

【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 20 年 1 月 24 日 (2008.1.24)

【公開番号】特開 2001-199926 (P2001-199926A)

【公開日】平成 13 年 7 月 24 日 (2001.7.24)

【出願番号】特願 2000-373919 (P2000-373919)

【国際特許分類】

C 0 7 C 45/50 (2006.01)

B 0 1 J 31/18 (2006.01)

C 0 7 C 47/02 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 45/50

B 0 1 J 31/18 Z

C 0 7 C 47/02

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 12 月 5 日 (2007.12.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オレフィン系不飽和化合物の液相でのヒドロホルミル化方法であって、この方法において、反応が、少なくとも 1 つの窒素含有配位子によって配位結合されるコバルトおよび / またはロジウム、少なくとも 1 つの錯体と、一般式： $Q^+ A^-$ を有する少なくとも 1 つの無機・有機塩を含む少なくとも 1 つの非水性イオン溶媒との存在下において行なわれ、上記式中、 Q^+ が第 4 アンモニウムおよび / または第 4 ホスホニウムであり、 A^- がアニオンである、ヒドロホルミル化方法。

【請求項 2】 触媒のコバルトおよび / またはロジウム前駆体化合物が、コバルトおよび / またはロジウムの塩およびカルボニル錯体よりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 触媒のコバルトおよび / またはロジウム前駆体化合物が、アセチル酢酸塩、カルボン酸塩、ジコバルト - オクタカルボニル、水素化コバルト - テトラカルボニル、ロジウム - ジカルボニルアセチルアセトネートおよびクラスター・カルボニルよりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 窒素含有配位子が、モノアミン、ジ - 、トリ - およびポリアミン、イミン、ジイミン、ピリジンおよび置換ピリジン、ビピリジン、イミダゾールおよび置換イミダゾール、ピロールおよび置換ピロール、並びにピラゾールおよび置換ピラゾールよりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】 窒素含有配位子が、ピリジンまたは置換ピリジンであることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 窒素含有配位子が、イミダゾールまたは置換イミダゾールであることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】 窒素含有配位子が、イミンまたはジイミンであることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】 非水性イオン溶媒が、一般式： $Q^+ A^-$ を有する液体塩からなる群から選ばれ、上記の式中、 Q^+ は、第 4 アンモニウムおよび／または第 4 ホスホニウムであり、 A^- が、低温、すなわち 90 未満で液体塩を形成しうるあらゆるアニオンであることを特徴とする、請求項 1～7 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】 アニオン A^- が、酢酸塩、ハロゲノ酢酸塩、テトラフルオロ ホウ酸塩、テトラクロロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、フルオロスルホン酸塩、過フルオロアルキルスルホン酸塩、ビス（過フルオロアルキルスルホニル）-アミドおよびアレンスルホン酸塩のイオンから選ばれることを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 第 4 アンモニウムおよび／または第 4 ホスホニウムが、一般式： $NR^1 R^2 R^3 R^4 +$ および一般式： $PR^1 R^2 R^3 R^4 +$ 、あるいは一般式： $R^1 R^2 N = CR^3 R^4 +$ および一般式： $R^1 R^2 P = CR^3 R^4 +$ であり、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素（ただし、カチオン $NH^4 +$ の $NR^1 R^2 R^3 R^4 +$ を除く）、または炭素数 1～12 を有する炭化水素残基を意味することを特徴とする、請求項 8 または 9 記載の方法。

【請求項 11】 アンモニウムおよび／またはホスホニウムが、窒素および／または燐の原子数 1、2 または 3 を有する窒素含有および／または燐含有複素環誘導体であり、ここにおいて、複素環は、原子数 4～10、好ましくは原子数 5～6 からなることを特徴とする、請求項 8～10 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】 第 4 アンモニウムまたは第 4 ホスホニウムが、一般式： $R^1 R^2 + N = CR^3 - R^5 - R^3 C = N^+ R^1 R^2$ および／または一般式： $R^1 R^2 + P = CR^3 - R^5 - R^3 C = P^+ R^1 R^2$ のカチオンからなり、式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、先のように定義され、 R^5 は、アルキル残基またはフェニレン残基であることを特徴とする、請求項 8～11 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】 アンモニウムおよび／またはホスホニウムのイオンが、N-ブチルピリジニウム、N-エチルピリジニウム、3-エチル-1-メチルイミダゾリウム、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム、ジエチルピラゾリウム、ピリジニウム、トリメチルフェニルアンモニウムおよびテトラブチルホスホニウムよりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つのイオンであることを特徴とする、請求項 8～12 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】 非水性イオン溶媒が、N-ブチルピリジニウム-ヘキサフルオロフォスフェート、N-エチルピリジニウム-テトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウム-テトラフルオロボレート、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム-テトラフルオロボレート、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム-ヘキサフルオロアンチモネート、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム-ヘキサフルオロフォスフェート、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム-トリフルオロメチルスルホネート、ピリジニウム-フルオロスルホネート、トリメチルフェニルアンモニウム-ヘキサフルオロフォスフェートよりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする、請求項 8～13 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】 液体イオン溶媒中のコバルト錯体および／またはロジウム錯体の濃度が、1 リットル当たり 0.1～5 モルであり、窒素含有配位子と、コバルト化合物および／またはロジウム化合物とのモル比は、0.1～100 であることを特徴とする、請求項 1～14 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】 ヒドロホルミル化されうるオレフィン系不飽和化合物が、モノオレフィン、ジオレフィン、特に共役されたジオレフィン、ケトン官能基またはカルボン酸のような特に不飽和である 1 つまたは複数の複素原子を含むオレフィン系化合物よりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする、請求項 1～15 のう

ちのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】 ヒドロホルミル化反応が、一酸化炭素に対する水素分圧比 10 : 1 ~ 1 : 10、温度 30 ~ 200、圧力 1 ~ 20 MPa で行なわれることを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のうちのいずれか 1 項記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

窒素含有配位子は、他の有機官能基、例えばアルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、ニトリル、第 4 アンモニウムおよび/または第 4 ホスホニウム、並びにスルホニウムのような官能基を含んでよい。限定されない例として、ピコリン酸およびピコリンエステル、2, 6 - ジアルコキシピリジン、サリチルアルジミン、2, 6 - ビス - N - アリールイミノピリジン、1 - ジアルキル (およびジアリール) ホスフィノ - 2 - (4 - ピリジル) - エタン、アルキル 2 - (4 - ピリジル) - アセテート、アルキル 2 - (2 - ピリジル) - アセテート、エチレングリコール - ビス - 3 - (4 - ピリジル) - プロパノエート、2 - (2 - ピリジル) - エタノール、3 - (2 - ピリジル) - プロパノールおよび 3 - (2 - ピリジル) - プロピルアセテートが挙げられる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

非水性イオン溶媒は、一般式： $Q^+ A^-$ を有する液体塩よりなる群の中から選ばれた少なくとも 1 つの化合物である。上記式中、 Q^+ は、第 4 アンモニウムおよび/または第 4 ホスホニウムであり、 A^- は、低温、すなわち 90 以下、有利には高くとも 85、好ましくは 50 以下で液体塩を形成しうるあらゆるアニオンである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

第 4 アンモニウムおよび/または第 4 ホスホニウムは、好ましくは一般式： $NR^1R^2R^3R^4+$ および一般式： $PR^1R^2R^3R^4+$ 、あるいは一般式： $R^1R^2N=CR^3R^4+$ および一般式： $R^1R^2P=CR^3R^4+$ に一致し、上記の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素 ($NR^1R^2R^3R^4+$ に対するカチオン NH_4+ を除く)、好ましくは水素を表す単独置換基であるか、あるいは炭素数 1 ~ 12 を有する炭化水素残基、例えば炭素数 1 ~ 12 を含む飽和または不飽和アルキル基、シクロアルキル基または芳香族基、アリール基、またはアラール基である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

さらに第 4 アンモニウムまたは第 4 ホスホニウムは、

一般式： $R^1 R^2 + N = C R^3 - R^5 - R^3 C = N^+ R^1 R^2$ および / または

一般式： $R^1 R^2 + P = C R^3 - R^5 - R^3 C = P^+ R^1 R^2$

のカチオンであってよく、上記の式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、先のように定義され、 R^5 はアルキレン残基またはフェニレン残基である。