

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4334338号
(P4334338)

(45) 発行日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)

(24) 登録日 平成21年7月3日 (2009. 7. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 5/08 (2006. 01)

C O 7 C 5/08

C O 7 C 9/15 (2006. 01)

C O 7 C 9/15

C O 7 C 15/073 (2006. 01)

C O 7 C 15/073

C O 7 C 29/17 (2006. 01)

C O 7 C 29/17

C O 7 C 31/125 (2006. 01)

C O 7 C 31/125

請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-502045 (P2003-502045)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月25日 (2002. 5. 25)
 (65) 公表番号 特表2004-527584 (P2004-527584A)
 (43) 公表日 平成16年9月9日 (2004. 9. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/005719
 (87) 国際公開番号 W02002/098925
 (87) 国際公開日 平成14年12月12日 (2002. 12. 12)
 審査請求日 平成17年5月19日 (2005. 5. 19)
 (31) 優先権主張番号 101 25 613.2
 (32) 優先日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ニーセン, ハイコ, ゲー
 ドイツ, 50389、ヴェセリング、カール
 ルーフォン-イエスト-シュトラッセ、4
 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界相におけるコロイド-触媒作用によるガス移動

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 - ヘキシン、3 - メチルペンタ - 1 - イン - 3 - オル、3 - フェニルプロピン、3 ,
 3 - ジメチルブチン及びフェニルエチンから成る群から選ばれる化合物を、有機化合物で
 あるポリスチレン - ポリ - 4 - ビニルピリジンブロック共重合体により安定化されている
 か又は前記有機化合物の中に埋め込まれている、周囲をパラジウム層で覆われた金の芯を
 含む分散金属コロイドを含む触媒の存在下に反応させ、且つ該反応を二酸化炭素を含む超
 臨界相において行うことを特徴とする化合物の水素化方法。

【請求項 2】

水素化を、2 ~ 15 パールの水素分圧で行う請求項 1 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒として安定化された金属コロイドの存在下における化合物への水素移動
 方法、及び化合物への水素移動方法における安定化金属コロイドの使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属コロイドを使用する触媒作用は、通常、慣用溶剤中で行われる。

【0003】

DE - A 1 9 7 4 5 9 0 4 は、少なくともカチオン交換ポリマーにより安定化された金

20

属コロイド溶液に関するものである。その記載によれば、安定化された金属コロイドは、水又は有機溶剤に可溶である。DE - A 1 9 7 4 5 9 0 4 に開示された金属コロイドは、触媒として好適であり、特に燃料電池に好適である。

【 0 0 0 4 】

RU - C 2 1 4 0 2 0 は、ミセルのパラジウム含有触媒の存在下に、アセチレン性アルコールを、水素により対応するエチレン性アルコールに水素化（水添）する方法に関するものである。触媒は、酢酸パラジウムの形でポリスチレン - 4 - ビニルピリジンブロック共重合体に処理されている Pd (0) から作製される。最終触媒においては、得られるパラジウムのナノ粒子は酸化アルミニウムに処理されていた。

【 0 0 0 5 】

DE - A 1 9 5 0 6 1 1 3 は、溶剤により溶媒和される少なくとも 1 種のポリマーブロックと、液状の有機若しくは無機溶剤中でコロイド状金属に結合可能なポリマーブロックとから構成されるブロック共重合体を含むミセル含有液体コロイド状金属の製造に関するものである。金属コロイドにより触媒作用反応に係する上述の公報のいずれも、超臨界流体の使用を開示していない。

【 0 0 0 6 】

WO 0 1 / 1 4 2 8 9 は、超臨界の二酸化炭素中で触媒反応を行う方法に関するものである。ここでは、少なくとも 1 種の反応剤及び二酸化炭素を含む流体混合物を、ポリマーと結合した触媒と接触させ、反応剤が触媒と相互に作用しあって、反応生成物を形成させる。使用されるポリマーは、二酸化炭素に可溶或いは不溶であり得る。開示されている適当な可溶ポリマーは、CO₂ - 親和性基を有するポリマーである。CO₂ - 親和性基の例としては、シリコーン含有基又はポリシロキサン、ハロゲン含有（特にフッ素含有）基又はハロゲン化（特にフッ素化）炭化水素、及び分岐ポリアルキレンオキシド及びフッ素化ポリエーテルが挙げられる。フッ素含有単位は、通常 " フッ素ポリマー " である。WO 0 1 / 1 4 2 8 9 に記載の CO₂ - 非親和性基は、とりわけ、スチレン、アクリレート又はビニルピロリドンモノマーから作製される芳香族ポリマー及びオリゴマーである。

【 0 0 0 7 】

従って、先行技術で知られている水素移動法は、以下の不利を有する：

生成物の分離が困難である；

触媒の分離が困難である；

反応速度が小さい；

従来の触媒組成物の低溶解性のため、超臨界流体のカチオン性均一触媒は、フッ素化リガンド又はフッ素化補助溶剤を用いたときのみ使用可能である；

超臨界系におけるカチオン性均一触媒用の触媒は高価であり、また有機フッ素化合物の使用のため、環境に優しくない；

非イオン性均一触媒は、低い溶解性を示すのみである；

不均一触媒における触媒活性金属の利用度は低い；

不均一触媒において担体材料による占められる死に容積が好ましくない；

生成物が通常痕跡程度の溶剤を含んでおり、特に製薬及び食品分野における、生成物の精製のための工業技術的出費が高い；

2 相系におけるガスとの反応の拡散限定が問題である；

超臨界流体の反応速度が特に極めて低い。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の目的は、高い触媒利用度、及び短い反応時間、即ち高い転化速度を示す、化合物への水素移動方法を提供することにある。さらに、使用される触媒の高い反応性が、穏やかな反応条件及び少ない副生物の生成で達成されている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者等は、上記目的が、1 - ヘキシン、3 - メチルペンタ - 1 - イン - 3 - オル、3 - フェニルプロピン、3 , 3 - ジメチルブチン及びフェニルエチンから成る群から選ばれる化合物を、有機化合物であるポリスチレン - ポリ - 4 - ビニルピリジンプロック共重合体により安定化されているか又は前記有機化合物の中に埋め込まれている、周囲をパラジウム層で覆われた金の芯を含む分散金属コロイドを含む触媒の存在下に反応させ、且つ該反応を二酸化炭素を含む超臨界相において行うことを特徴とする化合物の水素化方法により達成されることを見出した。金属粒子は、コロイド粒径範囲の、金属クラスター状又は粒子状で用いることが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

金属コロイドは、直径が1 nm ~ 1 μmの金属粒子が存在する系である。極めて微粒の金属粒子自体はコロイド状金属と呼ばれる。

【0011】

本発明の目的のためには、金属クラスターは、少数の金属原子、即ち数個 ~ 数千個の金属原子から構成される金属粒子であり、コロイド状金属の粒径の最も低い部分である（金属コロイドの金属粒子の直径：1 nm ~ 1 μm）。

【0012】

本発明の好適態様には、化合物を、有機化合物により安定化されているか又は有機化合物の中に埋め込まれている分散金属コロイドを含む触媒の存在下に反応させる化合物への水素移動方法が含まれる。

【0013】

本発明において、反応は超臨界相において行われる。

【0014】

一般に周知の用語「超臨界」及び「臨界未満」（「臨界付近」と同義）は、例えば、"High Pressure Chemical Engineering（高压化学技術）"、191 ~ 197頁における"Interaction of Density, Viscosity and Interfacial Tension in Countercurrent Extraction with Near-Critical Fluid（臨界付近流体を用いる向流抽出における密度、粘度及び界面張力の相互作用"、Ed.Ph.Ridolf von Rohr及びCh. Trepp, Elsevier Science B.V. 1996及びここに引用された文献において説明されている。

【0015】

本発明の方法は、高い反応速度をもたらすので、極めて効率が良い。超臨界溶剤の使用のために、有毒な溶剤残渣が生成物に残る可能性が無く、生成物及び触媒を容易に分離することができる。ガス状反応剤は、最大の活性度を示す。本発明の方法は、不均一触媒の優位性（例、触媒分離の容易性）を均一触媒の優位性（例、触媒の利用度、選択性）と組み合わせることを可能にする。

【0016】

従って、本発明の方法は以下の利点を有する：

生成物に有毒溶剤残渣が無い；

高効率；

触媒及び生成物の分離が容易；

見られる反応速度が、これまで公知のどれよりも優っている；

廉価で、工業的に入手可能な触媒；

環境汚染が小さい；

穏やかな反応条件であるのでエネルギー消費量が小さい；

ガス状反応剤の最大の活性度；

不均一触媒の優位性（例、触媒分離の容易性、等）を均一触媒の優位性（例、触媒の利用度、選択性、等）と、超臨界系で組み合わせることができる。

【0017】

超臨界溶剤の、本発明に従う使用の結果として、溶剤の水素濃度は、実質的に自由に選択することができ、そして水素の溶解度の低い液体溶剤を使用する場合のような、もはや

10

20

30

40

50

束縛因子ではない。用語、超臨界は、使用される溶剤（流体）の状態を言う。例えば、二酸化炭素は、温度が31℃を超え、同時に圧力が73.8バールを超えたときに、超臨界状態にある。超臨界流体は、液体様及びガス様性質、例えば液体様密度及びガス様粘度、の両方を示す。超臨界流体の拡散速度は、ガスの値と液体の値の間にある。質量移動の増加のため、ガス様性質は反応化学では有利である。

【0018】

超臨界流体の特に重要な性質は、これらの流体は水素を含むどのような種類のガスとも完全に混和することである。このことは、溶剤が超臨界状態にある時に、還元で使用される水素ガスを簡単なやり方で溶剤と混合できることを意味している。

【0019】

本発明の方法を行う場合、適当な溶剤の選択は、水素移動反応の種類及び使用される出発材料に依存して行われる。適当な溶剤は、特に、芳香族及び脂肪族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、エタン、プロパン又はブタン；二酸化炭素；アルコール、例えばメタノール又はエタノール；及びこれらの混合物である。二酸化炭素及び低分子量炭化水素、例えばエタン又はプロパンが好ましい。超臨界相又は臨界未満相は、二酸化炭素を含むことが極めて好ましい。二酸化炭素は、環境に優しく、無毒で、不燃、廉価であり、非耐蝕性で、そして容易に入手可能なものである。水素移動のための本発明の方法においては、それは溶剤及び保護ガスとして同時に機能することができる。

【0020】

超臨界の挙動を、変性剤、例えば短鎖アルコール又はエステル添加により変えることができる。

【0021】

金属コロイドの製法は以前から知られている。通常の方法は、安定剤の存在下に、金属塩溶液を金属に還元する方法である（参照、例えば、G.Schmid, VCH-Verlag 1994, Clusters and Colloid）。安定剤は、金属と配位結合を形成することができ、従って金属を凝集から保護する物質である。本発明の方法において、有機化合物を安定剤として使用される。好適な有機化合物としては、配位可能な化合物（リガンド）又はポリマーを挙げることができる。好ましい有機化合物は、本発明によれば、ポリマーである。

【0022】

有機化合物により安定化されているか又は有機化合物の中に埋め込まれている分散金属コロイドは、以下、安定化金属コロイドと言う。安定化金属コロイドは、有機化合物の中に埋め込まれた金属コロイドが好ましい。

【0023】

安定化金属コロイドは、超臨界相で分散し得ることが好ましい。超臨界、特に超臨界の二酸化炭素におけるポリマーの溶解性は、中位から低いことが知られている。WO 01/14289によれば、CO₂親和性基を含むポリマーは二酸化炭素に可溶である。CO₂親和性基としては、シリコン含有基又はポリシロキサン、ハロゲン-含有（特にフッ素-含有）基、又はハロゲン化（特にフッ素化）炭化水素、そして、さらに分岐ポリアルキレンオキシド及びフッ素化ポリエーテルを挙げることができる。安定剤として、ブロック共重合体、好ましくは、少なくとも2個のポリマーブロックがポリスチレン、ポリアルキルスチレン、ポリイソブレン、ポリメチル（メタ）アクリレート及びポリブタジエン、ポリ-4-ビニルピリジン、ポリ-2-ビニルピリジン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリジメチルシロキサン、ポリ-2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、及びポリエチルエチレンから選択されるブロック共重合体の使用により、超臨界、特に超臨界二酸化炭素にコロイド状に分散された触媒が得られる。特に好ましい安定剤は、ポリスチレン-ポリ-4-ビニルピリジン、ポリスチレン-ポリ-2-ビニルピリジン、ポリスチレン-ポリ（メタ）アクリル酸、ポリスチレン-ポリエチレングリコール、ポリスチレン-ポリエチレンオキシド、ポリスチレン-ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリスチレン-ポリビニルアルコール、ポリジメチルシロキサン-ポリエチ

10

20

30

40

50

レンオキシド、ポリ - 2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート - ポリメチルメタクリレート及びポリエチレンオキシド - ポリエチルエチレンからなる群より選ばれるブロック共重合体である。上記において、ポリスチレンの代わりにポリメチルメタクリレートを使用することができる。ポリスチレン - ポリ - 4 - ビニルピリジンブロック共重合体を安定剤として使用することが極めて好ましい。WO 01 / 14289に記載のCO₂親和性基のために高価である、WO 01 / 14289に記載のポリマーの使用は必要としない。

【0024】

本発明に従い好ましく使用されるブロック共重合体の製造は、当業者に公知である。これらの共重合体は、例えば対応するモノマーのアニオン重合により得ることができる (M. Antonietti, Chem. Mater. 1997, No.9, 923-931)。特に好ましいポリスチレン - ポリ - 4 - ビニルピリジンブロック共重合体の製造は、Bronstein et al., J. Catal. 196, 302-312 (2000)に開示された方法により行うことができる。

10

【0025】

好ましい態様において、金属コロイドは、これらのポリマー、好ましくは上記ブロック共重合体中に埋め込まれている。このような安定化金属コロイドは、例えばM. Antonietti, Chem. Mater. 1997, No.9, 923-931の方法により得られる。

【0026】

本特許出願の目的のためには、金属コロイドは金属、金属合金又は非合金の金属の組合せである。これらは、ニッケル、コバルト、パラジウム、白金、金、銀、銅、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムからなる群から選ばれる1種以上の金属からなることが好ましく；特にパラジウム、白金、金、ロジウム及びルテニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属を使用することが好ましい。

20

【0027】

本発明に従い使用される金属コロイドは、上述の金属から選択される金属、好ましくは金の芯と、この芯を包囲する、上述の金属から選択されるが、芯の金属とは異なる別の金属（好ましくはパラジウム）の層とからなることが特に極めて好ましい。芯と殻から作製される金属コロイドの製造は、例えばG.Schmid, VCH-Verlag 1994, Clusters and Colloid及びBronstein et al., J. Catal. 2000, 第196巻, 302-314頁に記載されている。

【0028】

必要により、補助溶剤を、金属粒子の安定化及び分散化のために使用することができる。トルエン、o - , m - , p - キシレン、
、
、
- トリフルオロトルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサン、ペンタン及び部分フッ素化アルコールからなる群より選ばれる助溶剤が好ましい。

30

【0029】

水素移動反応は、水素化、ヒドロホルミル化、水添分解、ヒドロカルボキシル化及びヒドロシリル化から成る群より選択される反応であることが好ましい。特に、水素化又はヒドロホルミル化を行うことが好ましく、なかでも水素化が好ましい。

【0030】

触媒として安定化金属コロイドの存在下、超臨界で化合物と反応させる試薬は、特定の水素移動反応に依存して異なり、そして従来技術で公知の対応する方法で使用される試薬に相当するものである。

40

【0031】

本発明の方法で反応する化合物は、同様に、特定の水素移動反応に依存して異なり、そして従来技術で公知の対応する方法で使用される化合物に相当するものである。

【0032】

水素移動反応が好ましいヒドロホルミル化である場合、水素と二酸化炭素とが試薬として使用される。本発明の方法は、化合物の通常の水素ホルミル化全てに適用することができる。本発明の方法に従い行われるヒドロホルミル化で使用される化合物は、C₂ ~ C₂₀ - オレフィン又はアルキンであることが好ましい。

【0033】

50

特に好ましい水素化反応において、化合物が試薬としての水素と反応する。本発明の方法は、化合物の通常の水素化全てに適用することができる。本発明に従い行われる水素化で使用される好ましい化合物は、アルキン；アルキノール；アルケン；特に不飽和脂肪酸；ニトロ化合物；カルボン酸、特に脂肪酸；カルボニル化合物及び芳香族化合物からなる群より選択される。

【0034】

特に好ましい化合物は、アルキン及びアルキノール、特に極めて好ましくは1-ヘキシン、3-メチルペンタ-1-イン-3-オール、3-フェニルプロピン、3,3-ジメチルブチン及びフェニルエチンである。

【0035】

本発明の方法を用いて行われる水素化反応は、無差別（即ち、完全）な水素化でも、或いは選択的な水素化でも良い。選択的水素化の例としては、アルキンからアルケンへの水素化を挙げることができる。

【0036】

本方法は、超臨界の存在が保証される限り、基本的にどのような圧力/温度の組合せで行っても良い。正確な圧力及び温度の値は、個々の水素移動反応及び使用される溶剤に依存して異なる。

【0037】

本方法を二酸化炭素中で行う場合、32~250、好ましくは40~100、特に50、及び74~350バール、好ましくは100~200バール、特に150バールの二酸化炭素圧力（さらに、試薬としてのガス（例、水素化： H_2 ；ヒドロホルミル化： CO 及び H_2 ）の部分圧力による圧力を加える）で行われる。超臨界相又は臨界未満相が、溶剤として使用される流体、好ましくは、反応器中で上述の温度で上述の圧力まで圧縮された二酸化炭素によって形成される。化合物、触媒及び水素移動反応の機能を果たすために使用される試薬、及びさらなる成分の添加を、圧縮の前又は後に行うことができる。化合物、触媒、水素移動反応の機能を果たすために使用される試薬、及び必要によりさらなる成分を、先ず溶剤として使用される流体に添加し、その後混合物を上述の温度及び上述の圧力に圧縮し、超臨界相又は臨界未満相を得ることが好ましい。

【0038】

特に好ましい水素化を行う場合、水素を、一般に1~100バール、好ましくは2~50バール、特に好ましくは2~15バール（反応器内の予め設定された内部圧力を超えた圧力増加）が確立されるような量で導入することが好ましい。

【0039】

触媒として使用される安定化金属コロイドの量は、実施される水素移動反応に依存して変わる。特に好ましい水素化においては、その量は、使用される化合物に対して、一般に0.01~5質量%、好ましくは0.02~2質量%、特に好ましくは0.1~1質量%である。

【0040】

反応時間は同様に、実施される水素移動反応及び化合物に依存して変化する。反応時間は、通常1分~1時間、好ましくは1分~10分である。

【0041】

本発明の方法により達成される転化速度は、液相で達成される転化速度より顕著に高いものである。特に好ましい水素化の場合、転化速度は、一般に 30000 h^{-1} ~ 8000000 h^{-1} 、好ましくは 100000 h^{-1} ~ 4000000 h^{-1} 、特に好ましくは 500000 h^{-1} ~ 2000000 h^{-1} である。

【0042】

本発明の方法は、連続的、半連続的、或いはバッチで行うことができ、連続法が好ましい。

【0043】

本発明に従い、触媒として使用される安定化金属コロイドは、反応後回収され、再使用

10

20

30

40

50

される。未反応化合物も、同様に回収され、再使用される。

【0044】

本発明の方法の好ましい態様において、超臨界相は、それが超臨界の状態にあるように、溶剤を圧縮することにより形成される。特に好ましい水素化の場合、これに続いて、水素が導入される。水素化すべき化合物及び本発明に従い触媒として使用される安定化された金属コロイドは、続いてこの混合物に添加される。反応後、例えば過、限外ろ過、蒸留又は沈殿により成分を分離する。

【0045】

本発明の方法は、超臨界相の反応に通常使用される反応器、例えば攪拌容器又はバブル塔 (bubble column) において、行うことができる。

10

【0046】

生成物形成における反応性及び選択性は、反応条件の変更、使用される金属、合金又は非合金金属の組合せの変更、金属コロイドを安定化させるために使用される安定剤 (好ましくはポリマー) の変更、必要により各水素移動反応の機能を担う他の物質の添加、必要により上流の反応を変更することにより、或いは物理的效果により、制御することができる。これらの変更は上述の範囲内で行われる。

【0047】

特に、本発明の方法で触媒として安定化された金属コロイドの使用により、水素分子の2個の水素原子の、同時の、即ち一対での移動が起こる。これは均一水素化の典型である。水素原子の一対の移動により、水素移動におけるフリーラジカル中間体の発生が防止される。フリーラジカル中間体の発生防止は、このようなフリーラジカル中間体から形成される副生物の形成を防止する。

20

【0048】

このため、本発明はさらに、水素移動中にフリーラジカル中間体の形成を防止するために、有機化合物により安定化された又は有機化合物に埋め込まれた金属コロイドを、超臨界又は臨界未満相での化合物への水素移動法において、触媒として使用する方法を提供する。

【0049】

このようにして、通常形成されるフリーラジカル中間体の2次反応による副生物の生成が減少する。

30

【0050】

好適な有機化合物、金属コロイド、水素移動法及び超臨界溶剤については前述した。

【0051】

以下の実施例により本発明を記載する。

【実施例】

【0052】

基質 (化合物) 及び触媒を、適当な反応器又はオートクレーブ (この場合高圧NMRサンプルヘッド) に導入する。金の芯とその周囲のパラジウム層からなる混合した遷移金属コロイドを触媒として使用する。ここで使用された代表的なコロイドは、ポリスチレン - ポリ - 4 - ビニルピリジンブロック共重合体 (Bronstein et al., J. Catal. 2000, 第196巻, 302-312頁) により安定化される。

40

【0053】

特徴的な基質として、1 - ヘキシン、3 - メチルペンタ - 1 - イン - 3 - オル、3 - フェニルプロピン、3, 3 - ジメチルブチン及びフェニルエチンが、交互に用いられる。超臨界溶液を製造するために、50 の二酸化炭素を反応器中で150バールまで圧縮する。次いで、水素を反応器にピストンポンプ (ISCO 100 DM, Lincoln, Nebraska, USA) により導入する。別の実験において、示された基質のそれぞれを、一定の水素付加圧力 (予め設定された15バールのCO₂反応器内部圧力より15バールの圧力増) で水素化する。各反応の経路は、NMR測定によりその場でモニターされる。反応経過中に変化する信

50

号（例、アルキン水素の信号）の評価が、各反応の進行状況の測定を可能にする。使用される基質全てにおいて、測定された反応速度は、有機溶剤で得られるものより顕著に高い。試験中に反応に依存する圧力を測定するために、フェニルエチン及び3-メチルペンタ-1-イン-3-オルの両方のさらなる水素化を2、4、8、10及び15バールで行う。この圧力範囲（即ち、2-15バールのさらなる水素化圧力）において、フェニルエチンについては15のファクターにより、そして3-メチルペンタ-1-イン-3-オルについては20のファクターにより、水素圧力の増加と共に、転化速度の増加を観察する。

【0054】

150バールのCO₂圧力、15バールのH₂圧力（初期充填CO₂の頂部で）及び約6500の基質/触媒比、及び50の温度において、以下の転化速度（回転数頻度（T O F s））を得る。

10

【0055】

1-ヘキシン：	1180000 h ⁻¹
フェニルエチン：	500400 h ⁻¹
3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチン：	432100 h ⁻¹
1-フェニル-3-プロピン：	236200 h ⁻¹
3,3-ジメチル-1-ブチン：	104700 h ⁻¹

【0056】

比較として、ヘキサンの約30000 h⁻¹の最大転化速度を得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 ヴェルク, クラウス
ドイツ、5 3 3 4 3、ヴァハトベルク、クーシュトラーセ、8
(72)発明者 アイヒホルン, アンドレアス
ドイツ、5 3 3 4 7、アルフター、イム、ベデン、2 6
(72)発明者 バルゴン, ヨーアヒム
ドイツ、5 3 1 7 7、ボン、イム、ホーン、2

審査官 松澤 優子

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 6 8 0 2 1 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 8 6 5 3 (J P , A)
特表平 0 9 - 5 0 9 4 4 0 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 0 5 3 6 7 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 2 6 5 8 2 (J P , A)
SEREGINA, M.V. et al., Chem. Mater., 1 9 9 7 年, Vol.9, No.4, p.923-931

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07C 5/08
C07C 9/15
C07C 15/073
C07C 29/17
C07C 31/125
C07B 61/00