を生じる。

【0037】

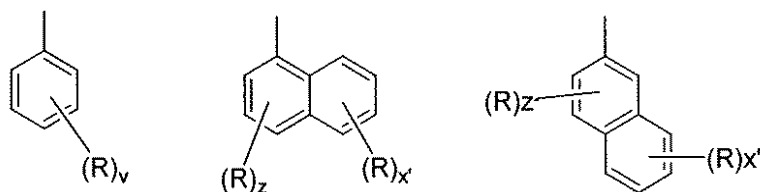
好ましくは、ホスホニル化反応は、ジオール構造に比して少なくとも2当量のジアリールクロロホスホナイト $[C1P(Ar)_2]$ 、ジアリールオキシクロロホスホナイト $[C1P(-O-Ar)_2]$ 、アリールアリールオキシクロロホスフィナイト $[C1P(Ar)(-O-Ar)]$ またはそれらの混合物で実施される。化学量論的過剰量のトリアルキルアミンなどが、本質的に共生成される塩化水素との塩形成により反応を進行させるためにホスホニル化中に存在することが有利である。アリール(Ar)は独立して、フェニル、ナフチル、置換フェニル、または置換ナフチルであるが、任意の個々のリンに関して、アリール対またはアリールオキシ対またはアリールとアリールオキシの組み合わせが、場合によっては直接的または結合単位を介して互いに結合し得るという条件が付く。アリールが置換フェニルまたは置換ナフチルである場合、置換は、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、アセタール、ケタール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、F、Cl、Br、CN、ペルハロアルキル、 $-CHO$ 、 $-OR^3$ 、 $-C(O)R^3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-S(O)R^3$ 、 $-SO_2R^3$ 、 $-SO_3R^3$ 、および環式エーテルから選択される1つの基または複数基を含み；式中、各々の R^3 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである。好ましい実施形態において、 $O-Ar$ 基における酸素のオルト置換基の1つは、水素であり、他のオルト置換基は、 $C_1 \sim C_{20}$ 第二級アルキルまたは直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、アセタール、ケタール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 OR^3 または環式エーテルである。

【0038】

好ましくは、各々のArは独立して、下記の群から選択され、

【0039】

【化5】



【0040】

式中、 v は0から5であり； z は0から3であり； x' は0から4である。

【0041】

ジアリールオキシホスホナイト $[-P(-O-Ar)_2]$ 、またはジアリールホスフィン $[-P(Ar)_2]$ またはアリール、アリールオキシホスフィナイト $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ のリンと結合したアリール基は、アリール炭素を介してアリール炭素結合に直接、または $-C(R^4)(R^4)-$ 、 $-O-$ 、 $-N(R^4)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、および $-S(O)-$ （各々の R^4 は独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである）であり得る結合基を介して互いに結合できる。

【0042】

二座ホスファイト類（各々のリンについて酸素結合に対して3つのリンを有する式IIの化合物または式IVの化合物、式IIIまたは式IVにおいて $a = 2$ および $b = 0$ ）は、米国特許公報（特許文献17）に記載されるように、ホスホクロリダイト類をピナフトールに接触させることにより調製できる。あるいは、ホスホニル化置換2,2'-ジヒドロキシル-1,1'-ピナフタレンまたは2,2'-ジヒドロキシル-1,1'-ビフェニレンは、ホスホクロリダイトが、三塩化リンとo-クレゾールなどのフェノール

とから *in situ* で調製され、ついで同一反応容器内で芳香族ジオールと処理して二座のホスファイトを得ている米国特許公報（特許文献29）および（特許文献30）に記載されるとおり調製できる。

【0043】

あるいは、ホスホニル化反応は、米国特許公報（特許文献31）に記載されるとおり実施できる。第1の工程は、置換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'-ビフェニレンの-OH基を、-OM基（式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属）に変換する工程であり、次いでジアリールオキシクロロホスホナイト[$\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$]、ジアリールクロロホスフィン[$\text{ClP}(\text{Ar})_2$]および/またはアリール、アリールオキシクロロホスフィナイト[$\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$]のうちの少なくとも1種により処理して、塩化金属または同等物の脱離によりリンと酸素との化学結合を生成する。

【0044】

ホスホクロリダイト類は、例えば、（非特許文献23）、（非特許文献24）、米国特許公報（特許文献32）、および（非特許文献25）に記載されるように当業界に公知の種々の方法により調製できる。また、1-ナフトール類のホスホクロリダイト類は、トリアルキルアミンのような塩基の存在下で、 PCl_3 と1-ナフトールから *in situ* で調製できる。置換1, 1'-ビ-2-フェノールまたは置換1, 1'-ビ-2-ナフトールと PCl_3 との使用により、ホスホクロリダイト、 $\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$ が誘導され、2つのAr基は直接互いに結合している。同一のリン原子に直接的または間接的に結合している2つのAr基は、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得る。ホスホクロリダイトを調製する他の方法は、HClによるN, N-ジアルキルジアリールホスホルアミダイトの処理を含む。 $\text{ClP}(\text{OMe})_2$ は、この手法で調製されており、（非特許文献26）を参照されたい。置換フェノール類から誘導されたホスホクロリダイト類は、公表された米国特許公報（特許文献33）に記載されているこの方法を用いて調製されており、参照として本明細書中に援用されている。

【0045】

三塩化リンと1当量の置換フェノールとの反応により、 $\text{Cl}_2\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})$ 、アリールオキシホスホロジクロリダイトが誘導される。 $\text{Cl}_2\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})$ はまた、[（アルキル） $_2\text{N}$] $_2\text{PCl}$ と置換フェノールとから調製でき、次いでHClより処理される。塩基の存在下で、アリールオキシホスホロジクロリダイト[$\text{Cl}_2\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})$]と置換ビフェノールまたは置換ビナフトールとの反応により単座ホスファイトに誘導する。好ましい塩基は、トリアルキルアミン類などの有機塩基である。

【0046】

二座ホスフィナイト化合物（すなわち、酸素結合に対して1つのリンおよび炭素結合に対して2つのリンを有する式IIIまたは式IV（ $a=0$ および $b=2$ ）のこれら化合物）は、塩基の存在下で、ジアリールクロロホスフィンと本ジオール構造（すなわち、2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン）との反応により合成できる。塩基は、トリアルキルアミン類であることが好ましい。例えば、参照として本明細書中に援用されている米国特許公報（特許文献34）を参照されたい。より好ましくは、トリアルキルアミンは、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 分枝鎖または直鎖アルキル基を有するものである。トリエチルアミンが最も好ましい。

【0047】

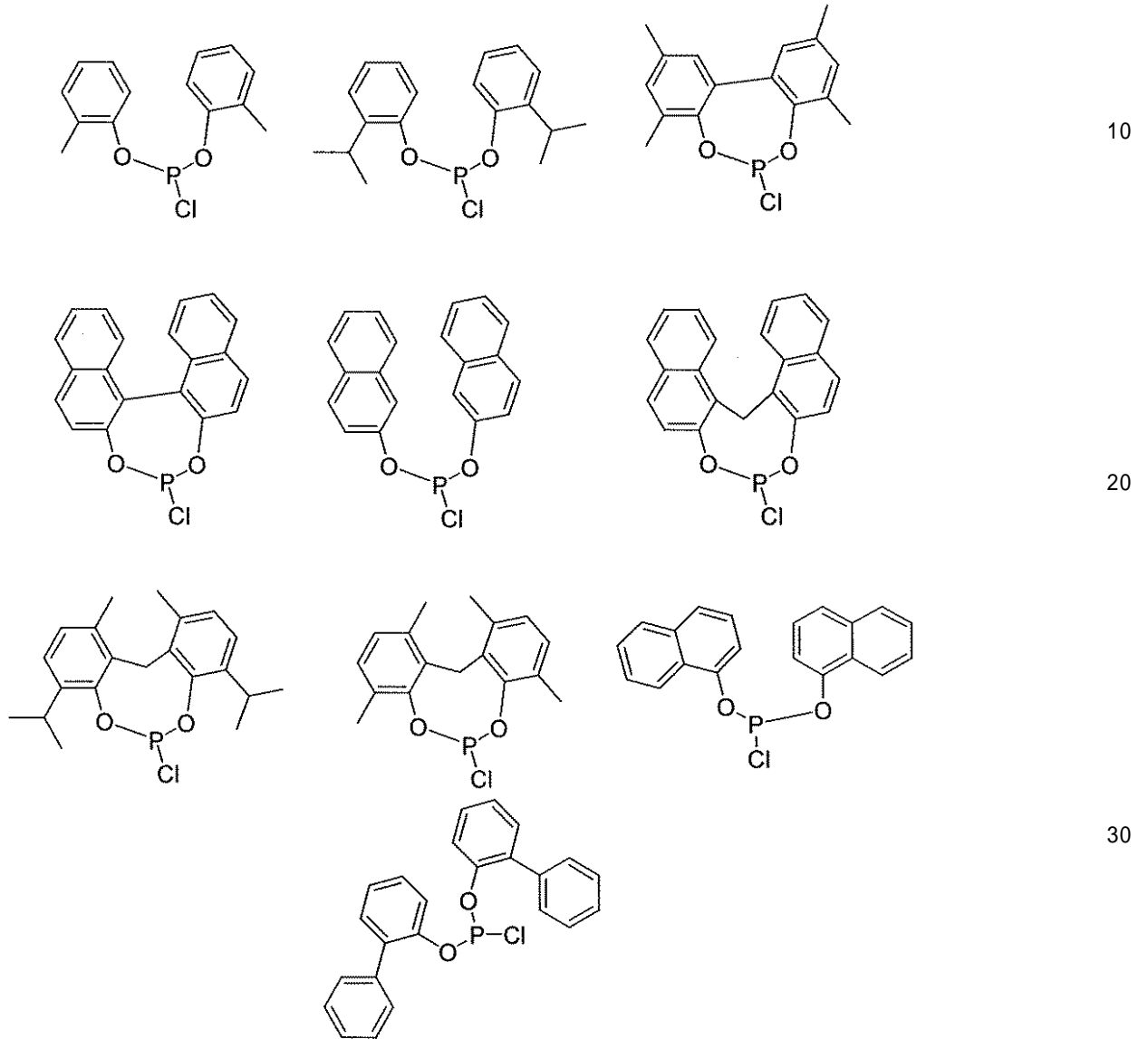
二座ホスホナイト化合物（すなわち、酸素結合に対して2つのリンおよび炭素結合に対して1つのリンを有する式IIIまたは式IV（ $a=1$ および $b=1$ ）のこれら化合物）は、塩基の存在下で、 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ と本ジオール構造（すなわち、2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン）との反応により合成できる。塩基は、トリアルキルアミン類であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

ホスホニル化に有用なホスホクロリダイト類の例としては、限定はしないが、以下に示されたものである。

【 0 0 4 9 】

【 化 6 】



【 0 0 5 0 】

本発明の第1の態様のアリール - アリールカップリング反応は、以下のとおり分類できる：

(i) 式 I および / または 式 I I の化合物のアリール間における直接の酸化的カップリングによる重合、

(i i) 式 I および / または 式 I I の化合物のアリール基とアリールモノマーとのカップリングによる共重合、

(i i i) ジアルキル化またはジベンジル化またはジアシル化モノマーの存在下で、フリーデル - クラフツタイプ反応による式 I および / または 式 I I の化合物のカップリングによる共重合、または

(i v) 式 I I の化合物とアルデヒドとの共重合。

【 0 0 5 1 】

式 I I I の化合物および / または 式 I V の化合物は、上記の (i i) および (i i i)

40

50

の方法におけるコモノマーとして使用し得る。

【 0 0 5 2 】

(i . 直接の酸化的カップリングによる重合)

1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトール基および 1 , 1 ' - ビ - 2 - フェノール基 (すなわち、アリール - アリールカップリングされた 2 , 2 ' - ジヒドロキシシル - 1 , 1 ' - ビナフタレンおよび 2 , 2 ' - ジヒドロキシシル - 1 , 1 ' - ビフェニレン構造) を含有するポリマー類は、当業界に公知の種々の方法により調製できる。例えば、フェノール類の酸化的カップリングは、(非特許文献 2 7)、(非特許文献 2 8)、(非特許文献 2 9)、(非特許文献 3 0)、(非特許文献 3 1)、(非特許文献 3 2)、(非特許文献 3 3)、(非特許文献 3 4)、(非特許文献 3 5)、(非特許文献 3 6)、(非特許文献 3 7) および (非特許文献 3 8) に記載されるヒドロキシシル化ビアリール類の合成にとって基本的な方法である。

10

【 0 0 5 3 】

特に (非特許文献 3 0) は、四塩化バナジウムおよび / またはオキシ四塩化バナジウムを用いたフェノール類の酸化的カップリングを記載しており、ヒドロキシ基の保護なしで所望のビフェノール構造を生成する。このように、直接の酸化的カップリングは、示されたように出発のビフェノールおよび / またはビナフトールを調製するために使用でき、原理的にはその上、引き続く重合および / またはその共重合において使用できる。

【 0 0 5 4 】

比較として、(非特許文献 2 2) は、ポリ (1 , 1 ' - ビ - 2 , 2 ' - ナフトール) を調製するために、塩化ニッケル (I I) および過剰の亜鉛により触媒されるメチルエーテル保護の 6 , 6 ' - ジブromo - 1 , 1 ' - ビ - 2 , 2 ' - ナフトールの直接のカップリングを記載している。この重合反応は、40 から 120 の間の温度で実施でき、原理的にはその上、保護フェノールおよび / または保護ナフトールのカップリングに使用して保護ビフェノールおよび / または保護ビナフトールを生成できる。次に保護基を除去して対応するジオール構造を生成する。

20

【 0 0 5 5 】

(i i . アリールコモノマーとの共重合)

1 つ以上のアリールコモノマー類と組合わせた 1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトール基および 1 , 1 ' - ビ - 2 - フェノール基 (すなわち、アリール - アリールカップリングされた 2 , 2 ' - ジヒドロキシシル - 1 , 1 ' - ビナフタレンおよび 2 , 2 ' - ジヒドロキシシル - 1 , 1 ' - ビフェニレン構造) を含有するコポリマー類は、上記の方法を含む酸化的カップリングを目的とした当業界に公知の種々の方法により調製できる。このような共重合において、アリールコモノマーは、生じるコポリマーの 1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトール基と 1 , 1 ' - ビ - 2 - フェノール基との間で Ar ' 架橋アリール単位となる。

30

【 0 0 5 6 】

コポリマーポリ (ビナフトール) またはコポリマーポリ (ビフェノール) を製造する 1 つの方法は、ポリマーが結合される部位 (すなわち、アリール - アリール高分子カップリングを表すことが意図されている少なくとも 1 つの R¹ および少なくとも 1 つの R²) に 2 , 2 ' - ジヒドロキシシル - 1 , 1 ' - ビナフタレンおよび / または 2 , 2 ' - ジヒドロキシシル - 1 , 1 ' - ビフェニレンを最初にハロゲン化することを含む。ハロゲン化後、保護基が任意のナフトール性またはフェノール性ヒドロキシシル基上に供される。好適な保護基としては、限定はしないが、エーテル類、アルキル類、エステル類およびクラウンエーテル類が挙げられる。反応中のヒドロキシシル部分の保護について、一般に当業者に公知の他の保護基は、この目的にとって好適である。次いで (非特許文献 3 9) に記載されているように、ニッケル (0) またはニッケル (I I) 触媒の存在下で、保護されかつハロゲン化されたビナフトールおよび / またはビフェノールを重合できる。好適なニッケル触媒としては、NiCl₂ または (1 , 5 - シクロオクタジエン)₂Ni が挙げられる。NiCl₂ により触媒された重合反応は、典型的には過剰の亜鉛の存在を必要とする。生じたポリマーの平均分子量は、反応に用いる NiCl₂ 触媒の量によりある程度制御できる。重合

40

50

後、ヒドロキシル保護基を除去してポリ（ビナフトール）またはポリ（ビフェノール）を得る。

【 0 0 5 7 】

上記の保護されかつハロゲン化されたビナフトールおよび／またはビフェノールモノマー類は、パラジウムまたはニッケルなどの第ⅤⅠⅠⅠ族遷移金属触媒の存在下で、アリールジアミンモノマーと共重合できる。第ⅤⅠⅠⅠ族遷移金属触媒はパラジウムであり、この触媒は $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ であることが好ましい。重合は、（非特許文献40）および（非特許文献41）に記載されているものなど、典型的な Pd -触媒の炭素-窒素カップリング方法を用いてハロゲン化アリールモノマーと、アリールアミンとを反応させることにより実施できる。該重合は、高沸点溶媒（すなわち、トルエン）、塩基（すなわち、 K_2CO_3 ）およびホスフィンリガンド（すなわち、2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル）を用いて還流条件下で行うことができる。

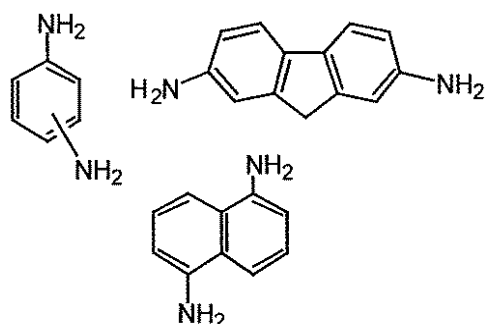
10

【 0 0 5 8 】

このようなアリール、ジアミンモノマー化合物の例としては、限定はしないが、以下に示されるものが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

【 化 7 】



20

【 0 0 6 0 】

所望のポリ（ビナフトール）またはポリ（ビフェノール）はまた、（非特許文献42）、（非特許文献43）、（非特許文献44）、（非特許文献45）、（非特許文献46）、（非特許文献47）、（非特許文献48）、（非特許文献49）、米国特許公報（特許文献28）、および（非特許文献50）に記載されている鈴木カップリング反応により形成し得る。このような場合、保護されかつハロゲン化されたビナフトールおよび／またはビフェノールモノマー類およびアリールモノマーと、結合部位におけるボロン酸またはエステル官能基とを共重合させる。このように、アリールモノマーとボロン酸官能基とは、架橋アリール単位、 Ar' となり、2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフトレンおよび／または2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレン構造をカップリングする。該重合は、高沸点溶媒（すなわち、トルエンまたは1, 4-ジオキサン）および塩基（すなわち、 K_2CO_3 ）を用いて還流条件下で実施できる。効果的な第ⅤⅠⅠⅠ族遷移金属触媒は $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ である。次いでヒドロキシル保護基、 R' を除去して、高分子ビフェノールまたは高分子ビナフトールを生成できる。この反応を達成する方法は、（非特許文献51）に見られる。例えば、 R' が Me である場合、 H への置換は、低温（-30）で BBr_3 との反応により達成できる。この置換の完了は、 ^1H NMR（ OMe 共鳴の消失）またはIR（ OH 伸縮の出現）により確認できる。

30

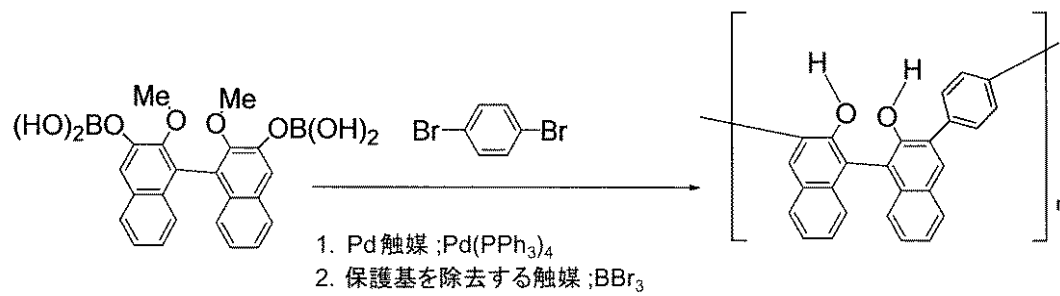
40

【 0 0 6 1 】

具体的には、本合成ルート例は下記に示される。

【 0 0 6 2 】

【化 8】



10

【 0 0 6 3 】

式中 n は、得られた平均重合度を表す任意の数である。

【 0 0 6 4 】

あるいは、保護されたビナフトール上のプロモ基およびベンゼン環上のボロン酸基を用いて出発できる。異なるビフェニルモノマー単位またはビナフチルモノマー単位を含有する構造を有するポリマー類は、アリール [プロミド] _m 試薬の混合物とアリール [ボロン] _m 酸の混合物 (式中、 m は 2 から 6 であり、好ましくは m は 2 から 3 である) とをカップリングすることにより得ることができる。

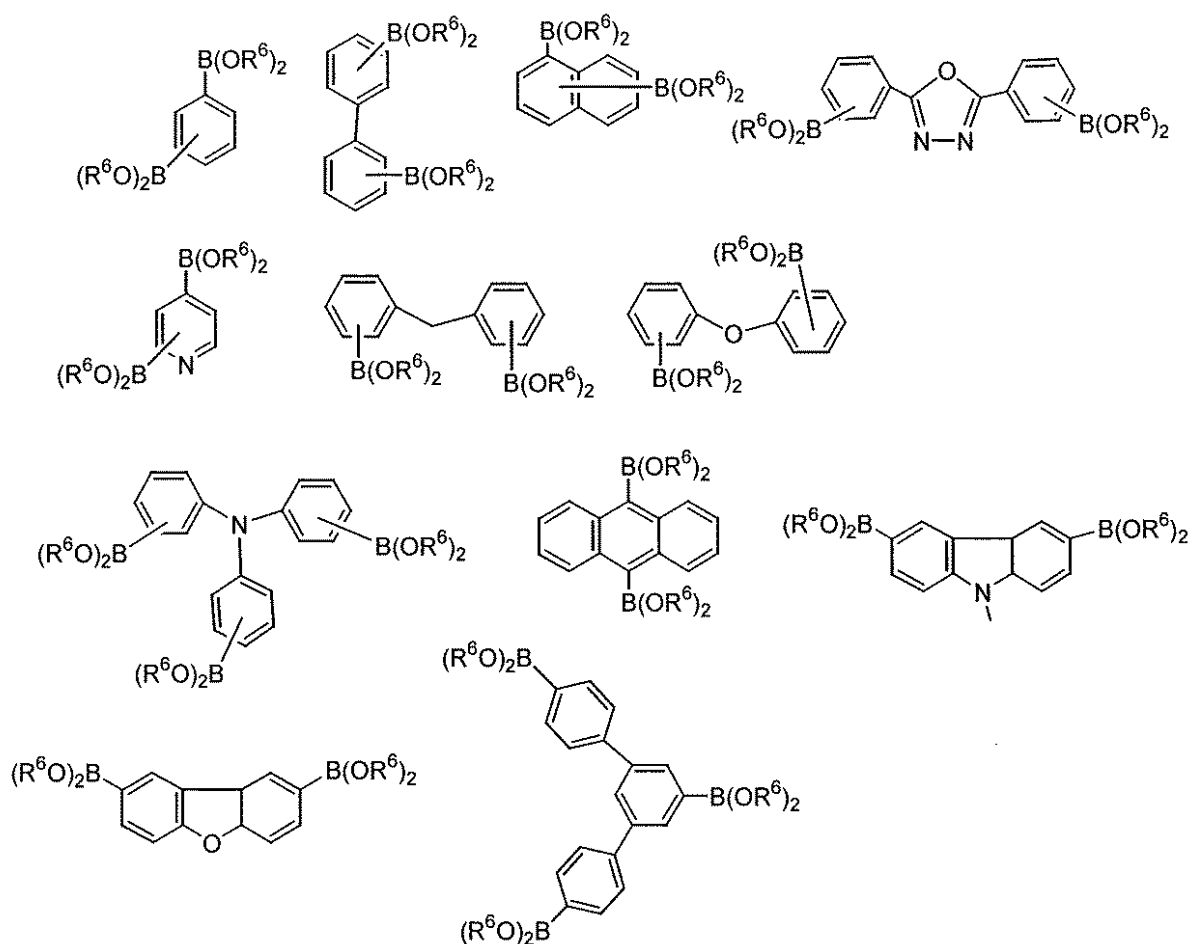
【 0 0 6 5 】

20

本発明に有用なボロン酸官能基を有するアリールモノマーとの例としては、限定はしないが、下記に示されるものが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

【化 9】



10

20

【 0 0 6 7 】

30

式中、 R^6 の各々は独立して、 H 、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、および $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキルよりなる群から選択される。場合によっては、2つの R^6 基は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基またはシクロアルキル基により結合できる。 R^6 の各々は独立して、 H または $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖アルキルであることが好ましい。

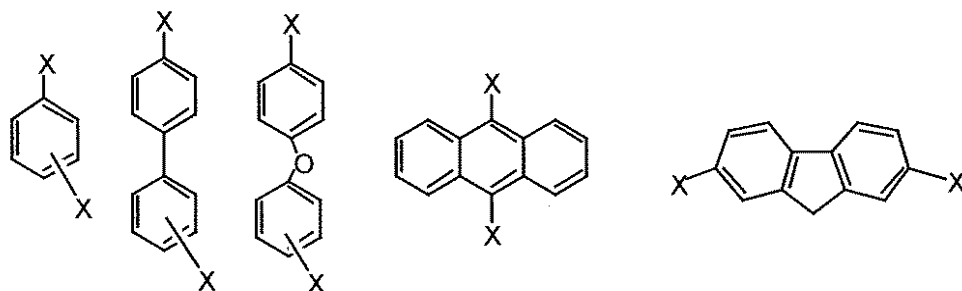
【 0 0 6 8 】

他のハロゲン化アリールモノマーが、重合工程に使用でき、原理的には、保護されかつハロゲン化されたピナフトールおよび/またはピフェノールに関連する希釈剤を表す。モノマー類の例としては、限定はしないが、以下に示されるものが挙げられ、ここで X はハロゲンを表す

【 0 0 6 9 】

40

【化 10】



10

【0070】

あるいは、（非特許文献52）および（非特許文献53）に記載されているとおり、保護されかつハロゲン化されたピナフトールおよび／またはピフェノールは、マグネシウムに次いでトリアルキルホウ酸エステルと反応させてから、加水分解してジボロン酸 - 置換ピナフトールおよび／またはピフェノールを得る。次に、生じたジボロン化ならびに保護されたピナフトールおよび／またはピフェノールを、鈴木カップリング反応によりジハロゲン化されたアリール架橋基と共重合する。パラジウム触媒およびトリアリールホスフィンリガンドを使用することが好ましい。本質的には、ジハロゲン化かつジボロン化されたモノマー類の役割は、上記の鈴木カップリングに関連して交換できる。

20

【0071】

（非特許文献45）に記載されているとおり、本発明に有用なジボロン化ならびに保護されたピナフトール化合物および／またはピフェノール化合物はまた、ピフェノールおよび／またはピナフトール前駆体のオルトリチウム化に次いで $B(OEt)_3$ との反応により調製できる。あるいは、（非特許文献52）に記載されているとおり、これらの化合物は、リチウム化される臭化物前駆体を出発して $B(OEt)_3$ でクエンチすることにより合成できる。また、以前に記載された他のモノマー類は、ボロン化モノマーの調製に使用でき、保護されたピナフトールおよび／またはピフェノールモノマーのモノマー希釈剤としてみなすことができる。また、保護されたピナフトールおよび／またはピフェノールは、モノマー出発反応物として使用できる。

30

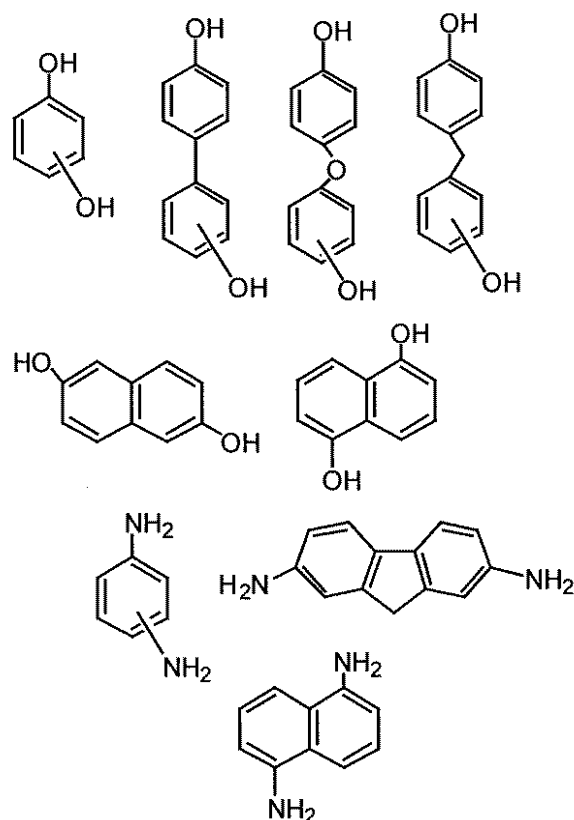
【0072】

保護されかつボロン化されたピナフトールおよび／またはピフェノールモノマー反応物およびそれらの混合物はまた、ジヒドロキシアリール架橋基および／またはジアミンアリール架橋基（すなわち、ピフェノールまたはピアニリン架橋基）との共重合によりカップリングできる。典型的には、パラジウムまたは銅などの第VIII族遷移金属が触媒として使用される。触媒は $Cu(OAc)_2$ が好ましい。ジヒドロキシアリール架橋基またはジアミンアリール架橋基の重合は、室温で $Cu(OAc)_2$ および Et_3N を用いて、（非特許文献54）および（非特許文献55）に記載された方法に従って実施できる。ジアミンアリール架橋基の重合は、（非特許文献56）、（非特許文献57）、および（非特許文献40）に記載されたように実施できる。ジヒドロキシアリール架橋基モノマーまたはジアミンアリール架橋基モノマーの例としては、限定はしないが、下記に示されたものが挙げられる。

40

【0073】

【化 1 1】



10

20

【0074】

(i i i . フリーデル - クラフツタイプ反応による共重合)

本発明によるアリール - アリールカップリング反応が、ジアルキル化またはジベンジル化またはジアシル化モノマーの存在下で、フリーデル - クラフツタイプ反応を用いて 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' - ビフェニレン構造のカップリングによる共重合を含む場合、この反応はルイス酸の存在下で実施される。該ジアルキル化モノマーは、典型的にはジハロゲン化されるか、または末端ジエン有機架橋単位であるが、混合末端オレフィンおよびハロゲン置換有機架橋単位もまた使用できる。同様に、該ジアシル化モノマーは、ハロゲン化ジカルボキソイル置換有機化合物であり得る。フリーデル - クラフツタイプ反応は、分枝状および/または線状ジアルキル化剤およびジアシル化剤の使用を受けることができるが、好ましくは、該架橋単位 (モノマー) は、芳香族または 6 個から 40 個の炭素数の置換芳香族環であり、本明細書中に以前に記載された複素環構造および架橋アリール構造を含む。好ましくは、該ジアルキル化モノマーは、少なくとも 2 つのハロゲン化ベンジル基を含有する化合物であり、アリール - アリールカップリングを達成する。

30

【0075】

フェノール類のアルキル化およびベンジル化反応は、公知の有機合成方法論があり、置換フェノール類を作製する、例えば、フェノール類のフリーデル - クラフツアルキル化は、(非特許文献 5 8)、米国特許公報 (特許文献 3 5)、(特許文献 3 6)、(特許文献 3 7)、(非特許文献 5 9)、(非特許文献 6 0)、(非特許文献 6 1)、(非特許文献 6 2)、(非特許文献 6 3)、(非特許文献 6 4)、(非特許文献 6 5)、(非特許文献 6 6)、および (非特許文献 6 7) に記載されている。

40

【0076】

3 つ以上の塩化ベンジル基を含有するモノマー類と、R 基として 2 つ以上の水素を含有するビフェノールとの使用により、高架橋化ポリマーに導く。多官能性オレフィン類、アルコール類、酸ハロゲン化物およびハロゲン化アルキル類は、ハロゲン化ベンジル類の代

50

わりに使用できる。本発明に有用なモノマー類の例としては、限定はしないが、1, 4 - ジビニルベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ジメチル - 1, 5 - ヘキサジエン、2, 5 - ジクロロ - 2, 5 - ジメチルヘキサン、4, 4' - ビス(クロロメチル) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ビス(プロモメチル) - 1, 1' - ビフェニル、, ' - ジクロロ - p - キシレン、, ' - ジクロロ - m - キシレン、および塩化ビニルベンジルが挙げられる。重合工程に有用な典型的なルイス酸触媒としては、例えば、塩化亜鉛および塩化アルミニウムが挙げられる。

【0077】

(iv. アルデヒドとの共重合)

本発明によるアリール - アリールカップリング反応が、式 I I の化合物のアリール基とアルデヒドとの共重合を含む場合、1, 1' - ビ - 2 - フェノール(すなわち、アリール - アリールカップリング 2, 2' - ジヒドロキシル - 1, 1' - ビフェニレン構造)を、酸または塩基触媒の存在下で、式 $R^7C(O)H$ の少なくとも1つのアルデヒドと反応させる。 R^7 は、H、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである。この場合、アリール - アリールカップリングは、アルデヒドから誘導されるアルキリデンジラジカルを介する。高分子リン含有組成物は、置換ビフェノール類とアルデヒド類との反応から誘導されるフェノール性樹脂である。フェノール性樹脂のレビューは、(非特許文献68)に見ることができる。3, 3' 位に置換されている出発のビフェノール類が好ましい。好ましい例は、3, 3' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノール; 3, 3' - ジ - n - プロピル - 2, 2' - ビフェノール、3, 3' - ジ - イソプロピル - 2, 2' - ビフェノール、3, 3' , 6, 6' - テトラメチル - 2, 2' - ビフェノール、3, 3' - ジ - n - プロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノール、3, 3' - ジ - イソプロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノールである。

【0078】

置換ビフェノール類は、フェノール類の酸化的カップリングにより調製できる。例としては、3, 3' , 6, 6' - テトラアルキル - 2, 2' - ビフェノール類の調製である。2, 5 - ジアルキルフェノールは、パラ位にクロル化して2, 5 - ジアルキル - 4 - クロロフェノールを得ることができる。2, 5 - ジアルキル - 4 - クロロフェノールは、酸化的にカップリングして二量化クロロフェノール類を得ることができる。 C_1 原子は、水素化分解して所望の3, 3' , 6, 6' - テトラアルキル - 2, 2' - ビフェノール類を提供できる。あるいは、2, 5 - ジアルキルフェノールのパラ位は、t - アルキル基で保護できる。2, 5 - ジアルキル - 4 - t - アルキルフェノールの酸化的カップリングによる二量化は、5, 5' - 位にt - アルキル含有ビフェノールに導く。脱アルキル化により所望の3, 3' , 6, 6' - テトラアルキル - 2, 2' - ビフェノール類を誘導する。

【0079】

本発明の第3の態様は、式 I I I に示される少なくとも1つの置換ホスホニル化2, 2' - ジヒドロキシル - 1, 1' - ビナフタレンおよび/または式 I V に示される少なくとも1つの置換ホスホニル化2, 2' - ジヒドロキシル - 1, 1' - ビフェニレンを含む組成物を、少なくとも2つのボロン酸官能基、ジヒドロキシアリール架橋基および/またはジアミンアリール架橋基を含有するアリールモノマーと共重合して、アリール - アリールカップリングを実行し、ホスファイト含有ポリマーを生成することにより高分子リン含有組成物を製造する方法を提供する。

【0080】

好ましくは、 R^1 および R^2 は独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アセタール、 $C_1 \sim C_{20}$ ケタール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 OR^3 、 CO_2R^3 、F、Cl、Br、 SO_3R^3 、CN、 $C_1 \sim C_{20}$ ペルハロアルキル、 $S(O)R^3$ 、 SO_2R^3 、CHO、 $C(O)R^3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 NR^3_2 、または $C_1 \sim C_{20}$ 環式エーテルである。最も好ましくは、 R^1 および R^2 が、メチル基、エチル基、n - プロピル基、2 - プロピル基、n - ブチル基、2 - ブチル基、t - ブチル基などの低級アルキ

ルであり、アリール - アリールカップリング（例えば、ピフェノール上、典型的にはヒドロキシ基に対しパラ位に）に備えられ、および / または関与する R^1 および R^2 の相対位置を高め、または影響を及ぼすようにそれぞれのアリール基上に選択的に配置される。アリール - アリールカップリングについて、好ましい R^1 および R^2 は、臭素などのハロゲン基である。各々の R^3 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである。

【 0 0 8 1 】

典型的に、2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビナフタレンまたは 2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニレン構造は、ジアリールクロロホスホナイト [$C1P(Ar)_2$]、ジアリールオキシクロロホスホナイト [$C1P(-O-Ar)_2$]、アリール、アリールオキシクロロホスフィナイト [$C1P(Ar)(-O-Ar)$] などホスホニル化されて、ホスホニル置換 2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビナフタレンまたは 2, 2' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニレンを生成する。

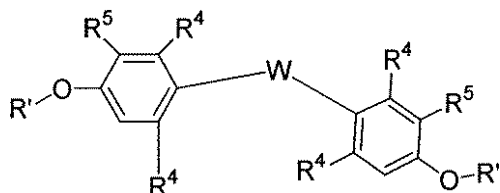
【 0 0 8 2 】

第 5 の態様において、本発明は、

(1) 構造、

【 0 0 8 3 】

【 化 1 2 】



【 0 0 8 4 】

(式中、

W は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンまたはシクロアルキレンであり；

各々の R' は独立して、水素または、限定はしないが、アルキル、アルコキシアルキル、カルボニルアルキル、または両方の R' 基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択されるヒドロキシ保護基であり；

各々の R^4 は独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

各々の R^5 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである) を有するモノマーのアリール - アリール酸化的カップリング；および

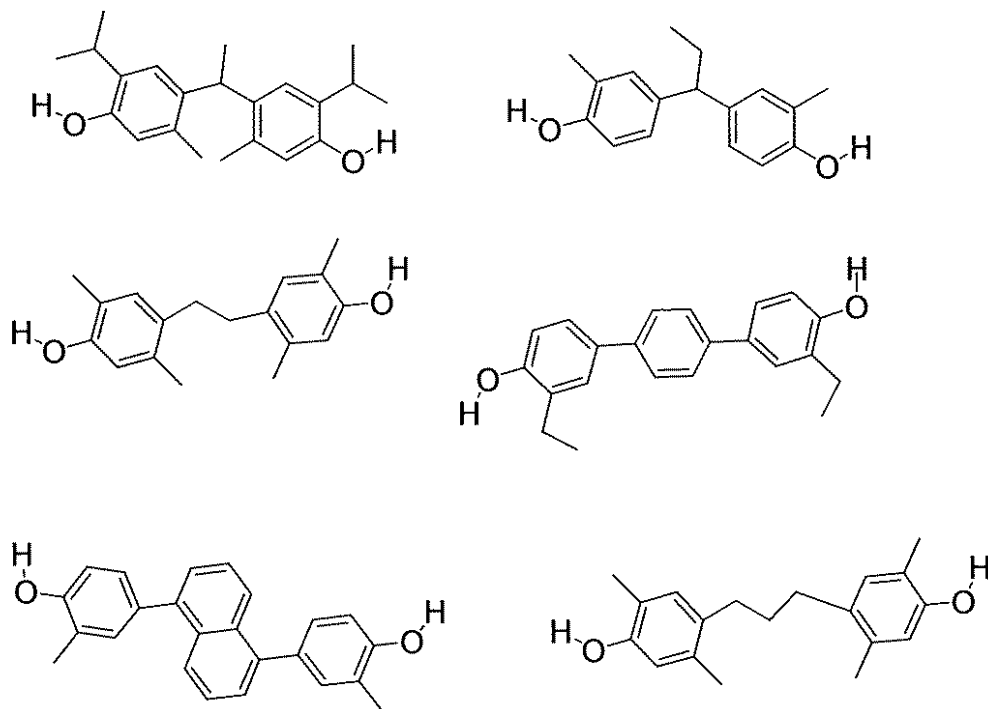
(2) 少なくとも 1 種のジアリールオキシホスファイト [$-P(-O-Ar)_2$]、ジアリールホスフィン [$-P(Ar)_2$]、および / またはアリール、アリールオキシホスフィナイト [$-P(Ar)(-O-Ar)$] (式中、各々の Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルまたは置換ナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している 2 つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級または第三級アミン、酸素、スルフィド、スルホン、およびスルホキシドから選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付く) からなる置換基によりホスホニル化する工程、により高分子リン含有組成物を調製する方法を提供する。

【 0 0 8 5 】

出発物質の W は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンまたはシクロアルキレンである。前記モノマーの例としては、限定はしないが、下記に示されるものが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

【化 13】



10

20

【0087】

フェノール類の酸化的カップリングは、例えば、（非特許文献27）、（非特許文献36）、（非特許文献28）、（非特許文献29）、（非特許文献30）、（非特許文献31）、（非特許文献32）、（非特許文献33）、（非特許文献34）、（非特許文献35）、（非特許文献37）、および（非特許文献38）に記載されているヒドロキシ化ビアリール類の合成のための基本的な方法である。架橋基により結合された2つのフェノール基を含有する化合物のカップリングにより、高分子ヒドロキシル化ビアリール類を導くことができる。例としては、4,4'-エチリデンビス(2-イソプロピル-5-メチルフェノール)酸化的カップリングがある。出発物質、4,4'-エチリデンビス(2-イソプロピル-5-メチルフェノール)は、（非特許文献69）に記載されている方法を用いて調製された。生じた2,2'-ジヒドロキシル-1,1'-ビフェニレン構造に結合されているヒドロキシル基対をホスホニル化して高分子リン含有二座リガンド組成物を製造する。

30

【0088】

上記の方法により、種々の構造の高分子リン含有リガンドの合成を記載する。ポリマー類の溶解性がそれらの構造に影響されることは当業界に公知である。本発明の高分子リガンドは、実質的な触媒活性の維持と調和した上でできるだけ不溶性であることが好ましい。生じたポリマー類が不溶性である場合、それらは、それらを使用している反応混合物から過により分離でき、次いでリサイクルされる。高分子リガンド類が、反応混合物中に部分的に溶解している場合、それらは、不溶性リガンドの過に次いで、溶解性リガンドをリガンドが極めて低溶解度の溶媒により沈殿させるか、または溶解性リガンドの沈殿および反応混合物の過より分離できる。リガンド類が、反応混合物に完全に溶解している場合、それらは、リガンドが極めて低溶解度である溶媒による沈殿により分離できる。

40

【0089】

（触媒組成物における高分子リン含有リガンド類の使用）

本発明の第7の態様は、第V I I I族遷移金属、遷移金属化合物、遷移金属錯体、またはそれらの組み合わせ、場合によってはルイス酸とで組合せられた本発明の少なくとも1つの高分子リガンド組成物を含む触媒組成物を提供する。一般に、任意の第V I I I族遷移金属または金属化合物が、前記組成物と組合わせて用いることができる。用語の「第V I I

50

Ⅰ族」とは、(非特許文献70)の元素周期律表のACS版を称す。

【0090】

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1種の高分子リガンドと組合わされて触媒を提供する。第ⅤⅠⅠⅠ族金属化合物のうち、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用として好ましい。ニッケル化合物がより好ましい。本発明の高分子リガンドにより置き換えることができるリガンド含有ゼロ価ニッケル化合物は、最も好ましい第ⅤⅠⅠⅠ族金属源または第ⅤⅠⅠⅠ族金属化合物源である。ゼロ価ニッケル化合物は、参照として本明細書中に援用されている、米国特許公報(特許文献38)、(特許文献2)、(特許文献39)、(特許文献40)、および(特許文献41)に記載されているものなど、当業界に公知の方法に従って調製または生成できる。3種の好ましいゼロ価ニッケル化合物は、当業界に公知のNi(COD)₂(CODは1,5-シクロオクタジエン)、Ni(P(O-o-C₆H₄CH₃)₃)₃およびNi{(P(O-o-C₆H₄CH₃)₃)₂(C₂H₄)}である。

10

【0091】

あるいは、二価ニッケル化合物は、還元剤と組合せて反応におけるゼロ価ニッケル源として役立つ。好適な二価ニッケル化合物としては、式NiZ²₂が挙げられ、式中Z²は、ハロゲン化物、カルボン酸エステル、またはアセチルアセトナートである。好適な還元剤としては、水素化ホウ素金属、水素化アルミニウム金属、Li、Na、Kのアルキル金属類、またはH₂が挙げられる。米国特許公報(特許文献41)(参照として本明細書中に援用されている)に記載されている水素化触媒と組合せられる場合の元素ニッケル、好ましくはニッケル粉末もまた、好適なゼロ価ニッケル源である。

20

【0092】

二座リガンドにおける供与原子のキレート配列は、強いリガンド-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大きく最少化する。キレート原子間の間隔、キレート原子間の立体的環境および供与電子の電子的性質を変えることは可能であり、リガンド配位性の制御を提供し、そのことにより触媒性能を最適化する。

【0093】

(高分子リン含有リガンド類を用いるヒドロシアン化)

本発明の第8の態様において、少なくとも1つの本発明の高分子リガンド組成物を、有機化合物のヒドロシアン化に使用できる触媒(ルイス酸を伴う、または伴わない)を形成するために使用できる。この方法は、触媒の存在下で、不飽和有機化合物を、ニトリルを生成するのに十分な条件下でシアン化水素含有流体と接触させることを含み、該触媒は、第ⅤⅠⅠⅠ族金属、上記の少なくとも1つの高分子リガンド、および場合によってはルイス酸を含む。用語の「流体」は、ガス、液体またはその両方であってもよい。約1%から100%HCNを含有する任意の流体を使用することができる。好ましくは、該HCNは、10ppm未満のCO、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、20ppm未満の二酸化硫黄、40ppm未満の硫酸、および100ppm未満の過酸化物類を含有する。純粋なシアン化水素を用いることができる。

30

【0094】

ヒドロシアン化法は、例えば、反応器などの好適な容器に、不飽和化合物、触媒組成物および任意の溶媒を充填し、反応混合物を形成することにより実施できる。シアン化水素は、他の成分と最初に組合わせて混合物を形成することができる。しかしながら、HCNは、他の成分が組合わされた後にその混合物にゆっくりと加えられることが好ましい。シアン化水素は、反応液に液体または蒸気として送達できる。別法として、例えば、参照として本明細書中に援用されている米国特許公報(特許文献3)のように、シアノヒドリンが、HCN源として使用できる。

40

【0095】

他の好適な方法は、容器に使用される触媒および(任意の)溶媒を充填することであり、不飽和化合物およびHCNの双方をゆっくりとこの反応混合物に送り込むことである。

50

【 0 0 9 6 】

触媒に対する不飽和化合物のモル比は、約 1 0 : 1 から約 1 0 0 , 0 0 0 : 1 に変えることができる。一般に、触媒に対する H C N のモル比は、バッチ操作に関して約 1 0 : 1 から 1 0 0 , 0 0 0 : 1、好ましくは 1 0 0 : 1 から 5 , 0 0 0 : 1 に変えられる。固定ベッド触媒タイプの操作を用いる場合などの連続操作において、5 : 1 から 1 0 0 , 0 0 0 : 1、好ましくは 1 0 0 : 1 から 5 , 0 0 0 : 1 など、H C N 対触媒のより高い比率の触媒を用いることができる。

【 0 0 9 7 】

反応混合物を、例えば、攪拌または振とうによりゆり動かすことが好ましい。反応は、バッチごと、または連続的に操作してもよい。反応生成物は、蒸留などの従来法により回収できる。

10

【 0 0 9 8 】

ヒドロシアン化は、溶媒を用いて、または用いずに実施できる。使用する場合の溶媒は、反応温度および圧で液体であり、オレフィンおよび触媒に対して不活性であることがよい。好適な溶媒としては、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素類またはそれらの組合わせ；テトラヒドロフラン（T H F）などのエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、アジポニトリル、などのニトリル類、またはそれら 2 つ以上の組合わせが挙げられる。ヒドロシアン化される不飽和化合物は、それ自体溶媒としても役立ち得る。ヒドロシアン化はまた、ガス相でも実施できる。

【 0 0 9 9 】

20

正確な温度は、使用される特定の触媒、使用される特定の不飽和化合物、また所望の反応速度にある程度依存する。通常、- 2 5 から 2 0 0 の温度が使用でき、0 から 1 5 0 の範囲が好ましい。

【 0 1 0 0 】

大気圧は、本反応を実施する上で満足できるものであり、約 0 . 0 5 気圧から 1 0 気圧（5 0 . 6 から 1 0 1 3 k P a）の圧が好ましい。所望ならば、1 0 , 0 0 0 k P a 以上の高圧を使用できるが、それによって得られる利点が、このような操作のコスト高を正当化する必要があるであろう。

【 0 1 0 1 】

必要な時間は、特定の条件および操作方法に依って 2 , 3 秒から多時間（2 秒から 2 4 時間迄など）の範囲であり得る。

30

【 0 1 0 2 】

前記不飽和化合物は、1 分子あたり 2 個から約 3 0 個の炭素原子を有し、環式または非環式であり得る。それは、式 $R^8CH=CH-CH=CR^9$ 、 $CH=CH-(CH_2)_q-R^{10}$ 、 $CH_3-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_q-R^{10}$ 、およびそれらの 2 つ以上の組合わせを有しており、式中、 R^8 および R^9 は、各々独立して H、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、またはその組合わせであり； R^{10} は、H、CN、 CO_2R^{11} 、または 1 個から約 2 0 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルであり；n は、0 から 1 2 の整数であり；q は、 R^{10} が、H、 CO_2R^{11} 、またはペルフルオロアルキルである場合、0 から 1 2 の整数であり； R^{10} が CN である q は、1 から 1 2 の整数であり； R^{11} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、またはシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたはそれらの組合わせである。

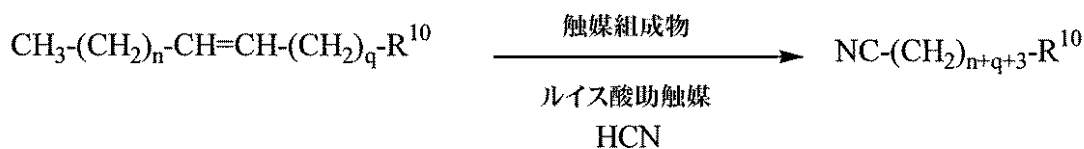
40

【 0 1 0 3 】

不飽和化合物は、非環式、脂肪族、モノエチレン様不飽和化合物または環式モノエチレン様不飽和化合物、またはそれらの 2 つ以上の組合わせであり得る。エチレン様不飽和化合物の非限定例は、式 V および V I に示され、生成する対応の末端ニトリル化合物は、それぞれ式 V I I および V I I I により図示され、式中、数値で指定された基は同一の意味を有し、 R^9 は、上記に開示されたものと同一である。

【 0 1 0 4 】

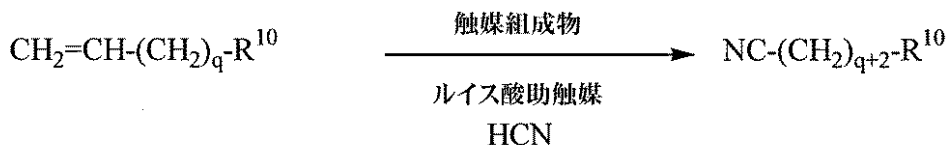
【化 1 4】



式 V

式 VII

10



式 VI

式 VIII

【0105】

好ましくは、不飽和有機化合物は、100ppm未満の過酸化物類を含有する。好適なエチレン様不飽和化合物の例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、シクロペンテン、アレン、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-ペンテン酸メチル、 $\text{C}_b\text{F}_{2b+1}$ が挙げられ、式中、bは20までの整数およびそれら2つ以上の組合わせである。前記エチレン様不飽和化合物はまた、2-ペンテン酸メチルなどのエステル基に共役し得る。好ましいオレフィン類は、線状アルケン類、線状アルケンニトリル類、線状アルケン酸エステル類、線状アルケン酸エステル類、ペルフルオロアルキルエチレン類およびそれら2つ以上の組合わせである。最も好ましい基質としては、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類および $\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{CH}=\text{CH}_2$ （式中bは1から12である）、およびこれら2つ以上の組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類である。

20

30

【0106】

非共役非環式脂肪族モノエチレン様不飽和化合物が使用される場合、モノエチレン様不飽和化合物の約10重量%まで、それ自体がヒドロシアン化を受け得る共役異性体の形態で存在し得る。例えば、3-ペンテンニトリルが使用される場合、その10重量%と同量が、2-ペンテンニトリル（ここで用いられる用語の「ペンテンニトリル」は、「シアノブテン」と同一であるものを意図する）であり得る。好適な不飽和化合物としては、無置換炭化水素類、ならびにシアノ基などの触媒を攻撃しない基により置換された炭化水素類が挙げられる。

【0107】

本発明の方法は、触媒系の活性および選択性の双方に影響を及ぼす1つ以上のルイス酸プロモータ類の存在下で実施できる。該プロモータは、無機または有機金属化合物であり得、その中のカチオンは、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、ホウ素、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、カドミウム、レニウム、ランタン、ユウロピウム、イッテルビウム、タンタルおよびサマリウムおよびスズから選択される。例としては、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoI_2 、 FeI_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 、 TiCl_2 、 $\text{ClTi}(\text{OiPr})_2$ 、 MnCl_2 、 ScCl_3 、 AlCl_3 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 Ph_2AlCl 、 PhAlCl_2 、 ReCl_5 、 ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3

40

50

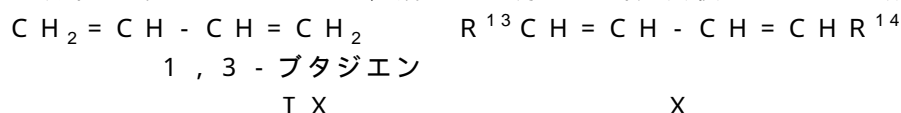
、 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、 SmCl_3 、 X が CF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ である $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、および TaCl_5 が挙げられる。好適なプロモータ類は、さらに米国特許公報（特許文献38）、（特許文献42）、および（特許文献43）に記載されており、その開示は、参照として本明細書中に援用されている。これらとしては、金属塩（ ZnCl_2 、 CoI_2 、および SnCl_2 など）、および有機金属化合物（ $\text{R}^{12}\text{AlCl}_2$ 、 $\text{R}^{12}\text{SnO}_3\text{SCF}_3$ 、および R^{12}B などで、 R^{12} はアルキル基またはアリール基である）が挙げられる。参照として本明細書中に援用されている米国特許公報（特許文献44）には、触媒系の触媒活性を増加させるためにプロモータ類の相乗的組合わせを選択し得る方法を記載している。好ましいプロモータ類としては、 CdCl_2 、 FeCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、および $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ が挙げられる。本発明に存在するプロモータ対第V I I I族遷移金属のモル比は、約1：16から約50：1の範囲内にあり得る。

【0108】

ヒドロシアン化はまた、共役不飽和化合物により実施できる。共役不飽和化合物と共に、ルイス酸プロモータは随意である。約4個から約15個、好ましくは約4個から約10個の炭素原子を含有する共役不飽和化合物の例は、1,3-ブタジエン、シスおよびトランス-2,4-ヘキサジエン類、シスおよびトランス-1,3-ペンタジエン類、1,3-シクロオクタジエンおよびそれら2つ以上の組合わせである。ブタジエンは、アジボニトリルの生産においてその工業的重要性の理由により特に好ましい。該ブタジエンは、5 ppm未満のt-ブチルカテコール、500 ppm未満のビニルシクロヘキセン、および100 ppm未満の過酸化物類を含有することが好ましい。

【0109】

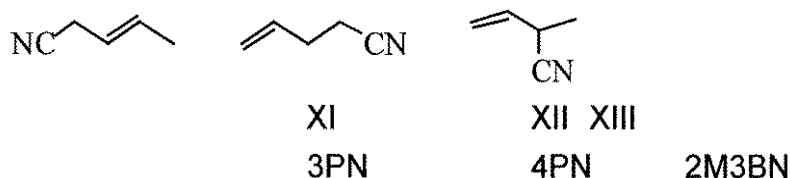
以下の式IXおよびXは、幾つかの好適な出発共役オレフィン類を図示する。



（式中、各々の R^{13} および R^{14} は独立して、Hまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキルである。）式XI、XIIおよびXIIIは、1,3-ブタジエンおよびHCNから得られる生成物を表す。

【0110】

【化15】



【0111】

式中、3PNは3-ペンテンニトリルであり、4PNは4-ペンテンニトリル、および2M3BNは2-メチル-3-ブテンニトリルである。

【0112】

共役不飽和化合物とHCN含有流体との反応は、モノエチレン様不飽和化合物に関連して上記のような同一の様式で実施できる。

【0113】

（高分子リン含有リガンド類を用いる異性化）

本発明の第9の態様において、本発明の高分子リガンド組成物は、分枝状ニトリル類から線状ニトリル類への異性化に使用できる触媒を形成するために使用できる。前記異性化

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と、上記に開示された触媒とを接触させることを含む。この方法は、ルイス酸の有無で操作できる。好適なアルケニルニトリル類の例としては、限定はしないが、2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル類、3 - アルケンニトリル類、またはそれらの組み合わせが挙げられる。前記アルケニルニトリルは、1つのバッチまたは連続ヒドロシアン化方法により製造できる。前記異性化は、ヒドロシアン化に関連して実質的に上記と同様の条件下で実施できる。好ましくは、分枝状ニトリル類は、100 ppm未満の過酸化物類を含有する。

【0114】

異性化の出発物質として用いられる2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリルは、上記のジオレフィンのヒドロシアン化により作製できるか、または任意の他の利用源から由来し得る。異性化における出発物質として用いられる2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル中のオレフィン様二重結合は、シアノ基の三重結合に共役できない。好適な出発の2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル類は、例えば、他のシアノ基など、触媒を攻撃しない基を担持することができる。好ましくは、出発の2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル類は、5個から8個の炭素原子を含み、さらなる置換をはばむ。2 - メチル - 3 - ブテンニトリルは、アジボニトリルを生成するために使用されることから、特に重要な出発物質である。他の代表的なニトリル出発物質としては、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。

【0115】

出発ニトリルが2 - メチル - 3 - ブテンニトリル(2M3BN、式XIII)である場合、異性化生成物は、上記式XIおよびXIIに示されるものである。

【0116】

本発明の異性化方法は、例えば、大気圧および10 から200 範囲の任意の温度で、好ましくは60 から150 の範囲で実施できる。しかし、この圧は重要ではなく、所望ならば、大気圧以上または以下であり得る。従来のバッチ法または連続流動法のいずれも、液相または蒸気相(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線状ペンテンニトリル生成物に関して)で使用できる。反応器は、任意の機械的および化学的抵抗材料からあり得、通常、ガラスまたはニッケル、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金属または合金である。

【0117】

前記方法は、溶媒または希釈剤の不在または存在下で実施できる。触媒に不活性、または非破壊的な任意の溶媒または希釈剤を使用できる。好適な溶媒としては、限定はしないが、脂肪族または芳香族炭化水素類(ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン)、エーテル類(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)、エステル類(酢酸エチル、安息香酸メチル、ニトリル類(アセトニトリル、ベンゾニトリル)、またはそれら2つ以上の組み合わせが挙げられる。

【0118】

触媒(第VIII族金属錯体、好ましくはニッケルおよび高分子リガンド)は、本質的に非揮発性であるが、一方、2 - メチル - 3 - ブテンニトリル反応物および線状ペンテンニトリル生成物は、比較的揮発性である。したがって、連続流動法において、触媒は、スラリー - 液体 - 相操作における流動系の成分であり得る。これはまた、半蒸気相操作における移動性非流動液相であり得、または従来の流動蒸気相操作または流動液相操作における固定ベッド状態であり得る。

【0119】

例えば、2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリルから線状アルケンニトリルへの実用的な変換レベルを得るための異性化法に必要な時間は、反応温度に依存し、すなわち、一般に低温での操作は、高温での操作よりも長時間を必要とする。実際の反応時間は、特定の条件および操作方法に依存し、2, 3秒から多時間(2秒から約24時間)の範囲であり得る。

【 0 1 2 0 】

2 - アルキル - 3 - モノアルケンニトリル対触媒のモル比は、バッチまたは連続操作に関して一般に 1 : 1 を超え、通常、約 5 : 1 から 20,000 : 1、好ましくは、100 : 1 から 5,000 : 1 の範囲である。

【 0 1 2 1 】

(高分子リン含有リガンド類を用いるヒドロホルミル化)

本発明の第 10 の態様において、本発明の高分子リガンドは、対応するアルデヒド類を生成するために、2 個から 20 個の炭素原子を有するモノエチレン様不飽和有機化合物のヒドロホルミル化に使用できる触媒を形成するために使用できる。この触媒は、本発明の少なくとも 1 つの高分子リガンドと組合わせた第 V I I I 族金属または第 V I I I 族金属化合物を含む。ヒドロホルミル化反応の好ましい第 V I I I 族金属は、ロジウム、イリジウム、および白金であり、ロジウムが最も好ましい。前記第 V I I I 族金属は、水素化物、ハロゲン化物、有機酸塩、ケトン化物、無機酸塩、酸化物、カルボニル化合物、アミン化合物またはそれら 2 つ以上の組み合わせ、などの化合物の形態であり得る。好ましい第 V I I I 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 2 つ以上の組合わせ (「acac」はアセチルアセトナート基であり；「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；および「Ph」はフェニル基である) である。しかしながら、第 V I I I 族金属化合物は、上記に掲げた化合物に限定する必要はないことを特記する必要がある。例えば、ヒドロホルミル化に好適なロジウム化合物は、参照として本明細書中に援用されている (特許文献 45)、米国特許公報 (特許文献 46) および (非特許文献 71) に記載されているように、当業界に周知の方法に従って調製または生成できる。本高分子ホスファイトリガンド類により置換できるリガンドを含有するロジウム化合物は、好ましいロジウム源である。このような好ましいロジウム化合物の例は、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCHCO}-t-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、 $\text{Rh}(2\text{-エチルヘキサノエート})$ 、およびこれら 2 つ以上の組合わせである。

【 0 1 2 2 】

触媒中の遷移金属量は変えることができ、触媒活性と工程経済とのバランスをとって決定できる。一般に、高分子リガンド対遷移金属のモル比は、通常、約 1 : 1 から約 100 : 1、好ましくは約 2 : 1 から約 20 : 1 (金属 1 モルあたりのリンのモル数) であり得る。

【 0 1 2 3 】

ヒドロホルミル化方法の反応物は、分子内に少なくとも 1 つの「C = C」結合および好ましくは 2 個から約 20 個の炭素原子を有する不飽和有機化合物である。好適なエチレン様不飽和有機化合物の例としては、限定はしないが、線状の末端オレフィン炭化水素類 (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)；分枝状末端オレフィン炭化水素類 (すなわち、イソブテンおよび 2 - メチル - 1 - ブテン)；線状内部オレフィン炭化水素類 (すなわち、シス - およびトランス - 2 - ブテン、シス - およびトランス - 2 - ヘキセン、シス - およびトランス - 2 - オクテン、およびシス - およびトランス - 3 - オクテン)；分枝状内部オレフィン炭化水素類 (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類；内部オレフィン炭化水素混合物；(すなわち、ブテン類の二量化により調製されたオクテン類)；環式オレフィン類 (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 2 つ以上の組み合わせが挙げられる。前記不飽和有機化合物は、100 ppm 未満の過酸化物類を含有することが好ましい。

【 0 1 2 4 】

好適なオレフィン化合物の例としてはまた、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有するオレフィン化合物など、不飽和炭化水素基で置換されているものが挙げられる。

【 0 1 2 5 】

不飽和有機化合物はまた、酸素、硫黄、窒素またはリンなどのヘテロ原子を含有する 1 つ以上の官能基で置換され得る。これらヘテロ原子置換エチレン様不飽和有機化合物の例としては、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、3 - ペンテン酸メチル、7 - オクテン - 1 - アル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、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、およびこれら 2 つ以上の組合わせが挙げられる。

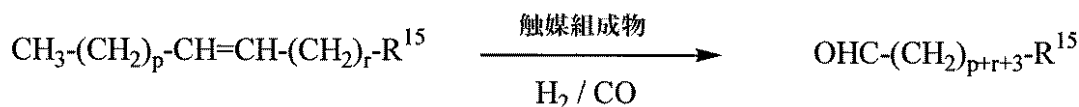
10

【 0 1 2 6 】

本発明のヒドロホルミル化法は、以下のとおり例示することができる：

【 0 1 2 7 】

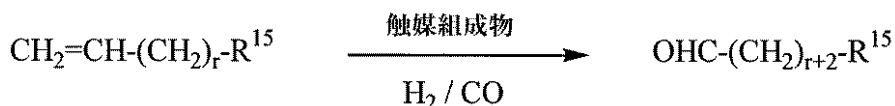
【 化 1 6 】



20

式 XIV

式 XV



式 XVI

式 XVII

30

【 0 1 2 8 】

上記式において、 R^{15} は、 H 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{16}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{16})_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OR}^{16}$ 、 OH 、またはこれら 2 つ以上の組合わせであり； p は、0 から 12 の整数であり； r は 0 から 12 の整数である。各々の R^{16} は独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 分枝鎖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 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールよりなる群から選択される。

【 0 1 2 9 】

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 3 - ペンテン酸メチルなどの 3 - ペンテン酸アルキルである。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 3 - ペンテン酸アルキルは、100 ppm 未満の過氧化物類を含有する。これらの化合物の 1 つを出発して本法により調製された線状アルデヒド化合物は、 ϵ -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有利に使用でき、これらは、ナイロン - 6 および / またはナイロン - 6, 6 の前駆体である。

40

【 0 1 3 0 】

本発明のヒドロホルミル化方法はまた、2 つ以上の不飽和有機化合物を含む混合物により実施できる。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

50

物中に存在し得る。この4 - 異性体は、所望の線状アルデヒドに対し、対応する3 - 異性体と同様の様式で反応することから、異性体混合物を本法において直接使用できる。

【0131】

3 - ペンテンニトリルは、ヒドロホルミル化反応の妨害をしない不純物を含有する混合物に存在し得る。このような不純物の例は、2 - ペンテンニトリルである。

【0132】

本発明のヒドロホルミル化法は、例えば、参照として本明細書中に援用されている、米国特許公報（特許文献24）に開示されているものなど、当業者に公知の任意の手段により実施できる。一般に、この方法は、所望のアルデヒドの製造を実行するのに十分な任意の条件下で実施できる。例えば、温度は、約0 から200 まで、好ましくは、約50 から150 まで、より好ましくは、85 から110 まであり得る。圧は、大気圧から5 MPaまで、好ましくは、0.1から2 MPaまで変え得る。圧は、原則として組合わせた水素と一酸化炭素の分圧と等しい。不活性ガスは存在してもよく；不活性ガスが存在する場合、その圧は、大気圧から15 MPaまで変えてもよい。水素対一酸化炭素のモル比は、一般に10：1と1：10との間、好ましくは6：1と1：2モル水素/モル一酸化炭素との間である。一酸化炭素対水素の1：1の比を使用することが最も好ましい。

【0133】

触媒量は、好ましい結果が、触媒活性と工程経済に関して得ることができるように選択される。一般に、不飽和有機化合物、触媒組成物、および溶媒（存在する場合）を含む反応における遷移金属量は、遊離金属として計算される10 ppmと10,000 ppmとの間、より好ましくは50 ppmと1,000 ppmとの間であり得る。

【0134】

溶媒は、出発不飽和化合物、アルデヒド生成物および/または副産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り得る。他の好適な溶媒としては、飽和炭化水素類（例えば、ケロセン、鉱油、またはシクロヘキサン）、エーテル類（例えば、ジフェニルエーテルまたはテトラヒドロフラン）、ケトン類（例えば、アセトン、シクロヘキサノン）、ニトリル類（例えば、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（例えば、トルエン、ベンゼン、またはキシレン）、エステル類（例えば、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2つ以上の組合わせが挙げられる。

【0135】

ヒドロホルミル化法は、溶媒中、またはガス相中で操作できる。ヒドロホルミル化が蒸気相中で実施される場合、好ましい温度範囲は、約50 から約180 、最も好ましくは、約90 から110 までである。温度は、蒸気相中の反応物および生成物の全てを維持するためには十分高く、触媒の劣化を防ぐためには十分低く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、使用されるオレフィン化合物、所望の反応速度にある程度依存する。操作圧は、特に重要ではないが、約0.1から1.0 MPaであり得る。圧と温度の組合わせは、蒸気相中の反応物および生成物を維持するように選択しなければならない。所与の触媒は、酸素鋭敏触媒が空気中の酸素への暴露を避けるように注意しながら管状反応器などの反応器内に充填する。次に、窒素、ヘリウム、またはアルゴンなどの任意の所望の希釈剤と共に、所望のオレフィン化合物、一酸化炭素および水素のガス状混合物を、触媒と接触させながら反応器を通過させる。一般に反応生成物は室温で液体であり、冷却することにより都合よく回収される。反応器からの流出物を、サンプリングバルブに直接接続でき、ガスクロマトグラフィにより分析できる。プロピレンのヒドロホルミル化により得られる線状および分枝状ブチルアルデヒドなどのアルデヒド生成物は、定量的に分離でき、30 M DB-Wax（登録商標）キャピラリGCカラムを用いて分析できる。

【0136】

本明細書中に記載されたヒドロシアン化、異性化およびヒドロホルミル化方法に関して

ついて、触媒の酸化的不活化を遅らせるために非酸化的環境が望ましい。したがって、不活性雰囲気、例えば、窒素を用いることが好ましいが、空気は、所望ならば、酸化による触媒活性比の損失という犠牲の上で使用できる。触媒に対して有害な不純物は最少に維持すべきである。

【 0 1 3 7 】

以下の例は、リン含有リガンドが形成される高分子基質を調製する種々の方法およびリン含有リガンド組成物を形成する方法など、本発明の具体的な特徴および実施形態をさらに説明するために提供する。同様に具体的な反応および化学式により構造的に同定される場合の化合物は、関心対象のリン含有二座のリガンド組成物を形成するための反応経路について説明することを意図している。このように、生成物の他の種および分布は、一般に当業界に公知なものとして存在し、このような組成物に関連するいかなる性能データも、具体的な化合物を単離または分離することなく生成された混合物を用いて得られたことを認識すべきである。全ての部、割合、およびパーセントは、他に特記しない限り重量に基づいている。

10

【 0 1 3 8 】

それぞれのリン含有リガンド組成物の性能を評価する上で、他に特記しない限り以下の一般的方法が使用される。

【 0 1 3 9 】

(触媒の調製)

0 . 3 2 0 m L トルエンに溶解された 0 . 0 0 3 9 グラムの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0 . 0 1 4 m m o l) を、0 . 2 0 0 m L の T H F に溶解され評価されるそれぞれのリン含有高分子リガンド組成物の明示量に添加することにより調製する。

20

【 0 1 4 0 】

(ブタジエンのヒドロシアン化)

通常、約 0 . 0 0 2 0 m m o l Ni を含有する上記触媒溶液の明示容量を、セプタムキャップ付の 2 本の反応バイアルのそれぞれに加える。このバイアルを - 2 0 に冷却し、1 2 0 μL の H C N のバレロニトリル溶液 (0 . 8 3 0 m m o l H C N) および 2 8 0 μL のブタジエンのトルエン溶液 (0 . 9 2 5 m m o l B D) を各バイアルに加える。このバイアルを密封し、8 0 に設定したホットブロック反応器に入れる。1 . 5 時間後と 3 時間後にサンプルを取り出し、- 2 0 に冷却してクエンチする。次に反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準としてバレロニトリルに対する G C により分析する。この結果は、有用なニトリル類 (3 - ペンテンニトリル (3 P N)、および 2 - メチル - 3 - ブテンニトリル (2 M 3 B N)) に変化された出発の H C N の相対パーセントとして表される。

30

【 0 1 4 1 】

(2 - メチル - 3 - ブテンニトリル (2 M 3 B N)) の異性化)

通常、約 0 . 0 0 2 m m o l Ni を含有する上記触媒溶液の明示容量を、セプタムキャップ付の 2 本の反応バイアルに加える。1 3 0 μL の 2 M 3 B N 含有バレロニトリル冷溶液 (0 . 9 3 0 m m o l 2 M 3 B N) を各バイアルに加える。このバイアルを密封し、1 2 5 に設定したホットブロック反応器に入れる。1 . 5 時間後と 3 時間後にサンプルを取り出し、冷却し、エチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルを用いる G C を、生成物分布を分析するために用いる。この結果は、3 P N / 2 M 3 B N 比として表される。

40

【 0 1 4 2 】

(3 - ペンテンニトリル (3 P N) のヒドロシアン化)

通常、約 0 . 0 0 3 m m o l Ni を含有する上記触媒溶液の明示容量および 1 3 μL の ZnCl_2 の 3 P N 溶液 (0 . 0 0 6 7 m m o l ZnCl_2) を、セプタムキャップ付のバイアルに加える。このバイアルを - 2 0 に冷却し、1 2 5 μL の H C N、3 P N および 2 - エトキシエチルエーテル (0 . 3 9 6 m m o l H C N、0 . 9 9 m m o l 3 P N) を加える。ヒドロシアン化およびヒドロホルミル化に用いられる 3 P N は、約 9 7

50

% t - 3 - ペンテンニトリル (G C) を含む。このバイアルを密封し、室温で 2 4 時間放置する。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いて G C により分析する。この結果は、ジニトリル生成物に変換された出発ペンテンニトリルの相対パーセントとして、また H C N を基準とした収率パーセントとして表される。線状アジボニトリル (A D N) 異性体に対する選択性は、反応生成混合物における A D N パーセントとして報告される。

【 0 1 4 3 】

3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化のいくつかの例として、H C N は、実験開始時にバッチごとに添加され、この混合物をホットブロック反応器内で加熱した。幾つかの実施例において、H C N を実験過程にわたってゆっくりと加え、この混合物を熱電対制御の油浴中で加熱した。H C N は、0 (0 の循環浴内で維持) で液体 H C N による乾燥窒素を泡立たせることにより H C N / N₂ としてフラスコに送達させ、約 3 5 % H C N (容量 / 容量) である蒸気流を供した。窒素ガスの流速は、H C N 送達速度を決定する。サンプルは、定期的にガスクロマトグラフィ (G C) により分析した。

【 実施例 】

【 0 1 4 4 】

(実施例 1)

(態様 5 : 4 , 4 ' - エチリデンビス (2 - イソプロピル - 5 - メチル) フェノールの酸化的カップリングから誘導されるポリマー)

マグネティック・スターラー付の 2 5 m L バイアルに、1 . 0 g の 4 , 4 ' - エチリデンビス (2 - イソプロピル - 5 - メチル) フェノール ((非特許文献 7 2) に記載されたとおり調製した) および (非特許文献 7 3) に従って調製された 5 0 m g の C u (O H) C l (T M E D A) (式中、T M E D A はテトラメチルエチレンジアミンである) 、および 3 m L の塩化メチレンを加えた。この混合物を一晩攪拌し、さらに 6 m L の塩化メチレンを加え、混合物をさらに 2 日間攪拌した。混合物をナトリウム E D T A (エチレンジアミン四酢酸) の水溶液で処理した。水層を除去し、固体をろ過してアセトンで洗浄した。真空乾燥後、0 . 8 3 3 g の褐色固体を得た。

【 0 1 4 5 】

(実施例 1 A)

(態様 1 : ポリマー反応から o - クレゾールのホスホロクロリダイトとの高分子ホスファイトリガンドの調製)

マグネティック・スターラー付の 1 0 0 m L 丸底フラスコに、約 3 0 m L のテトラヒドロフラン (T H F) 中、実施例 1 に記載された 4 9 0 m g の褐色固体ポリマーおよび 8 4 1 m g の o - クレゾールのホスホロクロリダイトを充填した。約 1 g のトリ - n - ブチルアミンを加えた。この混合物を一晩攪拌し、溶媒を減圧留去した。アセトニトリルを加え、固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄し、減圧乾燥して 7 1 3 m g の黄色固体を得た。

【 0 1 4 6 】

(実施例 1 B)

(触媒と実施例 1 A のポリマーとの調製ならびに使用)

(態様 7 : 触媒の調製)

実施例 1 A に記載された高分子ホスファイトリガンドの 0 . 0 3 4 g を、セプタムキャップを備えた反応バイアルに計量した。2 0 0 μ L の T H F をバイアルに加え、サンプルを振った。触媒溶液は、0 . 3 2 0 m L トルエン中の 0 . 0 0 3 9 g の N i (C O D)₂ (0 . 0 1 4 m m o l) をバイアルに添加することにより調製した。

【 0 1 4 7 】

(態様 8 : ブタジエンのヒドロシアン化)

上記で調製された触媒サンプルを - 2 0 に冷却し、2 8 0 L のブタジエンのトルエン溶液 (0 . 9 2 5 m m o l ブタジエン) および 1 2 0 L の H C N バレロニトリル溶液 (0 . 8 3 0 m m o l H C N) を加えた。混合物を 8 0 に加熱した。3 時間後、サ

10

20

30

40

50

ンプルを取り出し、サンプルを取り出し、 -20°C に冷却することによりクエンチした。次いで混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物の分布を内部基準としてバレロニトリルに対するGCにより分析した。分析により、出発のHCNの64%が有用なニトリル類(3-ペンテンニトリル/2-メチル-3-ブテンニトリル、3PN/2M3BNの比率は16.3であった)に変換されたことが示された。

【0148】

(態様8: 3-ペンテンニトリル(3PN)のヒドロシアン化)

上記に調製された他の触媒サンプルを -20°C に冷却し、 $125\mu\text{L}$ のHCN、3PN、および2-エトキシエチルエーテル溶液(0.396mmol HCN、 0.99mmol 3PN)を加えた。 $13\mu\text{L}$ の ZnCl_2 の3PN溶液(0.0067mmol ZnCl_2)をバイアルに加えた。このバイアルを密封し、室温で24時間放置した。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準として2-エトキシエチルエーテルを用いてGCにより分析した。分析により、出発HCNの66%がジニトリル生成物に変換されたことが示された。線状ADN異性体に対する選択性は97.6%であった。

【0149】

(態様9: 2-メチル-3-ブテンニトリル(2M3BN)の異性化)

上記に調製された他の触媒サンプルに、2M3BN(0.930mmol)およびバレロニトリルを含有する130 mLの冷溶液を加えた。この混合物を 120°C で3時間加熱した。内部基準としてバレロニトリルによるGC分析は、3PN/2M3BN比が19.2に到達したことを示した。

【0150】

(実施例2)

(態様1: 2, 2'-ビス(メトキシ)-1, 1'-ビナフチル-3, 3'-ジボロン酸および4, 4'-ジプロモビフェニルエーテル)

窒素雰囲気下、 K_2CO_3 (10mL 、 1M)の水溶液を、2, 2'-ビス(メトキシ)-1, 1'-ビナフチル-3, 3'-ジボロン酸(0.880g 、 2.2mmol)、4, 4'-ジプロモビフェニルエーテル(0.722g 、 2.2mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (PPh_3 はトリフェニルホスフィンである)(0.050g 、 0.044mmol)および1, 4-ジオキサン(15mL)の混合物に加えた。生じた混合物を48時間還流した。有機層を分離してから、 CH_2Cl_2 (125mL)で希釈した。溶液を1N HCl(50mL)および飽和NaCl溶液($2 \times 50\text{mL}$)で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。溶媒をロータリー蒸発により除去して黄色/黄褐色固体を得た。この固体を CH_2Cl_2 に再溶解し、メタノールで2回析出させた。単離された黄褐色固体を CH_2Cl_2 に溶解し、 -30°C に冷却した。激しく攪拌しながら、 BBr_3 (1.00mL 、 10.6mmol)を滴下により加えた。反応混合物の色は、2~3滴の BBr_3 の添加後、橙色/赤色に変化した。添加中の温度は、 -10°C 未満に維持された反応温度を確実にするように制御された。反応混合物を室温で18時間攪拌してから、 0°C に冷却した。冷蒸留水(150mL)を、反応混合物に滴下により加え、45分間攪拌すると黄色混合物を生じた。有機層を分離し、1N HCl($2 \times 125\text{mL}$)、飽和NaCl溶液(150mL)で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。溶媒を除去すると、橙色/褐色の結晶性固体(0.737g 、 1.2mmol 、53.8%収率)を単離した。THF中、ポリスチレン標品によるゲル透過クロマトグラフィ(GPC): $M_w = 2172$ 、および $M_n = 1081$ ($\text{PDI} = 2.0$)、 M_w は重量平均分子量であり、 M_n は数平均分子量であり、PDIは多分散性指数であり、 M_w/M_n 比として算出した。

【0151】

(実施例2A)

(態様1: 実施例2のポリマーと1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトールのホスホクロリダイトとの反応による高分子ホスファイトリガンドの調製)

窒素雰囲気下、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトールのホスホクロリダイ

10

20

30

40

50

ト (0 . 7 6 g 、 2 . 1 0 m m o l) とジエチルエーテル (1 0 m L) を含む丸底フラスコを - 3 0 に冷却した。実施例 2 に記載された高分子ピナフトールジオール (0 . 5 2 5 g 、 4 . 5 8 m m o l) を上記の冷溶液に加え、次いでトリエチルアミン (0 . 3 m L 、 2 . 1 0 m m o l) を添加した。生じた混合物を室温まで温めて一晩攪拌した。固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄し、減圧乾燥して白色固体 (1 . 0 3 g 、 9 6 % 収率) を得た。³¹P { ¹H } NMR (2 0 2 . 4 M H z 、 C₆D₆) : 1 3 2 . 1 5 、 1 3 2 . 8 1 (主ピーク) 。 G P C (T H F 、 ポリスチレン標品) : M_n = 1 , 3 0 5 、 M_w = 2 , 2 7 2 、 P D I = 1 . 7 4 。元素分析値 : 6 8 . 7 0 % C 、 6 . 1 5 % H 、 3 . 1 8 % P 。

【 0 1 5 2 】

(実施例 2 B)

(触媒と実施例 2 A のポリマーとの調製ならびに使用)

(態様 7 : 触媒の調製)

触媒溶液は、 0 . 3 2 0 m L トルエン中の 0 . 0 0 3 9 g の N i (C O D)₂ (0 . 0 1 4 m m o l) を 0 . 2 0 0 m L の T H F 中の実施例 2 A に記載されたりガンドの 0 . 0 2 6 g (0 . 0 2 0 m m o l) に添加することにより調製した。

【 0 1 5 3 】

(態様 8 : ブタジエンのヒドロシアン化)

7 4 μ L の上記触媒溶液 (0 . 0 0 2 0 m m o l N i) をセプタムキャップ付の 2 本の反応バイアルのそれぞれに加えた。バイアルを - 2 0 に冷却し、 1 2 0 μ l の H C N のバレロニトリル溶液 (0 . 8 3 0 m m o l H C N) および 2 8 0 μ l のブタジエン (B D) のトルエン溶液 (0 . 9 2 5 m m o l B D) を各バイアルに加えた。このバイアルを密封し、 8 0 に設定されたホットブロック反応器に入れた。 1 . 5 時間後と 3 時間後にサンプルを取り出し、 - 2 0 の冷却によりクエンチした。次いで反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルに対する G C により生成物分布を分析した。分析により、出発 H C N の 7 6 . 1 % および 7 8 . 8 % が有用なニトリル類 (3 P N / 2 M 3 B N 比は、 1 . 5 時間後に 0 . 9 4 、 3 時間後もまた 0 . 9 4 であった) に変換したことが示された。

【 0 1 5 4 】

(態様 8 : 3 - ペンテンニトリル (3 P N) のヒドロシアン化)

1 1 6 μ l の上記触媒溶液 (0 . 0 0 3 1 m m o l N i) および 1 3 μ L の Z n C l₂ の 3 P N 溶液 (0 . 0 0 6 7 m m o l Z n C l₂) を、セプタムキャップ付のバイアルに加えた。このバイアルを - 2 0 に冷却し、 1 2 5 μ L の H C N 、 3 P N および 2 - エトキシエチルエーテル (0 . 3 9 6 m m o l H C N , 0 . 9 9 m m o l 3 P N) を加えた。このバイアルを密封し、室温で 2 4 時間放置した。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いて G C により分析した。分析により、出発ペンテンニトリル類の 7 . 6 % がジニトリル生成物 (H C N を基準にして 2 1 % 収率) に変換されたことを示した。線状アジボニトリル (A D N) 異性体に対する選択性は 9 6 . 0 % であった。

【 0 1 5 5 】

(態様 9 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリル (2 M 3 B N) の異性化)

8 2 μ l の上記の触媒触媒溶液 (0 . 0 0 2 2 m m o l N i) をセプタムキャップ付の 2 本の反応バイアルのそれぞれに加えた。 1 3 0 μ l の 2 M 3 B N およびバレロニトリルを含有する冷溶液 (0 . 9 3 0 m m o l 2 M 3 B N) を各バイアルに加えた。このバイアルを密封し、 1 2 5 に設定されたホットブロック反応器に入れた。 1 . 5 時間後と 3 時間後にサンプルを取り出し、冷却してエチルエーテルで希釈した。内部基準としてバレロニトリルとの G C を用いて生成物分布を分析した。 3 P N / 2 M 3 B N 比は、 1 . 5 時間後に 0 . 3 6 、 3 時間後に 0 . 5 7 であった。

【 0 1 5 6 】

(実施例 3)

(態様 1 : ポリ (1 , 1 ' - ピ - 2 - ナフトール) の調製)

ポリ(1, 1' - ビ - 2 - ナフトール)の合成は、(非特許文献39)に記載された方法を用いて、6, 6' - ジブプロモ - 2, 2' - ビス(メトキシ) - 1, 1' - ピナフチルのNi触媒重合後に実施された。

【0157】

(実施例3A)

(態様1: ポリ(1, 1' - ビ - 2 - ナフトール)とチモールのホスホクロロダイトとの反応から高分子ホスファイトリガンドの調製)

窒素雰囲気下、2 - イソプロピル - 5 - メチル - フェノールのホスホクロロリダイト(チモール、0.146 g、0.40 mmol)とジエチルエーテル(10 mL)を含む丸底フラスコを - 30 に冷却した。実施例3に記載された高分子ピナフトールジオール(0.050 g、0.17 mmol)を前記冷溶液に加え、次いでトリエチルアミン(0.06 mL、0.43 mmol)を添加した。生じた混合物を室温まで温めてさらに2時間攪拌した。この液体を黄褐色析出物からデカントした。固体を、アセトニトリル(2 x 10 mL)、無水ジエチルエーテル(10 mL)で洗浄し、減圧乾燥して黄褐色固体(0.050 g、31%収率)を得た。³¹P {¹H} NMR (202.4 MHz、C₆D₆): 131.90 (主ピーク)、133.04。このポリマーは、THFに溶解せず、ベンゼンにわずかだけ溶解した。

【0158】

(実施例3B)

(触媒と実施例3Aのポリマーとの調製ならびに使用)

(態様7: 触媒の調製)

実施例3Aに記載された高分子ホスファイトリガンドの0.018 g (0.019 mmol)を、セプタムキャップを備えた反応バイアルに計量した。200 µLのTHFをバイアルに加え、このサンプルを振った。触媒溶液は、0.320 mLトルエン中の0.0039 gのNi(COD)₂ (0.014 mmol)をバイアルに添加することにより調製した。

【0159】

(態様8: 3 - ペンテンニトリル(3PN)のヒドロシアン化)

上記に調製された他の触媒サンプルを - 20 に冷却し、125 µLのHCN、3PN、および2 - エトキシエチルエーテル溶液(0.396 mmol HCN、0.99 mmol 3PN)を加えた。13 µLのZnCl₂の3PN溶液(0.0067 mmol ZnCl₂)をバイアルに加えた。このバイアルを密封し、室温で24時間放置した。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準として2 - エトキシエチルエーテルを用いてGCにより分析した。分析により、出発ペンテンニトリル類の5.7%がジニトリル生成物(HCNに基準して15.7%収率)に変換されたことが示された。線状ADN異性体に対する選択性は86.7%であった。

【0160】

(実施例4)

(態様1: 実施例3のポリマーと、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオールおよびサリチルアルデヒド(salicylaldehyde)から調製されたホスホクロロダイトとの反応によりポリマーの調製)

窒素雰囲気下、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオールおよびサリチルアルデヒド(salicylaldehyde) (0.220 g、0.45 mmol)の反応からのアセタールのホスホクロロリダイト、ジエチルエーテル(3 mL)およびトリエチルアミン(Et₃N) (0.06 mL、0.43 mmol)を含む丸底フラスコを - 30 に冷却した。実施例3に記載された高分子ピナフトールジオール(0.060 g、0.20 mmol)をジエチルエーテル(2 mL)に溶解し、- 30 に冷却した。この溶液を上記のホスホクロロリダイト冷溶液に添加した。生じた混合物を室温まで温めてさらに2時間攪拌した。この液体を黄褐色析出物からデカントした。固体を、無水ジエチルエーテル(10 mL)で洗浄し、減圧乾燥して黄褐色固体(0.061 g、26%収率)を得た。

【0161】

(実施例4A)

(実施例4のポリマーによるヒドロシアン化および異性化)

(態様7:触媒の調製)

触媒溶液は、0.320 mL トルエン中の0.0039 gの $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.014 mmol) を0.200 mLのトルエン中の実施例4に記載されたりガンドの0.084 g (0.070 mmol) に添加することにより調製した。

【0162】

(態様8:ブタジエンのヒドロシアン化)

74 μL の上記触媒溶液 (0.0020 mmol Ni) をセプタムキャップ付の2本の反応バイアルのそれぞれに加えた。バイアルを-20 に冷却し、120 μL のHCNのバレロニトリル溶液 (0.830 mmol HCN) および280 μL のブタジエン (BD) のトルエン溶液 (0.925 mmol BD) を各バイアルに加えた。このバイアルを密封し、80 に設定されたホットブロック反応器に入れた。1.5時間後と3時間後にサンプルを取り出し、-20 の冷却によりクエンチした。次いで反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルに対するGCにより生成物分布を分析した。分析により、出発HCNの33.4%および43.4%が有用なニトリル類に変換し、3PN/2M3BN比は、それぞれ1.5時間および3時間後に0.47および0.46であることが示された。

【0163】

(態様8:3-ペンテンニトリル(3PN)のヒドロシアン化)

116 μL の上記触媒溶液 (0.0031 mmol Ni) および13 μL の ZnCl_2 の3PN溶液 (0.0067 mmol ZnCl_2) を、セプタムキャップ付のバイアルに加えた。このバイアルを-20 に冷却し、125 μL のHCN、3PNおよび2-エトキシエチルエーテル (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN) を加えた。このバイアルを密封し、室温で24時間放置した。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準として2-エトキシエチルエーテルを用いてGCにより分析した。分析により、出発ペンテンニトリル類の6.4%がジニトリル生成物 (HCNを基準にして17.7%収率) に変換されたことが示された。線状アジボニトリル (ADN) 異性体に対する選択性は92.6%であった。

【0164】

(態様9:2-メチル-3-ブテンニトリル(2M3BN)の異性化)

82 μL の上記の触媒触媒溶液 (0.0022 mmol Ni) をセプタムキャップ付の2本の反応バイアルのそれぞれに加えた。130 μL の2M3BNおよびバレロニトリルを含有する冷溶液 (0.930 mmol 2M3BN) を各バイアルに加えた。このバイアルを密封し、125 に設定されたホットブロック反応器に入れた。1.5時間後と3時間後にサンプルを取り出し、冷却してエチルエーテルで希釈した。内部基準としてバレロニトリルを用いてGCにより生成物分布を分析した。3PN/2M3BN比は、1.5時間後に0.04、3時間後に0.03であった。

【0165】

(実施例5)

(態様1:3,3'-ジ-イソプロピル-6,6'-ジメチル-2,2'-ビフェノール)

(4-t-ブチルチモールの調製)

1 gの濃硫酸を、30 g (0.20 mol) のチモールに加え、窒素下60 に加熱した。90 に加熱後、イソブチレンの緩やかな流れを、約2時間かけて導入した。この反応は約50%変換で止まったので、さらに硫酸を加えた。反応は、約70~80%変換が達成されるまでGCによりモニターした。反応物を水で希釈し、 NaHCO_3 で中和し、いくらか残っているチモールを蒸留により除いた。残渣を熱ヘキサン類に溶解し、水相から分離し、氷浴中で冷却した。粗製の残渣をヘキサンから再結晶して20 gの4-t-ブ

10

20

30

40

50

チルチモールを得た：mp 76 ~ 77 。¹H - NMR (CDCl₃) 1.25 (d, 6 H, J = 7 Hz)、1.38 (s, 9 H)、2.44 (s, 3 H)、3.15 (septet, 1 H)、4.49 (s, 1 H)、6.51 (s, 1 H)、7.18 (s, 1 H)。

【0166】

(5, 5' - ジ - t - ブチル - 3, 3' - ジ - イソプロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノールの調製)

20 g (0.104 mol) の 4 - t - ブチルチモールの 50 mL ジクロロメタン溶液に 1.0 g (5 mmol) の銅クロロヒドロキシド - TMEDA 錯体を加えた。暗紫色混合物を周囲大気下で 3 日間攪拌させた。混合物をヘキサンで希釈し、EDTA 水溶液で洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、濃縮乾固した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィにかけて 3.6 g の純粋な二量体、5, 5' - ジ - t - ブチル - 3, 3' - ジ - イソプロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノールを得た、mp 105 ~ 108 、¹H - NMR (CDCl₃) 1.26 (d, 6 H)、1.43 (s, 9 H)、3.25 (septet, 1 H)、4.58 (s, 1 H)、7.30 (s, 1 H)。

【0167】

(実施例 5 A)

(態様 1 : 3, 3' - ジ - イソプロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノールとアセトアルデヒドとの反応)

100 mL の丸底フラスコに、0.248 g のアセトアルデヒド、1.68 g の 3, 3' - ジ - イソプロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノールおよび 15 mL のニトロメタンを加えた。混合物を氷浴で冷却し、5 mL ニトロメタン中の 1 mL 濃 HCl を滴下により加えた。10 分後、氷浴を外して、さらに 10 mL のニトロメタンを加えた。この混合物を 2 日間攪拌してから、6 時間還流した。固体をろ過し、トルエンで洗浄した。全固体をトルエンに溶解した。溶媒を除去して 1.849 g の褐色固体を得た。ポリスチレン標品による THF 中のゲル透過クロマトグラフィ (GPC) は、1326 の M_n および 1518 の M_w (PDI = 1.14) を示した。

【0168】

(実施例 5 B)

(態様 1 : 実施例 5 A のポリマーと o - クレゾールのホスホロクロロダイトとの反応から高分子リガンドの調製)

バイアルを 300 mg の実施例 5 A ポリマー、543 mg の o - クレゾールのホスホロクロロダイト、および 15 mL のトルエンで充填した。混合物を - 30 に冷却し、350 mg のトリエチルアミンを加えた。この混合物を室温で一晩攪拌し、シリカゲルを通してろ過し、溶媒を除去して 776 mg の褐色オイルを得た。

【0169】

(実施例 5 C)

(触媒と実施例 5 B のポリマーとの調製および使用)

(態様 7 : 触媒の調製)

触媒溶液は、0.320 mL トルエン中の 0.0039 g の Ni(COD)₂ (0.014 mmol) を 0.200 mL のトルエン中の上記リガンドの 0.033 g (0.042 mmol) に添加することにより調製した。

態様 8 : ブタジエンのヒドロシアン化 : 74 μL の上記触媒溶液 (0.0020 mmol Ni) をセプタムキャップ付の 2 本の反応バイアルのそれぞれに加えた。バイアルを - 20 に冷却し、120 μL の HCN のバレロニトリル溶液 (0.830 mmol HCN) および 280 μL のブタジエン (BD) のトルエン溶液 (0.925 mmol BD) を各バイアルに加えた。このバイアルを密封し、80 に設定されたホットブロック反応器に入れた。1.5 時間後と 3 時間後にサンプルを取り出し、- 20 の冷却によりクエンチした。次いで反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルに対する GC により生成物分布を分析した。分析により、出発 HCN の 36 % および 62 % が有用なニトリル類に変換し、3 PN / 2 MBN 比は、それぞれ 1.5 時間および

3 時間後に 4 . 3 8 および 1 6 . 0 であることが示された。

【 0 1 7 0 】

(態様 8 : 3 - ペンテンニトリル (3 P N) のヒドロシアン化)

1 1 6 μ l の上記触媒溶液 (0 . 0 0 3 1 m m o l N i) および 1 3 μ l の $Z n C l _2$ の 3 P N 溶液 (0 . 0 0 6 7 m m o l $Z n C l _2$) を、セプタムキャップ付のバイアルに加えた。このバイアルを - 2 0 に冷却し、1 2 5 μ l の H C N、3 P N および 2 - エトキシエチルエーテル (0 . 3 9 6 m m o l H C N , 0 . 9 9 m m o l 3 P N) を加えた。このバイアルを密封し、室温で 2 4 時間放置した。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、生成物分布を、内部基準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いて G C により分析した。分析により、出発 H C N の 7 7 . 6 % がジニトリルに変換されたことが示された。線状 A D N 異性体に対する選択性は 9 7 . 3 % であった。

10

【 0 1 7 1 】

(態様 9 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリル (2 M 3 B N) の異性化)

8 2 μ l の上記の触媒触媒溶液 (0 . 0 0 2 2 m m o l N i) をセプタムキャップ付の 2 本の反応バイアルのそれぞれに加えた。1 3 0 μ l の 2 M 3 B N およびバレロニトリルを含有する冷溶液 (0 . 9 3 0 m m o l 2 M 3 B N) を各バイアルに加えた。このバイアルを密封し、1 2 5 に設定されたホットブロック反応器に入れた。1 . 5 時間後と 3 時間後にサンプルを取り出し、冷却してエチルエーテルで希釈した。内部基準としてバレロニトリルとの G C を用いて生成物分布を分析した。3 P N / 2 M 3 B N 比は、1 . 5 時間後に 1 6 . 6、3 時間後に 1 6 . 7 であった。

20

【 0 1 7 2 】

(実施例 6)

(態様 1 : 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 6 , 6 ' - ヘキサメチル - 2 , 2 ' - ビフェノールと 4 , 4 ' - ビス (クロロメチル) - 1 , 1 ' - ビフェニルとの反応 ; この生成物と o - クレゾールのホスホクロロダイドとの反応)

5 5 8 m g の 4 , 4 ' - ビス (クロロメチル) - 1 , 1 ' - ビフェニル、6 0 0 m g の 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 6 , 6 ' - ヘキサメチル - 2 , 2 ' - ビフェノールおよび 4 m l の塩化メチレンを含有する混合物を 5 0 で一晩加熱した。出発の 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 6 , 6 ' - ヘキサメチル - 2 , 2 ' - ビフェノールは、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチル - 2 , 2 ' - ビフェノール調製のための文献方法 (非特許文献 2 9) を用いて 2 , 3 , 5 - トリメチルフェノールのカップリングにより調製した。

30

【 0 1 7 3 】

形成紫ゲル ; 1 2 m l の塩化メチレンおよび 2 0 m l の水を加えた。水相をデカントし、2 5 m l のアセトンを加えてベージュ固体を得た。混合物を 3 0 分間攪拌し、ろ過し、アセトンで洗浄し、減圧乾燥して 0 . 8 1 9 g の褐色固体を得た。ドライボックス中、マグネティック・スターラー付の 5 0 m l フラスコに、5 0 8 m g の上記の褐色固体および 2 0 m l T H F を充填した。混合物を室温で 2 時間攪拌した。この混合物に、6 5 6 m g の o - クレゾールのホスホクロロリダイドを加えた。この混合物を - 3 0 に冷却し、7 0 0 m g のトリブチルアミンをゆっくりと加えた。混合物を一晩攪拌した。アセトニトリル (1 0 m l) を加え、溶媒を減圧留去した。さらに 1 0 m l のアセトニトリルを加え、スラリーを 2 時間攪拌した。灰白色固体をろ過し、減圧乾燥して 1 . 0 2 g の灰白色固体を得た。この固体を 8 m l のアセトニトリルと 2 日間混合し、ろ過し、減圧乾燥して 8 6 5 m g の灰白色固体を得た。

40

【 0 1 7 4 】

(実施例 6 A)

(態様 7 : 触媒の調製)

実施例 6 で得られた 3 9 m g の灰白色固体に、2 . 7 9 g トルエン中の 3 9 m g の N i (C O D) ₂ を含有する 3 2 0 L の溶液を加えた。

【 0 1 7 5 】

(態様 8 : ブタジエンのヒドロシアン化)

50

触媒混合物を -20°C に冷却し、 280°C の BD のトルエン溶液 (0.925 mmol BD) および 120°C の HCN のバレロニトリル溶液 (0.830 mmol HCN) を加えた。混合物を 80°C に加熱した。3 時間後にサンプルを取り出し、 -20°C の冷却によりクエンチした。次いで反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルに対する GC により生成物分布を分析した。分析により、出発 HCN の 37% が有用なニトリル類 ($3\text{PN} / 2\text{M3BN} = 4.4$) に変換されていることが示された。

【0176】

(態様 8 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

別の触媒サンプルを上記のとおり調製し、 125°C の HCN、 3PN および 2 - エトキシエチルエーテル (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN) 溶液を加えた。この混合物に、 13°C の ZnCl_2 の 3PN 溶液 (0.0067 mmol ZnCl_2) を加えた。この混合物を室温で 24 時間放置した。内部基準として 2 - エトキシエチルエーテルを用いる GC 分析により、出発ペンテンニトリル類の 27.2% がジニトリル生成物 (HCN を基準として 68% 収率) に変換されたことが示された。線状 ADN 異性体に対する選択性は 97.6% であった。

【0177】

(態様 9 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

別の触媒サンプルを上記のとおり調製し、 2M3BN (0.930 mmol) およびバレロニトリルを含有する 130°C の冷溶液を加えた。この混合物を 120°C に 3 時間加熱した。内部基準としてバレロニトリルとの GC 分析により、18.7 の $3\text{PN} / 2\text{M3BN}$ 比を示した。

【0178】

(実施例 6 B)

(態様 8 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

フラスコに、 259 mg の実施例 6 のポリマー、 5 mL の THF および 0.058 g の $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を充填した。この混合物を 30 分間攪拌し、溶媒を減圧留去した。残渣に 0.029 g の塩化亜鉛、 5 mL の 3PN および 5 mL のトルエンを加えた。混合物を、 50°C で 12 cc / 分の窒素流速と共に HCN で処理した ; 180 分後、GC 分析は、86.9% ADN、3.5% MGN および 0.3% ESN を示した。

【0179】

(実施例 7)

(態様 1 : ビナフトールと 4,4' - ビス (クロロメチル) フェニルと反応から高分子ホスファイト)

マグネティック・スターラーバー付のバイアルに、 2 g ビナフトール、 1.754 g の 4,4' - ビス (クロロメチル) - 1,1' - フェニル、 100 mg の塩化亜鉛および 10 mL の塩化メチレンを充填した。混合物を 50°C で 3 日間加熱した。固体を集めて、 25 mL の水に次いでアセトンで洗浄した。乾燥後、 2.627 g の褐色固体を得た。フラスコに 1.360 g の褐色固体および 20 mL の THF を加えた。一晚攪拌後、さらに 5 mL の THF を、 15 mL の THF 中の 1.636 g の o - クレゾールのホスホクロリダイトおよび 1.665 g のトリ - n - ブチルアミンと共に加えた。この混合物を一晚攪拌し、溶媒を減圧留去した。アセトニトリルを加え、固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄して 2.34 g の淡褐色固体を得た。元素分析値 : 54.93% C、2.40% H、0.21% Cl ; 6.42% P。 1.500 g のこの淡褐色固体に、 20 mL の THF および 0.288 g の $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を加えた。この混合物を一晚攪拌し、溶媒を減圧留去した。

【0180】

(実施例 7 A)

(実施例 7 のニッケル触媒によるヒドロシアン化および異性化)

(態様 8 : ブタジエンのヒドロシアン化)

反応バイアルに、9 mg の上記触媒を加え、 -20°C に冷却した。120 μL の HCN のバレロニトリル溶液 (0.830 mmol HCN) および 280 μL の BD のトルエン溶液 (0.925 mmol BD) をバイアルに加えた。このバイアルを密封し、 80°C に設定されたホットブロック反応器に入れた。反応混合物を3時間後に -20°C の冷却によりクエンチした。反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルに対する GC により生成物分布を分析した。GC 分析により、出発 HCN の 87% が有用なニトリル類 (3PN / 2M3BN が 10.83) に変換されていることが示された。

【0181】

(態様 8 : 3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化)

10

359 mg の実施例 7 のニッケル触媒、0.029 g の塩化亜鉛、5 mL のトルエン、および 5 mL の 3PN を、 50°C で 24 cc / 分の窒素流速と共に HCN で 90 分間処理した。GC 分析は、68.9% ADN、10.7% MGN および 1.7% ESN を示した。窒素下で一晩放置後、GC 分析は、73.7% ADN、11.7% MGN および 1.9% ESN を示した。

【0182】

(態様 9 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリル (2M3BN) の異性化)

130 μL の 2M3BN およびバレロニトリルを含有する冷溶液 (0.930 mmol 2M3BN) を反応バイアル内の 9 mg の上記触媒に加えた。このバイアルを密封し、 125°C に設定されたホットブロック反応器に入れた。3.0 時間後に反応混合物を冷却してエチルエーテルで希釈した。内部基準としてバレロニトリルを用いる GC は、12.7 の 3PN / 2M3BN 比を示した。

20

【0183】

(実施例 8)

(態様 1 : ポリ (1 , 1' - ビ - 2 - ナフトール) と 4 - クロロ - 1 - ナフトールのホスホクロロリダイトとの反応からポリマーの調製)

窒素雰囲気下、4 - クロロ - 1 - ナフトールのホスホクロロリダイト (1.93 g、4.58 mmol) とジエチルエーテル (12 mL) を含む丸底フラスコを -30°C に冷却した。実施例 3 に記載された高分子ピナフトールジオール (0.525 g、1.83 mmol) を上記冷溶液に加え、次いでトリエチルアミン (0.6 mL、4.60 mmol) を添加した。生じた混合物を室温まで温めて一晩攪拌した。この液体を白色析出物からデカントした。析出物を、アセトニトリル (3 x 5 mL)、無水ジエチルエーテル (10 mL) で洗浄し、減圧乾燥して白色固体 (1.58 g、90% 収率) を得た。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.4 MHz、 C_6D_6) : 126.58、131.05 (主ピーク)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.4 MHz、 C_6D_6) : 132.15、132.81 (主ピーク)。THF 中、ポリスチレン標品によるゲル透過クロマトグラフィ (GPC) : $M_n = 6,089$ 、 $M_w = 14,213$ 、 $\text{PDI} = 2.33$ 。元素分析値 : 65.87% C、5.01% H、3.16% P。

30

【0184】

(実施例 8A)

40

(態様 10 : 3PN と実施例 8 の高分子ホスファイトとのヒドロホルミル化)

100 mL のオートクレーブに、実施例 8 に記載された 0.600 g の高分子ホスファイトを充填する。オートクレーブを排気して、0.038 g の $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、2 g の 1,2 - ジクロロベンゼンおよび 70 g の 3PN を減圧下で充填した。このオートクレーブを、20 mL / 分の速度で CO/H_2 を 6 時間流しながら、0.45 MPa CO/H_2 (1 : 1 モル比) で加圧し、激しい攪拌下で 95°C で 6 時間加熱した。サンプルを反応器から取り出し、ジェイ・ビー・サイエンティフィック (J. B. Scientific) から購入した DB5 溶融シリカキャピラリカラム (30 メートル、内径 0.32 mm、0.25 μm フィルム厚) による HP 5890A クロマトグラフに対するガスクロマトグラフィにより分析した。

50

【 0 1 8 5 】

【 表 1 】

時間(分)	変換率(%)	線形性 (%)	選択性(%)
15	1.56	62.43	45.5
30	3.06	65.38	52.29
60	4.13	64.99	45.60
90	6.05	65.92	47.54
120	8.28	66.87	49.09
175	12.01	67.67	50.20
240	20.43	68.93	51.96

10

【 0 1 8 6 】

(実施例 9)

(態様 1 : ポリ (1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトール) と 2 - フェニル - フェノールのホスホクロロリグととの反応から高分子ホスファイトの調製)

窒素雰囲気下、30%の $P[O-(2-Ph)Ph]_3$ を含んだ2-フェニル-フェノールのホスホクロロリグ(0.415g、1.02mmol)とジエチルエーテル(10mL)を含む丸底フラスコを-30℃に冷却した。実施例3に記載された高分子ビナフトールジオール(0.100g、0.35mmol)を上記冷溶液に加え、次いでトリエチルアミン(0.12mL、0.87mmol)を添加した。生じた混合物を室温まで温めて一晩攪拌した。この液体を白色析出物からデカントした。この固体を、アセトニトリル(3×5mL)、無水ジエチルエーテル(10mL)で洗浄し、減圧乾燥して白色固体(0.162g、45%収率)を得た。 $^{31}P\{^1H\}$ NMR(202.4MHz、 C_6D_6): 131.11(主ピーク)、154.19。この化合物は、ベンゼンおよびアセトニトリルに部分的に溶解する。

20

【 0 1 8 7 】

(実施例 9 A)

(態様 10 : 3PNと実施例9の高分子ホスファイトとのヒドロホルミル化)

ドライボックス中、3PN(5.0g)、 $Rh(CO)_2(acac)$ (2.5mg)、および1,2-ジクロロベンゼン(内部標準、0.27M)を含有する溶液を調製した。この溶液をロジウム1当量当たり、実施例9に記載された約2当量の高分子ホスファイトを含有するガラスライン化圧力容器に加えた。反応器を密封し、 CO/H_2 の1:1モル比で65psiで加圧し、95℃で3時間加熱した。反応器を冷却し、減圧にした。反応混合物のサンプルを、ジェイ・ビー・サイエンティフィック(J. B. Scientific)から購入したDB5溶融シリカキャピラリカラム(30メートル、内径0.32mm、0.25μmフィルム厚)によるHP 5890Aクロマトグラフに対するガスクロマトグラフィにより分析した。GC分析: 73.9%変換率; 5-ホルミルバレロニトリルに対する選択性: モル基準で59.9%; 生成アルデヒド類の線形性: 68.0%。

30

40

【 0 1 8 8 】

(実施例 10)

(態様 1 : ポリ (1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトール) と 2 - テトラヒドロピラン - 2 - イル - フェノールのホスホクロロリグととの反応から高分子ホスファイトの調製)

窒素雰囲気下、2-テトラヒドロピラン-2-イル-フェノールのホスホクロロリグ(0.338g、0.80mmol)とジエチルエーテル(10mL)を含む丸底フラスコを-30℃に冷却した。実施例3に記載された高分子ビナフトールジオール(0.100g、0.35mmol)を上記冷溶液に加え、次いでトリエチルアミン(0.12mL、0.87mmol)を添加した。生じた混合物を室温まで温めて一晩攪拌した。この液体を白色析出物からデカントした。この固体を、アセトニトリル(3×5mL)、無水

50

ジエチルエーテル (1 0 m L) で洗浄し、減圧乾燥して白色固体 (0 . 1 3 9 g 、 3 8 % 収率) を得た。この化合物は、ベンゼンに不溶性である。

【 0 1 8 9 】

(実施例 1 0 A)

(態様 1 0 : 3 P N と実施例 1 0 の高分子ホスファイトとのヒドロホルミル化)

ドライボックス中、3 P N (5 . 0 g) 、 R h (C O) ₂ (a c a c) (2 . 5 m g) 、および 1 , 2 - ジクロロベンゼン (内部標準、 0 . 2 7 M) を含有する溶液を調製した。この溶液をロジウム 1 当量当たり、実施例 1 0 に記載された約 2 当量の高分子ホスファイトを含有するガラスライン化圧力容器に加えた。反応器を密封し、C O / H ₂ の 1 : 1 モル比で 6 5 p s i で加圧し、9 5 ° で 3 時間加熱した。反応器を冷却し、減圧にした。反応混合物のサンプルを、ジェイ・ビー・サイエンティフィック (J . B . S c i e n t i f i c) から購入した D B 5 溶融シリカキャピラリカラム (3 0 メートル、内径 0 . 3 2 m m 、 0 . 2 5 μ m フィルム厚) による H P 5 8 9 0 A クロマトグラフに対するガスクロマトグラフィにより分析した。G C 分析 : 6 9 . 1 % 変換率 ; 5 - ホルミルバレロニトリルに対する選択性 : モル基準で 5 6 . 3 % ; 生成アルデヒド類の線形性 : 6 8 . 0 % 。

10

【 0 1 9 0 】

(実施例 1 1)

(態様 1 : 塩化ビニルベンジルと 3 , 3 ' - ジイソプロピル - 6 , 6 ' - ジメチル - 2 , 2 ' ビフェノールの共重合)

20

3 , 3 ' - ジイソプロピル - 6 , 6 ' - ジメチルビフェノール (0 . 5 g) 、 Z n C l ₂ (0 . 1 g) および 1 , 2 - ジクロロエタン (3 m l) をバイアルに入れ、室温で 1 0 分間攪拌した。塩化ビニルベンジル (2 . 0 g) をバイアルに添加した。このバイアルを閉じて、油浴中 6 0 ° で 9 0 分間加熱した。圧形成を解除するために、加熱開始後 1 0 分、3 0 分、および 6 0 分にバイアルを開けた。生じた褐色固体を M e O H (2 × 2 0 m l) 、 E t O A c (2 × 2 0 m l) で洗浄し、減圧乾燥して固体を得、これをトルエン (4 m l) 中、A l C l ₃ により 6 0 ° 2 時間処理した。このポリマーをろ取りし、ヘキサン類 (2 × 2 0 m l) および M e O H (2 × 2 0 m l) で洗浄し、減圧乾燥して 1 . 9 6 g のポリマーを得た。

【 0 1 9 1 】

30

(実施例 1 1 A)

(態様 1 : 実施例 1 1 のポリマーと o - クレゾールのホスホクロリダイトからの高分子リガンドの調製)

0 . 6 2 g の実施例 1 1 のポリマーおよび o - クレゾールのホスホクロリダイト (1 . 0 g) の混合物を 2 0 m l T H F 中に混合した。トリブチルアミン (1 . 0 g) を加え、この混合物を室温で 3 日間攪拌した。固体をろ取りし、アセトニトリル (3 × 2 0 m l) で洗浄し、減圧乾燥して、0 . 7 2 g のリガンドを得た。元素分析値 : 1 . 8 % P .

【 0 1 9 2 】

(実施例 1 1 B)

(態様 7 : 触媒の調製)

40

実施例 1 1 A で得られた 7 4 m g の灰白色固体に、2 . 7 9 g トルエン中の 3 9 m g の N i (C O D) ₂ を含有する 3 2 0 L の溶液を加えた。

【 0 1 9 3 】

(態様 8 : ブタジエンのヒドロシアン化)

触媒混合物を - 2 0 ° に冷却し、2 8 0 L のブタジエンのトルエン溶液 (0 . 9 2 5 m m o l ブタジエン) および 1 2 0 L の H C N のバレロニトリル溶液 (0 . 8 3 0 m m o l H C N) を加えた。混合物を 8 0 ° に加熱した。3 時間後にサンプルを取り出し、- 2 0 ° の冷却によりクエンチした。次いで反応混合物をエチルエーテルで希釈し、内部基準としてバレロニトリルに対する G C により生成物分布を分析した。分析により、出発 H C N の 8 9 % が有用なニトリル類 (3 P N / 2 M 3 B N = 1 . 1) に変換されていること

50

を示した。

【 0 1 9 4 】

(態様 9 : 2 - メチル - 3 - ブテンニトリルの異性化)

触媒サンプルを上記のとおり調製した。2 M 3 B N (0 . 9 3 0 m m o l) およびバレロニトリルを含有する 1 3 0 L の冷溶液を加えた。この混合物を 1 2 0 に 3 時間加熱した。内部基準としてバレロニトリルとの G C 分析により、0 . 3 2 の 3 P N / 2 M 3 B N 比を示した。

【 0 1 9 5 】

(実施例 1 2)

(態様 3 : 6 , 6 ' - ジブロモ - 1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトールと 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフトールのホスホクロリダイトとの反応による高分子ホスファイトの調製)

窒素雰囲気下、1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフトールのホスホクロリダイト (0 . 7 6 g , 2 . 1 0 m m o l) とジエチルエーテル (1 0 m L) を含む丸底フラスコを - 3 0 に冷却した。6 , 6 ' - ジブロモ - 1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトール (0 . 4 7 g , 1 . 1 m m o l) を上記冷溶液に加え、次いでトリエチルアミン (0 . 3 m L , 2 . 1 0 m m o l) を添加した。生じた混合物を室温まで温めて 2 時間攪拌した。白色析出物をセライト / アルミナを通してろ過し、生じた透明溶液を濃縮して所望のホスファイトリガンドを生成した。

【 0 1 9 6 】

(実施例 1 2 A)

(実施例 1 2 に記載されたホスファイトリガンドと 1 , 4 - フェニルジボロン酸とのカップリングから生じるポリマーの調製)

窒素雰囲気下、実施例 1 2 のホスファイトリガンド (2 . 4 g , 2 . 2 m m o l) 、 1 , 4 - フェニルジボロン酸 (0 . 3 6 g , 2 . 2 m m o l) 、 P d (P P h ₃) ₄ (0 . 0 5 0 g , 0 . 0 4 4 m m o l) (P P h ₃ がトリフェニルホスフィンである) 、 K ₂ C O ₃ (0 . 8 3 g , 6 m m o l) およびトルエン (1 5 m L) を含む混合物を、還流コンデンサを備えたフラスコに入れた。生じた混合物を 4 8 時間還流した。溶液をセライトを通してろ過し、次いで溶媒をロータリー蒸発により除去してホスファイトポリマーを得た。

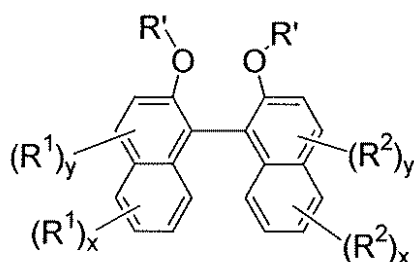
【 0 1 9 7 】

このように、ある程度具体性をもって本発明を説明し、例示したが、以下の請求項は、それに限定されるものではなく、請求項の各構成要素およびその等価体の表現と同程度の範囲が許容されることを認識すべきである。

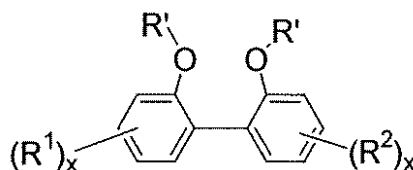
本出願は、特許請求の範囲に記載した発明を含め、以下の発明を包含する。

(I) (1) 式 I の少なくとも 1 つの化合物および / または式 I I の少なくとも 1 つの化合物を重合することにより高分子前駆体を調製する工程であって、

【 化 1 】



I



II

x は 0 から 4 であり ;

y は 0 から 2 であり；

各々の R' は独立して、水素またはアルキル、アルコシアルキル、カルボニルアルキル、または両方の R' 基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択されるヒドロキシル保護基であり；

R¹ および R² の各々は独立して、水素、線状または分枝状アルキル、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、エステル、ニトリル、フッ素、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、ホルミル、ヒドロカルビルカルボニルおよび環式エーテルであり；

但し、少なくとも 2 つの R¹ または少なくとも 2 つの R² または少なくとも 1 つの R¹ および少なくとも 1 つの R² は互いに反応でき、式 I に示される少なくとも 1 つの置換 2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または式 II に示される置換 2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレンのアリール-アリールカップリングを生じさせるという条件が付き、

前記アリール-アリールカップリングは、

i. 式 I の少なくとも 1 つの化合物および/または式 II の少なくとも 1 つの化合物を結合する炭素-炭素結合を形成させるための重合；または

ii. 式 I の化合物が 1 つ以下のエステル基を有することができるという条件で、式 I の少なくとも 1 つの化合物および/または式 II の少なくとも 1 つの化合物と反応できる少なくとも 1 つの R¹ および少なくとも 1 つの R² を有するアリールモノマーの存在下で、式 I の少なくとも 1 つの化合物および/または式 II の少なくとも 1 つの化合物の共重合；または

iii. 少なくとも 1 つのジアルキル化モノマーまたはジベンジル化モノマーまたはジアシル化モノマーの存在下で、式 I の少なくとも 1 つの化合物および/または式 II の少なくとも 1 つの化合物のフリーデル-クラフツ反応による式 I の少なくとも 1 つの化合物および/または式 II の少なくとも 1 つの化合物の共重合；または

iv. 式 II の少なくとも 1 つの化合物とアルデヒドとの共重合によって達成される工程；および

(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、またはアルカリ性金属に変換する工程；および

(3) R' がヒドロキシル保護基以外である場合の工程 (1) の生成物、または R' がヒドロキシル保護基である場合の工程 (1) および工程 (2) の生成物を、少なくとも 1 種のジアリールオキシホスファイト [- P (- O - Ar)₂]、ジアリールホスフィン [- P (Ar)₂]、および/またはアリール、アリールオキシホスフィナイト [- P (Ar) (- O - Ar)] (式中、各々の Ar は独立して、フェニルまたはナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している 2 つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付き；

そして、各々の Ar は、C₁ ~ C₂₀ 分枝鎖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、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ペルハロアルキル、フッ素、塩素、臭素、ホルミル、エステル、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、環式エーテル、- OR³、- CO₂ R³、- SO₃ R³、- S (O) R³、- SO₂ R³、- CHO、- C (O) R³、または CN によりさらに置換することができ；式中、各々の R³ は独立して、C₁ ~ C₂₀ 分枝鎖または直鎖アルキル、C₁ ~ C₂₀ シクロアルキル、または C₆ ~ C₂₀ アリールである) によりホスホニル化する工程、

により高分子リン含有組成物を調製することを特徴とする方法。

(II) (I) に記載されるとおりに製造されることを特徴とする高分子リン含有組成物。

(III) 1 つ以下のエステル基を含有するという条件で、式 III に示される少なく

10

20

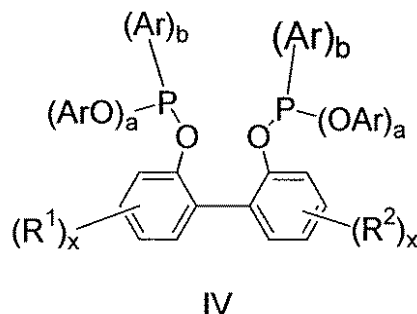
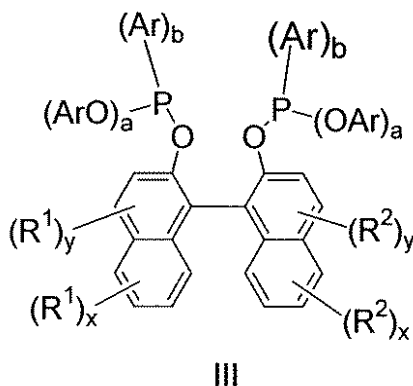
30

40

50

とも1つの置換ホスホニル化2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または式I Vに示される少なくとも1つの置換2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレンを含む組成物を、少なくとも2つのボロン酸官能基、ジヒドロキシアリール架橋基および/またはジアミンアリール架橋基を含有するアリールモノマーと共重合して、アリール-アリールカップリングを実行し、ホスファイト含有ポリマーを生成することにより高分子リン含有組成物を作製することを特徴とする方法。

【化2】



(式中、

xは0から4であり；

yは0から2であり；

aおよびbは独立して、a + b = 2という条件で0、1または2のいずれかであり；

各々のArは独立して、フェニルまたはナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している2つのAr基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付き、；

各々のArは、C₁ ~ C₂₀分枝鎖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、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ペルハロアルキル、フッ素、塩素、臭素、ホルミル、エステル、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、環式エーテル、-OR³、-CO₂R³、-SO₃R³、-S(O)R³、-SO₂R³、-CHO、-C(O)R³、およびCNによりさらに置換することができ；式中、各々のR³は独立して、C₁ ~ C₂₀分枝鎖または直鎖アルキル、C₁ ~ C₂₀シクロアルキル、またはC₆ ~ C₂₀アリールであり；

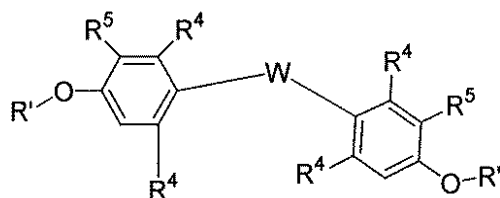
そして、R¹およびR²の各々は独立して、水素、直鎖または分枝鎖アルキル、シクロアルキル、アセタール、ケタール、アリール、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、エステル、アミン、ボロン酸、ボロン酸エステル、ニトリル、フッ素、塩素、臭素、ペルハロアルキル、ヒドロカルビルスルフィニル、ヒドロカルビルスルホニル、ホルミル、ヒドロカルビルカルボニル、または環式エーテルであるが、

少なくとも2つのR¹または少なくとも2つのR²または少なくとも1つのR¹および少なくとも1つのR²は互いに反応でき、式I I Iに示される少なくとも1つの置換ホスホニル化2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビナフタレンおよび/または式I Vに示される置換2, 2'-ジヒドロキシル-1, 1'-ビフェニレンのアリール-アリールカップリングを生じさせるという条件が付く。)

(I V) (I I I)に記載されるとおりに製造されることを特徴とする高分子リン含有組成物。

(V) (1)構造：

【化 3】



(式中、

Wは、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンおよびシクロアルキレンから選択され；

各々の R' は独立して、水素または、限定はしないが、アルキル、アルコキシアルキル、カルボニルアルキル、または両方の R' 基を一緒にさせることにより形成されるクラウンエーテルから選択されるヒドロキシル保護基であり；

各々の R^4 は独立して、H、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

各々の R^5 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである)を有するモノマーのアリール-アリール酸化的カップリング；および

(2) R' を、ジアリールオキシホスファイト $[-P(-O-Ar)_2]$ 、ジアリールホスフィン $[-P(Ar)_2]$ 、および/またはアリール、アリールオキシホスフィナイト $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ (式中、各々の Ar は独立して、フェニル、置換フェニル、ナフチルまたは置換ナフチルであるが、同一のリン原子に直接的または間接的に結合している2つの Ar 基が、直接結合、アルキリデン、第二級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選択される結合単位により互いに結合し得るという条件が付き；そして、各々の Ar は、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖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、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ベルハロアルキル、フッ素、塩素、臭素、ホルミル、エステル、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、環式エーテル、 $-OR^3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-SO_3R^3$ 、 $-S(O)R^3$ 、 $-SO_2R^3$ 、 $-CHO$ 、 $-C(O)R^3$ 、およびCNによりさらに置換することができ；式中、各々の R^3 は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 分枝鎖または直鎖アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールである)から選択される置換基により変換する工程、により高分子リン含有組成物を調製することを特徴とする方法。

(VI) (V)に記載されるとおりに製造されることを特徴とする高分子リン含有組成物。

(VII) (II)、(IV)または(V)に記載の少なくとも1つの高分子リン含有組成物、および少なくとも1種の第VIII族金属を含むことを特徴とする触媒組成物。

(VIII) 前記第VIII族金属が、ニッケル、パラジウム、コバルトであることを特徴とする(VII)に記載の触媒組成物。

(IX) 前記第VIII族金属が、ロジウム、イリジウム、および白金であることを特徴とする(VII)に記載の触媒組成物。

(X) 前記第VIII族金属がニッケルであることを特徴とする(VIII)に記載の触媒組成物。

(XI) ルイス酸をさらに含むことを特徴とする(VII)または(X)に記載の触媒組成物。

(XII) 前記ルイス酸が、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $Cu(O_3SCF_3)_2$ 、 $CoCl_2$ 、 CoI_2 、 FeI_2 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl$

10

20

30

40

50

I_2 、 $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 、 TiCl_2 、 $\text{ClTi}(\text{OiPr})_2$ 、 MnCl_2 、 ScCl_3 、 AlCl_3 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 Ph_2AlCl 、 PhAlCl_2 、 ReCl_5 、 ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3 、 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、 SmCl_3 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 X が CF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ である $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、および TaCl_5 よりなる群から選択されることを特徴とする(XI)に記載の触媒組成物。

(XIII) 前記ルイス酸が塩化亜鉛または塩化鉄であることを特徴とする(XI)に記載の触媒組成物。

10

(XIV) 不飽和有機化合物を、(II)、(IV)または(VI)に記載の少なくとも1つの組成物、ならびに少なくとも1種の第VIII族金属および場合によってはルイス酸を含む触媒組成物の存在下で、HCNと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方法。

(XV) 前記ルイス酸が、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoI_2 、 FeI_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 、 TiCl_2 、 $\text{ClTi}(\text{OiPr})_2$ 、 MnCl_2 、 ScCl_3 、 AlCl_3 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 Ph_2AlCl 、 PhAlCl_2 、 ReCl_5 、 ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3 、 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、 SmCl_3 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 X が CF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ である $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、および TaCl_5 よりなる群から選択されることを特徴とする(XIV)に記載のヒドロシアン化方法。

20

(XVI) 前記ルイス酸が塩化亜鉛または塩化鉄であることを特徴とする(XV)に記載のヒドロシアン化方法。

(XVII) 前記第VIII族金属が、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(XVI)に記載のヒドロシアン化方法。

(XVIII) 前記不飽和有機化合物が、3-ペンテンニトリルまたは4-ペンテンニトリルであり、前記第VIII族金属がニッケルであることを特徴とする(XVII)に記載のヒドロシアン化方法。

30

(XIX) 前記HCNが、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未満の過酸化物類を含有し、前記ペンテンニトリル類が100ppm未満の過酸化物類を含有することを特徴とする(XVIII)に記載のヒドロシアン化方法。

(XX) 前記第VIII族金属がニッケルであり、前記不飽和有機化合物が1,3-ブタジエンであることを特徴とする(XIX)に記載のヒドロシアン化方法。

(XXI) 前記HCNが、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未満の過酸化物類を含有し、前記1,3-ブタジエンが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未満の過酸化物類を含有することを特徴とする(XX)に記載のヒドロシアン化方法。

40

(XXII) 不飽和有機化合物を、(II)、(IV)および/または(VI)に記載の少なくとも1つの組成物および少なくとも1種の第VIII族金属を含む触媒組成物の存在下で、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方法。

(XXIII) 前記第VIII族金属が、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(XXII)に記載のヒドロホルミル化方法。

50

(X X I V) 前記不飽和有機化合物が、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3 - ペンテン酸アルキルまたはこれらの混合物よりなる群から選択されることを特徴とする(X X I I I)に記載のヒドロホルミル化方法。

(X X V) 前記不飽和有機化合物が100ppm未満の過酸化物類を含有し、前記第V I I I 族金属がロジウムであることを特徴とする(X X I V)に記載のヒドロホルミル化方法。

(X X V I) 不飽和有機ニトリル化合物を、(I I)、(I V)および/または(V I)に記載の少なくとも1つの組成物および少なくとも1種の第V I I I 族金属を含む触媒組成物の存在下で反応させることを含むことを特徴とする異性化方法。

(X X V I I) 前記第V I I I 族金属が、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(X X V I)に記載の異性化方法。

(X X V I I I) 前記不飽和有機ニトリル化合物が2 - メチル - 3 - ブテンニトリルであり、前記第V I I I 族金属がニッケルであることを特徴とする(X X V I I)に記載の異性化方法。

(X X I X) 前記2 - メチル - 3 - ブテンニトリルが、100ppm未満の過酸化物類を含有することを特徴とする(X X V I I I)に記載の異性化方法。

フロントページの続き

(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 阪野 誠司

(56)参考文献 特表2003-533337(JP,A)

特表2003-509486(JP,A)

特表2002-538249(JP,A)

特表2002-516891(JP,A)

特開平10-251282(JP,A)

国際公開第01/021684(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00