

明 細 書

発明の名称： 2， 7－オクタジエン－1－オール製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、2， 7－オクタジエン－1－オール製造方法に関する。より詳細には、パラジウム触媒等の存在下でブタジエンと水とを反応させることによる2， 7－オクタジエン－1－オール製造方法に関する。

背景技術

[0002] 2， 7－オクタジエン－1－オールは、異性化反応によって7－オクテナールへ誘導でき、7－オクテナールはヒドロホルミル化反応によって1， 9－ノナンジアルへ誘導できる。該1， 9－ノナンジアルは、還元アミノ化反応によって高分子モノマー原料として有用な1， 9－ノナンジアミンに誘導できることから、2， 7－オクタジエン－1－オールは工業的価値が高く、その製造方法の開発も重要である。

パラジウム化合物および有機リン化合物からなるパラジウム触媒、二酸化炭素および第3級アミン存在下で、ブタジエンと水をテロメリ化反応させることによって、2， 7－オクタジエン－1－オールを製造する方法としては、以下のものが知られている。

[0003] (1) パラジウム化合物および有機リン化合物からなるパラジウム触媒、第3級アミン、および、水への溶解度の高い有機溶媒の存在下、共役アルカジエンと水をテロメリ化反応せしめ、得られたテロメリ化反応液を蒸留してアルカジエノール類および溶媒を留出させると共に、塔底液からパラジウム触媒を含む溶液を得、このパラジウム触媒を含む溶液を反応に循環使用する、アルカジエノール類の製造方法（特許文献1～4など参照）、(2) 第3級アミンの炭酸塩および重炭酸塩を含むスルホラン水溶液中、パラジウム化合物および水溶性ホスフィンからなるパラジウム触媒の存在下でブタジエンと水とをテロメリ化反応させることによって2， 7－オクタジエン－1－オールを生じさせ、反応混合液の少なくとも一部を飽和脂肪族炭化水素などで

抽出することによって2, 7-オクタジエン-1-オールを抽出分離し、パラジウム触媒を含むスルホラン抽残液の少なくとも一部を循環して反応に使用する、2, 7-オクタジエン-1-オールの製造方法（特許文献5～7など参照）、（3）パラジウム化合物および水溶性リン含有化合物からなるパラジウム触媒を水に溶解せしめた水相と、ブタジエンを有機相とする2相系において、ブタジエンの水への低い溶解度に起因する低い反応速度を補うべく界面活性剤としての機能を有する第3級アミンを共存させて、ブタジエンと水とをテロメリ化反応させる、2, 7-オクタジエン-1-オールの製造方法（特許文献8および非特許文献1など参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭54-144306号公報

特許文献2：特開平5-221897号公報

特許文献3：特開平11-189556号公報

特許文献4：特開平11-228469号公報

特許文献5：特開昭64-25739号公報

特許文献6：特開平3-232831号公報

特許文献7：特開平6-321828号公報

特許文献8：特表平8-501800号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：アプライド キャタリシス エー ジェネラル (Applied Catalysis A: General)、第131巻、1995年、167～178頁

非特許文献2：ジャーナル オブ モレキュラー キャタリシス エー ケミカル (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical)、第166巻、2001年、233～242頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記特許文献 1 ～ 4 に記載の製造方法（１）では、得られたテロメリ化反応液を蒸留する際に、塔底液からパラジウム触媒を含む溶液を回収する。パラジウム触媒のメタル化を抑制するために 110℃以下で減圧蒸留する必要がある。この場合、必然的に系内の二酸化炭素の濃度が低下した条件で、パラジウム触媒と 2, 7-オクタジエン-1-オールが共存することになる。二酸化炭素の非存在下または二酸化炭素濃度の低い条件下においてブタジエンとパラジウム触媒が共存する場合、1, 3, 7-オクタトリエンおよびオリゴマーなどが生じる（非特許文献 2 参照）。さらに、パラジウム触媒は、二酸化炭素の非存在下または二酸化炭素濃度の低い条件下で塩基性化合物である第 3 級アミンと共存することになり、パラジウム錯体の安定性が損なわれるため、蒸留温度、蒸留時間および蒸留塔内部の薬液組成などを厳密に制御できない場合には、パラジウムのメタル化による触媒失活を避けられない。よって、加熱することなく、パラジウム触媒の多くを回収する方法が求められる。

[0007] 前記特許文献 5 ～ 7 に記載の製造方法（２）では、テロメリ化反応液に対して飽和脂肪族炭化水素を添加することにより 2, 7-オクタジエン-1-オールを抽出しており、この飽和脂肪族炭化水素そのものの蒸留回収設備を必要とするため、設備関連の費用負担が増大する。また、スルホランはヘキサンなどの一般的な炭化水素系溶媒に比べて高価であるため、抽出によって得られた 2, 7-オクタジエン-1-オール相を水洗するなどしてスルホランを回収する必要もある。さらに、スルホランは硫黄原子を含有する物質であることから、焼却廃棄する場合には、脱硫設備を有する焼却炉を必要とする。よって、テロメリ化反応にスルホランを用いず、かつ、テロメリ化反応後に簡便にパラジウム触媒の多くを回収する方法が求められる。

[0008] 前記特許文献 8 および非特許文献 1 に記載の製造方法（３）では、第 3 級アミンとして、例えばジメチルドデシルアミンを用いる。ジメチルドデシルアミンは界面活性剤としての機能を有することから、第 3 級アミンの回収率を高めるためには複数回の抽出回収もしくは蒸留分離などの煩雑な操作を必

要とする。また、実施例によれば、2, 7-オクタジエン-1-オールへの選択性が低い方法と言える。よって、回収の容易な第3級アミンを用いることができる方法であって、かつ、2, 7-オクタジエン-1-オールへの選択性の高い方法が求められる。

つまり、本発明の課題は、高価なパラジウム触媒を高効率的に回収し、パラジウム1原子あたりの反応速度が向上する、簡便且つ工業的に有利な2, 7-オクタジエン-1-オールの製造方法を提供すること、さらには、2, 7-オクタジエン-1-オールへの選択性を向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンおよびパラジウム化合物からなるパラジウム触媒、第3級アミンおよび二酸化炭素の存在下であって、スルホランなどの有機溶媒の非存在下でのブタジエンと水とのテロメリ化反応において、得られるテロメリ化反応液に特定の誘電率を有する有機溶媒を混合し、二酸化炭素の存在下に相分離させることにより、水相からパラジウム触媒を高効率的に回収できることを見出した。

またさらに、特定の水溶性トリアリールホスフィンを用いてなるパラジウム触媒を用いることによって、パラジウム触媒の回収率が一層向上すると共に、テロメリ化反応の選択性まで向上することを見出した。

本発明は、上記知見に基づいて完成したものである。

[0010] 即ち本発明は、下記[1]～[13]に関する。

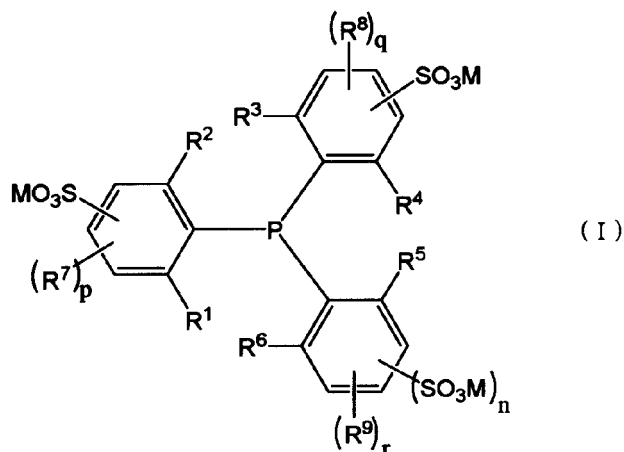
[1] 分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンおよびパラジウム化合物からなるパラジウム触媒、第3級アミンおよび二酸化炭素の存在下においてブタジエンと水をテロメリ化反応させることによる2, 7-オクタジエン-1-オールの製造方法であって、

テロメリ化反応によって得られたテロメリ化反応液を、25℃における誘電率が2～18の有機溶媒と混合した後、二酸化炭素の存在下で相分離させ、有機相から2, 7-オクタジエン-1-オールを得、一方で、パラジウム

触媒を含む水相を回収する工程を含む、2,7-オクタジエン-1-オール
の製造方法。

[2] 前記水溶性トリアリールホスフィンが、下記一般式(1)で示される
、上記[1]の2,7-オクタジエン-1-オールの製造方法。

[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表す。 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 p 、 q および r は、それぞれ独立して、0～2の整数を表す。 M は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、第1族に属する金属原子の陽イオンまたは窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンを表す。 n は、0または1を表す。スルホナト基($-SO_3M$)の結合位置は、いずれも、リン原子に対してメタ位またはパラ位である。)

[3] 前記一般式(1)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 はいずれも水素原子であり、 M は、それぞれ独立して、アルカリ金属原子の陽イオンまたは窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンであり、スルホナト基($-SO_3M$)の結合位置は、いずれもリン原子に対してメタ位である、上記[2]の2

， 7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔4〕 前記一般式（1）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはメトキシ基であり、 p 、 q および r はいずれも0であり、 M は、それぞれ独立して、リチウム原子の陽イオン、ナトリウム原子の陽イオン、カリウム原子の陽イオン、または窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンであり、スルホナト基（ $-SO_3M$ ）の結合位置は、それぞれ、ベンゼン環上における R^1 、 R^3 または R^5 の対角位である、上記〔2〕の2，7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔5〕 前記一般式（1）において、 R^1 、 R^3 および R^5 はいずれも同一であり、水素原子またはメチル基を表し、 p 、 q および r はいずれも0であり、 M は同一かつリチウム原子の陽イオン、ナトリウム原子の陽イオン、カリウム原子の陽イオンもしくは窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである、上記〔4〕の2，7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔6〕 前記一般式（1）において、 R^1 、 R^3 および R^5 のうちの少なくとも2つが炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基である、上記〔1〕の2，7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔7〕 R^1 、 R^3 および R^5 のうちの少なくとも2つがメチル基である、上記〔6〕の2，7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔8〕 前記一般式（1）において、 M が、窒素1原子に結合する基の総炭素数が5～24の第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである、上記〔1〕～〔7〕のいずれかの2，7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔9〕 M が、窒素1原子に結合する基の総炭素数が5～7の第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである、上記〔8〕の2，7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

〔10〕 前記相分離を130℃以下、および二酸化炭素導入後の全圧が0.

1 MPa（ゲージ圧）以上の条件下で実施する、上記〔1〕～〔9〕のいずれかの2，7-オクタジエン-1-オール製造方法。

〔11〕前記相分離を5～90℃、および二酸化炭素導入後の全圧が0.5～3 MPa（ゲージ圧）で実施する、上記〔10〕の2，7-オクタジエン-1-オール製造方法。

〔12〕テロメリ化反応を130℃以下、および二酸化炭素導入後の全圧が0.5 MPa（ゲージ圧）以上の条件下で実施する、上記〔1〕～〔11〕のいずれかの2，7-オクタジエン-1-オール製造方法。

〔13〕回収したパラジウム触媒を含む水相の少なくとも一部をテロメリ化反応に再使用する、上記〔1〕～〔12〕のいずれかの2，7-オクタジエン-1-オール製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明の製造方法であれば、加熱することなく、パラジウム触媒の多くを回収でき、且つ、スルホランを用いる必要がなく、回収の容易な第3級アミンを用いることができるため、簡便且つ工業的に有利な2，7-オクタジエン-1-オール製造方法を提供できる。

さらに、例えばオルト位に置換基を有するアリール基を2つ以上有する水溶性トリアリールホスフィンを用いてなるパラジウム触媒を用いることによって、パラジウム触媒の回収率が一層向上すると共に、テロメリ化反応の選択性まで向上させることができる。

発明を実施するための形態

〔0012〕〔2，7-オクタジエン-1-オール製造方法〕

本発明は、分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンおよびパラジウム化合物からなるパラジウム触媒、第3級アミンおよび二酸化炭素の存在下においてブタジエンと水をテロメリ化反応させることによる2，7-オクタジエン-1-オール製造方法であって、テロメリ化反応によって得られたテロメリ化反応液を、25℃における誘電率が2～18の有機溶媒と混合した後、二酸化炭素の存在下で相分離させ、有機相

から2, 7-オクタジエン-1-オールを得、一方で、パラジウム触媒を含む水相を回収する工程を含む、2, 7-オクタジエン-1-オールの製造方法である。

ここで、本明細書中、好ましいとする規定は任意に選択することができ、また、好ましいとする規定の組み合わせはより好ましいと言える。

以下、本発明の2, 7-オクタジエン-1-オールの製造方法について、以下の工程に分けて順に説明する。

〔1. パラジウム触媒調製工程〕

分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィン（以下、単に水溶性トリアリールホスフィンと称することがある。）とパラジウム化合物よりパラジウム触媒を調製する工程。

〔2. テロメリ化反応工程〕

パラジウム触媒、第3級アミンおよび二酸化炭素の存在下、ブタジエンと水を反応させることによって2, 7-オクタジエン-1-オールを得る工程。

〔3. 触媒回収工程および生成物分離工程〕

上記テロメリ化反応工程で得られたテロメリ化反応液を、25℃における誘電率が2～18の有機溶媒と混合した後、二酸化炭素の存在下で相分離させ、有機相から2, 7-オクタジエン-1-オールを得る工程（生成物分離工程）、およびパラジウム触媒を含む水相を高効率的に回収する工程（触媒回収工程）。

[0013] ここで、本発明で使用する「パラジウム触媒」は、パラジウム化合物と後述の水溶性トリアリールホスフィンから構成されるもののみならず、パラジウムに配位していない遊離の水溶性トリアリールホスフィンをも含む。

テロメリ化反応によって得られる「テロメリ化反応液」は、テロメリ化反応に用いた第3級アミン、二酸化炭素、ブタジエンおよび水のほか、生成物または副生成物である、2, 7-オクタジエン-1-オール、1, 7-オクタジエン-3-オール、1, 3, 6-オクタトリエン、1, 3, 7-オクタ

トリエン、2, 4, 6-オクタトリエンおよび4-ビニルシクロヘキセンなどを含有しており、さらに、パラジウム触媒調製および／またはテロメリ化反応に用いる溶媒を含有していることもある。

[0014] また、本発明では、25℃での誘電率が2～18の有機溶媒を用いる。例えば、ジャーナル オブ ケミカル サーモダイナミクス(Journal of Chemical Thermodynamics)、2011年、第43巻、569～575頁には、溶媒の誘電率が温度によって変化することが記載されている。さらに、同一温度下で十分に精製した溶媒を用いて誘電率を測定した場合であっても、溶媒の微量不純物もしくは測定装置の種類によって値が変化することが知られており（例えば、フルード フェーズ イクウオリブリア(Fluid Phase Equilibria)、2009年、第277巻、20～28頁参照）、本発明者らの検討によると、測定値に対して約3%の誤差があるように見受けられる。そこで、本発明で言う25℃での有機溶媒の誘電率として、インターナショナル ジャーナル オブ ファーマス्यूティクス(International Journal of Pharmaceutics)、2004年、第283巻、117～125頁、ジャーナル オブ パワー ソーシーズ(Journal of Power Sources)、1989年、第26巻、9～21頁に記載されている数値を用いる。本明細書において25℃における誘電率が2～18であると規定するが、これは3%の誤差をも考慮した数値範囲である。なお、とりわけ説明がない場合、本明細書における誘電率は25℃での数値である。

[0015] [1. パラジウム触媒調製工程]

共役アルカジエンのテロメリ化反応は、0価パラジウム1原子に対して3価リン含有化合物が1分子以上配位してなるパラジウム触媒によって実施できることが、例えば、ジャーナル オブ モレキュラー キャタリシス エー ケミカル (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical)、第144巻、1999年、27～40頁に記載されている。

パラジウム触媒を調製するための各種条件などについて、以下に説明する。

。

[0016] (パラジウム化合物)

パラジウム化合物の形態および原子価の状態は特に限定されるものではなく、塩を形成していてもいなくてもよいし、0価であっても2価であってもよい。

例えば、0価パラジウム化合物としては、ビス(t-ブチルイソニトリル)パラジウム(0)、ビス(t-アミルイソニトリル)パラジウム(0)、ビス(シクロヘキシルイソニトリル)パラジウム(0)、ビス(フェニルイソニトリル)パラジウム(0)、ビス(p-トリルイソニトリル)パラジウム(0)、ビス(2,6-ジメチルフェニルイソニトリル)パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)、(1,5-シクロオクタジエン)(無水マレイン酸)パラジウム(0)、ビス(ノルボルネン)(無水マレイン酸)パラジウム(0)、ビス(無水マレイン酸)(ノルボルネン)パラジウム(0)、(ジベンジリデンアセトン)(ビピリジル)パラジウム(0)、(p-ベンゾキノン)(o-フェナントロリン)パラジウム(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、トリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリトリルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリキシリルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリメシチルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリテトラメチルフェニル)パラジウム(0)、ビス(トリメチルメトキシフェニルホスフィン)パラジウム(0)などが好ましく挙げられる。

2価パラジウム化合物としては、塩化パラジウム(II)、硝酸パラジウム(II)、テトラアンミンジクロロパラジウム(II)、ジナトリウムテトラクロロパラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、安息香酸パラジウム(II)、 α -ピコリン酸パラジウム(II)、ビス(アセチルアセトン)パラジウム(II)、ビス(8-オキシキノリン)パラジウム(II)、ビス(アリル)パラジウム(II)、(η -アリル)(η -シクロペンタジエニル)パラジウム(II)、(η -シクロペンタジエニル)(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)テトラフルオロホウ酸塩、ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)などがある。

ム（II）酢酸塩、ジ- μ -クロロ-ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニパラジウム（II）、ビス（トリ- n -ブチルホスフィン）パラジウム（I）酢酸塩、2, 2'-ビピリジルパラジウム（II）酢酸塩などが好ましく挙げられる。

これらの中でも、工業的入手容易性および価格の観点から、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）、ビス（アセチルアセトン）パラジウム（II）がより好ましく、酢酸パラジウム（I）、ビス（アセチルアセトン）パラジウム（II）がさらに好ましい。

パラジウム化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

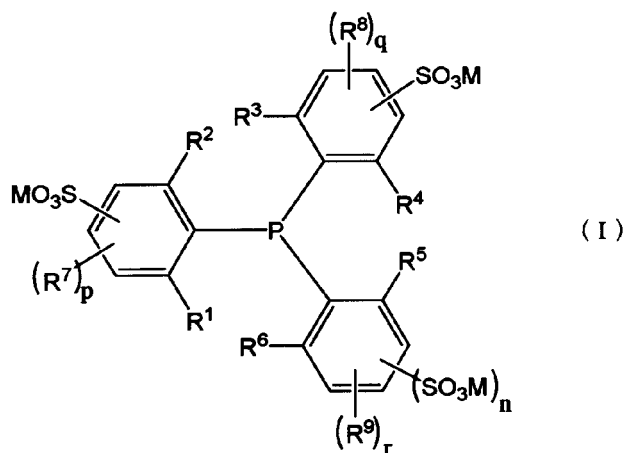
[0017]（水溶性トリアリールホスフィン）

パラジウム化合物と反応させる3価リン含有化合物として水溶性トリアリールホスフィンを用いることで、反応後に、使用したパラジウム触媒を回収できることが知られている（例えば、ケミカル レビュー（Chemical Review）、第109巻、2009年、643-710頁参照）。テロメリ化反応を工業的に有利に実施するためには、本発明のように、有機相と水相が均一化した状態での反応においても、パラジウム1原子当たりの触媒活性を高めることが重要である。

本発明で使用する水溶性トリアリールホスフィンは、分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンであり、パラジウム1原子当たりの触媒活性を高める観点から、下記一般式（I）で示される水溶性トリアリールホスフィンが好ましい。

[0018]

[化2]



[0019] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表す。 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 p 、 q および r は、それぞれ独立して、0～2の整数を表す。 M は、それぞれ同一でも異なってもよく、第1族に属する金属原子の陽イオンまたは窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンを表す。 n は、0または1を表す。スルホナト基($-SO_3M$)の結合位置は、いずれも、リン原子に対してメタ位またはパラ位である。)

[0020] 上記炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基が挙げられる。中でも、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

上記炭素数1～4のアルコキシ基としては、アルキル部位が上記アルキル基であるものが挙げられる。中でも、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

上記第1族に属する金属原子の陽イオンとなる金属原子としては、リチウ

ム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子などが挙げられる。中でも、好ましくはリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子であり、より好ましくはナトリウム原子である。

[0021] 上記窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 3 ~ 27 である第 3 級アミンに由来するアンモニウムカチオンの形成に用いられる第 3 級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリー s ーブチルアミン、トリー t ーブチルアミン、トリペンチルアミン、トリイソペンチルアミン、トリネオペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N, N-ジメチルイソブチルアミン、N, N-ジメチルー s ーブチルアミン、N, N-ジメチルー t ーブチルアミン、N, N-ジメチルペンチルアミン、N, N-ジメチルイソペンチルアミン、N, N-ジメチルネオペンチルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N, N-ジメチルヘプチルアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N, N-ジメチルノニルアミン、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N-ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルフェニルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルモノメチルアミン、N, N-ジプロピルモノメチルアミン、N, N-ジイソプロピルモノメチルアミン、N, N-ジブチルモノメチルアミン、N, N-ジイソブチルモノメチルアミン、N, N-ジ s ーブチルモノメチルアミン、N, N-ジ t ーブチルモノメチルアミン、N, N-ジペンチルモノメチルアミン、N, N-ジイソペンチルモノメチルアミン、N, N-ジネオペンチルモノメチルアミン、N, N-ジヘキシルモノメチルアミン、N, N-ジヘプチルモノメチルアミン、N, N-ジオクチルモノメチルアミン、N, N-ジノニルモノメチルアミン、N, N-ジデシルモノメチルアミン、N, N-ジウンデシルモノメチルアミン、N, N-ジド

デシルモノメチルアミン、N，N－ジフェニルモノメチルアミン、N，N－ジベンジルモノメチルアミン、N，N－ジプロピルモノメチルアミン、N，N－ジイソプロピルモノエチルアミン、N，N－ジブチルモノエチルアミン、N，N－ジイソブチルモノエチルアミン、N，N－ジ－s－ブチルモノエチルアミン、N，N－ジ－t－ブチルモノエチルアミン、N，N－ジペンチルモノエチルアミン、N，N－ジイソペンチルモノエチルアミン、N，N－ジネオペンチルモノエチルアミン、N，N－ジヘキシルモノエチルアミン、N，N－ジヘプチルモノエチルアミン、N，N－ジオクチルモノエチルアミン、N，N－ジノニルモノエチルアミン、N，N－ジデシルモノエチルアミン、N，N－ジウンデシルモノエチルアミン、N，N－ジドデシルモノエチルアミン、N，N－ジフェニルモノエチルアミン、N，N－ジベンジルモノエチルアミンなどが挙げられる。

該第3級アミンにおいて、窒素1原子に結合する基の総炭素数は、好ましくは3～24、より好ましくは5～24、さらに好ましくは5～10、特に好ましくは5～7である。また、窒素1原子に結合する基としては、アルキル基、アリール基、アリール置換アルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

中でも、第3級アミンとしては、トリエチルアミン、N，N－ジメチルイソプロピルアミン、トリオクチルアミンが好ましく、入手容易性および製造コストも考慮すると、トリエチルアミン、N，N－ジメチルイソプロピルアミンがより好ましい。

[0022] 特に、前記一般式(1)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 はいずれも水素原子であり、Mは、それぞれ独立して、アルカリ金属原子の陽イオンまたは窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンであり、スルホナト基(－SO₃M)の結合位置は、いずれもリン原子に対してメタ位である水溶性トリアリールホスフィンが好ましい。

前記一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはメトキシ基であり、 p 、 q および r はいずれも0であり、 M は、それぞれ独立して、リチウム原子の陽イオン、ナトリウム原子の陽イオン、カリウム原子の陽イオン、または窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンであり、スルホナト基 ($-SO_3M$) の結合位置は、それぞれ、ベンゼン環上における R^1 、 R^3 または R^5 の対角位である水溶性トリアリールホスフィンも好ましい。

前記一般式 (1) において、 R^1 、 R^3 および R^5 はいずれも同一であり、水素原子またはメチル基を表し、 p 、 q および r はいずれも0であり、 M は同一かつリチウム原子の陽イオン、ナトリウム原子の陽イオン、カリウム原子の陽イオンもしくは窒素1原子に結合する基の総炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである水溶性トリアリールホスフィンも好ましい。

なお、テロメリ化反応において、使用したパラジウム触媒を回収して再使用する観点から、第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンの形成に用いられる第3級アミンとしては、特に制限するものではないが、テロメリ化反応で用いる第3級アミンと同じものが好ましい。また、パラジウム触媒の回収率をより一層向上させると共に、テロメリ化反応の選択性をも向上させる観点から、前記一般式 (1) において、 R^1 、 R^3 および R^5 のうちの少なくとも2つが炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基である水溶性トリアリールホスフィンが好ましい。

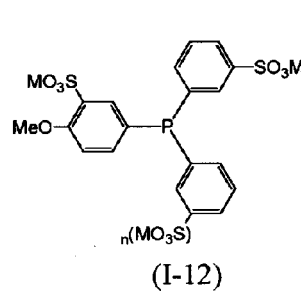
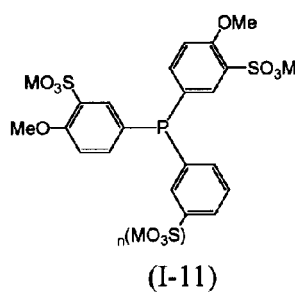
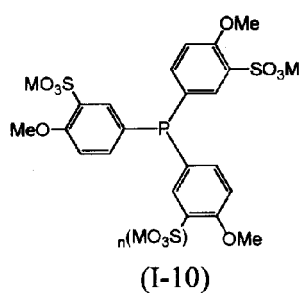
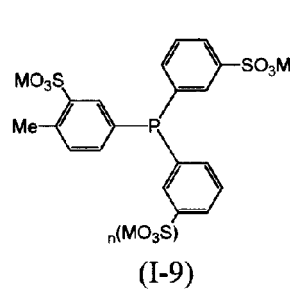
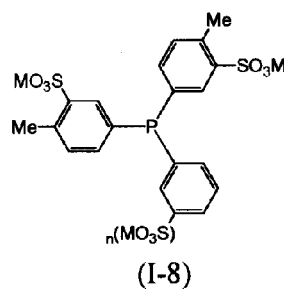
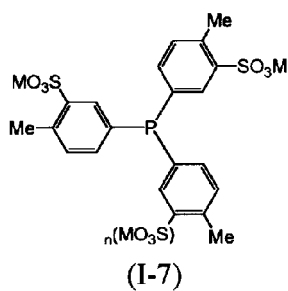
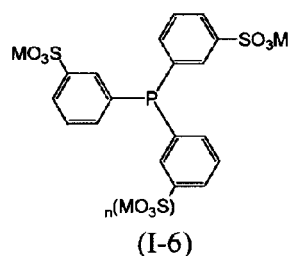
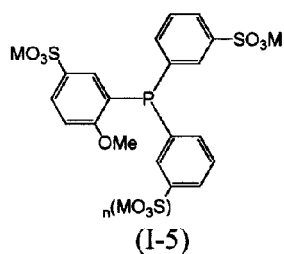
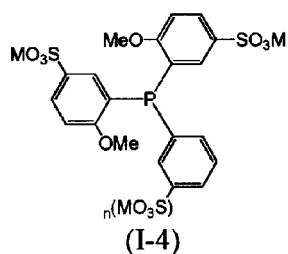
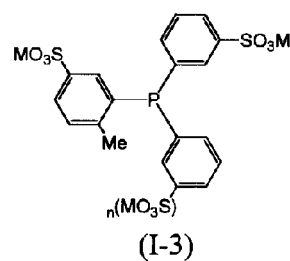
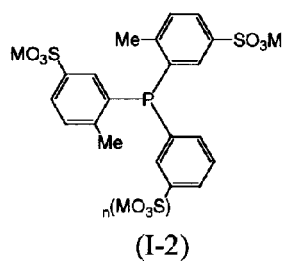
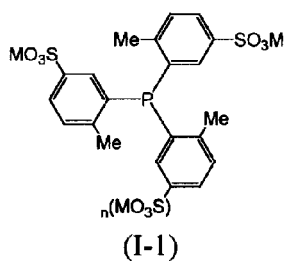
また、前記一般式 (1) において、 R^1 、 R^3 および R^5 のうちの少なくとも2つがメチル基である水溶性トリアリールホスフィンが好ましい。

上記のいずれの水溶性トリアリールホスフィンにおいても、 M は、窒素1原子に結合する基の総炭素数が5～24である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンであることが好ましい。

[0023] 一般式 (1) の具体例としては、例えば、下記一般式で示される化合物が

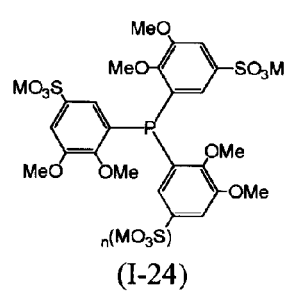
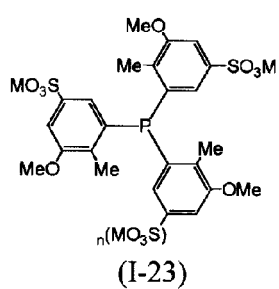
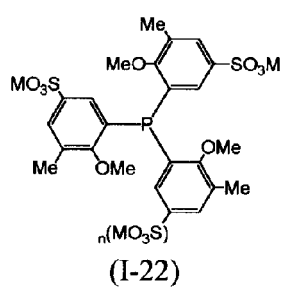
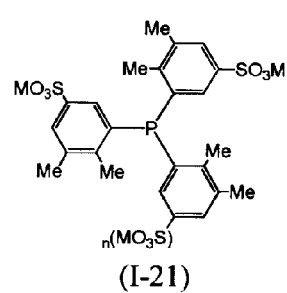
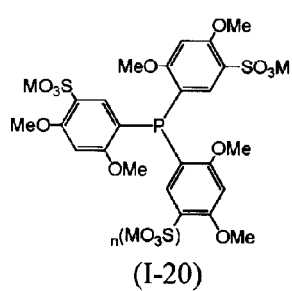
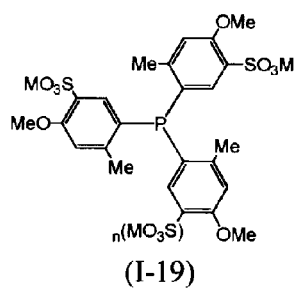
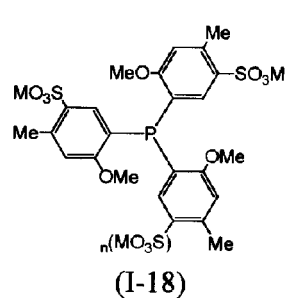
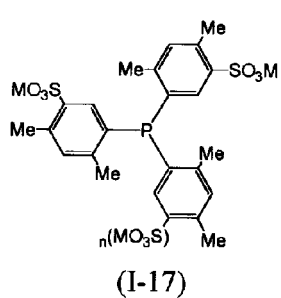
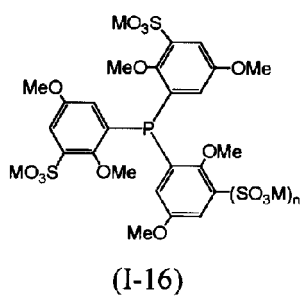
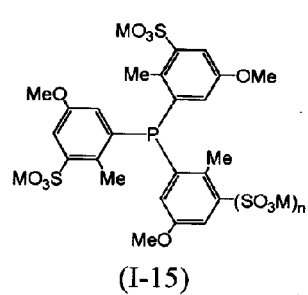
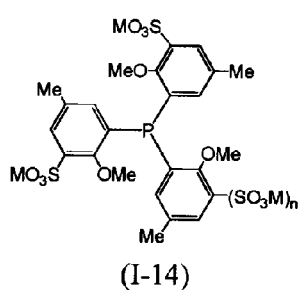
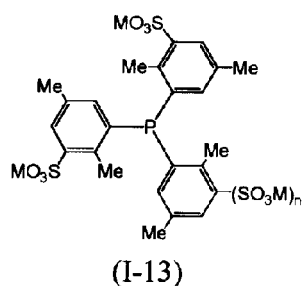
挙げられる。なお、式中、Meはメチル基を表す。各化学構造式において、 n は0または1を表す。

[0024] [化3]



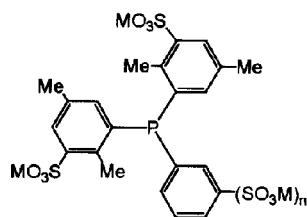
[0025]

[化4]

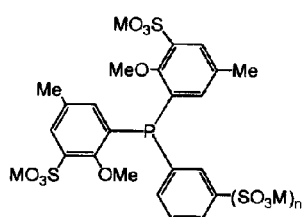


[0026]

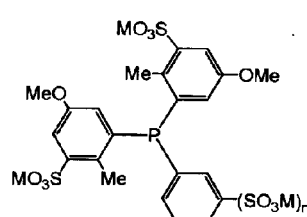
[化5]



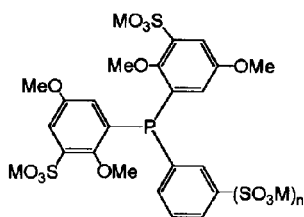
(I-25)



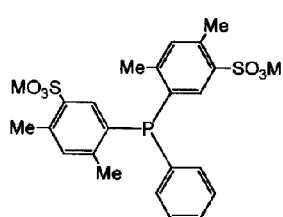
(I-26)



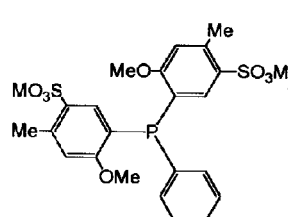
(I-27)



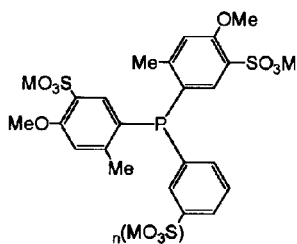
(I-28)



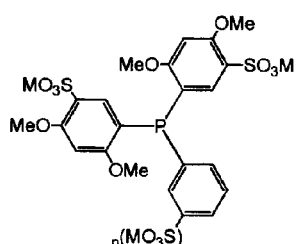
(I-29)



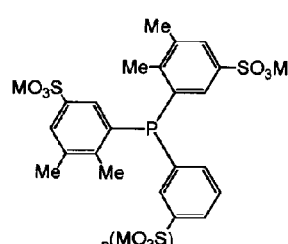
(I-30)



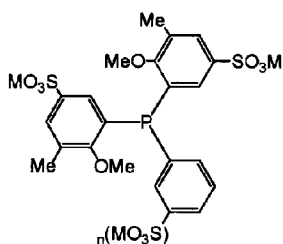
(I-31)



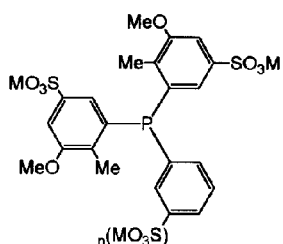
(I-32)



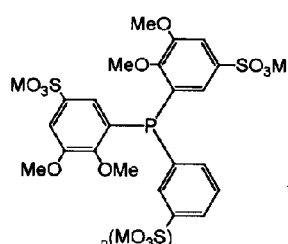
(I-33)



(I-34)



(I-35)



(I-36)

[0027] これらパラジウム化合物および水溶性トリアリールホスフィンを溶媒に溶解させて、本発明の製造方法で用いるパラジウム触媒を調製することが好ましい。溶媒としては、テロメリ化反応で用いるのと同種の溶媒を用いてもよいが、溶媒使用量の低減の観点から、水溶性トリアリールホスフィンを溶解させるための溶媒として、テロメリ化反応で用いるのと同じ純度の水を用いることが好ましい。

[0028] 本発明に用いる水溶性トリアリールホスフィンでスルホナト基の対陽イオンが第1族に属する金属原子の陽イオンのものは、トリアリールホスフィンを硫酸に溶解し、三酸化硫黄を含む硫酸としての発煙硫酸と反応させることによって製造できる（例えばテトラヘドロْنَ レターズ (Tetrahedron Letters)、2000年、第41巻、4503～4505頁；オーガニック プロセス リサーチ アンド デベロップメント (Organic Process Research & Development)、2000年、第4巻、342～345頁を参照）。

他にも下記方法が知られている。

- ・スルホン化剤として硫酸とオルトホウ酸との無水混合物を用いてトリアリールホスフィンをスルホン化する方法（例えば特開平8-176167号公報参照）。

- ・スルホナト基を導入したい芳香環に予めメチル基もしくはメトキシ基といった電子供与基を導入したトリアリールホスフィンと三酸化硫黄を硫酸存在下で反応させる方法（例えばテトラヘドロْنَ レターズ (Tetrahedron Letters)、第43巻、2002年、2543～2546頁参照）。

- ・3つの芳香環に等しくメチル基もしくはメトキシ基といった電子供与基を導入したトリアリールホスフィンと三酸化硫黄を硫酸存在下で反応させる方法（例えばアドバンスド シンセシス アンド キャタリシス (Advanced Synthesis & Catalysis)、2008年、第350巻、609～618頁参照）。

- ・アリールホスフィドアニオンとハロゲン化アリールスルホネートとを反応させる方法（例えばケミカル レビュー (Chemical Reviews)、2009年、第109巻、第2号、643～710頁参照）。

[0029] 本発明に用いる水溶性トリアリールホスフィンでスルホナト基の対陽イオンが第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンのものは、対陽イオンが第1族に属する金属原子の陽イオンのものと第3級アミンとを二酸化炭素と水の存在下で反応させることによって製造できる（特開2003-171388号公報参照）。また、スルホナト基の対陽イオンがアルカリ金属イオン

のものを非環式ケトンなどの溶媒中、プロトン酸と反応させた後、第3級アミンで中和させることによって製造できる（特開2002-371088号公報参照）。さらに、スルホナト基の対陽イオンがアルカリ金属イオンのものを水もしくはアルコールなどの適当な溶媒に溶解し、酸アニオン交換樹脂床に通過せしめ、その後、対応する第3級アミン塩基で中和することによっても製造できる（特開昭63-88150号公報参照）。

[0030] トリアリールホスフィンのスルホン化においては、最終的にスルホナト基導入数が1であるモノ体、スルホナト基導入数が2であるジ体、スルホナト基導入数が3であるトリ体の混合物が取得されることが知られている。

本発明者らの知見によれば、実施例および比較例に示すように、パラジウム触媒の回収率はモノ体で極めて低く、一方、ジ体およびトリ体で高い。よって、ジ体およびトリ体の含有量が多いスルホン化トリアリールホスフィンを用いることが好ましい。

本発明における水溶性トリアリールホスフィンとして好適に用いるスルホン化トリアリールホスフィンにおいては、ジ体とトリ体の合計含有量は80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。

このようなジ体およびトリ体含有量のスルホン化トリアリールホスフィンは、モノ体、ジ体、トリ体からなる混合物を再結晶すること、モノ体、ジ体、トリ体からなる混合物の水溶液を2-ブタノンなどのケトン系溶媒などで洗浄すること、もしくはカラムクロマトグラフィーなどを施すことによって取得することができる。

[0031] （溶媒）

パラジウム化合物と水溶性トリアリールホスフィンからの、本発明の製造方法で用いるパラジウム触媒の調製は、通常、パラジウム化合物が溶解する溶媒の存在下に行うことが好ましい。パラジウム化合物を溶解する溶媒としては、第3級アミン、25℃における誘電率が2～18である有機溶媒、テ

ロメリ化反応によって生じる 2, 7-オクタジエン-1-オールが好ましく挙げられる。該溶媒としては、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

第3級アミンとしては、テロメリ化反応において使用する第3級アミンを用いることが好ましく、つまり、窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 3 ~ 27 である第3級アミンが挙げられる。具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリー s-ブチルアミン、トリー t-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリイソペンチルアミン、トリネオペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N, N-ジメチルイソブチルアミン、N, N-ジメチル s-ブチルアミン、N, N-ジメチル t-ブチルアミン、N, N-ジメチルペンチルアミン、N, N-ジメチルイソペンチルアミン、N, N-ジメチルネオペンチルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N, N-ジメチルヘプチルアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N, N-ジメチルノニルアミン、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N-ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルフェニルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルモノメチルアミン、N, N-ジプロピルモノメチルアミン、N, N-ジイソプロピルモノメチルアミン、N, N-ジブチルモノメチルアミン、N, N-ジイソブチルモノメチルアミン、N, N-ジ s-ブチルモノメチルアミン、N, N-ジ t-ブチルモノメチルアミン、N, N-ジペンチルモノメチルアミン、N, N-ジイソペンチルモノメチルアミン、N, N-ジネオペンチルモノメチルアミン、N, N-ジヘキシルモノメチルアミン、N, N-ジヘプチルモノメチルアミン、N, N-ジオクチルモノメチルアミン、N, N-ジノニルモノメチルアミン、N, N-ジデシルモノメチルアミン、N

、N-ジウンデシルモノメチルアミン、N、N-ジドデシルモノメチルアミン、N、N-ジフェニルモノメチルアミン、N、N-ジベンジルモノメチルアミン、N、N-ジプロピルモノメチルアミン、N、N-ジイソプロピルモノエチルアミン、N、N-ジブチルモノエチルアミン、N、N-ジイソブチルモノエチルアミン、N、N-ジ-*s*-ブチルモノエチルアミン、N、N-ジ-*t*-ブチルモノエチルアミン、N、N-ジペンチルモノエチルアミン、N、N-ジイソペンチルモノエチルアミン、N、N-ジネオペンチルモノエチルアミン、N、N-ジヘキシルモノエチルアミン、N、N-ジヘプチルモノエチルアミン、N、N-ジオクチルモノエチルアミン、N、N-ジノニルモノエチルアミン、N、N-ジデシルモノエチルアミン、N、N-ジウンデシルモノエチルアミン、N、N-ジドデシルモノエチルアミン、N、N-ジフェニルモノエチルアミン、N、N-ジベンジルモノエチルアミンなどが挙げられる。

第3級アミンとしては、窒素1原子に結合する基の総炭素数が好ましくは3～24、より好ましくは5～24、さらに好ましくは5～10、特に好ましくは5～7である第3級アミンが好ましく、トリエチルアミン、N、N-ジメチルイソプロピルアミン、トリオクチルアミンが特に好ましい。

[0032] また、25℃における誘電率が2～18である有機溶媒としては、テロメリ化反応によって消費されにくく、かつ、パラジウム触媒回収用溶媒と同一のものを用いることが溶媒回収などを簡素化する観点から好ましい。このような25℃における誘電率が2～18である有機溶媒としては、例えば、*n*-ドデカン、シクロヘキサン、1,4-ジオキサン、ベンゼン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、トルエン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、プロパンニトリル、エチルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、フルオロベンゼン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、2-ペンタノン、シクロヘキサノン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどが挙げ

られる。

パラジウム触媒の回収率および入手容易性の観点から、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを用いることが好ましい。

[0033] パラジウム化合物および水溶性トリアリールホスフィンからパラジウム触媒を調製できるが、パラジウム化合物に含まれるパラジウムの価数によってパラジウム触媒の調製方法は異なる。

(i) 0価パラジウム化合物を用いる場合

テロメリ化反応系外で、0価パラジウム化合物と水溶性トリアリールホスフィンを溶媒中で反応させることによってパラジウム触媒を調製できる。一方、テロメリ化反応系内に0価パラジウム化合物と水溶性トリアリールホスフィンを供給することによって反応系内でパラジウム触媒を調製することもできる。

ただし、反応系内で調製する場合には、0価パラジウム化合物への水溶性トリアリールホスフィンの配位がブタジエンなどの配位性化合物によって阻害され、所望のパラジウム触媒活性種を十分に形成できないままに反応をするおそれがある。よって、0価パラジウム化合物を用いる場合、テロメリ化反応系外で、0価パラジウム化合物と水溶性トリアリールホスフィンからパラジウム触媒を調製することが好ましい。

[0034] (ii) 2価パラジウム化合物を用いる場合

2価パラジウム化合物を用いる場合には、還元することによって0価パラジウムを生成させる必要がある。テロメリ化反応系外で2価パラジウム化合物を還元し、水溶性トリアリールホスフィンと反応させることによってパラジウム触媒を調製することもできる。一方、テロメリ化反応系内に2価パラジウム化合物、還元剤および水溶性トリアリールホスフィンを供給することによって反応系内でパラジウム触媒を調製することもできる。

ただし、反応系内で2価パラジウム化合物の還元を試みる場合、反応系内の2価パラジウム化合物および還元剤の濃度が低いため、パラジウム触媒の

生成に時間を要するうえ、生成した0価パラジウムへの水溶性トリアリールホスフィンの配位がブタジエンなどの配位性化合物によって阻害され、所望のパラジウム触媒活性種を十分に形成できないままに反応をするおそれがある。よって、2価パラジウム化合物を用いる場合にも、テロメリ化反応系外で2価パラジウム化合物、還元剤および水溶性トリアリールホスフィンを反応させ、パラジウム触媒を調製することが好ましい。

[0035] なお、2価パラジウムの還元を使用し得る還元剤としては、ホスフィン化合物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属カルボン酸塩、水素化硼素ナトリウム、亜鉛末、マグネシウム、ヒドラジンなどを挙げることができる。操作簡便性の点において、ホスフィン化合物を用いることが好ましく、パラジウム触媒構成成分としての水溶性トリアリールホスフィンを用いることがより好ましい。このような2価パラジウム化合物をホスフィン化合物によって還元する方法は、例えば、ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (Journal of Organic Chemistry)、1995年、第60号、6829～6839頁、および、オルガノメタリクス (Organometallics)、1993年、第12巻、1890～1901頁に記載されている。

より具体的には、酢酸パラジウム(II)、ビス(アセチルアセトン)パラジウム(II)などの2価パラジウム化合物を、テロメリ化反応に用いるのと同種の、第3級アミン、本発明の製造方法においてパラジウム触媒回収に用いる誘電率が2～18である溶媒、およびテロメリ化反応によって生じる2,7-オクタジエン-1-オールなどから選択される溶媒で溶解した「2価パラジウム化合物溶液」を調製し、一方で、水溶性トリアリールホスフィンの水溶液を調製し、完全混合槽内において2価パラジウム化合物溶液と水溶性トリアリールホスフィン水溶液を十分に攪拌して調製する。

特に制限されるものではないが、回分式でパラジウム触媒を調製することが好ましい。なお、調製液が相分離する場合には、十分に攪拌しながら反応系に供給してもよいし、相分離した水相のみを反応系に供給してもよい。

[0036] パラジウム触媒の調製は、生成するパラジウム触媒の変質を抑制するため

に遮光下で実施することが好ましい。

パラジウム触媒の調製は、不活性ガスとしての窒素、アルゴンまたはヘリウム雰囲気下で実施できるし、酸性ガスとしての二酸化炭素の雰囲気下でも実施できるし、還元性ガスとしての水素雰囲気下でも実施できる。通常、操作簡便性の観点から、不活性ガス雰囲気下で調製することが好ましく、低コストとする観点から、窒素雰囲気下で調製することがより好ましい。

パラジウム触媒液 1 kg あたりに含まれるパラジウムは、パラジウム原子に換算して 0.001～1 モルの範囲であることが好ましい。0.001 モル以上であれば、パラジウム触媒の形成にかかる時間が短くなる。また、1 モル以下であれば、パラジウム化合物が十分に溶解するため、パラジウム触媒の形成が十分なものとなる。

パラジウム原子 1 モルに対する水溶性トリアリールホスフィン使用量は、2～100 モルの範囲が好ましく、2～40 モルの範囲がより好ましく、2～15 モルの範囲がさらに好ましい。2 モル以上であれば、十分にパラジウム触媒が形成されるため、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択性が高くなるうえ、回収操作においてはパラジウム 1 原子に対して水溶性トリアリールホスフィンが 2 分子以上配位した水溶性の高いパラジウム錯体の形成が促進されることに起因して回収率が向上する。また、100 モル以下であれば、反応速度が低下するおそれがない。

パラジウム触媒を調製するときの温度は、5～100℃の範囲が好ましく、10～35℃の範囲がより好ましい。5℃以上であれば、0価パラジウム触媒の形成に時間を要さず、また、100℃以下であれば、0価パラジウム触媒が熱的に不安定になるのを避けることができ、金属パラジウムの析出を抑制できる。

パラジウム化合物と水溶性トリアリールホスフィンとの反応時間に特に制限はないが、10～240 分の範囲が好ましく、30～120 分の範囲がより好ましい。10 分以上であれば、0価パラジウム触媒の形成が十分である。なお、240 分を超えても、もはや、パラジウム触媒の形成に変化はなく

、頭打ちになる。

[0037]〔2. テロメリ化反応工程〕

本工程は、パラジウム触媒、第3級アミンおよび二酸化炭素の存在下において、ブタジエンと水をテロメリ化反応させることによって2, 7-オクタジエン-1-オールを含有するテロメリ化反応液を得る工程である。

反応は完全混合型反応器を用いて実施でき、回分式（半連続式を含む）および流通連続式の2種の形態から選択できる。場合によっては、該完全混合型反応器を2～3基直列に接続して流通連続式で実施することもできる。とりわけ、反応によって生じる2, 7-オクタジエン-1-オールが水とブタジエンの混和を促進するものであり、その好適な効果を活用するという点において、完全混合型反応器を用い、流通連続式で実施することが好ましい。なお、ここで言う完全混合型反応器とは、反応器内に供給した原料が一瞬の時間も置かずに、実質的に均一な分散状態へ混合されるように設計された反応器のことである。

[0038] パラジウム触媒の使用量に特に制限はないが、ブタジエン1モル当たりパラジウム原子に換算して0.001～100ミリモルの範囲が好ましく、0.01～10ミリモルの範囲がより好ましい。0.001ミリモル以上であれば、反応速度が高いために反応時間を短くすることができ、経済的に好ましい。一方、100ミリモルを超えてもよいが、パラジウム触媒使用量が多くなり過ぎるため、パラジウム触媒の回収率を極めて高くしない限りにおいては経済性が損なわれるおそれがある。

反応系中に存在する水溶性トリアリールホスフィンの量について特に制限はなく、前記パラジウム触媒調製工程におけるパラジウム原子との比率を参照でき、具体的には、パラジウム原子1モルに対して、2～100モルの範囲が好ましく、2～40モルの範囲がより好ましく、2～15モルの範囲がさらに好ましい。本テロメリ化反応工程において水溶性トリアリールホスフィンを追加導入する場合には、この範囲内となるように調整することが好ましい。2モル以上であれば、パラジウム触媒形成が十分となり、ビニルシク

ロヘキセンなどへの副反応の抑制、ひいては2, 7-オクタジエン-1-オール
の収率低下を抑制できるうえ、パラジウム触媒の回収率の低下も抑制で
きる。一方、100モル以下であれば、パラジウム触媒へのブタジエンの配
位が阻害されることがなく、反応速度を維持できる。

[0039] テロメリ化反応系において、水溶性トリアリールホスフィン、第3級ア
ミン、二酸化炭素および水と共存する。よって、特開2003-17138
8号公報などに記載されているように、水溶性トリアリールホスフィンが元
来有しているスルホナト基 ($-SO_3M$) 中のMが、反応に用いる第3級アミ
ンに由来するアンモニウムカチオンであってもよい。さらに、スルホナト基
($-SO_3M$) は、 $-SO_3^-$ と M^+ とに電離していてもよい。

また、テロメリ化反応系において、水溶性トリアリールホスフィン、生
成物である2, 7-オクタジエン-1-オールなどのアルケニル化合物と共
存する。よって、特開2002-371089号公報などに記載されている
ように、水溶性トリアリールホスフィンは、2, 7-オクタジエン-1-オ
ールなどとの反応によってホスホニウム塩を形成していてもよい。

[0040] テロメリ化反応に用いる水としては、テロメリ化反応に悪影響を与えない
程度の純度の水を用いることが好ましい。例えば、工業的には、イオン交換
水や、スチームを凝集して得られるドレン水を用いることが好ましい。なお
、鉄錆などを含む場合、水溶性トリアリールホスフィンがこれらに由来する
金属イオンと錯形成するために、パラジウム触媒の形成が不十分となり、ビ
ニルシクロヘキセンなどへの副反応が生起することにより2, 7-オクタジ
エン-1-オールの収率が低下するうえ、パラジウム触媒の回収率が低下す
る。

ブタジエンとしては工業的に入手可能な、石油化学において通常C4留分
と云われる炭化水素混合物のいずれをも使用できるが、アセチレン、硫黄、
ハロゲンなどによってパラジウム触媒が被毒されるため、これらの含有量が
0.1ppm以下のブタジエンを用いることが好ましい。このようなブタジ
エンは重合グレード品または化学反应用グレード品と称され、工業的に入手

可能である。

[0041] 完全混合型反応器を用いた流通連続式においては、反応系内に存在するブタジエンと2, 7-オクタジエン-1-オールとの質量比は、所望のブタジエン転化率によって適宜設定するものであり、特にその範囲は制限されない。

反応系内に存在するブタジエンと2, 7-オクタジエン-1-オールの水に対する質量比 $\left[(\text{ブタジエン} + 2, 7\text{-オクタジエン-1-オール}) / \text{水} \right]$ は、0.1~50であることが好ましく、0.5~10であることがより好ましい。この質量比が0.1以上であれば、工業的に満足できる2, 7-オクタジエン-1-オールの生産性を達成できるように反応系内のパラジウム触媒濃度を高める必要がない。一方、この質量比が50以下であれば、パラジウム触媒の回収に際し、新たに水を加えなくとも、水相を取得し易い。

[0042] テロメリ化反応に用いる第3級アミンは、反応系内で水および二酸化炭素と反応してアンモニウムイオンと炭酸水素イオンを生じる。パラジウム1原子、水溶性トリアリールホスフィン1分子、ブタジエン2分子などから形成される反応中間体などに対し、この炭酸水素イオンが攻撃することによって、2, 7-オクタジエン-1-オールが生成する。

[0043] 第3級アミンとしては、例えば、窒素1原子に結合する基の総炭素数が3~27である第3級アミンが挙げられる。具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリー-*s*-ブチルアミン、トリー-*t*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリイソペンチルアミン、トリネオペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリウンデシルアミン、トリドデシルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N, N-ジメチルイソブチルアミン、N, N-ジメチル-*s*-ブチルアミン、N, N-ジメチル-*t*-ブチルアミン、N, N-ジメチルペンチルアミン、N, N-ジメチルイ

ソペンチルアミン、N，N－ジメチルネオペンチルアミン、N，N－ジメチルヘキシルアミン、N，N－ジメチルヘプチルアミン、N，N－ジメチルオクチルアミン、N，N－ジメチルノニルアミン、N，N－ジメチルデシルアミン、N，N－ジメチルウンデシルアミン、N，N－ジメチルドデシルアミン、N，N－ジメチルフェニルアミン、N，N－ジメチルベンジルアミン、N，N－ジエチルモノメチルアミン、N，N－ジプロピルモノメチルアミン、N，N－ジイソプロピルモノメチルアミン、N，N－ジブチルモノメチルアミン、N，N－ジイソブチルモノメチルアミン、N，N－ジー s－ブチルモノメチルアミン、N，N－ジー t－ブチルモノメチルアミン、N，N－ジペンチルモノメチルアミン、N，N－ジイソペンチルモノメチルアミン、N，N－ジネオペンチルモノメチルアミン、N，N－ジヘキシルモノメチルアミン、N，N－ジヘプチルモノメチルアミン、N，N－ジオクチルモノメチルアミン、N，N－ジノニルモノメチルアミン、N，N－ジデシルモノメチルアミン、N，N－ジウンデシルモノメチルアミン、N，N－ジドデシルモノメチルアミン、N，N－ジフェニルモノメチルアミン、N，N－ジベンジルモノメチルアミン、N，N－ジプロピルモノメチルアミン、N，N－ジイソプロピルモノエチルアミン、N，N－ジブチルモノエチルアミン、N，N－ジイソブチルモノエチルアミン、N，N－ジー s－ブチルモノエチルアミン、N，N－ジー t－ブチルモノエチルアミン、N，N－ジペンチルモノエチルアミン、N，N－ジイソペンチルモノエチルアミン、N，N－ジネオペンチルモノエチルアミン、N，N－ジヘキシルモノエチルアミン、N，N－ジヘプチルモノエチルアミン、N，N－ジオクチルモノエチルアミン、N，N－ジノニルモノエチルアミン、N，N－ジデシルモノエチルアミン、N，N－ジウンデシルモノエチルアミン、N，N－ジドデシルモノエチルアミン、N，N－ジフェニルモノエチルアミン、N，N－ジベンジルモノエチルアミンなどが挙げられる。

[0044] 本発明者らの検討によると、窒素 1 原子に結合する基の総炭素数 5 ～ 7 の第 3 級アミンを用いる場合、窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 3 のトリ

メチルアミン、窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 4 の N，N-ジメチルエチルアミンを用いる場合よりも、より一層のパラジウム触媒の回収率向上が見込めることが判明した。すなわち、少ない第 3 級アミンの使用量で反応速度および 2，7-オクタジエン-1-オール選択性を向上させると共に、良好なパラジウム触媒の回収率を達成できる第 3 級アミンとして、窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 5～7 のものが好ましく、中でも、工業的入手容易性の観点などから、トリエチルアミン、N，N-ジメチルイソプロピルアミンがより好ましい。

[0045] 第 3 級アミンの水に対する質量比〔第 3 級アミン／水〕は、0.1～1.0 であることが好ましく、0.5～5 であることがより好ましい。この質量比が 0.1 以上であれば、反応系内の炭酸水素イオン濃度が十分に高くなるために反応速度も高まると同時に、1，3，7-オクタトリエンおよびビニルシクロヘキサンの副生を抑制できる。また、10.0 以下であれば、0 価パラジウムへの水溶性トリアリールホスフィンの配位が阻害されるおそれがなく、その結果、1，3，7-オクタトリエンおよびビニルシクロヘキサンの副生を抑制できる。

[0046] テロメリ化反応は、溶媒の存在下に実施してもよい。溶媒としては、テロメリ化反応によって消費されにくく、かつ、パラジウム触媒回収用溶媒と同一のものであることが、溶媒回収などを簡素化する観点から好ましい。このような溶媒としては、1，4-ジオキサン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、メチルイソプロピルエーテルなどのエーテル；2-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、2-ペンタノン、シクロヘキサノン、3-ペンタノン、アセトフェノン、2-ブタノン、アセトンなどのケトン；プロパンニ

トリル、ベンゾニトリル、アセトニトリルなどのニトリル；ベンゼン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、トルエン、フルオロベンゼン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ドデカン、シクロヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどのアルカン；1-ヘキセン、1-オクテンなどのアルケン；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；ピリジン、 α -ピコリンなどのピリジン誘導体；アセトアミド、プロピオンアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミドなどのアミドなどが挙げられる。これらの中でも、1，4-ジオキサン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、2-ペンタノン、シクロヘキサノン、3-ペンタノン、アセトフェノン、プロパンニトリル、ベンゼン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、トルエン、フルオロベンゼン、*n*-ドデカン、シクロヘキサンなどの、25℃における誘電率が2～18である溶媒が好ましい。

上記溶媒を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、水相へのパラジウム触媒の移行を抑制して反応速度を高く維持する観点から、水に対する質量比〔溶媒／水〕は、2.0以下であることが好ましく、パラジウム触媒溶液以外からの溶媒をテロメリ化反応系に投入しないことが好ましい。なお、テロメリ化反応に用いるブタジエンおよび第3級アミン、並びに生成物の2，7-オクタジエン-1-オールが溶媒の代わりにもなるため、上記溶媒をさらに加えなくても、効率的にテロメリ化反応を実施できる。

[0047] テロメリ化反応温度としては、130℃以下が好ましく、50～100℃がより好ましい。130℃以下であれば、高沸点生成物（以下、高沸物と略称する。）の生成を抑制でき、2，7-オクタジエン-1-オールの収率を高く維持できる。なお、50℃以上であれば、パラジウム触媒の活性が低下せず、パラジウム触媒濃度をさらに高める必要がない。

二酸化炭素の導入量は、反応系に導入した後の反応系内の全圧が0.5 MPa（本明細書記載の圧力はゲージ圧の値であり、以下同様である。）以上となるように調整することが好ましく、0.5～3.0 MPaとなるように調整することがより好ましい。0.5 MPa以上であれば、反応系内の炭酸水素イオン濃度が十分に高くなるために反応速度も高まると同時に、1, 3, 7-オクタトリエンおよびビニルシクロヘキセンの副生を抑制できる。また、3.0 MPaを超えてもよいが、その場合、2, 7-オクタジエン-1-オールを選択性の向上は殆どないうえ、高圧に耐える反応器および二酸化炭素供給用コンプレッサーなどの設備が必要になるため、経済的な利点は特にない。

[0048]〔3. 触媒回収工程および生成物分離工程〕

本工程では、テロメリ化反応によって得られたテロメリ化反応液を、25℃における誘電率が2～18の有機溶媒と混合した後、二酸化炭素の存在下で相分離させ、有機相から2, 7-オクタジエン-1-オールを得（生成物分離工程）、一方で、パラジウム触媒を含む水相を回収する（触媒回収工程）。

なお、本工程を実施するに際し、予め、テロメリ化反応液から、必要に応じて、ブタジエンおよび二酸化炭素などの一部が除去されていてもよい。

[0049]（触媒回収工程）

テロメリ化反応液を、25℃における誘電率が2～18の有機溶媒と混合し、二酸化炭素の存在下で相分離させた後のパラジウム触媒の回収および再使用は、例えば、以下のようにして実施できる。

相分離して得られた水相を、そのまま、または適宜濃縮もしくは希釈してからテロメリ化反応に供給する〔1回目の触媒回収〕。一方で、相分離して得られた有機相に水および第3級アミンから選択される少なくとも1種を混合し、必要に応じて二酸化炭素の存在下で相分離させ、得られた水相について、そのまま、または適宜濃縮もしくは希釈してからテロメリ化反応に供給する〔2回目の触媒回収〕。該2回目の触媒回収操作は、繰り返し行っても

よい。少なくとも1回目の触媒回収操作は二酸化炭素存在下で実施するが、2回目の触媒回収操作は、二酸化炭素の存在下および非存在下のいずれでもよい。また、パラジウム触媒の回収率を高める目的で第3級アミンを添加することもある。

[0050] パラジウム触媒の回収には、工業的に汎用な、攪拌型抽出器、回転円板（RDC）型抽出器、多孔板塔などを使用できる。工業的には、相分離するのに十分な静置槽を備えることにより、連続方式によって触媒回収操作を行うこともできる。また、これらを直列に結合させ、多段回収することによってパラジウム触媒の回収率を高めてもよい。

テロメリ化反応時の全圧よりも高い二酸化炭素圧力で相分離を実施する場合には、テロメリ化反応液および溶媒への二酸化炭素の溶解には相応の時間を要することから、連続方式であることが二酸化炭素溶解量の増加の観点から好ましい。

[0051] （1回目の触媒回収）

本発明者らは、相分離に用いる有機溶媒の種類が重要であり、例えば、誘電率1.88であるn-ヘキサン、誘電率18.25である2-ブタノン、誘電率35.69であるアセトニトリルなどを用いた場合には、パラジウム触媒の回収率が低くなり、誘電率2～18の有機溶媒であれば、パラジウム触媒の回収率が高まることを見出した。

このような結果が得られる詳細な理由は不明であるが、誘電率が18を超える有機溶媒を用いる場合には、水相が有機相に溶解することに起因して、パラジウム触媒の回収率が低下するものと考えられる。一方、誘電率が2未満の有機溶媒を用いる場合には、有機相に二酸化炭素が溶解しにくくなることに起因して、水溶性トリアリールホスフィンと2,7-オクタジエン-1-オールなどとの反応によって形成されるホスホニウム塩の電離状態が不十分となり、パラジウム触媒が有機相に多く存在することとなるものと推定される。これらを回避するために誘電率2～18の有機溶媒の使用が適切であると推測している。

25℃における誘電率が2～18の有機溶媒としては、実質的にブタジエンと反応しなければ特段の制限はなく、例えば、誘電率2.01のn-ドデカン、誘電率2.02のシクロヘキサン、誘電率2.21の1,4-ジオキサン、誘電率2.27のベンゼン、誘電率2.27のp-キシレン、誘電率2.35のm-キシレン、誘電率2.37のトルエン、誘電率3.05のジブチルエーテル、誘電率3.38のジイソプロピルエーテル、誘電率3.44のプロパンニトリル、誘電率4.18のエチルフェニルエーテル、誘電率4.24のジエチルエーテル、誘電率4.50のメチル-tert-ブチルエーテル、誘電率4.76のシクロペンチルメチルエーテル、誘電率5.42のフルオロベンゼン、誘電率6.20の2-メチルテトラヒドロフラン、誘電率7.43のテトラヒドロフラン、誘電率11.66の2-ヘプタノン、誘電率12.89の4-メチル-2-ペンタノン、誘電率13.58のシクロペンタノン、誘電率14.14の2-ヘキサノン、誘電率15.20の2-ペンタノン、誘電率15.62のシクロヘキサノン、誘電率16.78の3-ペンタノン、誘電率17.44のアセトフェノンなどが挙げられる。

これらの有機溶媒と25℃における誘電率を下記表1にまとめる。

[表1]

表1

有機溶媒	誘電率	有機溶媒	誘電率	有機溶媒	誘電率
n-ドデカン	2.01	ジブチルエーテル	3.05	2-ヘプタノン	11.66
シクロヘキサン	2.02	ジイソプロピルエーテル	3.38	4-メチル-2-ペンタノン	12.89
1,4-ジオキサン	2.21	プロパンニトリル	3.44	シクロペンタノン	13.58
ベンゼン	2.27	エチルフェニルエーテル	4.18	2-ヘキサノン	14.14
p-キシレン	2.27	ジエチルエーテル	4.24	2-ペンタノン	15.20
m-キシレン	2.35	メチル-tert-ブチルエーテル	4.50	シクロヘキサノン	15.62
トルエン	2.37	シクロペンチルメチルエーテル	4.76	3-ペンタノン	16.78
		フルオロベンゼン	5.42	アセトフェノン	17.44
		2-メチルテトラヒドロフラン	6.20		
		テトラヒドロフラン	7.43		

[0052] 中でも、誘電率3～10の有機溶媒を用いることがより好ましい。誘電率3～10の有機溶媒としては、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、プロパンニトリル、エチルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、フルオロベンゼン

、２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

これら誘電率が２～１８の有機溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。なお、ブタジエンおよび２，７－オクタジエン－１－オールと実質的に反応しない、誘電率２～１８以外の有機溶媒と混合して用いてもよいが、誘電率２～１８以外の有機溶媒の使用量は、誘電率が２～１８の有機溶媒１００質量部に対して好ましくは４０質量部以下、より好ましくは２０質量部以下、さらに好ましくは１０質量部以下である。

誘電率２～１８の有機溶媒のテロメリ化反応液に対する質量比〔誘電率２～１８の有機溶媒／テロメリ化反応液〕は、０．２５～５．０が好ましく、０．５～２．５がより好ましい。本質量比が０．２５以上であれば、パラジウム触媒の回収率が高くなる。一方、５．０を超えてもよいが、顕著なパラジウム触媒の回収率向上は確認できず、誘電率２～１８の有機溶媒を回収再使用するために必要な２，７－オクタジエン－１－オールとの蒸留分離の際のエネルギー消費量が高まるうえ、蒸留分離設備の規模が大きくなる。

[0053] パラジウム触媒回収に際して、新たに第３級アミンを添加することもできる。第３級アミンとしては、前記したテロメリ化反応に用いる第３級アミンと同じものが挙げられる。

なお、第３級アミンの回収を容易にする観点から、テロメリ化反応と同種の第３級アミンを用いるか、または、第３級アミンを添加しないことが好ましい。

[0054] テロメリ化反応液を、２５℃における誘電率が２～１８の有機溶媒と混合する際、さらに水を加えることによって、パラジウム触媒の回収率を高めることもできる。ただし、パラジウム触媒をテロメリ化反応系に再使用するためには、パラジウム触媒を含む水相を濃縮する必要性が生じない程度の添加量とすることが好ましい。

また、相分離させるときの温度は、５～９０℃であることが好ましく、低温ほど相分離速度が高くなることから、５～４０℃であることがより好ましい。

[0055] 本発明者らは、相分離時の二酸化炭素の圧力を高めるほど、パラジウム触媒の回収率が向上することを見出した。

二酸化炭素存在下で相分離を実施するが、全圧 0.1 MPa 以上が好ましく、0.2～3 MPa とすることがより好ましい。3 MPa を超えても、パラジウム触媒の回収率に大きな変化は見られないうえ、高圧対応の抽出器および二酸化炭素供給用コンプレッサーなどの設備が必要になる。

二酸化炭素による加圧後、反応系内の混合液に二酸化炭素が飽和量溶解することが好ましいが、飽和状態に達するまでに時間を要することから、連続方式の場合、反応系内の混合液の滞留時間を 0.1～10 時間に調整して加圧することが好ましく、滞留時間を 0.2～5 時間に調整して加圧することがより好ましい。滞留時間が 0.1 時間以上であれば、二酸化炭素溶解量が十分となり、相分離させて得られる水相へのパラジウム触媒の回収率が高くなる。一方、滞留時間は 10 時間を超えてもよいが、二酸化炭素溶解量の増大に伴うパラジウム触媒の回収率向上効果は殆どない。

[0056] (2 回目以降の触媒回収)

前記した 1 回目の触媒回収によって、パラジウム触媒および第 3 級アミンの大部分を回収できるが、分離した有機相にもパラジウム触媒の一部が残存することがあるため、該有機相からパラジウム触媒を更に回収することが好ましい。

[0057] 分離した有機相に加える水の量は、有機相の水に対する質量比〔有機相／水〕が 0.05～0.5 となるように調整することが好ましく、0.1～0.25 となるように調整することがより好ましい。この質量比が 0.05 以上であれば、相分離に要する時間が短くなり、また、0.5 以上であれば、容積効率を高く維持でき、経済性の低下を抑制できる。また、2 回目以降の触媒回収において使用する水の総量は、テロメリ化反応の消費水量以下となるように制御することが好ましい。

分離した有機相に適宜第 3 級アミンを加えてもよく、その場合、第 3 級アミンの添加量は、第 3 級アミンの有機相に対する質量比〔第 3 級アミン／有

機相] が 0.5 以下であることが好ましく、0.25 以下であることがより好ましい。0.5 以下であれば、容積効率が低くなり過ぎるおそれがない。

分離した有機相には、新たに誘電率 2～18 の有機溶媒を加えてもよい。

相分離温度、二酸化炭素圧力などは 1 回目の触媒回収条件と同様の範囲であることが好ましい。

[0058] 1 回目の触媒回収および 2 回目以降の触媒回収を通じて取得する水相に含まれる水および第 3 級アミンの総量は、該水相をテロメリ化反応系に再び供給して再度使用する際に、テロメリ化反応液の組成が経時的に変動せず、蒸留条件を適宜変更するなどの問題を生じさせることなく、工業的に長期間安定運転を継続することが可能となるように、取得したパラジウム触媒を含む水相を適宜濃縮などの手段によって制御することが好ましい。

パラジウム触媒を含む水相を濃縮する場合、150℃以下、より好ましくは 100℃以下で濃縮することが好ましい。また、濃縮する際、必要に応じて、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを共存させてもよいし、二酸化炭素を共存させてもよい。

[0059] (生成物分離工程)

相分離させて得られた有機相から、目的生成物である 2, 7-オクタジエン-1-オールを得る。

有機相は、主にブタジエン、誘電率 2～18 の溶媒および 2, 7-オクタジエン-1-オールを含む。場合によって、二酸化炭素および第 3 級アミンを含む。

有機相をフラッシュすることにより二酸化炭素およびブタジエンを除去するとともに、必要に応じて、除去した二酸化炭素およびブタジエンをテロメリ化反応系に再使用する。

第 3 級アミン、誘電率 2～18 の有機溶媒および 2, 7-オクタジエン-1-オールなどは、蒸留によって各成分を分離することができる。分離した第 3 級アミンは、テロメリ化反応または触媒回収に再使用してもよい。また、分離した誘電率 2～18 の有機溶媒は、触媒回収に利用してもよい。

目的生成物である2, 7-オクタジエン-1-オールを主成分とする留分は、減圧蒸留により精製できる。2, 7-オクタジエン-1-オールを主成分とする留分の蒸留温度は、蒸留系内圧力によって適宜選択できるが、微量パラジウム触媒存在下において200℃付近にまで加温される場合には、2, 7-オクタジエン-1-オールの1, 3, 7-オクタトリエンなどへの反応が進行するため、200℃以下であることが好ましく、140℃以下であることがより好ましい。

実施例

[0060] 以下、実施例などにより本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

本発明に用いる水溶性トリアリールホスフィンの製造は、特に断りのない限り、室温、常圧、窒素雰囲気下で行ったものであり、また、溶媒は予め窒素置換したものをを用いた。

[0061] なお、トリアリールホスフィンをスルホン化してなる水溶性トリアリールホスフィン、スルホナト基の導入数が1～3のものの混合物であり、更に、これらのリンが酸化されてなる酸化物も含まれ得る。

水溶性トリアリールホスフィンに含まれるこれらの組成比（質量比）は、製造した水溶性トリアリールホスフィンが0.05 mol/Lとなるように調製したジメチルスルホキシド- d_6 （以下、DMSO- d_6 と略する）溶液を、核磁気共鳴装置「AVANCE III 400US Plus」（ブルカー・バイオスピン株式会社製）を用いて測定してなる ^{31}P のピーク面積から定量した。この場合の ^{31}P のケミカルシフトは、リン酸が0.05 mol/Lとなるように調製したDMSO- d_6 溶液のケミカルシフトを0 ppmとした場合での305 Kにおける値である。

また、ナトリウムイオンは、原子吸光分光光度計「AA-7000F」（株式会社島津製作所製）を用いて定量した。

[0062] <水溶性トリアリールホスフィンの製造>

[参考例1]

スルホン化反応は回分式で実施した。温度計、攪拌装置、およびジャケットを備えたグラスライニングした50L反応器を用いた。濃度97.4質量%の濃硫酸9.84kgを反応器に内在させ攪拌しながら16℃に冷却した。続けて、30℃以下を維持するようにトリス（2-メチルフェニル）ホスフィン（以下、TOTPと略する）10.91kg（35.84mol）を1時間かけて投入した。その後、液温が30～40℃の範囲となるように制御しつつ、三酸化硫黄28質量%を含む発煙硫酸37.60kg（三酸化硫黄として131.50mol）を3時間かけて加えた。続けて、濃度97.4質量%の濃硫酸1kgで発煙硫酸の流路を洗浄した。液温20～30℃において4時間反応した。

一方、温度計、攪拌装置、およびジャケットを備えたグラスライニングした200L反応器にイオン交換水70kgを内在させ、先のスルホン化反応液全量を1時間かけて移送した。さらに、スルホン化反応液の流路をイオン交換水10kgで洗浄して先の希釈液に加えた。なお、液温が20～40℃の範囲となるように制御した。これにより、希釈スルホン化反応液137.80kgを取得した。

[0063] 温度計、攪拌装置、およびジャケットを備えたグラスライニングした200L反応器に希釈スルホン化反応液27.50kg（リン原子として7.15mol）およびイオン交換水5kgを加えた。液温が10～30℃の範囲となるように制御しつつ、30.2質量%の水酸化ナトリウム水溶液24.10kgを3時間かけて供給した。さらに、4質量%の水酸化ナトリウム水溶液1.66kgを1.7時間かけて供給した。これにより、pH7.99の中和液を取得した。

中和液を35～65℃、80～100kPaの範囲に存在せしめ、4.5時間かけて濃縮し、水37kgを留去した。濃縮物に対してメタノール45kgを加え40℃で1時間攪拌した。さらに、40～55℃、4～55kPaの範囲に存在せしめ、2.4時間かけて濃縮し、メタノール45kgを留去した。濃縮物に対してメタノール147kgを加え40～60℃で1時間

攪拌した。その後、30℃以下になるまで冷却した。

当該メタノール溶液を、高純度珪藻土濾過助剤としてのアドヴァンスト ミネラルズ コーポレーション社製「セルピュア（登録商標）S1000」を5kg内在するSUS304製加圧濾過器に通じ、濾液を取得した。さらに、濾過助剤をメタノール28kgで洗浄し、その濾液を先の濾液に合わせた。

温度計、攪拌装置、およびジャケットを備えたガラスライニングした100L反応器に先を取得したメタノール溶液を全量仕込み、40～55℃、4～55kPaの範囲に存在せしめ、18時間かけて濃縮乾固することで、白色固体（以下、取得物1と略する）を3.56kg取得した。

[0064] 取得物はモノ体としてのビス（2-メチルフェニル）（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィンナトリウム塩0.13kg（0.33mol、4.75mol%）、ジ体としてのビス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）（2-メチルフェニル）ホスフィンナトリウム塩2.91kg（5.72mol、82.99mol%）、トリ体としてのトリス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィンナトリウム塩0.52kg（0.85mol、12.26mol%）からなる混合物であった。希釈スルホン化反応液27.50kg（リン原子として7.15mol）から取得物1を3.56kg（リン原子として6.90mol）取得できたことから、スルホン化工程から中和工程に至るリン原子に基づく収率は96.5%であった。

[0065] 強酸性陽イオン交換樹脂「ダウエックスG-26」を5kg充填したアクリル樹脂製カラム（直径100mm、高さ760mm）を準備した。取得物1を8.6質量%含む水溶液12kg（取得物1として1044.0g、リン原子として2023.4mmol）をカラム上部から線速度9.3～12.5m/hrとなるように通じた。得られた水溶液を35～70℃、4～55kPaの範囲で濃縮乾固することで、白色固体（以下、取得物2と略する）を914.5g取得した。

- [0066] ^{31}P -NMR (400 MHz、305 K、 $\text{DMSO}-d_6$ 、リン酸、ppm)
 δ : モノ体としてのビス(2-メチルフェニル)(6-メチル-3-スルホフェニル)ホスフィンが-28.72、ジ体としてのビス(6-メチル-3-スルホフェニル)(2-メチルフェニル)ホスフィンが-26.00、トリ体としてのトリス(6-メチル-3-スルホフェニル)ホスフィンが-18.85、にピークを示した。
- [0067] 取得物2はビス(2-メチルフェニル)(6-メチル-3-スルホフェニル)ホスフィン35.3 g (91.9 mmol、4.73 mol%)、ビス(6-メチル-3-スルホフェニル)(2-メチルフェニル)ホスフィン749.4 g (1613.4 mmol、83.01 mol%)、トリス(6-メチル-3-スルホフェニル)ホスフィン129.8 g (238.3 mmol、12.26 mol%)からなる混合物であった。
- [0068] 取得物2の原子吸光分析によれば、取得物2に含まれるナトリウム含有量はナトリウム原子として23 ppm以下であった。取得物2の1.0 kgに含まれるスルホ基数は4410.6 mmolであり、ナトリウム原子としての含有量は1.0 mmolであることから、スルホナト基の99.98 mol%以上がスルホ基に変換できた。
- [0069] 取得物1を1044.0 kg (リン原子として2023.4 mmol) 用いて取得物2を914.5 g (リン原子として1943.6 mmol) 取得できたことから、イオン交換工程におけるリン原子に基づく収率は95.5%であった。
- [0070] 取得物2を10質量%含む水溶液500 gを調製した。なお、本水溶液には、取得物2が50.0 g、リン原子として106.3 mmol、スルホ基が221.4 mmol、含まれている。この取得物2の水溶液を温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量1 Lの三口フラスコに存在せしめ、滴下ロートよりトリエチルアミン24.6 g (243.5 mmol)を加え、20~30℃の範囲で1時間かけて攪拌して反応した。

その後、反応液を35～70℃、4～56kPaの範囲で濃縮乾固することで、白色固体（以下、取得物3と略する）を68.2g取得した。

[0071] ^{31}P -NMR（400MHz、305K、DMSO- d_6 、リン酸、ppm）
 δ ：モノ体としてのビス（2-メチルフェニル）（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィントリエチルアンモニウム塩が-28.12、ジ体としてのビス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）（2-メチルフェニル）ホスフィントリエチルアンモニウム塩が-25.00、トリ体としてのトリス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィン三トリエチルアンモニウム塩が-19.98、にピークを示した。

[0072] 取得物3はビス（2-メチルフェニル）（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィントリエチルアンモニウム塩2.3g（4.7mmol、4.73mol%）、ビス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）（2-メチルフェニル）ホスフィントリエチルアンモニウム塩55.5g（83.2mmol、82.99mol%）、トリス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィン三トリエチルアンモニウム塩10.4g（12.3mmol、12.28mol%）、からなる混合物であった。取得物2を50.0g（リン原子として106.3mmol）用いて取得物3を68.2g（リン原子として100.2mmol）取得できたことから、アンモニウム塩化工程におけるリン原子に基づく収率は94.3%であった。

[0073] 取得物3を50質量%含む水溶液100gを調製した。なお、本水溶液には、取得物3が50.0g、リン原子として73.5mmol含まれている。この取得物3の水溶液を温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量300Lの三つ口フラスコに存在せしめた。取得物3の水溶液に対し、2-ブタノン100gを加え30分攪拌後、30分間静置し、2-ブタノン相を除去するという操作を3回繰り返した。取得した水相を35～70℃、4～56kPaの範囲で濃縮乾固することで、白色固体（以下、取得物4と略する）を41.70g取得した。

[0074] 取得物はビス（2-メチルフェニル）（6-メチル-3-スルホナトフェ

ニル) ホスフィントリエチルアンモニウム塩 0.50 g (1.02 mmol、1.69 mol%)、ビス(6-メチルー3-スルホナトフェニル)(2-メチルフェニル) ホスフィントリエチルアンモニウム塩 34.13 g (51.18 mmol、84.53 mol%)、トリス(6-メチルー3-スルホナトフェニル) ホスフィントリエチルアンモニウム塩 7.08 g (8.34 mmol、13.78 mol%)、からなる混合物であった。取得物 3 を 50.00 g (リン原子として 73.47 mmol) 用いて取得物 4 を 41.70 g (リン原子として 60.54 mmol) 取得できたことから、精製におけるリン原子に基づく収率は 82.4% であった。この取得物 4 を配位子 A と略す。

[0075] [参考例 2]

参考例 1 における取得物 3 はビス(2-メチルフェニル)(6-メチルー3-スルホナトフェニル) ホスフィントリエチルアンモニウム塩 4.73 mol%、ビス(6-メチルー3-スルホナトフェニル)(2-メチルフェニル) ホスフィントリエチルアンモニウム塩 82.99 mol%、トリス(6-メチルー3-スルホナトフェニル) ホスフィントリエチルアンモニウム塩 12.28 mol%、からなる混合物であった。このリン化合物を配位子 B と略す。

[0076] [参考例 3]

参考例 1 の取得物 3 の製造に際し、トリエチルアミンの代わりにトリ-n-オクチルアミン 86.1 g (243.5 mmol) を用いる以外は同様の操作をした。淡橙色高粘性液体 123.0 g を取得した。

[0077] ³¹P-NMR (400 MHz、305 K、DMSO-d₆、リン酸、ppm)

δ: モノ体としてのビス(2-メチルフェニル)(6-メチルー3-スルホナトフェニル) ホスフィントリ-n-オクチルアンモニウム塩が -28.60、ジ体としてのビス(6-メチルー3-スルホナトフェニル)(2-メチルフェニル) ホスフィントリ-n-オクチルアンモニウム塩が -25.00、トリ体としてのトリス(6-メチルー3-スルホナトフェニル) ホスフ

イン三トリ-*n*-オクチルアンモニウム塩-17.67、にピークを示した。

[0078] ビス(2-メチルフェニル)(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィントリ-*n*-オクチルアンモニウム塩3.6g(4.9mmol、4.80mol%)、ビス(6-メチル-3-スルホナトフェニル)(2-メチルフェニル)ホスフィントリ-*n*-オクチルアンモニウム塩99.2g(84.6mmol、82.87mol%)、トリス(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン三トリ-*n*-オクチルアンモニウム塩20.2g(12.6mmol、12.33mol%)、からなる混合物であった。取得物2を50.0g(リン原子として106.3mmol)用いて目的物を123.0g(リン原子として102.1mmol)取得できたことから、アンモニウム塩化工程におけるリン原子に基づく収率は96.0%であった。このリン化合物を配位子Cと略す。

[0079] [参考例4]

参考例1の取得物3の製造に際し、トリエチルアミンの代わりにN,N-ジメチルイソプロピルアミン21.20g(243.23mmol)を用いる以外は同様の操作をした。白色固体67.50gを取得した。

[0080] ^{31}P -NMR(400MHz、305K、DMSO- d_6 、リン酸、ppm)
 δ :モノ体としてのビス(2-メチルフェニル)(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィンジメチルイソプロピルアンモニウム塩が-28.17、ジ体としてのビス(6-メチル-3-スルホナトフェニル)(2-メチルフェニル)ホスフィンジメチルイソプロピルアンモニウム塩が-25.25、トリ体としてのトリス(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン三トリジメチルイソプロピルアンモニウム塩-21.50、にピークを示した。

[0081] 取得物はビス(2-メチルフェニル)(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィントリジメチルイソプロピルアンモニウム塩2.35g(4.98mmol、4.81mol%)、ビス(6-メチル-3-スルホナト

フェニル) (2-メチルフェニル) ホスフィントリジメチルイソプロピルアンモニウム塩 54.84 g (85.85 mmol、82.85 mol%)、トリス(6-メチル-3-スルホナトフェニル) ホスフィントリジメチルイソプロピルアンモニウム塩 10.31 g (12.79 mmol、12.34 mol%)、からなる混合物であった。取得物2を50.0 g (リン原子として106.26 mmol) 用いて目的物を67.50 g (リン原子として103.62 mmol) 取得できたことから、アンモニウム塩化工程におけるリン原子に基づく収率は97.5%であった。このリン化合物を配位子Dと略す。

[0082] [参考例5]

参考例1における取得物1は、ビス(2-メチルフェニル)(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィンナトリウム塩4.75 mol%、ビス(6-メチル-3-スルホナトフェニル)(2-メチルフェニル)ホスフィンナトリウム塩が82.99 mol%、トリス(6-メチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン三ナトリウム塩12.26 mol%、からなる混合物であった。このリン化合物を配位子Eと略す。

[0083] [参考例6]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量200 mlの四つ口フラスコに三酸化硫黄20質量%を含む発煙硫酸100 g (三酸化硫黄として249.8 mmol) を内在せしめ、TOTP 15.2 g (49.9 mmol) を0.5時間かけて投入した。なお、液温が20~30℃の範囲となるように制御した。添加終了後、同温度で5時間反応した。

液温が20~30℃の範囲となるように制御しつつ、スルホン化反応液をイオン交換水500 gで希釈した。水相に対して20質量%の水酸化ナトリウム水溶液400 gを加え、pH 8~9に調整した。この中和液を38~70℃、4~56 kPaの範囲で濃縮固した。得られた濃縮液にメタノール1100 gを加え、自然濾過し、濾液を得た。この濾液を15~50℃、4~56 kPaの範囲で濃縮乾固することにより白色固体を17.7 g取得した。

。

強酸性陽イオン交換樹脂「ダウエックスG-26」を160g充填したガラス製カラム（直径31mm、高さ340mm）を準備した。先の白色固体を10質量%含む水溶液177g（白色固体として17.70g、リン原子として30.65mmol）をカラム上部から線速度9.3~12.5m/hrとなるように通じた。

取得した水溶液に対してトリ-n-オクチルアミン30.50g（86.24mmol）を加え、20~30℃の範囲で1時間かけて攪拌して反応した。その後、反応液を35~70℃、4~56kPaの範囲で濃縮することで、淡橙色高粘性液体を41.46g取得した。

[0084] 取得物はジ体としてのビス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）（2-メチルフェニル）ホスフィントリ-n-オクチルアンモニウム塩10.75g（9.17mmol、32.40mol%）、トリ体としてのトリス（6-メチル-3-スルホナトフェニル）ホスフィン三トリ-n-オクチルアンモニウム塩30.72g（19.13mmol、67.60mol%）、からなる混合物であった。TOTPを15.20g（リン原子として49.94mmol）用いて目的物を41.46g（リン原子として28.30mmol）取得できたことからリン原子に基づく収率は56.7%であった。このリン化合物を配位子Fと略す。

[0085] [参考例7]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量100mlの三つ口フラスコに濃硫酸10gを内在させた。濃硫酸を攪拌し、液温30~35℃を維持するようにビス（2-メチルフェニル）フェニルホスフィン（以下、DOTPPと略する）10.00g（リン原子として34.44mmol）を0.5時間かけて投入した。滴下ロートから三酸化硫黄30質量%を含む発煙硫酸35.3g（三酸化硫黄として132.3mmol）を、同温を維持するようにしながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、液温30~35℃で8時間、20~25℃で15時間攪拌を継続した。

液温が20～30℃の範囲となるように制御しつつ、スルホン化反応液をイオン交換水90gで希釈した。水相に対して30質量%の水酸化ナトリウム水溶液113g、続いて、5質量%の水酸化ナトリウム水溶液39.0gを加え、pH8～9に調整した。この中和液を38～70℃、4～56kPaの範囲で濃縮し、得られた濃縮液にメタノール720gを加え、自然濾過し、濾液を取得した。この濾液を15～50℃、4～56kPaの範囲で濃縮乾固することにより白色固体を16.84g取得した。

強酸性陽イオン交換樹脂「ダウエックスG-26」を50g充填したガラス製カラム（直径31mm、高さ340mm）を準備した。先の白色固体を10質量%含む水溶液168.4g（白色固体として16.84g、リン原子として34.21mmol）をカラム上部から線速度9.3～12.5m/hrとなるように通じた。

取得した水溶液に対してトリエチルアミン7.5g（74.3mmol）を加え、20～30℃の範囲で1時間かけて攪拌して反応した。その後、反応液を35～70℃、4～56kPaの範囲で濃縮乾固することで、淡黄色固体を21.21g取得した。

[0086] ^{31}P -NMR（400MHz、305K、 $\text{DMSO}-d_6$ 、リン酸、ppm）
 δ ：はモノ体としての（6-メチルー3-スルホナトフェニル）（2-メチルフェニル）フェニルホスフィントリエチルアンモニウム塩が-19.81、ジ体としてのビス（6-メチルー3-スルホナトフェニル）フェニルホスフィントリエチルアンモニウム塩が-17.02、にピークを示した。

[0087] 取得物は（6-メチルー3-スルホナトフェニル）（2-メチルフェニル）フェニルホスフィントリエチルアンモニウム塩0.32g（0.69mmol、2.10mol%）、ビス（6-メチルー3-スルホナトフェニル）フェニルホスフィントリエチルアンモニウム塩20.89g（31.99mmol、97.90mol%）、からなる混合物であった。DOTPP10.00g（リン原子として34.44mmol）から目的物を21.21g（リン原子として32.68mmol）取得できたことから、リン原子に

基づく収率は94.9%であった。このリン化合物を配位子Gと略す。

[0088] [参考例8]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量200mlの四つ口フラスコに三酸化硫黄20質量%を含む発煙硫酸80g（三酸化硫黄として199.8mmol）を内在せしめ、トリス（2，5-ジメチルフェニル）ホスフィン（以下、TXTPと略する）17.3g（49.9mmol）を1時間かけて投入した。なお、液温が25～30℃の範囲となるように制御した。添加終了後、同温度で3時間反応した。

液温が25～30℃の範囲となるように制御しつつ、スルホン化反応液をイオン交換水500gで希釈した。分液ロートに移送し、トルエン250gで洗浄し、水相を取得した。水相に対して20質量%の水酸化ナトリウム水溶液328gを加え、pH8～9に調整した。この中和液を38～70℃、4～56kPaの範囲で液量が100gになるまで濃縮した。得られた濃縮液にメタノール1120gを加え、自然濾過し、濾液を取得した。この濾液を15～50℃、4～56kPaの範囲で濃縮乾固することにより淡黄色固体を27.80g取得した。

[0089] ^{31}P -NMR（400MHz、305K、DMSO- d_6 、リン酸、ppm）

δ ：モノ体としてのビス（2，5-ジメチルフェニル）（2，5-ジメチルー3-スルホナトフェニル）ホスフィンナトリウム塩が-28.67、ジ体としてのビス（2，5-ジメチルー3-スルホナトフェニル）（2，5-ジメチルフェニル）ホスフィンナトリウム塩が-28.25ppm、トリ体としてのトリス（2，5-ジメチルー3-スルホナトフェニル）ホスフィンナトリウム塩-27.61、およびリン原子が酸化されてなる酸化物が37.30および39.08にピークを示した。

[0090] 取得物はビス（2，5-ジメチルフェニル）（2，5-ジメチルー3-スルホナトフェニル）ホスフィンナトリウム塩1.96g（4.36mmol、8.84mol%）、ビス（2，5-ジメチルー3-スルホナトフェニル）（2，5-ジメチルフェニル）ホスフィンナトリウム塩16.67g（

30.28 mmol、61.39 mmol%)、トリス(2,5-ジメチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン三ナトリウム塩6.03 g (9.23 mmol、18.72 mmol%)、リン原子が酸化されてなる酸化物3.15 g (5.45 mmol、11.05 mmol%)、からなる混合物であった。TXTPを17.30 g (リン原子として49.90 mmol)用いて目的物を27.80 g (リン原子として49.32 mmol)取得できたことからリン原子に基づく収率は98.8%であった。このリン化合物を配位子Hと略す。

[0091] [参考例9]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量200 mlの三つ口フラスコに三酸化硫黄20質量%を含む発煙硫酸120 g (三酸化硫黄として299.8 mmol)を内在せしめ、トリフェニルホスフィン(以下、TPPと略する)5.10 g (19.44 mmol)を1時間かけて加えた。なお、液温が25~30℃の範囲となるように制御した。添加終了後、同温度で20時間反応した。

液温が25~30℃の範囲となるように制御しつつ、スルホン化反応液をイオン交換水200 gで希釈した。分液ロートに移送し、トルエン150 gおよびトリイソオクチルアミン80 gでよく混合し、有機相を取得した。有機相に対して20質量%の水酸化ナトリウム水溶液88 gを加え、pH 8~9に調整した。この中和液を50~80℃、4~56 kPaの範囲で液量が40 gになるまで濃縮した。得られた濃縮液にメタノール400 gを加え、自然濾過し、濾液を取得した。この濾液を15~50℃、4~56 kPaの範囲で濃縮乾固することにより白色固体を6.60 g取得した。

[0092] 取得物はビス(3-スルホナトフェニル)フェニルホスフィン三ナトリウム塩2.10 g (4.49 mmol、35.80 mmol%)、トリス(3-スルホナトフェニル)ホスフィン三ナトリウム塩3.15 g (5.55 mmol、44.20 mmol%)、リン原子が酸化されてなる酸化物1.35 g (2.51 mmol、20.00 mmol%)からなる混合物であった。TP

Pを5.10g（リン原子として19.44mmol）用いて目的物を6.60g（リン原子として12.55mmol）取得できたことからリン原子に基づく収率は64.6%であった。このリン化合物を配位子Iと略す。

[0093] [参考例10]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量200mlの三口フラスコに濃硫酸110gを内在させた。濃硫酸を攪拌し、液温25℃を維持するようにTPP60.00g（228.75mmol）を1時間かけて投入した。滴下ロートから三酸化硫黄25質量%を含む発煙硫酸220g（三酸化硫黄として686.9mmol）を、内温25℃を保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、内温25℃で12時間攪拌を続けた。

スルホン化反応液を氷水1.8kgに加え希釈し、分液ロートに移送した。その後、4-メチル-2-ペンタノン1.5リットルを加えてよく混合した。有機相を取得し、これに対してトリエチルアミン28.5g（281.65mmol）を液温が25℃を維持するように滴下した。この中和液を約250gまで濃縮した。200gの水で抽出した後、減圧にて水を留去し、白色固体を47.21g得た。

[0094] 取得物はジフェニル（3-スルホナトフェニル）ホスフィントリエチルアンモニウム塩45.06g（101.59mmol、95.60mol%）、リン原子が酸化されてなる酸化物2.15g（4.68mmol、4.40mol%）、からなる混合物であった。TPPを60.00g（リン原子として228.75mmol）用いて目的物を47.21g（リン原子として106.27mmol）取得できたことからリン原子に基づく収率は46.5%であった。このリン化合物を配位子Jと略す。

[0095] [参考例11]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量200mlの三口フラスコに三酸化硫黄20質量%を含む発煙硫酸80g（三酸化硫黄として199.8mmol）を内在せしめ、ジフェニル（2-メチ

ルフェニル) ホスフィン (以下、D P O T P と略する) 27.65 g (100.07 mmol) を1時間かけて加えた。なお、液温が25～30℃の範囲となるように制御した。添加終了後、同温度で2時間反応した。

液温が25～30℃の範囲となるように制御しつつ、反応液をイオン交換水600 gで希釈した後、分液ロートに移送し、トルエン250 gおよびテトラヒドロフラン250 gを加えてよく混合し、有機相を取得した。有機相に20質量%の水酸化ナトリウム水溶液20 gを加えて有機相を相分離させ、この下相を取得した。下相を35～70℃、4～55 kPaの範囲で液量が95 gになるまで濃縮した。この濃縮液を10℃で1時間攪拌して生じた析出物を自然濾過で濾取した。これにより、淡黄色固体を23.53 g取得した。

この取得物に対してイオン交換水120 gを加えて水溶液としたのち、50質量%の硫酸水溶液24 gを滴下した。さらに、トルエン70 gおよびテトラヒドロフラン70 gを加え十分に混合したのち、有機相を取得した。有機相に対してトリエチルアミン10.52 g (103.96 mmol) を加え、20～30℃の範囲で1時間攪拌した。この液を35～70℃、4～55 kPaの範囲で液量が50 gになるまで濃縮した。濃縮液を10℃で1時間攪拌して生じる析出物を自然濾過で濾取することで、淡黄色固体を15.36 g取得した。

[0096] ^{31}P -NMR (400 MHz、305 K、DMSO- d_6 、リン酸、ppm)

δ : モノ体としてのジフェニル (6-メチル-3-スルホナトフェニル) ホスフィン トリエチルアンモニウム塩が-13.19、およびリン原子が酸化されてなる酸化物が28.73、にピークを示した。

[0097] 取得物はジフェニル (6-メチル-3-スルホナトフェニル) ホスフィン トリエチルアンモニウム塩14.63 g (31.98 mmol、95.42 mol%)、リン原子が酸化されてなる酸化物0.73 g (1.54 mmol、4.58 mol%)、からなる混合物であった。D P O T Pを27.65 g (リン原子として100.07 mmol) 用いて目的物を15.36 g

(リン原子として 33.52 mmol) 取得できたことからリン原子に基づく収率は 33.5%であった。このリン化合物を配位子 K と略す。

[0098] [参考例 12]

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量 300 ml の三つ口フラスコに三酸化硫黄 16.8 質量%を含む発煙硫酸 158.6 g (三酸化硫黄として 332.8 mmol) を内在せしめ、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン (以下、DPCHxP と略する) 35.03 g (130.54 mmol) を 1 時間かけて投入した。なお、液温が 25~30℃の範囲となるように制御した。添加終了後、50℃で 7 時間反応した。

液温が 25~30℃の範囲となるように制御しつつ、反応液をイオン交換水 480 g で希釈した後、分液ロートに移送し、トルエン 250 g およびトリイソオクチルアミン 60 g を加えてよく混合し、有機相を取得した。有機相に対して 5 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 330 g を加えることによって有機相を相分離させた。下相を取得し、20 質量%硫酸水溶液 76 g を滴下し、次いでトルエン 70 g およびテトラヒドロフラン 70 g を加えて十分に混合し、その有機相を取得した。有機相に対してトリエチルアミン 15.85 g (156.63 mmol) を加え、20~30℃の範囲で 1 時間攪拌した。この液を 35~70℃、4~55 kPa の範囲で液量が 50 g になるまで濃縮した。濃縮液を 10℃で 1 時間攪拌して生じる析出物を自然濾過で濾取した。これにより白色固体を 5.68 g 取得した。

[0099] ³¹P-NMR (400 MHz、305 K、DMSO-d₆、リン酸、ppm)

δ: モノ体としての (3-スルホナトフェニル) フェニルシクロヘキシルホスフィン トリエチルアンモニウム塩が -4.49、およびリン原子が酸化されてなる酸化物が 32.76、にピークを示した。

[0100] 取得物は (3-スルホナトフェニル) フェニルシクロヘキシルホスフィン トリエチルアンモニウム塩 5.32 g (11.83 mmol、93.81 mol%)、リン原子が酸化されてなる酸化物 0.36 g (0.78 mmol、6.19 mol%) からなる混合物であった。DPCHxP を 35.03

g (130.54 mmol) 用いて目的物を5.68 g (リン原子として12.61 mmol) 取得できたことからリン原子に基づく収率は9.7%であった。このリン化合物を配位子Lと略す。

[0101] 表2に参考例で製造した実施例および比較例に用いる水溶性トリアリールホスフィンのモル組成比をまとめた。

[0102] [表2]

表 2

参考例	原料 リン化合物	スルホン化物の組成比(モル%)				対陽 イオン	略称
		モノ体	ジ体	トリ体	酸化物		
1	TOTP	1.69	84.53	13.78	—	HNEt ₃	配位子A
2	TOTP	4.73	82.99	12.28	—	HNEt ₃	配位子B
3	TOTP	4.80	82.87	12.33	—	HNOct ₃	配位子C
4	TOTP	4.81	82.85	12.34	—	HMe ₂ ⁱ Pr	配位子D
5	TOTP	4.75	82.99	12.26	—	Na	配位子E
6	TOTP	—	32.40	67.60	—	HNOct ₃	配位子F
7	DOTPP	2.10	97.90	—	—	HNEt ₃	配位子G
8	TXTP	8.84	61.39	18.72	11.05	Na	配位子H
9	TPP	—	35.80	44.20	20.0	Na	配位子I
10	TPP	95.60	—	—	4.40	HNEt ₃	配位子J
11	DPOTP	95.42	—	—	4.58	HNEt ₃	配位子K
12	DPCH _x P	93.81	—	—	6.19	HNEt ₃	配位子L

[0103] <テロメリ化反応>

以下の各例において、抽出操作によって取得した水相に含まれるパラジウム原子およびリン化合物濃度は、これら湿式分解物を偏光ゼーマン原子吸光分光光度計（株式会社日立製作所製、Z-5300型）により分析し、定量した。

また、テロメリ化反応液またはパラジウム触媒を含む水相に含まれる第3級アミン、2,7-オクタジエン-1-オールなどの有機物は、下記測定条件におけるガスクロマトグラフィーにより分析し、定量した。

(ガスクロマトグラフィー分析条件)

装置 : GC-14A (株式会社島津製作所製)

使用カラム : G-300 (内径1.2 mm×長さ20 m、膜厚2 μm)、

(財) 化学物質評価研究機構製

分析条件 : 注入口温度 220℃、検出器温度 220℃

サンプル注入量 : 0.4 μ L

キャリアガス : ヘリウム (260 kPa) を 10 mL/分 で通じる

カラム温度 : 60℃ で 5 分 保持 → 10℃/分 で 昇温 → 220℃ で 9 分 保持

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (FID)

[0104] [実施例 1]

テロメリ化反応は回分式で実施した。パラジウム触媒圧送用 96 mL ガラス製耐圧容器、溶媒圧送用 96 mL ガラス製耐圧容器、およびサンプリング口を備えた SUS 316 製電磁誘導攪拌装置付き 3 L オートクレーブを反応器として用いた。なお、反応は攪拌回転数 500 rpm で実施しており、この時の反応成績は 1000 rpm のものと差異がなかったことから十分な攪拌状態を達成できている。

[0105] ガラス製耐圧容器に酢酸パラジウム (II) 94.74 mg (パラジウム原子 0.422 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液 17.69 g、次いで、配位子 A 1.457 g (3 価リン原子として 2.115 mmol) を含む水溶液 21.46 g を導入し、60 分間攪拌し、パラジウム触媒液を調製した。

[0106] オートクレーブに蒸留水 30.06 g、トリエチルアミン 80.10 g、2,7-オクタジエン-1-オール 97.50 g、ブタジエン 114.95 g (2.13 mol) を仕込み、密閉系において 500 rpm で攪拌しながら 70℃ に昇温した。その後、ガラス製耐圧容器からパラジウム触媒液を二酸化炭素によって 10 秒以内に圧送するとともに、全圧を 1.2 MPa (ゲージ圧) とした。なお、パラジウム触媒液の圧送が完了した時点を反応開始 0 時間と定義した。

なお、触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 5.01 であり、テロメリ化反応において、ブタジエン 1 mol に対するパラジウム原子は 0.198 mmol であり、水に対するトリエチルアミンの質量比は 1.5

5であり、水に対するブタジエンと2, 7-オクタジエン-1-オールからなる質量比は4. 12であった。

所定時間反応後のテロメリ化反応液について、ガスクロマトグラフィー分析によって、生成物の定量を行った。

[0107] ブタジエンの転化率は下記数式1によって算出した。なお、式中の各量の単位はmolとする。

[数1]

$$\text{ブタジエン転化率 (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{\text{反応液中のブタジエン量}}{\text{仕込みブタジエン量}} \right] \quad (\text{数式1})$$

[0108] 各生成物として、2, 7-オクタジエン-1-オール、1, 7-オクタジエン-3-オール、1, 3, 6-オクタトリエン、1, 3, 7-オクタトリエン、2, 4, 6-オクタトリエン、4-ビニルシクロヘキセンなどが挙げられる。ただし、1, 3, 6-オクタトリエン、1, 3, 7-オクタトリエン、2, 4, 6-オクタトリエンに関しては、これらを総称して、オクタトリエン類と略する。各生成物の選択率は下記数式2によって算出した。なお、式中の各量の単位はmolとする。

[数2]

$$\text{各生成物の選択率 (\%)} = 50 \times \frac{\text{反応液中の各生成物量}}{\text{反応したブタジエン量}} \quad (\text{数式2})$$

[0109] ガスクロマトグラフィーによって十分に定量できない高沸点生成物への選択率は下記数式3によって算出した。なお、式中の各量の単位はmolとする。

[数3]

$$\text{高沸点生成物の選択率 (\%)} = 100 - (\text{数式2で算出した各生成物の選択率の総和}) \quad (\text{数式3})$$

[0110] 反応8時間後のブタジエンの転化率は80. 2%であり、2, 7-オクタ

ジエンー１－オールへの選択率は９２．７％であり、１，７－オクタジエンー３－オールへの選択率は３．１％であり、オクタトリエン類への選択率は２．５％であり、高沸点生成物への選択率は１．７％であった。なお、４－ビニルシクロヘキセンへの選択率は０．０１％以下であった。

[0111] オートクレーブを２５℃に冷却し、溶媒圧送用９６ｍＬガラス製耐圧容器を用いて反応消費相当の水およびジエチルエーテル３３０．２３ｇ（２５℃における体積４６３．２ｍＬ）を二酸化炭素によって圧送した。二酸化炭素で全圧を３ＭＰａ（ゲージ圧）に加圧した状態で１時間攪拌した。この混合液を、ポンプを用いて二酸化炭素３ＭＰａ（ゲージ圧）に加圧したガラス窓付き耐圧容器に移送し、相分離させた。ガラス窓付き耐圧容器に結合した二酸化炭素１ＭＰａ（ゲージ圧）に加圧したガラス製耐圧容器に、水相を適宜回収した。ガラス製耐圧容器を取り分離し、常圧開放し、水相の重さを測定するとともに、取得した水相を各種分析に用いた。

なお、テロメリ化反応液に対するジエチルエーテルの質量比は０．８４であった。

[0112] 水相に含まれるパラジウム含有量は、水相の湿式分解物の偏光ゼーマン原子吸光分光光度計による分析より判明するパラジウム濃度と回収した水相の重さより算出した。パラジウム原子の回収率は、下記数式４によって算出した。なお、式中の各量の単位はｍｏｌとする。

[数４]

$$\text{パラジウム原子の回収率（％）} = \frac{\text{水相中のパラジウム原子量}}{\text{仕込みパラジウム原子量}} \times 100 \quad (\text{数式４})$$

[0113] 水相に含まれるリン含有量は、水相の湿式分解物の偏光ゼーマン原子吸光分光光度計による分析より判明するリン濃度と回収した水相の重さより算出した。なお、リンは水溶性トリアリールホスフィンおよびその酸化物に由来するものであり、水溶性トリアリールホスフィンおよびその酸化物の水相への回収率に有意な差はないため、水相への水溶性トリアリールホスフィンの

回収率は仕込みリン原子量と水相に回収したリン原子量で算出できる。水溶性トリアリールホスフィンの回収率は、下記数式5によって算出した。なお、式中の各量の単位はmolとする。

[数5]

$$\text{水溶性トリアリールホスフィンの回収率 (\%)} = 100 \times \frac{\text{水相中のリン原子量}}{\text{仕込みリン原子量}} \quad (\text{数式 5})$$

[0114] 水相に含まれる第3級アミンは、水相をガスクロマトグラフィー分析することにより定量した。第3級アミンの回収率は、下記数式6によって算出した。なお式中の各量の単位はmolとする。

[数6]

$$\text{第3級アミンの回収率 (\%)} = 100 \times \frac{\text{水相中の第3級アミン量}}{\text{仕込み第3級アミン量}} \quad (\text{数式 6})$$

[0115] 水相へのパラジウム原子の回収率は88.9%であり、リン原子の回収率は84.6%であり、トリエチルアミンの回収率は70.8%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0116] [実施例2]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子B 1.440g (3価リン原子として2.116mol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.01であった。

反応8時間後のブタジエン転化率は81.6%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は92.5%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は3.2%であり、オクタトリエン類への選択率は2.6%であり、高沸点生成物への選択率は1.7%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は87.6%であり、リン原子の回収率は80.7%であり、トリエチルアミンの回収率は70.1%であった。な

お、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0117] [実施例3]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子C 2.545 g (3価リン原子として2.113 mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.01であった。

反応6時間後のブタジエン転化率は74.4%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は93.1%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は3.1%であり、オクタトリエン類への選択率は2.7%であり、高沸点生成物への選択率は1.1%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は86.9%であり、リン原子の回収率は76.8%であり、トリエチルアミンの回収率は76.9%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0118] [実施例4]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子E 1.090 g (3価リン原子として2.112 mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.00であった。

反応11時間後のブタジエン転化率は77.7%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は92.4%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は4.3%であり、オクタトリエン類への選択率は2.3%であり、高沸点生成物への選択率は1.0%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は73.0%であり、リン原子の回収率は90.5%であり、トリエチルアミンの回収率は59.2%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0119] [実施例5]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子F 3.079 g (3価リン原子として2.102 mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触

媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は4.98であった。

反応13時間後のブタジエン転化率は76.9%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は90.8%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は5.6%であり、オクタトリエン類への選択率は2.1%であり、高沸点生成物への選択率は1.5%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は90.9%であり、リン原子の回収率は91.8%であり、トリエチルアミンの回収率は73.6%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0120] [実施例6]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子G 1.370 g (3価リン原子として2.109 mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.00であった。

反応8時間後のブタジエン転化率は77.9%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は88.7%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は7.4%であり、オクタトリエン類への選択率は2.1%であり、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であり、高沸点生成物への選択率は1.8%であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は91.3%であり、リン原子の回収率は90.9%であり、トリエチルアミンの回収率は83.0%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0121] [実施例7]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子H 1.342 g (3価リン原子として2.118 mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.02であった。

反応7時間後のブタジエン転化率は78.2%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は91.6%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は3.4%であり、オクタトリエン類への選択率は2

、 9 % であり、高沸点生成物への選択率は 2. 1 % であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0. 0 1 % 以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は 6 7. 9 % であり、リン原子の回収率は 6 2. 0 % であり、トリエチルアミンの回収率は 8 2. 4 % であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は 0. 1 質量 % 以下であった。

[0122] [実施例 8]

実施例 1 において、配位子 A の代わりに配位子 I 1. 3 8 2 g (3 価リン原子として 2. 1 0 2 mmol) を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 4. 9 8 であった。

反応 3 4 時間後のブタジエン転化率は 7 8. 9 % であり、2, 7-オクタジエン-1-オールへの選択率は 8 7. 0 % であり、1, 7-オクタジエン-3-オールへの選択率は 8. 8 % であり、オクタトリエン類への選択率は 3. 2 % であり、高沸点生成物への選択率は 1. 0 % であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0. 0 1 % 以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は 6 6. 6 % であり、リン原子の回収率は 8 9. 8 % であり、トリエチルアミンの回収率は 7 8. 5 % であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は 0. 1 質量 % 以下であった。

[0123] [比較例 1]

実施例 1 において、配位子 A の代わりに配位子 J 0. 9 8 5 g (3 価リン原子として 2. 1 2 0 mmol) を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 5. 0 2 であった。

反応 4 時間後のブタジエン転化率は 7 7. 6 % であり、2, 7-オクタジエン-1-オールへの選択率は 8 8. 2 % であり、1, 7-オクタジエン-3-オールへの選択率は 5. 1 % であり、オクタトリエン類への選択率は 5. 1 % であり、高沸点生成物への選択率は 1. 6 % であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0. 0 1 % 以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は 2 8. 2 % であり、リン原子の回収率は 4 8. 8 % であり、トリエチルアミンの回収率は 6 5. 5 % であった。な

お、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0124] [比較例2]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子K 1.015g (3価リン原子として2.113mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.01であった。

反応4時間後のブタジエン転化率は85.0%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は88.8%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は5.0%であり、オクタトリエン類への選択率は4.4%であり、高沸点生成物への選択率は1.8%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は12.0%であり、リン原子の回収率は28.3%であり、トリエチルアミンの回収率は76.5%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0125] [比較例3]

実施例1において、配位子Aの代わりに配位子L 1.015g (3価リン原子として2.113mmol)を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は5.01であった。

反応6時間後のブタジエン転化率は70.7%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は87.0%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は3.9%であり、オクタトリエン類への選択率は7.5%であり、高沸点生成物への選択率は1.6%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は10.2%であり、リン原子の回収率は27.9%であり、トリエチルアミンの回収率は98.5%であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は0.1質量%以下であった。

[0126] 表3に、実施例1～8および比較例1～3のテロメリ化反応成績およびパラジウム触媒の回収率についてまとめた。

触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は4.98～5.02の

範囲であり、テロメリ化反応において、ブタジエン 1 mol に対するパラジウム原子は 0.198 mol であり、水に対するトリエチルアミンの質量比は 1.55 であり、水に対するブタジエンと 2,7-オクタジエン-1-オールからなる質量比は 4.12 であり、反応温度は 70℃ であり、二酸化炭素によって全圧を 1.2 MPa (ゲージ圧) としている。

パラジウム触媒回収において、テロメリ化反応液に対するジエチルエーテルの質量比は 0.84 であり、相分離温度は 20℃ であり、二酸化炭素によって全圧を 3.0 MPa (ゲージ圧) としている。評価における主な相違点は水溶性トリアリールホスフィン (配位子) の種類である。

なお、表 3 において、ブタジエンを BD、2,7-オクタジエン-1-オールを ODA、1,7-オクタジエン-3-オールを IODA、オクタトリエン類を OCT、高沸点生成物を HB と略する。なお、どの系においても、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0.01% 以下であるため表に記載しない。

[0127] [表3]

表 3

		テロメリ化反応条件			テロメリ化反応成績					水相への触媒回収率 (%)		
		配位子	P/Pd 原子比	反応時間 (hr)	BD 転化率 (%)	選択率 (%)				パラジウム	リン	アミン
						ODA	IODA	OCT	HB			
実施例	1	A	5.01	8	80.2	92.7	3.1	2.5	1.7	88.9	84.6	70.8
	2	B	5.01	8	81.6	92.5	3.2	2.6	1.7	87.6	80.7	70.1
	3	C	5.01	6	74.4	93.1	3.1	2.7	1.1	86.9	76.8	76.9
	4	E	5.00	11	77.7	92.4	4.3	2.3	1.0	73.0	90.5	59.2
	5	F	4.98	13	76.9	90.8	5.6	2.1	1.5	90.9	91.8	73.6
	6	G	5.00	8	77.9	88.7	7.4	2.1	1.8	91.3	90.9	83.0
	7	H	5.02	7	78.2	91.6	3.4	2.9	2.1	67.9	62.0	82.4
	8	I	4.98	34	78.9	87.0	8.8	3.2	1.0	66.6	89.8	78.5
比較例	1	J	5.02	4	77.6	88.2	5.1	5.1	1.6	28.2	48.8	65.5
	2	K	5.01	4	85.0	88.8	5.0	4.4	1.8	12.0	28.3	76.5
	3	L	5.01	6	70.7	87.0	3.9	7.5	1.6	10.2	27.9	98.5

[0128] 表 3 より、分子内に 2 つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンを用いることによって、高いパラジウム原子回収率および高いリン原子回収率を達成できたことが分かる。実施例 1～7 に示されるように、

リン原子に対してメタ位にメチル基を有する水溶性トリアリールホスフィンを用いた場合には、より一層高い2, 7-オクタジエン-1-オール選択性(ODA選択性)を達成できている。

とりわけ、実施例1～3、5および6から、スルホナト基が窒素1原子に結合する総炭素数5～24のトリアルキルアミン塩となっている水溶性トリアリールホスフィンを用いた場合、短時間で高いブタジエン転化率を達成できるうえ、高いパラジウム原子回収率および高いリン原子回収率を達成できることが明らかである。

[0129] 次に、実施例9～11および比較例4～12によって、分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンの効果および誘電率2～18の溶媒を触媒回収に用いることの効果を実証する。

[0130] [実施例9]

実施例1において、配位子B 2.011 g (3価リン原子として2.955 mmol)を用いる以外同様の操作をした。触媒調製時の3価リン原子とパラジウム原子の比は7.00であった。反応8時間後のブタジエン転化率は83.4%であり、2, 7-オクタジエン-1-オールへの選択率は93.0%であり、1, 7-オクタジエン-3-オールへの選択率は3.5%であり、オクタトリエン類への選択率は2.1%であり、高沸点生成物への選択率は1.4%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

ジエチルエーテル330.23 g (25℃における体積463.2 mL)を用い、二酸化炭素圧3 MPa (ゲージ圧)で水相を分離した。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で0.84/1であった。水相へのパラジウム原子の回収率は89.9%であり、リン原子の回収率は75.9%であり、トリエチルアミンの回収率は73.1%であった。

[0131] [実施例10]

実施例9において、ジエチルエーテルの代わりにジイソプロピルエーテル333.50 g (25℃における体積463.2 mL)を用いる以外同様の

操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で 0.85/1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 91.7% であり、リン原子の回収率は 74.0% であり、トリエチルアミンの回収率は 90.1% であった。

[0132] [実施例 11]

実施例 10 において、二酸化炭素圧 3.0 MPa (ゲージ圧) の代わりに 1.0 MPa (ゲージ圧) で水相を分離する以外同様の操作をした。水相へのパラジウム原子の回収率は 90.9% であり、リン原子の回収率は 74.1% であり、トリエチルアミンの回収率は 71.9% であった。

[0133] [比較例 4]

実施例 9 において、ジエチルエーテルの代わりに n-ヘキサン 303.40 g (25℃における体積 463.2 mL) を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で 0.78/1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 59.8% であり、リン原子の回収率は 24.7% であり、トリエチルアミンの回収率は 77.2% であった。

[0134] [比較例 5]

実施例 9 において、ジエチルエーテルの代わりに 2-ブタノン 372.80 g (25℃における体積 463.2 mL) を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で 0.96/1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 45.9% であり、リン原子の回収率は 25.3% であり、トリエチルアミンの回収率は 72.4% であった。

[0135] [比較例 6]

実施例 1 において、酢酸パラジウム (II) 285.13 mg (パラジウム原子 1.270 mmol) および配位子 J 4.130 g (3 価リン原子として 8.89 mmol) を用いる以外同様の操作をした。触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 7.00 であった。反応 4 時間後のブタジエ

ン転化率は99.6%であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は86.1%であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は8.1%であり、オクタトリエン類への選択率は4.3%であり、高沸点生成物への選択率は1.5%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0.01%以下であった。

ジエチルエーテル330.23g(25℃における体積463.2mL)を用い、二酸化炭素圧3MPa(ゲージ圧)で水相を分離した。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で0.84/1であった。水相へのパラジウム原子の回収率は28.2%であり、リン原子の回収率は48.8%であり、トリエチルアミンの回収率は65.5%であった。

[0136] [比較例7]

比較例6において、ジエチルエーテルの代わりにジイソプロピルエーテル333.50g(25℃における体積463.2mL)を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で0.85/1であった。水相へのパラジウム原子の回収率は27.2%であり、リン原子の回収率は43.6%であり、トリエチルアミンの回収率は79.1%であった。

[0137] [比較例8]

比較例6において、ジエチルエーテルの代わりに2-メチルテトラヒドロフラン364.39g(25℃における体積429.7mL)を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で0.93/1であった。水相へのパラジウム原子の回収率は22.6%であり、リン原子の回収率は40.0%であり、トリエチルアミンの回収率は84.4%であった。

[0138] [比較例9]

比較例6において、ジエチルエーテルの代わりにテトラヒドロフラン379.85g(25℃における体積429.7mL)を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で0.

9.7 / 1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 9.2 % であり、リン原子の回収率は 47.4 % であり、トリエチルアミンの回収率は 66.3 % であった。

[0139] [比較例 10]

比較例 6 において、ジエチルエーテルの代わりに n-ヘキサン 30.3.40 g (25℃における体積 46.3.2 mL) を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で 0.78 / 1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 6.9 % であり、リン原子の回収率は 24.1 % であり、トリエチルアミンの回収率は 72.6 % であった。

[0140] [比較例 11]

比較例 6 において、ジエチルエーテルの代わりに 2-ブタノン 37.2.80 g (25℃における体積 46.3.2 mL) を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で 0.96 / 1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 5.3 % であり、リン原子の回収率は 24.0 % であり、トリエチルアミンの回収率は 75.3 % であった。

[0141] [比較例 12]

比較例 6 において、ジエチルエーテルの代わりにアセトニトリル 33.4.72 g (25℃における体積 43.0.9 mL) を用いる以外同様の操作をした。なお、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の使用量は質量比で 0.86 / 1 であった。水相へのパラジウム原子の回収率は 3.5 % であり、リン原子の回収率は 3.3 % であり、トリエチルアミンの回収率は 49.9 % であった。

[0142] 表 4 に実施例 9 ~ 11 および比較例 4 ~ 12 のテロメリ化反応成績およびパラジウム触媒の回収率についてまとめた。

触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 7.00 である。テロメリ化反応において、ブタジエン 1 mol に対するパラジウム原子は、配位

子Bを用いる場合には0.198 mmolであり、配位子Jを用いる場合には0.596 mmolである。水に対するトリエチルアミンの質量比は1.61であり、水に対するブタジエンと2,7-オクタジエン-1-オールからなる質量比は4.28であり、反応温度は70℃であり、二酸化炭素によって全圧を1.2 MPa（ゲージ圧）としている。パラジウム触媒回収において、テロメリ化反応液に対する回収溶媒の質量比は0.78/1～0.97/1の範囲であり、相分離温度は20℃であり、二酸化炭素によって全圧を1.0～3.0 MPa（ゲージ圧）としている。評価における主な相違点は回収溶媒の種類である。なお、表4において、ブタジエンをBD、2,7-オクタジエン-1-オールをODA、1,7-オクタジエン-3-オールをIODA、オクタトリエン類をOCT、高沸点生成物をHBと略する。ジエチルエーテルをEt₂O、ジイソプロピルエーテルをiPr₂O、2-メチルテトラヒドロフランをMTHF、テトラヒドロフランをTHF、n-ヘキサンをHex、2-ブタノン进行MEK、アセトニトリルをANと略する。

[0143]

[表4]

表 4	テロメリ化反応							触媒回収						
	配 位 子	反応 時間 (hr)	BD 転化 率(%)	選択率(%)			有機 溶媒	誘電率	有機溶媒 ／反応液 (質量比)	全圧 (MPa) (ゲージ圧)	触媒成分回収率(%)			
				ODA	IODA	OCT					HB	パラジウム	リン	アミン
実 施 例	9	8	83.4	93.0	3.5	2.1	1.4	Et ₂ O	4.24	0.84/1	3.0	89.9	75.9	73.1
	10	8	83.4	93.0	3.5	2.1	1.4	iPr ₂ O	3.38	0.85/1	3.0	91.7	74.0	90.1
	11	8	83.4	93.0	3.5	2.1	1.4	iPr ₂ O	3.38	0.85/1	1.0	90.9	74.1	71.9
比 較 例	4	8	83.4	93.0	3.5	2.1	1.4	Hex	1.88	0.78/1	3.0	59.8	24.7	77.2
	5	8	83.4	93.0	3.5	2.1	1.4	MEK	18.25	0.96/1	3.0	45.9	25.3	72.4
	6	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	Et ₂ O	4.24	0.84/1	3.0	28.2	48.8	65.5
	7	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	iPr ₂ O	3.38	0.85/1	3.0	27.2	43.6	79.1
	8	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	MTHF	6.20	0.93/1	3.0	22.6	40.0	84.4
	9	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	THF	7.43	0.97/1	3.0	9.2	47.4	66.3
	10	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	Hex	1.88	0.78/1	3.0	6.9	24.1	72.6
	11	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	MEK	18.25	0.96/1	3.0	5.3	24.0	75.3
	12	4	99.6	86.1	8.1	4.3	1.5	AN	35.69	0.86/1	3.0	3.5	3.3	49.9

[0144] 実施例 9～11 と比較例 4～5 の比較、さらには、比較例 6～12 によれば、誘電率が 2～18 である溶媒を用いる場合に、高いパラジウム原子の回収率を達成できたことが分かる。とりわけ、実施例 9～10 と比較例 6～7 の比較により、分子内に 2 つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンを用いる場合に、より一層高いパラジウム原子回収率を達成できることが明らかである。さらに、実施例 10 および 11 より、回収時の二酸化炭素圧力が高いほど、高いパラジウム原子回収率を達成できることも明らかである。

[0145] 実施例 12 では、第 3 級アミンとして、総炭素数が 5～7 である第 3 級アミンを用いて、テロメリ化反応を行った。

[実施例 12]

実施例 1 において配位子 A 1.457 g (3 価リン原子として 2.115 mmol) の代わりに配位子 D 1.375 g (3 価リン原子として 2.111 mmol) を用い、トリエチルアミン 80.10 g (0.792 mol) の代わりに N,N-ジメチルイソプロピルアミン 68.99 g (0.792 mol) を用いる以外同様の操作をした。なお、触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 5.00 であり、テロメリ化反応において、水に対する N,N-ジメチルイソプロピルアミンの質量比は 1.34 であった。

反応 4 時間後のブタジエン転化率は 90.5% であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は 92.3% であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は 3.3% であり、オクタトリエン類への選択率は 3.3% であり、高沸点生成物への選択率は 1.1% であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0.01% 以下であった。

水相へのパラジウム原子の回収率は 85.5% であり、リン原子の回収率は 60.7% であり、トリエチルアミンの回収率は 99.8% であった。なお、水相へのジエチルエーテルの混入は 0.1 質量% 以下であった。

この結果より、第 3 級アミンとして総炭素数が 5～7 である第 3 級アミンを用いる場合に、特に良好な成績を達成できることが分かる。

[0146] 実施例 13 によって、パラジウム触媒を含む水相をテロメリ化反応に再使用できることを実証する。

[実施例 13]

ガラス製耐圧容器に配位子 B 7.084 g (10.341 mmol) を水 19.97 g に溶解してなる溶液を調整し、酢酸パラジウム (II) 331.0 mg (パラジウム原子 1.474 mmol) をトリエチルアンモニウム 38.91 g に溶解してなる溶液を加え、 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で 1 時間攪拌し、パラジウム触媒液を調製した。

オートクレーブに蒸留水 29.84 g、トリエチルアミン 40.71 g、ブタジエン 199.84 g (3.695 mol) を仕込み、密閉系において 500 rpm で攪拌しながら 70°C に昇温した。その後、ガラス製耐圧容器からパラジウム触媒液を二酸化炭素によって 10 秒以内に圧送するとともに、全圧を 1.2 MPa (ゲージ圧) とした。なお、パラジウム触媒液の圧送が完了した時点を反応開始 0 時間と定義した。

[0147] なお、触媒調製時の 3 価リン原子とパラジウム原子の比は 7.02 であり、テロメリ化反応において、ブタジエン 1 mol に対するパラジウム原子は 0.399 mmol であり、水に対するトリエチルアミンの質量比は 1.60 であり、水に対するブタジエンの質量比は 4.01 であった。

[0148] 反応 3 時間後のブタジエンの転化率は 60.0% であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は 91.0% であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は 4.4% であり、オクタトリエン類への選択率は 4.1% であり、高沸点生成物への選択率は 0.5% であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0.01% 以下であった。

[0149] オートクレーブを 25°C に冷却し、溶媒圧送用 96 mL ガラス製耐圧容器を用いて反応消費相当の水およびジイソプロピルエーテル 322.59 g を二酸化炭素によって圧送した。二酸化炭素で全圧を 1.2 MPa (ゲージ圧) に加圧し、 60°C で 1 時間攪拌した。この混合液を、ポンプを用いて二酸化炭素 1.0 MPa (ゲージ圧) に加圧したガラス窓付き耐圧容器に移送し

、 $10 \pm 3^{\circ}\text{C}$ において相分離させ、ガラス窓付き耐圧容器に結合した二酸化炭素 1.0 MPa （ゲージ圧）に加圧したガラス製耐圧容器に、水相を回収した。

ガラス窓付き耐圧容器に残った有機相に対して水 55.16 g を加え、十分に混合し、 $10 \pm 3^{\circ}\text{C}$ において相分離させ、先の水相を内在するガラス窓付き耐圧容器に結合した二酸化炭素 1.0 MPa （ゲージ圧）に加圧したガラス製耐圧容器に加えた。この操作を更に2回繰り返した。これにより、水相を 301.32 g 取得した。

[0150] 取得した水相を、重さ 37.54 g になるまで、液温 $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、 10 Torr 下で4時間かけて減圧濃縮した。なお、この濃縮液の主要構成成分は、パラジウム触媒および水であり、トリエチルアミンの99質量%以上は減圧濃縮によって留去できている。この濃縮液に対して水を 19.35 g 加え回収触媒液を調製した。

[0151] オートクレープにトリエチルアミン 40.71 g 、ブタジエン 199.84 g （ 3.695 mol ）を仕込み、密閉系において 500 rpm で攪拌しながら 70°C に昇温した。その後、ガラス製耐圧容器から回収触媒液を二酸化炭素によって10秒以内に圧送するとともに、全圧を 1.2 MPa （ゲージ圧）とした。なお、パラジウム触媒液の圧送が完了した時点を反応開始0時間と定義した。

反応3時間後のブタジエンの転化率は 65.1% であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は 90.5% であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は 4.7% であり、オクタトリエン類への選択率は 3.7% であり、高沸点生成物への選択率は 1.1% であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は 0.01% 以下であった。

この結果より、パラジウム触媒を含む水相をテロメリ化反応に有効に再使用できることが明らかである。

[0152] 実施例14によって、全圧 0.3 MPa （ゲージ圧）で回収したパラジウム触媒を含む水相もテロメリ化反応に再使用できることを示す。

[実施例 14]

実施例 13 と同条件でテロメリ化反応を行った。オートクレーブを 25℃ に冷却し、溶媒圧送用 96 mL ガラス製耐圧容器を用いて反応消費相当の水 およびジイソプロピルエーテル 322.59 g を二酸化炭素によって圧送した。二酸化炭素で全圧を 0.3 MPa (ゲージ圧) に制御し、60℃ で 1 時間攪拌した。この混合液を、ポンプを用いて二酸化炭素 0.3 MPa (ゲージ圧) に加圧したガラス窓付き耐圧容器に移送し、10 ± 3℃ において相分離させ、ガラス窓付き耐圧容器に結合した二酸化炭素 0.3 MPa (ゲージ圧) に加圧したガラス製耐圧容器に、水相を回収した。

ガラス窓付き耐圧容器に残った有機相に対して水 55.16 g を加え、十分に混合し、10 ± 3℃ において相分離させ、先の水相を内在するガラス窓付き耐圧容器に結合した二酸化炭素 0.3 MPa (ゲージ圧) に加圧したガラス製耐圧容器に加えた。この操作を更に 4 回繰り返した。これにより、水相を 500.93 g 取得した。

[0153] 取得した水相を、重さ 38.97 g になるまで、液温 24 ± 3℃、10 Torr 下で 4 時間かけて減圧濃縮した。なお、この濃縮液の主要構成成分は、パラジウム触媒および水であり、トリエチルアミンの 99 質量% 以上は減圧濃縮によって留去できている。この濃縮液に対して水を 17.92 g 加え回収触媒液を調製した。

[0154] オートクレーブにトリエチルアミン 40.71 g、ブタジエン 199.84 g (3.695 mol) を仕込み、密閉系において 500 rpm で攪拌しながら 70℃ に昇温した。その後、ガラス製耐圧容器から回収触媒液を二酸化炭素によって 10 秒以内に圧送するとともに、全圧を 1.2 MPa (ゲージ圧) とした。なお、パラジウム触媒液の圧送が完了した時点を反応開始 0 時間と定義した。

反応 4 時間後のブタジエンの転化率は 66.2% であり、2,7-オクタジエン-1-オールへの選択率は 90.4% であり、1,7-オクタジエン-3-オールへの選択率は 4.8% であり、オクタトリエン類への選択率は

3. 6%であり、高沸点生成物への選択率は1. 2%であった。なお、4-ビニルシクロヘキセンへの選択率は0. 01%以下であった。

この結果より、全圧0. 3 MPa（ゲージ圧）で回収したパラジウム触媒を含む水相もテロメリ化反応に有効に再使用できることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明の製造方法により得られる2, 7-オクタジエン-1-オールは、銅系触媒を用いて異性化することで7-オクテナールへ誘導できることから、7-オクテナールの原料として有用である。7-オクテナールは、反応性の高い末端二重結合およびアルデヒド基を有する化合物であり、種々の工業化学品の原料として有用である。具体的には、7-オクテナールをヒドロホルミル化反応することによって1, 9-ノナンジアルを製造し、さらに、還元アミノ化反応することによって、高分子モノマー原料として有用な1, 9-ノナンジアミンを製造できる。

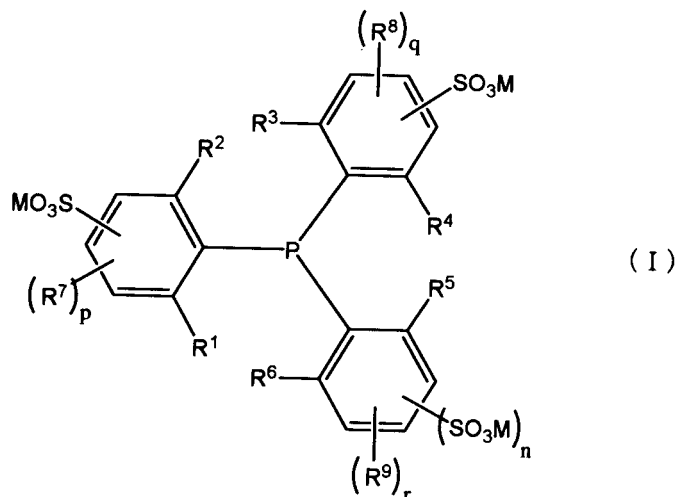
請求の範囲

〔請求項1〕 分子内に2つ以上のスルホナト基を有する水溶性トリアリールホスフィンおよびパラジウム化合物からなるパラジウム触媒、第3級アミンおよび二酸化炭素の存在下においてブタジエンと水をテロメリ化反応させることによる2,7-オクタジエン-1-オール製造方法であって、

テロメリ化反応によって得られたテロメリ化反応液を、25℃における誘電率が2～18の有機溶媒と混合した後、二酸化炭素の存在下で相分離させ、有機相から2,7-オクタジエン-1-オールを得、一方で、パラジウム触媒を含む水相を回収する工程を含む、2,7-オクタジエン-1-オール製造方法。

〔請求項2〕 前記水溶性トリアリールホスフィンが、下記一般式(Ⅰ)で示される、請求項1に記載の2,7-オクタジエン-1-オール製造方法。

〔化1〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表す。 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～4の

アルキル基または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を表し、 p 、 q および r は、それぞれ独立して、0 ～ 2 の整数を表す。 M は、それぞれ同一でも異なってもよく、第 1 族に属する金属原子の陽イオンまたは窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 3 ～ 27 である第 3 級アミンに由来するアンモニウムカチオンを表す。 n は、0 または 1 を表す。スルホナト基 ($-SO_3M$) の結合位置は、いずれも、リン原子に対してメタ位またはパラ位である。)

[請求項3] 前記一般式 (I) において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはメトキシ基であり、 R^2 、 R^4 および R^6 はいずれも水素原子であり、 M は、それぞれ独立して、アルカリ金属原子の陽イオンまたは窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 3 ～ 27 である第 3 級アミンに由来するアンモニウムカチオンであり、スルホナト基 ($-SO_3M$) の結合位置は、いずれもリン原子に対してメタ位である、請求項 2 に記載の 2, 7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

[請求項4] 前記一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはメトキシ基であり、 p 、 q および r はいずれも 0 であり、 M は、それぞれ独立して、リチウム原子の陽イオン、ナトリウム原子の陽イオン、カリウム原子の陽イオン、または窒素 1 原子に結合する基の総炭素数が 3 ～ 27 である第 3 級アミンに由来するアンモニウムカチオンであり、スルホナト基 ($-SO_3M$) の結合位置は、それぞれ、ベンゼン環上における R^1 、 R^3 または R^5 の対角位である、請求項 2 に記載の 2, 7-オクタジエン-1-オール の製造方法。

[請求項5] 前記一般式 (I) において、 R^1 、 R^3 および R^5 はいずれも同一であり、水素原子またはメチル基を表し、 p 、 q および r はいずれも 0 であり、 M は同一かつリチウム原子の陽イオン、ナトリウム原子の陽イオン、カリウム原子の陽イオンもしくは窒素 1 原子に結合する基の総

炭素数が3～27である第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである、請求項4に記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項6] 前記一般式(1)において、 R^1 、 R^3 および R^5 のうちの少なくとも2つが炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基である、請求項1に記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項7] R^1 、 R^3 および R^5 のうちの少なくとも2つがメチル基である、請求項6に記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項8] 前記一般式(1)において、Mが、窒素1原子に結合する基の総炭素数が5～24の第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである、請求項1～7のいずれかに記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項9] Mが、窒素1原子に結合する基の総炭素数が5～7の第3級アミンに由来するアンモニウムカチオンである、請求項8に記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項10] 前記相分離を130℃以下、および二酸化炭素導入後の全圧が0.1 MPa（ゲージ圧）以上の条件下で実施する、請求項1～9のいずれかに記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項11] 前記相分離を5～90℃、および二酸化炭素導入後の全圧が0.5～3 MPa（ゲージ圧）で実施する、請求項10に記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項12] テロメリ化反応を130℃以下、および二酸化炭素導入後の全圧が0.5 MPa（ゲージ圧）以上の条件下で実施する、請求項1～11のいずれかに記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。

[請求項13] 回収したパラジウム触媒を含む水相の少なくとも一部をテロメリ化反応に再使用する、請求項1～12のいずれかに記載の2,7-オクタジエン-1-オールの方法。