

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 24 年 8 月 16 日 (2012.8.16)

【公表番号】特表 2011-526617 (P2011-526617A)

【公表日】平成 23 年 10 月 13 日 (2011.10.13)

【年通号数】公開・登録公報 2011-041

【出願番号】特願 2011-515634 (P2011-515634)

【国際特許分類】

C 0 7 C 67/38 (2006.01)

C 0 7 C 69/24 (2006.01)

C 0 7 F 9/50 (2006.01)

B 0 1 J 31/22 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 67/38 C S P

C 0 7 C 69/24

C 0 7 F 9/50

B 0 1 J 31/22 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

C 0 7 F 15/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 7 月 2 日 (2012.7.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

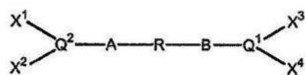
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) の新規な二座配位子であって、

【化 1】

(I)



式中、

A および B は、独立に、低級アルキレン連結基を表し、

R は、少なくとも 1 つの芳香環を有するヒドロカルビル芳香族構造を表し、その芳香環には、存在する場合には該少なくとも 1 つの芳香環の利用可能な隣接する原子上のそれぞれの連結基を介して Q¹ および Q² がそれぞれ結合しており、

基 X³ および X⁴ は、独立に、少なくとも 1 つの三級炭素原子を有する最大 30 個の原子の 1 価の基を表し、または X³ および X⁴ は、一緒になって、少なくとも 2 つの三級炭素原子を有する最大 40 個の原子の 2 価の基を形成し、該 1 価または 2 価の各基は該少なくとも 1 つまたは 2 つの三級炭素原子を介してそれぞれの原子 Q¹ に結合しており、

基 X¹ および X² は、独立に、少なくとも 1 つの一級もしくは芳香族炭素原子を有する最

大 3 0 個の原子の 1 価の基を表し、後者の場合、 Q^2 原子に結合している炭素は、環の適切な位置において置換されている芳香環の一部を形成する芳香族炭素であり、または X^1 および X^2 は、一緒になって、少なくとも 2 つの一級または芳香族炭素原子を有する最大 4 0 個の原子の 2 価の基を形成し、後者の場合、 Q^2 原子に結合している炭素は、環の適切な位置において置換されている芳香環の一部を形成する芳香族炭素であり、該 1 価または 2 価の各基は、該少なくとも 1 つまたは 2 つの一級または芳香族炭素原子を介して、それぞれの原子 Q^2 に結合しており、

Q^1 および Q^2 は、独立に、リン、ヒ素またはアンチモンを表す、二座配位子。

【請求項 2】

エチレン性不飽和化合物のカルボニル化法であって、

ヒドロキシル基の供給源、場合によってアニオンの供給源および触媒系の存在下で、アセチレン、メチルアセチレン、プロピルアセチレン、1, 3 - ブタジエン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、ペンテンニトリル、アルキルペンテノアート、ペンテン酸、ヘプテン、オクテン、ドデセンおよびそれらの混合物から選択されるエチレン性不飽和化合物を一酸化炭素と反応させる工程を備え、

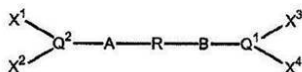
前記触媒系が、

(a) 第 8 族、第 9 族または第 10 族金属またはそれらの化合物と、

(b) 一般式 (I) の二座配位子であって、

【化 2】

(I)



式中、

A および B は、独立に、低級アルキレン連結基を表し、

R は、少なくとも 1 つの芳香環を有するヒドロカルビル芳香族構造を表し、その芳香環には、存在する場合には該少なくとも 1 つの芳香環の利用可能な隣接する原子上のそれぞれの連結基を介して Q^1 および Q^2 がそれぞれ結合しており、

基 X^3 および X^4 は、独立に、少なくとも 1 つの三級炭素原子を有する最大 3 0 個の原子の 1 価の基を表し、または X^3 および X^4 は、一緒になって、少なくとも 2 つの三級炭素原子を有する最大 4 0 個の原子の 2 価の基を形成し、該 1 価または 2 価の各基は、それれ該少なくとも 1 つまたは 2 つの三級炭素原子を介して、それぞれの原子 Q^1 に結合しており、

基 X^1 および X^2 は、独立に、少なくとも 1 つの一級、二級もしくは芳香族炭素原子を有する最大 3 0 個の原子の 1 価の基を表し、または X^1 および X^2 は、一緒になって、少なくとも 2 つの一級、二級もしくは芳香族炭素原子を有する最大 4 0 個の原子の 2 価の基を形成し、該 1 価または 2 価の各基は、それぞれ該少なくとも 1 つまたは 2 つの一級、二級または芳香族炭素原子を介して、それぞれの原子 Q^2 に結合しており、

Q^1 および Q^2 は、独立に、リン、ヒ素またはアンチモンを表す、前記二座配位子を組み合わせることによって得られることを特徴とする、エチレン性不飽和化合物のカルボニル化法。

【請求項 3】

前記基 X^1 および X^2 が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキニルまたは $C_1 \sim C_{20}$ アリール基から選択される、請求項 1 に記載の二座配位子。

【請求項 4】

前記基 X^1 が Ar を表し、および / または前記基 X^2 が Ar を表す、請求項 1 または 3 に記載の二座配位子。

【請求項 5】

前記基 X^1 または X^2 の少なくとも一方が、1 つまたは複数の置換基を含む、請求項 1、3、4 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 6】

前記 X^1 または X^2 置換基が、前記 Q^2 原子に直接結合している炭素に直接隣接している炭素上にある、請求項 5 に記載の二座配位子。

【請求項 7】

前記 X^1 および / または X^2 基が炭素原子を有し、前記 X^1 および / または X^2 基の該炭素原子が、脂肪族二級または三級炭素原子である、請求項 1 または請求項 3 乃至 6 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 8】

前記 Q^2 原子に結合している炭素が芳香族炭素であり、該芳香族炭素が、前記 Q^2 原子に結合している環の原子に隣接している原子上で置換されている芳香環の一部を形成している、請求項 1 または 3 乃至 7 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 9】

さらなる置換基が、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-ブチル、*t*-ブチル、メトキシもしくはエトキシ基、または -CN、-F、-Si(アルキル)₃、-COOR⁶₃、-C(O)-もしくは-CF₃などの相対的に不活性な基である、請求項 5 乃至 8 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 10】

前記 X^1 および X^2 基が C₁ ~ C₇ アルキルまたは O-C₁ ~ C₇ アルキルで置換されているフェニル基である、請求項 1 または 3 乃至 7 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 11】

前記 Q^2 原子に結合している炭素が芳香族炭素であり、該芳香族炭素が、前記 Q^2 原子に対して環のオルトまたはメタ位において置換されている芳香環の一部を形成している、請求項 1 に記載の二座配位子。

【請求項 12】

前記 X^1 または X^2 基が、メチル、エチル、プロピル、2-メチル-フェン-1-イル、2-メトキシ-フェン-1-イル、2-フルオロ-フェン-1-イル、2-トリフルオロメチル-フェン-1-イル、2-トリメチルシリル-フェン-1-イル、4-メチル-フェン-1-イル、3-メチル-フェン-1-イル、ブチル、ペンチル、ネオペンチル、2-エチル-フェン-1-イル、2-プロピル-フェン-1-イルおよび 2-プロポ-2'-イル-フェン-1-イルからなる群から選択される、請求項 1 または 3 乃至 10 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 13】

1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(ジ-tert-ペンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ナフタレン、1-(ジアダマンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(ジ-3,5-ジメチルアダマンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(ジ-5-tert-ブチルアダマンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(1-アダマンチルtert-ブチル-ホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(2,2,6,6-テトラメチル-ホスファ-シクロヘキサン-4-オン)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノ)-*o*-キシレン、1-(2-(ホスファ-アダマンチル))-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノ)-*o*-キシレン、1-(ジコングレシルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)ベンゼン、1-(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)フェロセン、1-(ジ-tert-ペンチルホスフィノメチル)-2-(ジ-*o*-トリルホスフィノメチル)フェロセン、1-(ジア

ダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) フェロセン、
 1 - (ジ - 3, 5 - ジメチルアダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホ
 スフィノメチル) フェロセン、1 - (ジ - 5 - t e r t - ブチルアダマンチルホスフィノ
 メチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) フェロセン、1 - (1 - アダマンチ
 ル t e r t - ブチル - ホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) フ
 ェロセン、1 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン
) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノ) - 1, 2 - ジメチルフェロセン、1 - (2 - (ホ
 スファ - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノ) - 1, 2 - ジメチルフェ
 ロセン、1 - (ジコングレシルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメ
 チル) フェロセン、1 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 2, 3 - ビス - (ジ t e
 r t ブチルホスフィノメチル) フェロセン；

1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル)
 - 4, 5 - ジフェニルベンゼン；1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ -
 o - トリルホスフィノメチル) - 4 - フェニルベンゼン；1 - (ジ - t - ブチルホスフィ
 ノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ビス - (トリメチルシ
 リル) ベンゼン；1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホス
 フィノメチル) - 4 - (トリメチルシリル) ベンゼン；1 - (ジ - t - ブチルホスフィノ
 メチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ジ - (2' - フェニルプロ
 プ - 2' - イル) ベンゼン；1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o
 - トリルホスフィノメチル) - 4 - (2' - フェニルプロプ - 2' - イル) ベンゼン；1
 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4
 , 5 - ジ - t - ブチルベンゼン；1 - (ジ - t - ブチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ -
 o - トリルホスフィノメチル) - 4 - t - ブチルベンゼン；

1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチ
 ル) - 4, 5 - ジフェニルベンゼン；1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2
 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - フェニルベンゼン；1 - (2 - ホスフィノ
 メチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ビス - (ト
 リメチルシリル) ベンゼン；1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ
 - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - (トリメチルシリル) ベンゼン；1 - (2 - ホス
 フィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ジ
 - (2' - フェニルプロプ - 2' - イル) ベンゼン；1 - (2 - ホスフィノメチル - アダ
 マンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - (2' - フェニルプロプ -
 2' - イル) ベンゼン；1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o -
 トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - (ジ - t - ブチル) ベンゼン；1 - (2 - ホスフィ
 ノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - t - ブチル
 ベンゼン；

1 - (ジ - アダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル)
) - 4, 5 - ジフェニルベンゼン；1 - (ジ - アダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ
 - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - フェニルベンゼン；1 - (ジ - アダマンチルホス
 フィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ビス - (トリメチル
 シリル) ベンゼン；1 - (ジ - アダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリル
 ホスフィノメチル) - 4 - (トリメチルシリル) ベンゼン；1 - (ジ - アダマンチルホス
 フィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ジ - (2' - フェ
 ニルプロプ - 2' - イル) ベンゼン；1 - (ジ - アダマンチルホスフィノメチル) - 2 -
 (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - (2' - フェニルプロプ - 2' - イル) ベン
 ゼン；1 - (ジ - アダマンチルホスフィノメチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメ
 チル) - 4, 5 - (ジ - t - ブチル) ベンゼン；1 - (ジ - アダマンチルホスフィノメチ
 ル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - t - ブチルベンゼン；

1 - (P - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)
) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4, 5 - ジフェニルメチルベンゼン；1 -

1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 - ジフェニルフェロセン ; 1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) 4 - (または 1 ') フェニルフェロセン ; 1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 - ビス - (トリメチルシリル) フェロセン ; 1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) 4 - (または 1 ') (トリメチルシリル) フェロセン ; 1 - (2 - ホスフィノメチル - アダマンチル) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 - ジ - (2 ' - フェニルプロプ - 2 ' - イル) フェロセン

1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 ジフェニル - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - (または 1 ') フェニル - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 ビス - (トリメチルシリル) - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - (または 1 ') (トリメチルシリル) - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 - ジ - (2 ' - フェニルプロプ - 2 ' - イル) - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 - (または 1 ') (2 ' - フェニルプロプ - 2 ' - イル) - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4 , 5 - (ジ - t - ブチル) - メチルフエロセン ; 1 - (P - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ホスファ - シクロヘキサン - 4 - オン)) - 2 - (ジ - o - トリルホスフィノメチル) - 4

- (または 1') t - ブチル - メチルフェロセン ;

からなる群、または前述の o - トリル配位子の o - エチルフェニルおよび o - メトキシフェニル類似体からなる群から選択される、請求項 1 に記載の二座配位子。

【請求項 14】

前記基 X^1 が $CH(R^2)(R^3)$ を表し、 X^2 が $CH(R^4)(R^5)$ を表し、 X^3 が $CR^7(R^8)(R^9)$ を表し、 X^4 が $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ を表し、 R^2 および R^4 が水素を表し、 R^3 、 R^5 および $R^7 \sim R^{12}$ がアルキル、アリールまたは *het* を表す、請求項 1、3、5 乃至 7、9 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 15】

X^3 が $CR^7(R^8)(R^9)$ を表し、 X^4 が $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ を表し、有機基 $R^7 \sim R^9$ および / または $R^{10} \sim R^{12}$ あるいは $R^7 \sim R^{12}$ が、それらのそれぞれの三級炭素原子に結合する場合、t - ブチルと少なくとも同程度立体障害である複合基を形成する、請求項 1 または 3 乃至 14 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 16】

第 8 族、第 9 族または第 10 族金属またはそれらの化合物に配位している、請求項 1 または 3 乃至 15 のいずれか一項に記載の二座配位子を含む新規な錯体。

【請求項 17】

前記エチレン性不飽和化合物がエチレンである、請求項 2 に記載のエチレン性不飽和化合物のカルボニル化法。

【請求項 18】

A および B がメチレンである、請求項 1 または 3 乃至 16 のいずれか一項に記載の二座配位子。

【請求項 19】

前記触媒系が、前記配位子と比較して 2 : 1 を超えるモル過剰で存在する酸も含み、前記配位子が、前記金属または前記金属化合物の前記金属と比較して少なくとも 2 : 1 モル過剰で存在する、請求項 2 または 17 に記載のエチレン性不飽和化合物のカルボニル化法。

【請求項 20】

a) 第 8 族、第 9 族または第 10 族金属またはその化合物、

b) 請求項 1 または 3 乃至 16 または 18 のいずれか一項に記載の、式 I の二座ホスフィン、アルシンまたはスチピン配位子、および

c) 場合によって酸

を組み合わせることによって得ることができ、エチレン性不飽和化合物のカルボニル化を触媒できる触媒系。

【請求項 21】

前記配位子が、前記金属または前記金属化合物の前記金属と比較して少なくとも 2 : 1 モル過剰で存在し、前記酸が、前記配位子と比較して少なくとも 2 : 1 モル過剰で存在する、請求項 20 に記載の触媒系。

【請求項 22】

前記二座配位子上の前記 X^1 または X^2 置換基が、前記 Q^2 原子に直接結合している炭素上またはそれに隣接している炭素上にある、請求項 2 または 17 または 19 に記載のエチレン性不飽和化合物のカルボニル化法。

【請求項 23】

前記 Q^2 原子に結合している前記 X^1 および / または X^2 基の炭素が、脂肪族二級炭素原子であり、あるいは前記 X^1 および / または X^2 基の炭素が、脂肪族二級または三級炭素原子であり、あるいは前記 Q^2 原子に結合している炭素が、環の適切な位置において置換されている芳香環の一部を形成する芳香族炭素である、請求項 2、17、19、22 のいずれか一項に記載のカルボニル化法。

【請求項 24】

前記 X^1 または X^2 基が、プロブ - 2 - イル、フェン - 1 - イル、2 - メチル - フェン - 1 - イル、2 - メトキシ - フェン - 1 - イル、2 - フルオロ - フェン - 1 - イル、2 - ト

リフルオロメチル - フェン - 1 - イル、2 - トリメチルシリル - フェン - 1 - イル、4 - メチル - フェン - 1 - イル、3 - メチル - フェン - 1 - イル、ブト - 2 - イル、ペント - 2 - イル、ペント - 3 - イル、2 - エチル - フェン - 1 - イル、2 - プロピル - フェン - 1 - イルおよび 2 - プロブ - 2' - イル - フェン - 1 - イルからなる群から選択される、請求項 2、17、19、22、23のいずれか一項に記載のカルボニル化法。

【請求項 25】

前記二座配位子が、請求項 13 に記載の群、または前述の *o* - トリル配位子のフェニル、イソプロピル、*o* - エチルフェニルおよび *o* - メトキシフェニル類似体からなる群から選択される、請求項 2、17、19、22 乃至 24のいずれか一項に記載のカルボニル化法。

【請求項 26】

前記 X^1 基が $CH(R^2)(R^3)$ を表し、 X^2 が $CH(R^4)(R^5)$ を表し、 X^3 が $CR^7(R^8)(R^9)$ を表し、 X^4 が $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ を表し、 R^2 および R^5 が水素、アルキル、アリールまたは *het* を表し、 $R^7 \sim R^{12}$ がアルキル、アリールまたは *het* を表す、請求項 2、17、19、22 乃至 25のいずれか一項に記載のカルボニル化法。