

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年3月10日(10.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/050236 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 51/00 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)  
C07C 51/02 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 53/02 (2006.01) C07F 9/50 (2006.01)  
C07C 53/06 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)  
C07F 15/00 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01)  
C07F 19/00 (2006.01) B01J 31/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031793

(22) 国際出願日: 2021年8月30日(30.08.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-148562 2020年9月3日(03.09.2020) JP  
特願 2021-021223 2021年2月12日(12.02.2021) JP  
特願 2021-021224 2021年2月12日(12.02.2021) JP  
特願 2021-021225 2021年2月12日(12.02.2021) JP  
特願 2021-079887 2021年5月10日(10.05.2021) JP  
特願 2021-083416 2021年5月17日(17.05.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 平野 誠人 (HIRANO Makoto); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 松田 広和 (MATSUDA Hirokazu); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). ピドコ エフゲニー アレクサンドロビッチ (PIDKO, Evgeny Alexandrovich); 3584 ハーテュー ユトレヒト アルベルト ファン ダルスムラーン 873 Utrecht (NL). フィロネンコ ゲオルギ アレクサンドロビッチ (FILONENKO, Georgy Alexandrovich); 2613 ヴェーヘー デルフト ワアルムジュールストラット 9ベール Delft (NL). レブレイエンドク

リストフ (REBREYEND, Christophe); 1062 カーエス アムステルダム コーニング ウィルヘルミーナブレイン 164 Amsterdam (NL).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR ALKALINE EARTH METAL FORMATE

(54) 発明の名称: アルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a production method for an alkaline earth metal formate, said method including a first step for producing a formate of an alkaline earth metal by reacting hydrogen, carbon dioxide, and a carbonate or bicarbonate of an alkaline earth metal using a homogeneous catalyst in the presence of a solvent in a two-phase system in which the solvent is present in a state in which the solvent has been separated into an organic phase and a water phase.

(57) 要約: 溶媒の存在下、前記溶媒が有機相と水相とに分離された状態で存在する二相系において、均一系触媒を用いて、水素と、二酸化炭素と、アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩とを反応させてアルカリ土類金属のギ酸塩を製造する第一の工程を含む、アルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法に関する。



WO 2022/050236 A1

## 明 細 書

発明の名称：アルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来より、アルカリ土類金属のギ酸塩が様々な用途で使用されている。

例えば、ギ酸カルシウムは、皮革製造時の中和剤、セメントの硬化促進剤、飼料添加物等に用いられており、ギ酸カルシウムの製造方法としては、ギ酸と水酸化カルシウムを反応させる方法や、一酸化炭素を水酸化カルシウムに作用させる方法等、種々の方法が知られている。

そして、特許文献1では、平均粒子サイズが0.2 mm以下の微粒あるいは粉末状のギ酸カルシウムから、粒子が0.2 - 5 mmの粒子サイズ範囲である断片状のギ酸カルシウムを製造する方法が記載されている。

[0003] 一方、地球温暖化の問題などから、二酸化炭素を有用な化合物に変換する技術が検討されている。

例えば、非特許文献1及び2では、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)とから触媒の存在下でギ酸塩を製造する方法が検討されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平11-286466号公報

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex catalyst(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116904006338>)

非特許文献2：Eco-friendly Upconversion of Limestone into Value-added Calcium Formate(<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/g>

c/d0gc01089h#!divAbstract)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 非特許文献1に記載の技術は、均一系の金属錯体触媒を用いて水素と二酸化炭素よりギ酸塩を生成するものであるが一相系で反応を行うため、ギ酸塩と触媒および溶媒との分離や溶媒の留去の際に触媒活性の低下やギ酸塩の分解の虞がある。また、非特許文献2に記載の技術は、不均一系の金属錯体触媒を用いて水素と二酸化炭素よりギ酸塩を生成するものであり、反応性が十分でなく更に高収率でギ酸塩を生成し得る方法が求められている。
- [0007] そこで、本発明は、アルカリ土類金属ギ酸塩を高収率かつ優れた生産性で製造し得るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法を提供する。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、均一系触媒を用いて二相系で反応を行うことにより、アルカリ土類金属ギ酸塩を高収率かつ優れた生産性で製造し得るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法を見出し本発明を完成するに至った。
- [0009] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1]

溶媒の存在下、  
前記溶媒が有機相と水相とに分離された状態で存在する二相系において、  
均一系触媒を用いて、  
水素と、二酸化炭素と、アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩とを反応させてアルカリ土類金属のギ酸塩を製造する第一の工程を含む、アルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

[2]

更に、前記第一の工程により得られた反応溶液から前記均一系触媒を含む溶液を分液により分離する第二の工程を含む、[1]に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

〔3〕

前記アルカリ土類金属が、カルシウムである、〔1〕又は〔2〕に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

〔4〕

前記均一系触媒が、ルテニウム、イリジウム、鉄、ニッケル、及びコバルトより選択される少なくとも一種の金属を含む、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

〔5〕

前記有機相は、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルシクロヘキサン、及びシクロペンチルメチルエーテルより選択される少なくとも一種を含む、〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

〔6〕

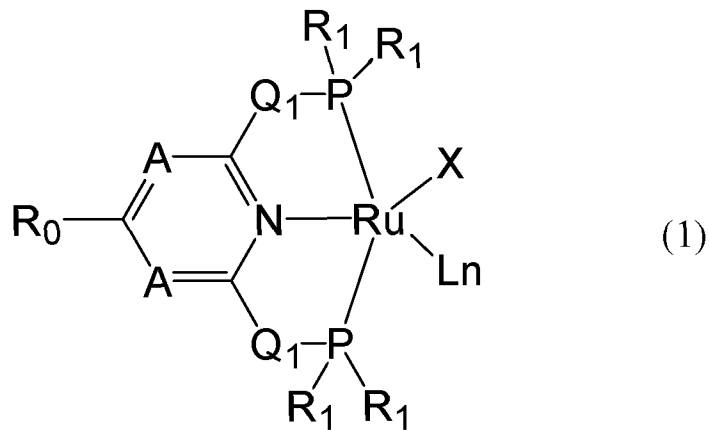
前記均一系触媒が金属錯体触媒であり、該金属錯体触媒の配位子を、更に添加する、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

〔7〕

前記均一系触媒は、下記一般式（1）で表されるルテニウム錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、及びそれらの塩化合物より選択される少なくとも一種である、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

[0010]

[化1]



[0011] (一般式(1)中、 $R_0$ は水素原子又はアルキル基を表し、

$Q_1$ は各々独立して、 $CH_2$ 、 $NH$ 、又は $O$ を表し、

$R_1$ は各々独立して、アルキル基、又はアリール基を表し(ただし、 $Q_1$ が $NH$ 又は $O$ を表す場合は、 $R_1$ の少なくとも1つがアリール基を表す)、

$A$ は各々独立して、 $CH$ 、 $CR_5$ 、又は $N$ を表し、 $R_5$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表し、

$X$ はハロゲン原子を表し、

$n$ は $0\sim 3$ を表し、

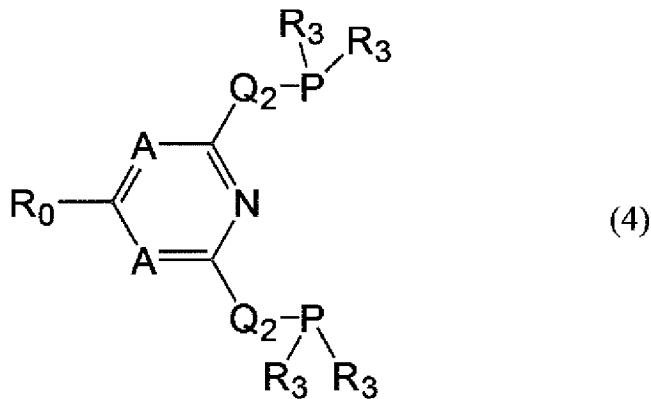
$L$ は、複数存在する場合は各々独立して、中性またはアニオン性の配位子を表す。)

〔8〕

更に、下記一般式(4)で表される配位子を添加する、〔7〕に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

[0012]

[化2]



[0013] (一般式 (4) 中、 $R_0$ は水素原子又はアルキル基を表し、 $Q_2$ は各々独立して、NH、又はOを表し、 $R_3$ は各々独立して、アリアル基を表し、 $A$ は各々独立して、CH、 $CR_5$ 、又はNを表し、 $R_5$ はアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す。)

〔9〕

前記第一の工程において、更に、相間移動触媒として4級アンモニウム塩を用いる、〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、アルカリ土類金属ギ酸塩を高収率かつ優れた生産性で製造し得るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法は、溶媒の存在下、前記溶媒が有機相と水相とに分離された状態で存在する二相系において、均一系触媒を用いて、水素と、二酸化炭素と、アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩とを反応させる第一の工程を含むアルカリ土類金属のギ酸

塩を製造する方法である。

[0016] 本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩（以下、単にギ酸塩と称する場合がある）の製造方法において、水素と、二酸化炭素と、アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩との反応は、均一系触媒（以下、単に触媒と称する場合がある）が有機溶媒に溶解された触媒溶液（有機相）中で行うことが好ましい。

[0017] 反応により生成したギ酸塩は水系溶媒に溶解するため水相に溶出する。このため、アルカリ土類金属ギ酸塩の生成反応が平衡により停止するのを防ぎ、高収率でアルカリ土類金属ギ酸塩を生成することができる。更に、アルカリ土類金属ギ酸塩水溶液として触媒溶液と簡便な方法により分離が可能となるため、触媒活性を失活させ難く、高価な触媒の再利用が可能となり高い生産性が実現できる。

[0018] 本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法によれば、水素及び二酸化炭素をアルカリ土類金属ギ酸塩として貯蔵することもできる。アルカリ土類金属ギ酸塩は、水素貯蔵密度が高く、安全で、化学物質として安定であることから簡便な取り扱いが可能であり、水素及び二酸化炭素を長期に貯蔵が可能という利点がある。

アルカリ土類金属ギ酸塩は水系溶媒への溶解度が高く、高濃度のアルカリ土類金属ギ酸塩水溶液として分取でき、必要に応じ、蒸留等の簡便な操作によりアルカリ土類金属ギ酸塩を固体として回収することができる。

[0019] 本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法における反応は、例えば、以下のようにして行うことができる。

攪拌装置を備えた反応容器を準備する。必要に応じ、相間移動触媒を更に加えても良い。反応容器に、溶媒に溶解させたアルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩と、溶媒に溶解させた均一触媒溶液添加する。そして反応容器中に水素と、二酸化炭素を導入し反応を行う。

[0020] 以下、反応に用いる均一系触媒、溶媒、水素と、二酸化炭素、アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩等について、説明する。

## [0021] (溶媒)

本発明の実施形態に係る溶媒としては、反応溶液が有機相と水相とが分離された状態で存在する二相系とし得るものであれば特に制限は無く、触媒を溶解して均一となる溶媒を含むことが好ましい。

有機相は、有機溶媒を溶媒とする相であり、水相は、水系溶媒を溶媒とする相である。

水系溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン及びこれらの混合溶媒が挙げられ、低環境負荷の観点から水が好ましい。

有機溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、プロピレンカーボネート、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルシクロヘキサン、シクロペンチルメチルエーテル及びこれらの混合溶媒等が挙げられ、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルシクロヘキサン、及びシクロペンチルメチルエーテルより選択される少なくとも一種が好ましく、水系溶媒との分離性の観点からトルエン又はジオキサンであることが好ましい。すなわち、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルシクロヘキサン、及びシクロペンチルメチルエーテルより選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、有機相はトルエン又はジオキサンを含むことがより好ましい。

## [0022] [均一系触媒]

本発明の実施形態に用いる触媒は均一系触媒である必要があり、有機溶媒に溶解するものが好ましく、金属元素を含有する化合物（金属元素化合物）であることがより好ましい。

金属元素化合物としては、金属元素の、水素化塩、酸化物塩、ハロゲン化合物塩（塩化物塩など）、水酸化物塩、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ハロゲン酸塩、過ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸塩、次亜ハロゲン酸塩、およびチオシアン酸塩などの無機酸との塩；アルコキシド塩、カルボン酸塩（酢酸塩、（メタ）アクリル酸塩など）、およびスルホ



ン酸塩（トリフルオロメタンスルホン酸塩など）などの有機酸との塩；アミド塩、スルホンアミド塩、およびスルホンイミド塩（ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩など）などの有機塩基との塩；アセチルアセトン塩、ヘキサフルオロアセチルアセトン塩、ポルフィリン塩、フタロシアニン塩、およびシクロペンタジエン塩などの錯塩；鎖状アミン、環状アミン、芳香族アミンなどを含む窒素化合物、リン化合物、リン及び窒素を含む化合物、硫黄化合物、一酸化炭素、二酸化炭素、および水などのうちの一つあるいは複数を含む錯体又は塩が挙げられる。これらの化合物は、水和物および無水物のいずれでもよく、特に限定されない。これらの中でも、アルカリ土類金属ギ酸塩の生成効率をより高めることができる点から、ハロゲン化物塩、リン化合物を含む錯体、窒素化合物を含む錯体、およびリン及び窒素を含む化合物を含む錯体又は塩が好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] 金属元素化合物は、市販されているものを使用することができ、公知の方法などにより製造したものを使用することもできる。公知の方法としては、例えば、特許第5896539号公報に記載の方法や、Chem. Rev. 2017, 117, 9804–9838、Chem. Rev. 2018, 118, 372–433に記載の方法等を用いることができる。

[0024] 本発明の実施形態に係る触媒は、特に限定はないが、下記の算出方法により求められる触媒回転数：TONが10,000以上であることが好ましい。

[0025] TONはアルカリ土類金属ギ酸塩の製造コストを抑える観点から10,000以上であることが好ましく、50,000以上であることがより好ましく、100,000以上であることがさらに好ましい。また、TONは高ければ高いほどよいため、上限は特に限定されないが、例えば、10,000,000以下とすることができる。

[0026] TON算出方法：

$$\text{TON} = X / Y \quad \text{式1}$$

(式1中Xは下記式2により算出された下記TON算出反応で生成したギ酸カリウムのモル量X (mol)を表し、Yは下記反応で使用した触媒のモル量 (mol)を表す。)

$$[0027] X = (W/M) \times (I_a \times I_b / R) \times (A/B) \quad \text{式2}$$

(式2中、Wはギ酸カリウム定量に使用したジメチルスルホキシド量 (g)

、

Mはジメチルスルホキシドの分子量、

Rはギ酸カリウムのプロトン数に対するジメチルスルホキシドのプロトン数の比率、

I<sub>a</sub>はギ酸カリウムのプロトンNMR積分値、

I<sub>b</sub>はジメチルスルホキシドのプロトンNMR積分値、

Aは下記反応で得た下層の水溶液質量 (g)、

Bはギ酸カリウムの定量に使用した水溶液質量 (g)を表す。)

[0028] TON算出反応：

(ギ酸塩製造)

不活性ガス下のグローブボックス内で、攪拌棒を備えたガラスバイアルに、1 mLの水にKHC<sub>3</sub>O<sub>3</sub>を10 mmol加え、その後1 mLのトルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルシクロヘキサン、シクロペンチルメチルエーテルの中で最も触媒が高いTONが得られる溶媒に、触媒を0.12 μmol、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドを54 μmol加えた後、バイアルをオートクレーブに入れ、オートクレーブを密封してグローブボックスの外に出した。

オートクレーブは攪拌しながら90℃まで加熱した。目的の温度に達したら、オートクレーブをH<sub>2</sub>で4.5 MPaに加圧した。反応混合物を18時間攪拌した後、反応混合物を氷浴で冷却し、圧力を注意深く解放した。

反応後の溶液の上層を除去し、ギ酸カリウムと未反応のKHC<sub>3</sub>O<sub>3</sub>を含む下層の水溶液をA g得た。

[0029] (ギ酸カリウムの定量)

B g の下層の水溶液をとり、500  $\mu$ L の重水に溶解させて、内部標準としてW g のジメチルスルホキシドを追加した後、 $^1\text{H}$  NMR測定を行い、ギ酸カリウムのNMR積分値をI a、ジメチルスルホキシドのNMR積分値をI bとした。

[0030] 例えば、本発明の実施例に使用したRu触媒1及びRu触媒7について、上記TON算出方法により求めたTONは、Ru触媒1が66,000、Ru触媒7が56,000である。

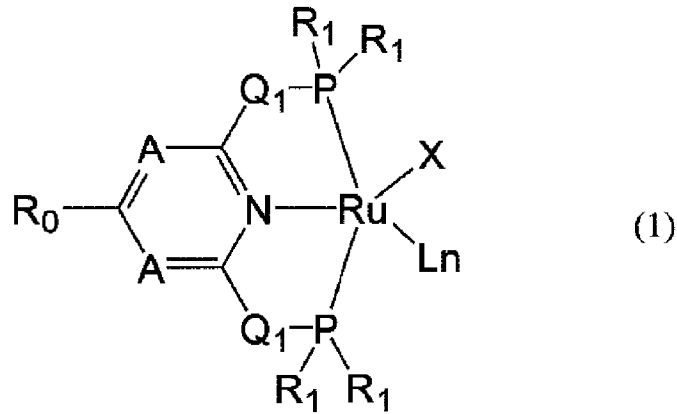
[0031] 本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法に用いる均一系触媒は、ルテニウム、イリジウム、鉄、ニッケル、及びコバルトより選択される少なくとも一種の金属を含むことが好ましく、ルテニウムを含むことが好ましい。中でも、一般式(1)で表されるルテニウム錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、及びそれらの塩化合物より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

一般式(1)で表されるルテニウム錯体は、有機溶媒に溶解し、水に不溶である。反応により生成するアルカリ土類金属ギ酸塩は水に溶解しやすいため、二相系での反応により触媒とアルカリ土類金属ギ酸塩の分離がしやすくなり、反応系から触媒とアルカリ土類金属ギ酸塩のそれぞれの分離回収がしやすくなり、高収率でアルカリ土類金属ギ酸塩の製造が可能となった。

本実施形態の方法によれば、反応により生成したアルカリ土類金属ギ酸塩を触媒と簡便な操作により分離でき、高価な触媒を再利用することができる。

[0032]

[化3]



- [0033] (一般式(1)中、 $R_0$ は水素原子又はアルキル基を表し、  
 $Q_1$ は各々独立して、 $CH_2$ 、 $NH$ 、又は $O$ を表し、  
 $R_1$ は各々独立して、アルキル基、又はアリアル基を表し(ただし、 $Q_1$ が $NH$ 又は $O$ を表す場合は、 $R_1$ の少なくとも1つがアリアル基を表す)、  
 $A$ は各々独立して、 $CH$ 、 $CR_5$ 、又は $N$ を表し、 $R_5$ はアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表し、  
 $X$ はハロゲン原子を表し、  
 $n$ は $0\sim 3$ を表し、  
 $L$ は、複数存在する場合は各々独立して、中性またはアニオン性の配位子を表す。)

- [0034] 一般式(1)における $R_0$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_0$ が表すアルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられる。

$R_0$ が表すアルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、エイコシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、原料調達容易性の観点から炭素数が6以下のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることが好ましい。

一般式(1)における $R_0$ は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0035] 一般式(1)における $R_1$ は各々独立して、アルキル基、又はアリアル基を表す。ただし、 $Q_1$ がNH又はOを表す場合は、 $R_1$ の少なくとも1つがアリアル基を表す。

$R_1$ が表すアルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられる。 $R_1$ が表すアルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、エイコシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、触媒活性の観点から炭素数が12以下のアルキル基であることが好ましく、*t*-ブチル基であることが好ましい。

[0036]  $R_1$ が表すアリアル基としては、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリアル基が挙げられ、例えば、フェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基、*m*-クロロフェニル基、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数12以下のアリアル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0037] Aは各々独立して、CH、 $CR_5$ 、又はNを表し、 $R_5$ はアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す。

$R_5$ が表すアルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられる。 $R_5$ が表すアルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、エイコシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、原料調達容易性の観点から炭素数が12以下のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることが好ましい。

[0038]  $R_5$ が表すアリアル基としては、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリアル基が挙げられ、例えば、フェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基、*m*-クロロフェニル基、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数12以下のアリアル基であり、より好ましくはフェニ

ル基である。

[0039]  $R_5$ が表すアラルキル基としては、炭素数30以下の置換若しくは無置換のアラルキル基が挙げられ、例えば、トリチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリチルメチル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数12以下のアラルキル基である。

[0040]  $R_5$ が表すアルコキシ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等が挙げられる。

[0041]  $X$ はハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子である。

[0042]  $n$ は0~3の整数を表し、ルテニウムに配位する配位子の数を表す。触媒の安定性の観点から $n$ は2又は3が好ましい。

[0043]  $L$ は、複数存在する場合は各々独立して、中性またはアニオン性の配位子を表す。

$L$ が表す中性の配位子としては、例えば、アンモニア、一酸化炭素、ホスフィン類（例えば、トリフェニルホスフィン、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン）、ホスフィンオキシド類（例えば、トリフェニルホスフィンオキシド）、スルフィド類（例えば、ジメチルスルフィド）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル）、ニトリル類（例えば、*p*-メチルベンゾニトリル）、複素環化合物（例えば、ピリジン、*N,N*-ジメチル-4-アミノピリジン、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロフラン）等が挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフィンである。

$L$ が表すアニオン性の配位子としては、例えば、ヒドリドイオン（水素原子）、硝酸イオン、シアン化物イオン等が挙げられ、好ましくはヒドリドイオン（水素原子）である。

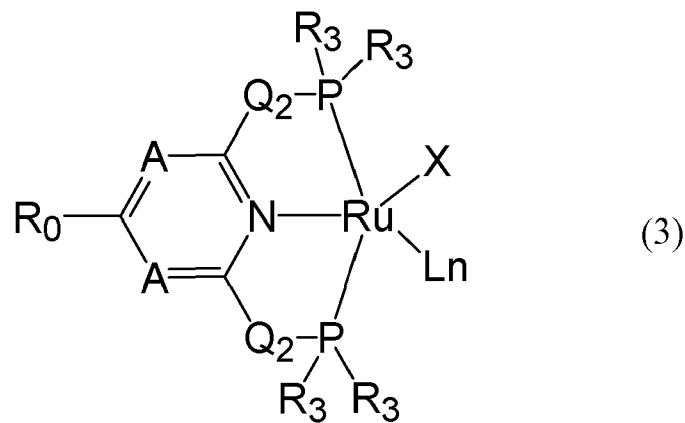
[0044] 一般式(1)において、 $A$ がCHを表し、 $Q_1$ がNHを表すことが好ましい。

また、 $n$ が1～3を表し、 $L$ が各々独立して、水素原子、一酸化炭素、又はトリフェニルホスフィンを表すことが好ましい。

[0045] 一般式(1)で表されるルテニウム錯体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0046] 上記一般式(1)で表されるルテニウム錯体は、下記一般式(3)で表されるルテニウム錯体であることが好ましい。

[0047] [化4]



[0048] (一般式(3)中、 $R_0$ は水素原子又はアルキル基を表し、 $Q_2$ は各々独立して、NH、又はOを表し、 $R_3$ は各々独立して、アリール基を表し、 $A$ は各々独立して、CH、 $CR_5$ 、又はNを表し、 $R_5$ はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $n$ は0～3を表し、 $L$ は、複数存在する場合は各々独立して、中性またはアニオン性の配位子を表す。)

[0049] 一般式(3)中の $R_0$ 、 $A$ 、 $R_5$ 、 $X$ 、 $n$ 、及び $L$ は、各々一般式(1)中の $R_0$ 、 $A$ 、 $R_5$ 、 $X$ 、 $n$ 、及び $L$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0050] 一般式(3)中の $R_3$ が表すアリール基は、各々一般式(1)中の $R_1$ が表すアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0051] 一般式(1)、及び一般式(3)で表されるルテニウム錯体は、公知の方法などにより製造したものを使用することもできる。公知の方法としては、例えば、E. Pidko et al., ChemCatChem 2014, 6, 1526-1530等に記載の方法等を用いることができる。

[0052] 一般式(1)、及び一般式(3)で表されるルテニウム錯体は、配位子の配位様式やコンホメーションによって立体異性体を生じることがあるが、これら立体異性体の混合物であっても純粋なひとつの異性体であってもよい。

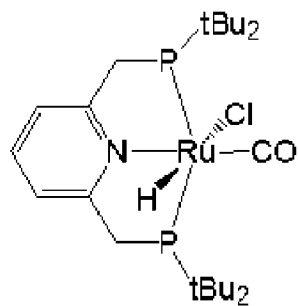
[0053] 一般式(1)、及び一般式(3)で表されるルテニウム錯体、及び配位子の具体例としては、下記に記載の化合物が例示できる。

下記に例示する化合物中、tBuはターシャリーブチル基、Phはフェニル基を表す。

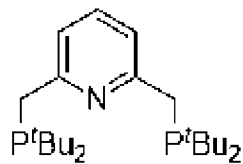
[0054]



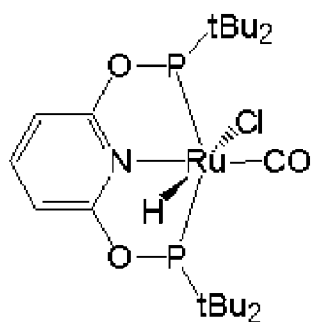
[化5]



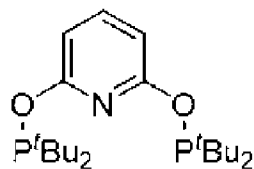
1



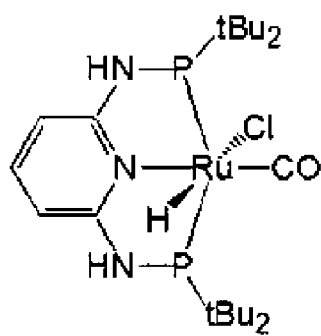
A



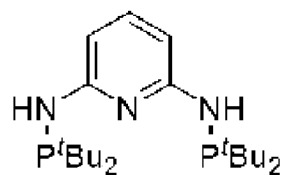
2



B



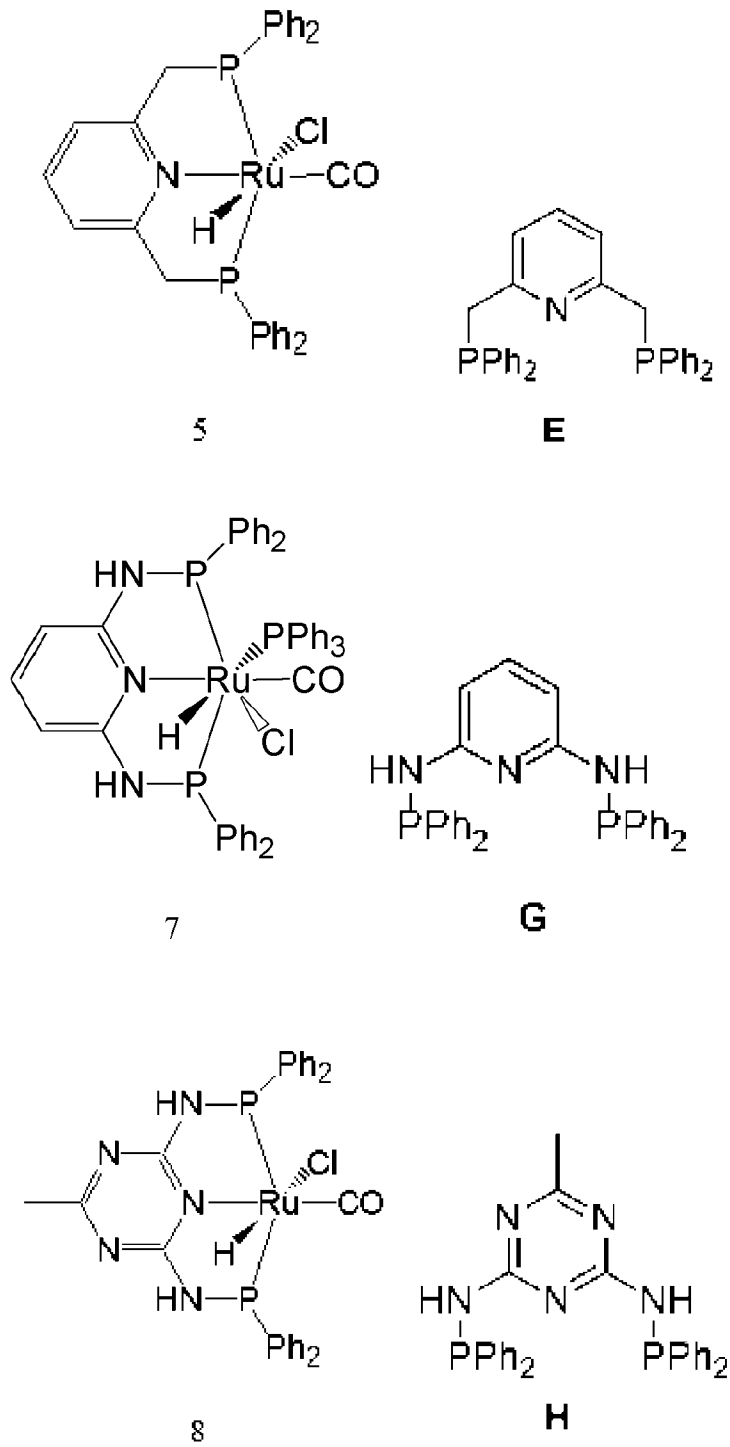
3



C

[0055]

[化6]



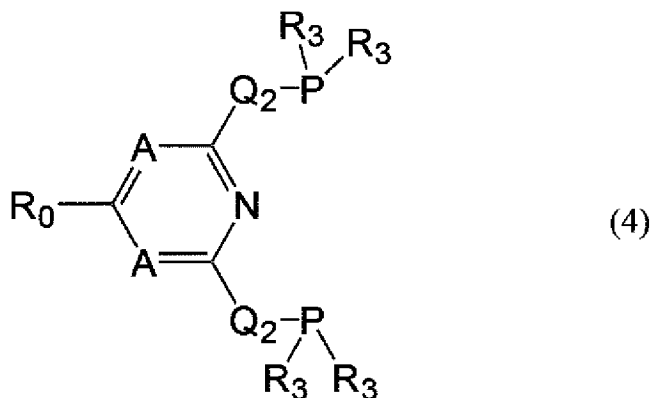
[0056] 触媒として用いるルテニウム錯体の使用量は、アルカリ土類金属ギ酸塩を

製造できる限り、特に限定されない。触媒として用いるルテニウム錯体の使用量は、触媒機能を十分に発現させるために、溶媒 1 L に対し  $0.1 \mu\text{mol}$  以上であることが好ましく、 $0.5 \mu\text{mol}$  以上であることがより好ましく、 $1 \mu\text{mol}$  以上であることがさらに好ましい。また、コストの観点から  $1 \text{mol}$  以下であることが好ましく、 $10 \text{mmol}$  以下であることがより好ましく、 $1 \text{mol}$  以下であることがさらに好ましい。なお、ルテニウム錯体を 2 種以上用いる場合、それらの合計の使用量が上記範囲内であればよい。

[0057] 本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法において用いる均一系触媒が金属錯体触媒である場合、錯体を形成する配位子が反応系に過剰に存在することが好ましい。そのため、用いる金属錯体触媒の配位子を反応系に更に添加することが好ましい。

例えば、均一系触媒として上記ルテニウム錯体を用いる場合、上記ルテニウム錯体と共に、ルテニウム錯体を形成する配位子を、反応混合物中にさらに添加することが好ましい。例えば、均一系触媒が一般式 (1) で表されるルテニウム錯体である場合、下記一般式 (4) で表される配位子を、更に添加することが好ましい。

[0058] [化7]



[0059] (一般式 (4) 中、 $R_0$  は水素原子又はアルキル基を表し、 $Q_2$  は各々独立して、NH、又は O を表し、

$R_3$ は各々独立して、アリアル基を表し、

Aは各々独立して、CH、 $CR_5$ 、又はNを表し、 $R_5$ はアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す。

)

[0060] 一般式(4)中の $R_0$ 、 $Q_2$ 、 $R_3$ 、A、及び $R_5$ は、各々一般式(3)中の $R_0$ 、 $Q_2$ 、 $R_3$ 、A、及び $R_5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0061] 錯体を形成する配位子を反応系に添加することにより、系中に含まれる酸素や不純物によって配位子が酸化し劣化した場合においても、劣化した配位子と添加した配位子とが交換され、触媒機能が復活するため、触媒の安定性を向上することができる。

[0062] 反応混合物中への上記一般式(4)で表される配位子の添加は、反応混合物を調製する際に行ってもよく、反応の途中で行ってもよいが、工程管理の観点から、反応混合物を調製する際に行うことが好ましい。

[0063] (相間移動触媒)

本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法は、二相系で反応を行う必要があるため、二相間の物質の移動を円滑とするために相間移動触媒を用いてもよい。相間移動触媒としては、例えば、4級アンモニウム塩、4級リン酸塩、クラウンエーテルなどの大環状ポリエーテル、クリプタンドなどの含窒素大環状ポリエーテル、含窒素鎖状ポリエーテル、ポリエチレングリコールおよびそのアルキルエーテル等を挙げることができ、中でも、温和な反応条件でも水系溶媒と有機溶媒の間の物質移動が容易である観点から4級アンモニウム塩が好ましい。

[0064] 4級アンモニウム塩としては、例えばメチルトリオクチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、トリメチルフェニルアンモニウムブロミド、トリブチルアンモニウムトリブロミド、テトラヘキシルアンモニウム硫酸水素塩、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、ジアルリルジメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモ

ニウムテトラフルオロボラン酸塩、エチルトリメチルアンモニウムアイオダイドトリス（2-ヒドロキシエチル）メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド等が挙げられ、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドが好ましい。

[0065] 相間移動触媒の使用量は、アルカリ土類金属ギ酸塩を製造できる限り、特に限定されない。相間移動触媒の使用量は、炭酸塩あるいは炭酸水素塩の移動を効率よく補助する役割のために、溶媒 1 L に対し 0.1 mmol 以上であることが好ましく、0.5 mmol 以上であることがより好ましく、1 mmol 以上であることがさらに好ましい。また、コストの観点から 1 mol 以下であることが好ましく、500 mmol 以下であることがより好ましく、100 mmol 以下であることがさらに好ましい。なお、相間移動触媒を 2 種以上用いる場合、それらの合計の使用量が上記範囲内であればよい。

[0066] (二酸化炭素及び水素)

本発明の実施形態に用いられる水素としては、水素ガスボンベおよび液体水素のいずれをも利用できる。水素供給源としては、例えば、製鉄の製錬過程で発生する水素や、曹達製造過程で発生する水素等を用いることができる。また、水の電気分解から発生する水素を活用することもできる。

本発明の実施形態に用いられる二酸化炭素としては、純粋な二酸化炭素ガスでもであってもよく、二酸化炭素以外の成分を含む混合ガスであってもよい。二酸化炭素ガスと他のガスをそれぞれ導入してもよく、導入の前に混合ガスとしてもよい。

[0067] 二酸化炭素以外の成分としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水蒸気、排ガス等に含まれるその他の任意の成分が挙げられる。

二酸化炭素としては、二酸化炭素ガスボンベ、液体二酸化炭素、超臨界二酸化炭素およびドライアイス等を用いることができる。

水素ガスと二酸化炭素ガスは、反応系に、それぞれ単独で導入しても、混合ガスとして導入してもよい。

[0068] 水素と二酸化炭素との使用割合は、モル基準で同量あるいは水素が過剰の方が好ましい。

本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法に用いられる水素として、水素ポンペを用いる場合にその圧力は反応性を十分に確保する観点から0.1 MPa以上であることが好ましく、0.2 MPa以上であることがより好ましく、0.5 MPa以上であることがさらに好ましい。また、設備が大きくなりやすいことから50 MPa以下であることが好ましく、20 MPa以下であることがより好ましく、10 MPa以下であることがさらに好ましい。

また、本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法に用いられる二酸化炭素の圧力は反応性を十分に確保する観点から0.1 MPa以上であることが好ましく、0.2 MPa以上であることがより好ましく、0.5 MPa以上であることがさらに好ましい。また、設備が大きくなりやすいことから50 MPa以下であることが好ましく、20 MPa以下であることがより好ましく、10 MPa以下であることがさらに好ましい。

[0069] 水素ガス及び二酸化炭素ガスは、触媒溶液中にバブリング（吹込み）してもよい。また、水素ガス及び二酸化炭素を含むガスを導入後、攪拌装置にて攪拌する、反応容器を回転させる等により触媒溶液と水素ガス及び二酸化炭素ガスを攪拌してもよい。

[0070] 反応に用いる二酸化炭素及び水素や触媒、溶媒などの反応容器内への導入方法については、特に制限されないが、すべての原料などを一括で導入してもよく、一部またはすべての原料などを段階的に導入してもよく、一部またはすべての原料などを連続的に導入してもよい。また、これらの方法を組み合わせた導入方法でもよい。

[0071] (炭酸水素塩及び炭酸塩)

本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法には、アルカリ土類金属の炭酸水素塩又は炭酸塩を用いる。

アルカリ土類金属の炭酸水素塩としては、例えば、炭酸水素カルシウム、

炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素ラジウム等が挙げられ、水に対する溶解度が高い観点から炭酸水素カルシウムが好ましい。

アルカリ土類金属炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸ラジウム等が挙げられる。

アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩におけるアルカリ土類金属は、カルシウムであることが好ましい。

反応液における塩基濃度は $0.1\text{ mol/L}$ 以上であることが好ましい。

反応液における塩基濃度はギ酸塩の最大製造量を増加させる観点から $0.1\text{ mol/L}$ 以上であることが好ましく、 $0.5\text{ mol/L}$ 以上であることがより好ましく、 $1\text{ mol/L}$ 以上であることがさらに好ましい。また、塩基由来の析出塩量が増えすぎて反応の攪拌が不利になることを抑えるため $30\text{ mol/L}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ mol/L}$ 以下であることがより好ましく、 $20\text{ mol/L}$ 以下であることがさらに好ましい。

反応液における塩基濃度が上記の範囲となるよう、アルカリ土類金属の炭酸水素塩及び炭酸塩を用いることが好ましい。

#### [0072] (反応条件)

本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法における反応条件は、特に限定されず、反応過程で反応条件を適宜変更することもできる。反応に用いる反応容器の形態は、特に限定されない。

反応温度は、特に限定されないが、反応を効率よく進行させるため、 $30^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上であることがより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。また、エネルギー効率の観点から $200^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $150^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0073] 反応時間は、特に限定されないが、例えば、ギ酸塩生成量を十分に確保する観点から $0.5$ 時間以上であることが好ましく、 $1$ 時間以上であることがより好ましく、 $2$ 時間以上であることがさらに好ましい。また、コストの観点から $24$ 時間以下であることが好ましく、 $20$ 時間以下であることがより

好ましく、18時間以下であることがさらに好ましい。

[0074] 第一の工程により生成するギ酸塩の濃度（水相中のギ酸塩の濃度）は、TONを高め、ギ酸塩を高収率かつ優れた生産性で製造するためには、0.1 mol/L以上であることが好ましく、0.5 mol/L以上であることがより好ましく、1 mol/L以上であることがさらに好ましい。また、ギ酸塩が溶解した状態で生産することで、生産工程を簡便にするためには30 mol/L以下であることが好ましく、25 mol/L以下であることがより好ましく、20 mol/L以下であることがさらに好ましい。

[0075] 第一の工程における反応終了後は、通常分離、後処理、精製操作等を行うことにより、反応溶液から均一系触媒を分離・回収し、アルカリ土類金属塩を単離することができる。

[0076] (第二の工程)

第二の工程は、第一の工程により得られた反応溶液から均一系触媒を含む溶液を分液により分離する工程である。

本発明の実施形態に係るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法は、更に、第二の工程を含むことが好ましい。

本発明の実施形態においては、二相系において反応が進行するため、反応により生成したアルカリ土類金属ギ酸塩は水相に溶出していく。そのため、有機溶媒に溶解しやすい均一系触媒を用いた場合は、有機相と水相とを分液することにより有機相を均一系触媒を含む溶液として分離し、均一系触媒を回収することができる。

分液の方法に特に限定はなく、通常の方法が用いられる。例えば、不活性ガス下で有機相または水相のいずれか一方を、反応容器のドレン口や取り付けのポンプ等を用いて取り出すことで分液することができる。

第二の工程により分離し、回収した均一系触媒は、第一の工程に再利用することができる。例えば、分離した均一系触媒を含む溶液をそのまま第一の工程に再利用してもよく、濃縮や精製等の操作により、均一系触媒の濃度を調整、又は単離し回収してもよい。



## 実施例

[0077] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0078] [触媒の合成]

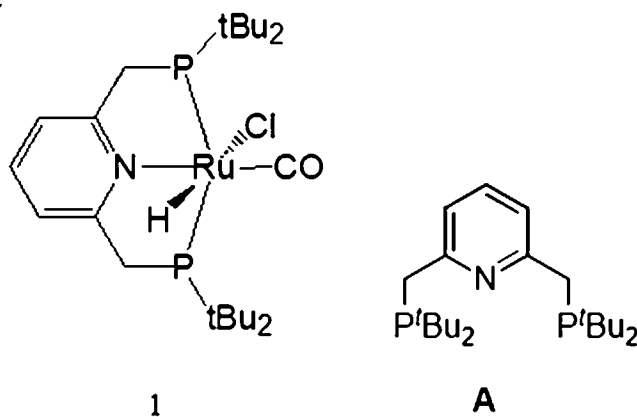
(合成例1) Ru触媒1の合成

下記の操作によりRu触媒1を合成した。

不活性雰囲気下で、 $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$  95.3 mg (0.1 mmol) のTHF (テトラヒドロフラン) (5 mL) 懸濁液に下記配位子A 40 mg (0.1 mmol) を加え、混合物を攪拌して65°Cで3時間加熱し反応を行った。その後室温(25°C)に冷却した。

得られた黄色の溶液を濾過し、濾液を真空下で蒸発乾固させた。得られた黄色の残留油を極少量のTHF (1 mL) に溶解し、ヘキサン (10 mL) をゆっくりと加えて黄色の固体を沈殿させ、それを濾過し、真空下で乾燥して、黄色の結晶であるRu触媒1 (55 mg、97%) を得た。下記に示すRu触媒1及び配位子A中、tBuはターシャリーブチル基を示す。

[0079] [化8]



[0080]  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\} (\text{C}_6\text{D}_6) : 90.8 (\text{s}), ^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) : -14.54 (\text{t}, 1\text{H}, J=20.0\text{Hz}), 1.11 (\text{t}, 18\text{H}, J=8.0\text{Hz}), 1.51 (\text{t}, 18\text{H}, J=8.0\text{Hz}), 2.88 (\text{dt}, 2\text{H}, J=$

16.0 Hz,  $J=4.0$  Hz), 3.76 (dt, 2H,  $J=16.0$  Hz,  $J=4.0$  Hz), 6.45 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 6.79 (t, 1H,  $J=8.0$  Hz).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 29.8 (s), 30.7 (s), 35.2 (t,  $J=9.5$  Hz), 37.7 (t,  $J=6.0$  Hz), 37.9 (t,  $J=6.5$  Hz), 119.5 (t,  $J=4.5$  Hz), 136.4 (s), 163.4 (t,  $J=5.0$  Hz), 209.8 (s).

[0081] (合成例2) Ru触媒7の合成

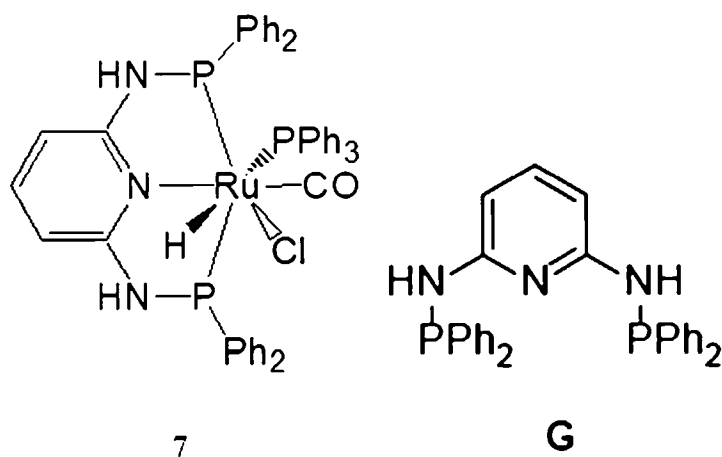
下記の操作によりRu触媒7を合成した。

不活性雰囲気下で、142.6 mgの配位子Gと284.6 mgの  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$  を5 mLのベンゼンに混ぜ、懸濁液を一晩還流した。生成した黄色の沈殿物をフィルター上に収集し、5 mLのエーテルで4回洗浄した。

沈殿物を真空中で乾燥させ、Ru触媒7を154.0 mg得た。

下記に示すRu触媒7及び配位子G中、Phはフェニル基を示す。

[0082] [化9]



[0083]  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 95.58 (br, s), 29.71 (s).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.92 (s, 2H), 8.11

(q, J = 6.6 Hz, 4H), 7.38–7.24 (m, 4H), 7.20 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 7.16–7.04 (m, 4H), 7.04–6.92 (m, 14H), 6.87 (td, J = 7.6, 2.1 Hz, 6H), 6.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.61 (d, J = 8.0 Hz, 2H), –7.22 (dt, J = 89.2, 23.1 Hz, 1H).

[0084] <実施例1>

(ギ酸カルシウム生成反応)

不活性ガス下のグローブボックス内で、攪拌棒を備えたガラスバイアルに、5 mLの水に炭酸カルシウムを5 mmol加え、その後5 mLのトルエンに、Ru触媒7を0.6 μmol、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドを270 μmol加えた後、バイアルをオートクレーブに入れ、オートクレーブを密封してグローブボックスの外に出した。

オートクレーブは攪拌しながら90℃まで加熱した。目的の温度に達したら、オートクレーブに水素が50 vol%と二酸化炭素が50 vol%含まれるガスを投入し4 MPaに加圧した。反応混合物を4.5時間攪拌した後、反応混合物を氷浴で冷却し、圧力を注意深く解放した。反応後の溶液の有機相（均一系触媒を含む溶液）を分離し、水相中に沈殿している未反応の炭酸カルシウムを除去することでギ酸カルシウムを含む水溶液を得た。

上記の操作により均一系触媒と、ギ酸カルシウムとが分離できた。

[0085] (水液中のギ酸カルシウムの定量方法)

ギ酸カルシウムを含む水溶液を100 μLとり、500 μLの重水に溶解させて、内部標準として300 μLのジメチルスルホキシドを追加した後、<sup>1</sup>H NMR測定を行った。溶液中に含まれるギ酸カルシウムのモル量 (mol) × (反応で生成したギ酸カルシウムのモル量 (mol)) は以下の式で算出した。X = (W/M) × (I<sub>a</sub> × I<sub>b</sub>/R) × (A/B)

[0086] W : ギ酸カルシウムの定量に使用したジメチルスルホキシド量 (g)、

M : ジメチルスルホキシドの分子量、

R : ギ酸カルシウムのプロトン数に対するジメチルスルホキシドのプロトン数の比率、

I a : ギ酸イオンのプロトンNMR積分値、

I b : ジメチルスルホキシドのNMR積分値、

A : サンプル溶液の質量 (g)、

B : 定量に使用した溶液質量 (g)

[0087] ここで、Wは0.33、Mは78.13、Rは6なので、以下となる。

$$X = 0.0007 \times I a \times I b \times (A / B)$$

[0088] (触媒のターンオーバー数 (TOF) の算出)

表1に記載の「触媒のTOF」の算出は、反応で生成したギ酸カルシウムのモル量 (mol) を、反応で使用した触媒のモル量である0.0006 (mol) で割ることで触媒のTONを算出し、さらに算出したTONを反応時間 (hr) である4.5で割り算することで求めた。

[0089] <比較例1>

非特許文献Green Chem., 2020, 22, 4995-5001記載のTable 2, Entry 6 (反応温度60°C、反応圧力 4 MPa (水素:二酸化炭素=1:1)、反応時間20時間) の記載を比較例1とした。該条件における触媒のTONが1750であり、このTONを反応時間 (hr) である20で割り算することで触媒のTOFを算出した。

[0090] <比較例2>

非特許文献Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004) 87-91記載のFig. 6. (反応温度50°C、反応圧力 5 MPa (水素:二酸化炭素=4:1)、反応時間24時間) の記載を比較例2とした。該条件において、Rh触媒濃度1 mmol/Lに対してギ酸カルシウム濃度が約220 mmol/Lまで生成していることから、生成したギ酸カルシウム濃度をRh触媒濃度で割り算することで触媒のTONを算出し、さらに反応時間 (hr) である24で割り算することでTOFを算出した。

[0091] 上記実施例及び比較例について表1に記載する。

[表1]

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
触媒系/反応系	均一系Ru触媒/2相系	不均一系Ru触媒/1相系	均一系Rh触媒/1相系
溶媒	水=5ml トルエン=5ml	水=20mL	水=10mL
塩基種	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
反応温度(°C)	90	60	50
反応圧力(MPa)	4 (水素:二酸化炭素=1:1)	4 (水素:二酸化炭素=1:1)	5 (水素:二酸化炭素=4:1)
反応時間(hr)	4.5	20	24
触媒のTOF	130	88	9.2
ギ酸カルシウムと均一系触媒の分離	可能	可能	不可能

[0092] 本発明の実施形態に係る製造方法を用いてアルカリ土類金属ギ酸塩を製造した実施例1は、高いTOFを示し、比較例1及び2に比べアルカリ土類金属ギ酸塩の生産効率に優れることが示された。

### 産業上の利用可能性

[0093] 本発明によれば、アルカリ土類金属ギ酸塩を高収率かつ優れた生産性で製造し得るアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法を提供することができる。

[0094] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

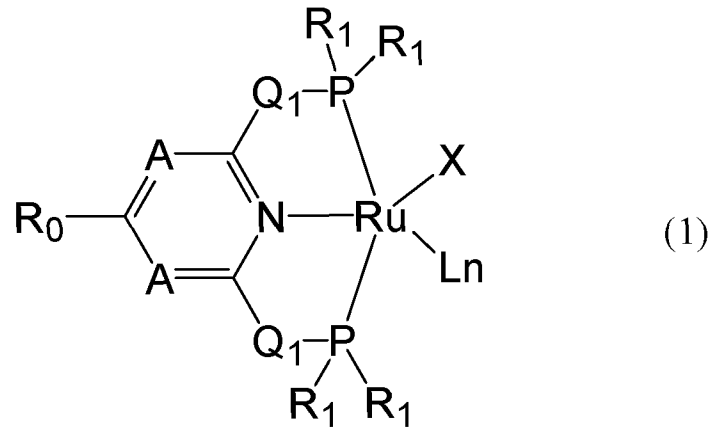
本出願は、2020年9月3日出願の日本特許出願（特願2020-148562）、2021年2月12日出願の日本特許出願（特願2021-021223）、2021年2月12日出願の日本特許出願（特願2021-021224）、2021年2月12日出願の日本特許出願（特願2021-021225）、2021年5月10日出願の日本特許出願（特願2021-079887）及び2021年5月17日出願の日本特許出願（特願2021-083416）に基づくものであり、その内容はここに参照として

取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 溶媒の存在下、  
前記溶媒が有機相と水相とに分離された状態で存在する二相系において、  
均一系触媒を用いて、  
水素と、二酸化炭素と、アルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩とを反応させてアルカリ土類金属のギ酸塩を製造する第一の工程を含む、アルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。
- [請求項2] 更に、前記第一の工程により得られた反応溶液から前記均一系触媒を含む溶液を分液により分離する第二の工程を含む、請求項1に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ土類金属が、カルシウムである、請求項1又は2に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。
- [請求項4] 前記均一系触媒が、ルテニウム、イリジウム、鉄、ニッケル、及びコバルトより選択される少なくとも一種の金属を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。
- [請求項5] 前記有機相は、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、メチルシクロヘキサン、及びシクロペンチルメチルエーテルより選択される少なくとも一種を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。
- [請求項6] 前記均一系触媒が金属錯体触媒であり、該金属錯体触媒の配位子を、更に添加する、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。
- [請求項7] 前記均一系触媒は、下記一般式(1)で表されるルテニウム錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、及びそれらの塩化合物より選択される少なくとも一種である、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

[化1]



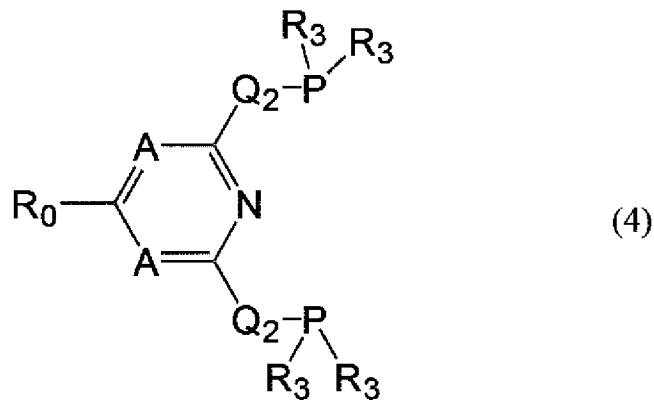
(一般式 (1) 中、 $R_0$  は水素原子又はアルキル基を表し、 $Q_1$  は各々独立して、 $CH_2$ 、 $NH$ 、又は $O$ を表し、 $R_1$  は各々独立して、アルキル基、又はアリール基を表し (ただし、 $Q_1$  が $NH$ 又は $O$ を表す場合は、 $R_1$  の少なくとも1つがアリール基を表す)、 $A$  は各々独立して、 $CH$ 、 $CR_5$ 、又は $N$ を表し、 $R_5$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表し、 $X$  はハロゲン原子を表し、 $n$  は $0 \sim 3$ を表し、 $L$  は、複数存在する場合は各々独立して、中性またはアニオン性の配位子を表す。)

[請求項8]

更に、下記一般式 (4) で表される配位子を添加する、請求項 7 に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。



[化2]



(一般式 (4) 中、 $R_0$  は水素原子又はアルキル基を表し、 $Q_2$  は各々独立して、NH、又はOを表し、 $R_3$  は各々独立して、アリール基を表し、 $A$  は各々独立して、CH、 $CR_5$ 、又はNを表し、 $R_5$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す。)

[請求項9] 前記第一の工程において、更に、相間移動触媒として4級アンモニウム塩を用いる、請求項1～8のいずれか一項に記載のアルカリ土類金属ギ酸塩の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031793

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C07C 51/00</i>(2006.01)i; <i>C07C 51/02</i>(2006.01)i; <i>C07C 53/02</i>(2006.01)i; <i>C07C 53/06</i>(2006.01)i; <i>C07F 15/00</i>(2006.01)i; <i>C07F 19/00</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/00</i>(2006.01)i; <i>C07B 61/00</i>(2006.01)i; <i>C07F 9/50</i>(2006.01)i; <i>B01J 31/02</i>(2006.01)i; <i>B01J 31/22</i>(2006.01)i; <i>B01J 31/24</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C07C51/00; C07C53/02; B01J31/24 M; C07F15/00 A; C07C53/06; B01J31/24 Z; B01J31/02 102Z; C07C51/02; C07B61/00 300; C09K3/00 102; C07F19/00; C07F9/50; B01J31/22 M; B01J31/02 102M</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C07C51/00; C07C51/02; C07C53/02; C07C53/06; C07F15/00; C07F19/00; C09K3/00; C07B61/00; C07F9/50; B01J31/02; B01J31/22; B01J31/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2021</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2021</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GUNASEKAR, Gunniya Hariyanandam et al. Eco-friendly upconversion of limestone into value added calcium formate. Green Chemistry. 29 June 2020, vol. 22, pages 4995-5001 fig. 1, table 1	1-6, 9
A		7, 8
Y	JOSZAI, Istvan et al. Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium (I)-tertiary phosphine complex CATalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004). 2004, vol. 224, pages 87-91 entire text, 3. Results and discussion etc.	1-6, 9
A		7, 8
Y	JP 2015-505857 A (BASF SE) 26 February 2015 (2015-02-26) claim 1, paragraphs [0008], [0013]	1-6, 9
A		7, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
05 October 2021		12 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TANAKA, Ryo et al. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir (III)-Pincer Complexes. Journal of the American Chemical Society. 23 September 2009, vol. 131 (40), pages 14168-14169 scheme 1	1-9
A	BERTINI, Federica et al. Efficient and Mild Carbon Dioxide Hydrogenation to Formate Catalyzed by Fe (II) Hydrido Carbonyl Complexes Bearing 2, 6- (Diaminopyridyl) diphosphine Pincer Ligands. ACS Catalysis. 30 March 2016, vol. 6 (5), pages 2889-2893 scheme 1, scheme 2	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/031793**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-505857 A	26 February 2015	WO 2013/092157 A1 claim 1, pages 3-4	
		EP 2794540 A1	
		CN 103998409 A	
		KR 10-2014-0105577 A	
<hr/>			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 51/00(2006.01)i; C07C 51/02(2006.01)i; C07C 53/02(2006.01)i; C07C 53/06(2006.01)i;                  C07F 15/00(2006.01)i; C07F 19/00(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i;                  C07F 9/50(2006.01)i; B01J 31/02(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; B01J 31/24(2006.01)i                  FI: C07C51/00; C07C53/02; B01J31/24 M; C07F15/00 A; C07C53/06; B01J31/24 Z; B01J31/02 102Z;                  C07C51/02; C07B61/00 300; C09K3/00 102; C07F19/00; C07F9/50; B01J31/22 M; B01J31/02 102M</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C51/00; C07C51/02; C07C53/02; C07C53/06; C07F15/00; C07F19/00; C09K3/00; C07B61/00; C07F9/50;                  B01J31/02; B01J31/22; B01J31/24</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>GUNASEKAR Gunniya Hariyanandam, et al., Eco-friendly upconversion of limestone into valueadded calcium formate, Green Chemistry, 2020.06.29, Vol.22, p.4995-5001 Fig.1, Table 1</td> <td>1-6, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JOSZAI Istvan, et al., Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex CAtalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004), 2004, Vol.224, p.87-91 全文 (3. Results and discussion等)</td> <td>1-6, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7, 8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	GUNASEKAR Gunniya Hariyanandam, et al., Eco-friendly upconversion of limestone into valueadded calcium formate, Green Chemistry, 2020.06.29, Vol.22, p.4995-5001 Fig.1, Table 1	1-6, 9	A		7, 8	Y	JOSZAI Istvan, et al., Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex CAtalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004), 2004, Vol.224, p.87-91 全文 (3. Results and discussion等)	1-6, 9	A		7, 8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
Y	GUNASEKAR Gunniya Hariyanandam, et al., Eco-friendly upconversion of limestone into valueadded calcium formate, Green Chemistry, 2020.06.29, Vol.22, p.4995-5001 Fig.1, Table 1	1-6, 9															
A		7, 8															
Y	JOSZAI Istvan, et al., Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex CAtalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004), 2004, Vol.224, p.87-91 全文 (3. Results and discussion等)	1-6, 9															
A		7, 8															
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献				
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																	
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.10.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.10.2021</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>三木 寛 4H 4151</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>																

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-505857 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 26.02.2015 (2015 - 02 - 26) 請求項 1、段落0008,0013	1-6, 9
A		7, 8
A	TANAKA Ryo, et al., Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes, Journal of the American Chemical Society, 2009.09.23, Vol.131(40), p.14168-14169 Scheme 1	1-9
A	BERTINI Federica, et al., Efficient and Mild Carbon Dioxide Hydrogenation to Formate Catalyzed by Fe(II) Hydrido Carbonyl Complexes Bearing 2,6-(Diaminopyridyl)diphosphine Pincer Ligands, ACS Catalysis, 2016.03.30, Vol.6(5), p.2889-2893 Scheme 1, Scheme 2	1-9

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/031793

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-505857 A	26.02.2015	WO 2013/092157 A1 Claim1, 第3-4頁	
		EP 2794540 A1	
		CN 103998409 A	
		KR 10-2014-0105577 A	