

申請日期	89.11.7.
案 號	89123187
類 別	C07C 45/00, B01J 23/00

A4
C4

TP14186

538030

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用配基混合物從烯烴催化製造醛類之方法
	英 文	PROCESS FOR THE CATALYTIC PREPARATION OF ALDEHYDES FROM OLEFINS USING LIGAND MIXTURES
二、發明人 創作	姓 名	1. 迪亞特黑斯 (Dr. Dieter Hess) 2. 德克羅特格 (Dr. Dirk Röttger) 3. 戴特勒塞連 (Dr. Detlef Selent) 4. 艾明伯納 (Prof. Dr. Armin Borner)
	國 籍	1.-4. 皆屬德國
三、申請人	住、居所	1. 德國 D-45570 瑪耳波耳巴曼街 16 號 2. 德國 D-45657 瑞林豪森魏特荷勒威格 67 3. 德國 D-10318 柏林安德納契街 2 號 4. 德國 D-18059 羅斯托克伊姆溫克 40
	姓 名 (名稱)	奧塞諾石蠟化學有限公司 (OXENO OLEFINCHEMIE GmbH)
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國 D-45764 瑪耳波耳巴曼街 1 號
	代 表 人 姓 名	愛德華威斯爾 (Dr. Eduard Wessel) 馬泰斯威格納 (Matthias Wegener)

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
德

1999年11月12日 199 54 510.3

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請
閱
讀
背
面
之
注
意
事
項
再
填
寫
本
頁
各
欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明係關於一種在包括第 8 族過渡金屬、亞磷酸配位基與官能化磷酸鹽配位基之催化劑存在下，藉烯烴或烯烴混合物之催化氫甲醯化製備醛類之方法。

醛類，特別是具有 4 至 25 個碳原子者，可藉具有少一個碳原子之烯烴之催化氫甲醯化製備(羰氧化法)。這些醛類之氫化產生醇類，其可用於，例如，製備塑性劑或作為清潔劑。醛類之氧化產生羧酸，其可用於，例如，製備用於表面塗層之乾燥加速劑或作為 PVC 之安定劑。

用於氫甲醯化之催化劑系統之型式及最適反應條件視使用之烯烴之反應性而定。氫甲醯化之簡明回顧、催化劑之實例、及其應用領域、目前之工業方法等，可在 B, Cornils、W.A.Herrmann(編者)之 Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, Weinheim, 紐約, Basel, 劍橋, 東京, 1996, 第 1 卷, 第 29-104 頁中發現。烯烴反應性對其結構之依附性敘述於，例如，J.Falbe 之 "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, J. Falbe, 柏林, 海登堡, 紐約, 1980, 第 95 頁以下。同樣地已知異構辛烯之不同反應性(B.L.Haymore、A. van Hasselt、R. Beck 之 Annals of the New York Acad. Sci., 415(1983), 第 159-175 頁)。

各種方法與催化劑使得將許多烯烴氫甲醯化為可能的。就量而言為重要的之原料為丙烯，由其得到正-與異-丁醛。

五、發明說明 (3)

作為羰氧化法之進料之工業烯烴混合物經常包括具有不同分支程度、在分子中之不同雙鍵位置、及亦可有不同碳原子數之各種結構之烯烴。典型實例為萃餘物 I，其為 C₄-烯烴 1-丁烯、2-丁烯與異丁烯之混合物。其對藉 C₂-C₅-烯烴或其他易得之高碳烯烴之二聚合、三聚合或其他低聚合，或藉烯烴之共低聚合形成之烯烴混合物特別正確。可氫甲醯化以產生對應醛類混合物之工業烯烴混合物之實例為三丙烯與四丙烯及二丁烯、三丁烯與四丁烯。

氫甲醯化之產物由起始烯烴之結構、觸媒系統與反應條件決定。在不發生烯烴中雙鍵移動之條件下，其在以下稱為非異構化條件，在雙鍵所在之分子處引入甲醯基，其可生成 2 種不同之產物。因此，例如，1-戊烯之氫甲醯化可形成己醛與 2-甲基戊醛。在除了實際氫甲醯化亦發生烯烴中雙鍵移動之異構化條件下之 1-戊烯氫甲醯化，預期 2-乙基丁醛成為額外之產物。

如果尋求用於製備清潔劑與塑性劑之醇類作為羰基醛類之下游產物，在羰氧化法中應主要製備線形醛類。由其合成之產物具有特別有利之性質，例如，由其製備之塑性劑之低黏度。

上述之工業烯烴混合物經常僅含低比例之具有終端雙鍵之烯烴。為了將其轉化成其中存在比原始烯烴混合物中多之終端氫甲醯化烯烴之產物，氫甲醯化必須在異構化條件不進行。適合用於此目的之方法為，例如，使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

鈷催化劑之高壓氫甲醯化。然而，這些方法具有其形成相當大量之副產物之缺點，例如，烷屬烴、縮醛或醚類。

在使用銻錯合物作為催化劑時，配位基亦對醛類之產物組合物具有重要之影響。未修改羰基銻錯合物催化具有終端與內雙鍵之烯烴之氫甲醯化，此種烯烴亦可為分支，而產生具有高分支度之醛類。終端氫甲醯化烯烴之比例遠比在鈷-氫甲醯化產物之情形小。

在包括銻與三有機磷茂(例如，三苯磷茂)之經配位基修改催化劑系統之存在下，以高選擇性將 α -烯烴終端氫甲醯化。雙鍵之異構化及/或內雙鍵之氫甲醯化幾乎完全不發生。

具有終端雙鍵之烯烴在含大型亞磷酸配位基之催化劑系統存在下之氫甲醯化，無法以同時高轉化率及高正/異選擇性令人滿意地進行。

配位基對氫甲醯化中活性與選擇性之影響之回顧可在上列 B.Cornils 與 W.A.Herrmann 之書中發現。比較磷茂或亞磷酸配位基，技術文獻僅有幾件磷酸二酯(在以下稱為磷酸酯)在氫甲醯化中作為配位基用途之刊物。JP-A Hei 9-268152、WO 98/43935、與 JP-B Hei 9-255610 專利敘述用於非環形或環形烯烴或烯烴混合物之氫甲醯化，包括銻、三有機磷酸配位基或雙牙磷酸配位基之催化劑系統。然而，並未揭示具有內雙鍵之烯烴之氫甲醯化。此外，並無產物結構之資訊，特別是內對終端氫甲醯化之比例。

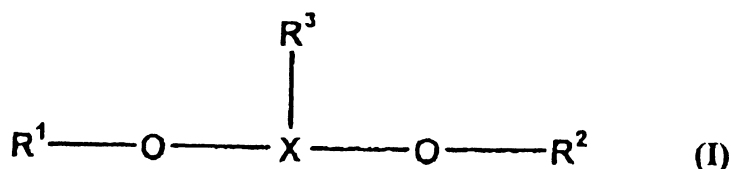
五、發明說明 (4)

W097/20795 專利敘述一種其中使用金屬有機磷酸鹽與立體位阻有機磷配位基之氫甲醯化方法。此種配位基組合據稱藉個別配位基之不同催化活性作為總系統活性之指標。W097/20795 專利中並未敘述磷酸配位基。

此外，多牙聚亞磷酸配位基作為氫甲醯化催化劑之組份之用途，例如，由 EP 0 214 622 專利得知。在此亦同時使用各種配位基。配位基混合物對產物線性之影響並未敘述；特別地，並未揭示所希望之朝向線形醛類之反應方向。

因此，本發明之目的為提供一種烯烴之氫甲醯化方法，其造成分支、未分支、終端或內烯烴以高產率及以高選擇性被終端地氫甲醯化，即，其造成主要製備線形醛類。已令人驚奇地發現，在包括第 8 族過渡金屬與磷酸鹽、砷酸鹽、與銻酸鹽之催化劑存在下，其中存在有機亞磷酸鹽，烯烴之氫甲醯化以高產率及高選擇性造成線形、終端氫甲基化產物。

本發明因此提供一種藉由對應烯烴之催化氫甲醯化製備具有 4 至 25 個碳原子醛類之方法，其中使用之催化劑包括週期表第 8 族之過渡金屬，其中存在式 I 配位基 A



其中 X = As、Sb 或 P，及

R¹、R²、R³：各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

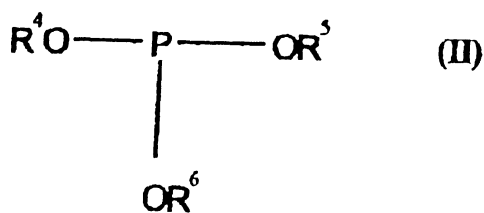
裝

訂

線

五、發明說明 (5)

取代脂族、環脂族或芳族烴基團，
其中基團 R^1 、 R^2 、 R^3 之二可共價地鍵聯，其條件為烴基團 R^1 、 R^2 、 R^3 至少之一含選自包括 O、S、N、F、Cl、Be、I、Se 與 Te 之雜原子，及式 II 配位基 B



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 ：各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族、環脂族或芳族烴，
其中基團 R^4 、 R^5 、 R^6 之二可共價地鍵聯。

本發明之方法可以良好之總轉化率製備主要為終端醛類，即，具有高正：異比例之產物。其對具有適度正：異選擇性之良好產率或具有高正：異選擇性之適度產率之已知方法產生顯著之改良。

對應醛類之烯烴因本發明之方法延伸 1 個碳原子，即，對應之烯烴比醛類少 1 個碳原子。

用於本發明方法之配位基 A 在以下稱為雜官能化磷酸、砷酸或銻酸鹽。為了本發明之目的，這些雜官能化磷酸、砷酸或銻酸鹽為含週期表第 V 主族原子 (P、As、Sb) 之化合物，其具有 1 對自由電子對及 2 個接氧原子之單鍵及 1 個接碳原子之單鍵。式 I、III、IV、V、VI、與 VII 及表 1 之實例顯示本發明方法之可能配位基 A。

除了第 5 主族之原子，配位基 A 含至少 1 個具有至少 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

對自由電子對之其他雜原子。第 5 主族之原子與其他雜原子以金屬原子可同時對這些原子分子內配位之方式，位於配位基 A 中。例如，其為在磷原子、雜原子及中間原子可與配位金屬原子形成 4-至 15-員環，較佳為 4-9 員環之情形。這些雜原子可為氧、硫、氮、氟、氯、溴、碘、硒、或碲。這些雜原子可存在於如醚、硫醚、與第三胺之官能基及 / 或為碳鏈或環之一部份。配位基 A 亦可得到超過 1 個之符合這些需求之雜原子。依照本發明使用之配位基 A 應可在雜原子與金屬之間形成配位鍵，其比第 V 主族原子，即，P、As、Sb，與金屬之間為弱。

在技術文獻中，瞬間與金屬具有強交互作用、但較弱(不穩定)交互作用之配位基經常稱為半不穩定配位基(回顧文件：A.Bader、E.Linder 之 Coord.Chem.Rev. 1991,108,27-110；C.S.Slone、D.A.Weinberger、C.A.Mirkin 之 Prof.Inorg.Chem.1999,48,233)。在某些文獻實例之情形，配位基之瞬間、較弱交互作用，即，雜原子與金屬，已可藉 X-射線結構分析而證實。在本雜官能化配位基 A 之情形，配位情形為未知的，但是可由金屬配位之立體者量結論，例如，磷原子對雜原子。

適合之催化活性金屬為元素週期表第 8 族金屬，例如，銠、鈷、鉑、或鈱。

在本發明之方法中，用於氫甲醯化之活性催化劑錯合物由週期表第 8 族之鹽或金屬化合物(催化劑先質)、配位基 A 與 B、一氧化碳、及 H₂(其在氫甲醯化時有利地原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

地發生)形成。這些催化劑成分可一起或分別地引入方法中；催化劑錯合物然後藉由與合成氣體之反應形成。習用之催化劑先質為，例如，辛酸鹽、壬酸鹽或乙醯基醋酮酸鹽。金屬對配位基 A 與 B 之莫耳比例在各情形為 1:1 至 1:100，較佳為 1:1 至 1:50。實際上，已發現可使用 1:5、1:10 或 1:20 之金屬/配位基比例。反應混合物中之金屬濃度為 1ppm 至 1000ppm 之範圍，較佳為 5ppm 至 300ppm 之範圍。本發明方法中之反應溫度為 60°C 至 180°C，較佳為 90°C 至 150°C 之範圍，及壓力為 1-300 巴，較佳為 10-60 巴。

用於本方法之配位基 A 可具有式 I、III、IV、V、VI、與 VII 之結構。

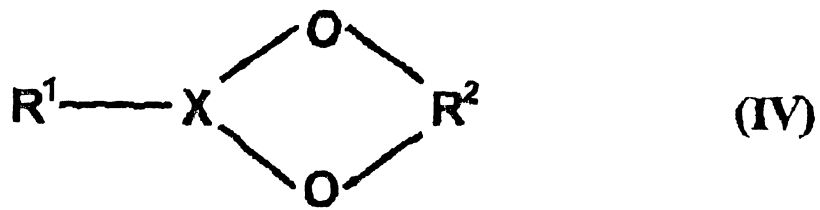
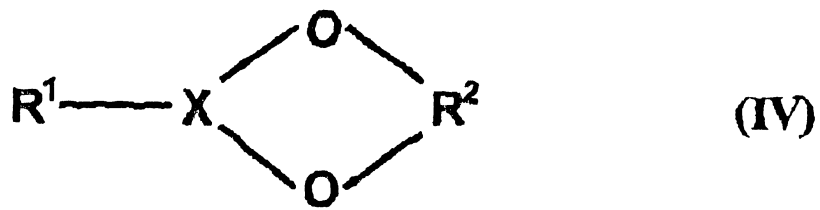
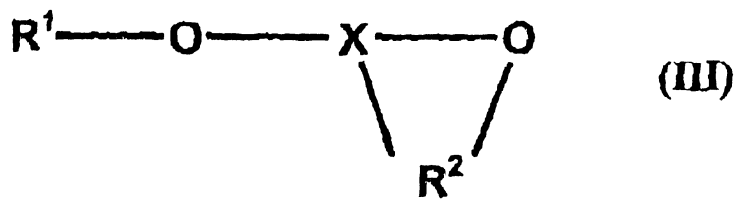
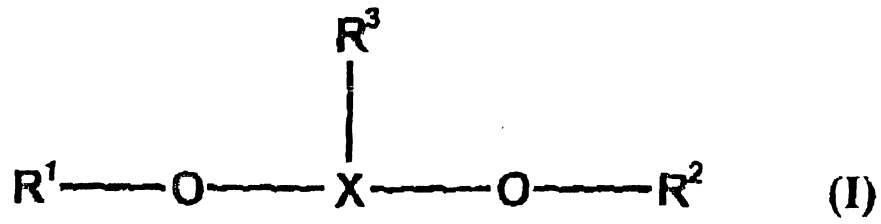
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)



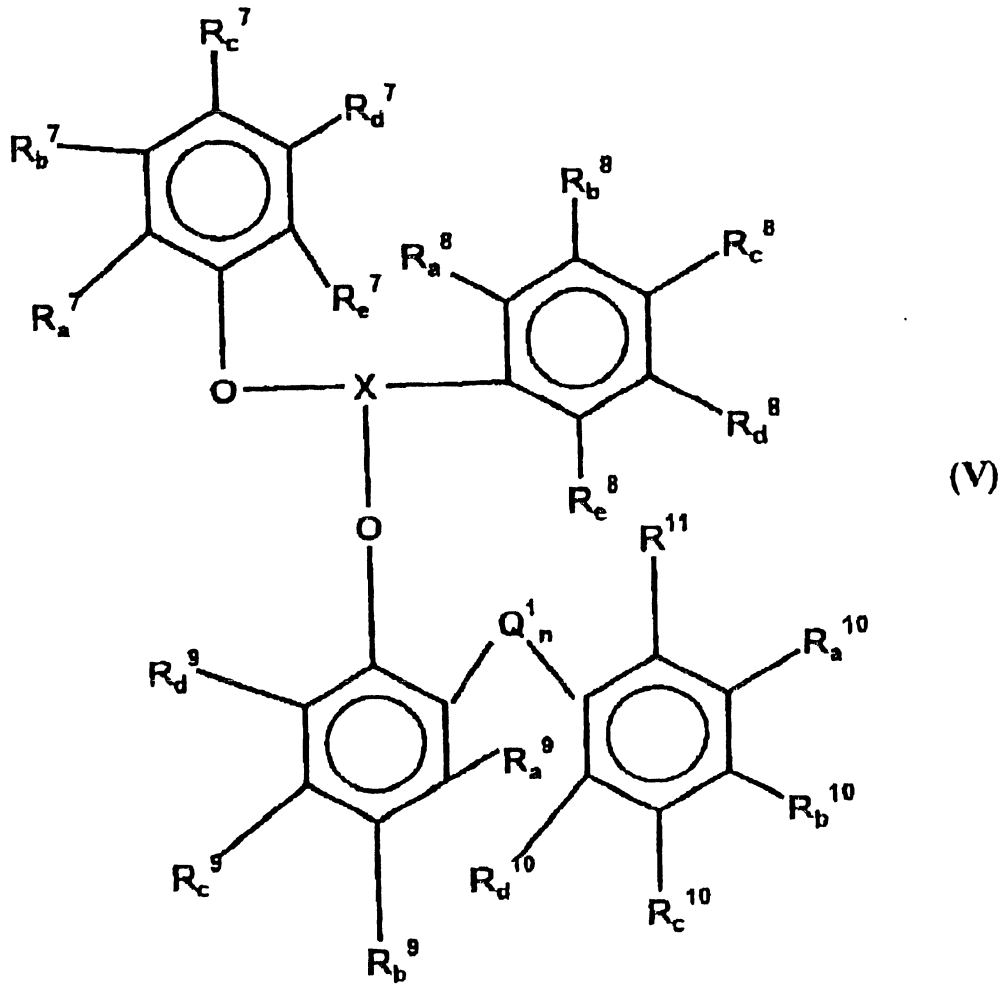
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)



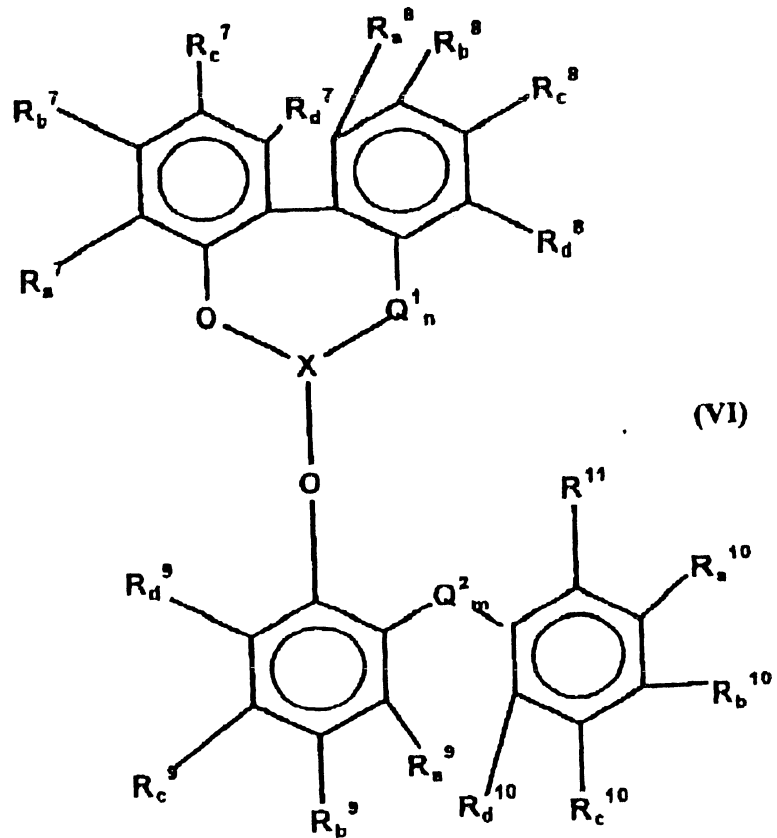
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)



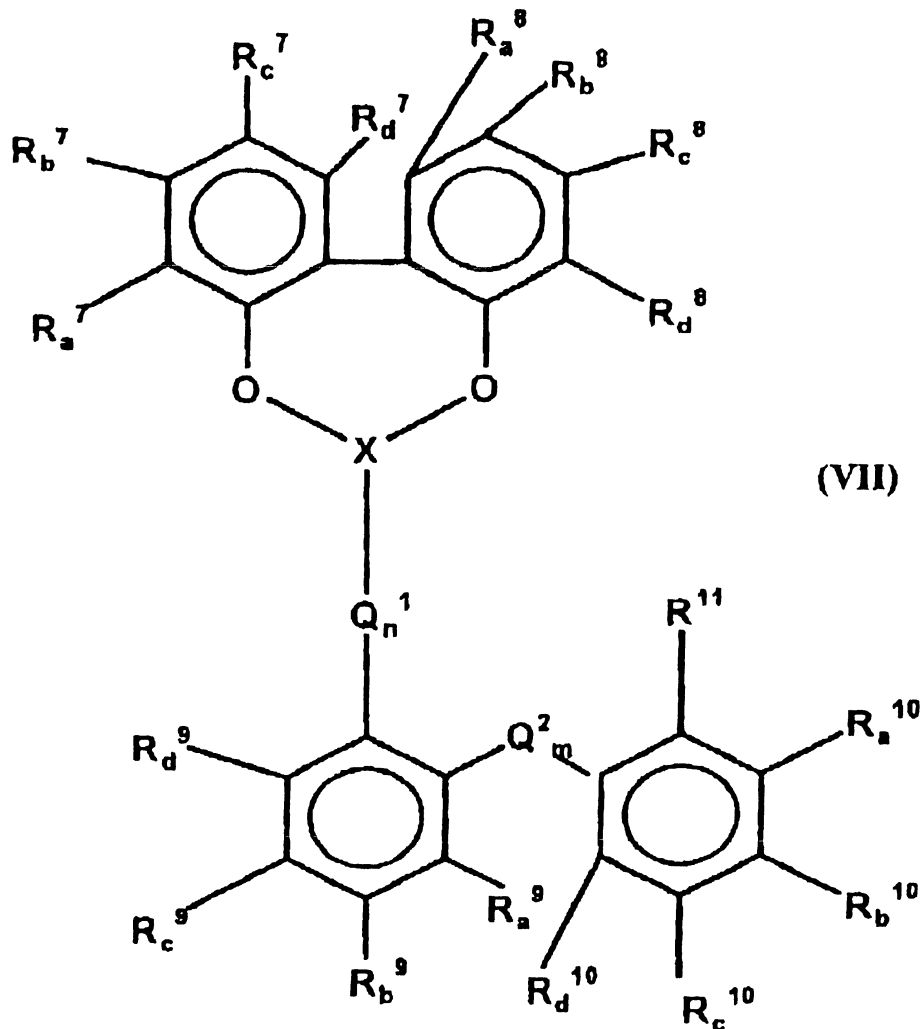
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(II)



在這些式中，基團 R^1 、 R^2 與 R^3 各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族、環脂族或芳族烴基團，其條件為烴基團 R^1 、 R^2 、 R^3 至少之一含選自包括 O、S、N、F、Cl、Be、I、Se 與 Te 之雜原子。基團 R^1 、 R^2 、與 R^3 之二可彼此共價地鍵聯。式 III 與 IV 中之基團 R^2 當然為二價烴基團。

基團 R_{a-e}^7 、 R_{a-e}^8 、 R_{a-d}^9 、與 R_{a-d}^{10} 各為 H、脂族或芳族烴基團、或脂族或芳族烷氧基，其各具有 1 至 25 個

五、發明說明(12)

碳原子，其中在各情形中具有標示 a-e 之取代基可為相同或不同的。

具有適當取代式樣之配位基 A 之實例示於表 1。

R^{11} 為 $-O-R^{12}$ 、 $-\text{CH}_2-O-R^{12}$ 、 $-\text{COOR}^{12}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SR}^{12}$ 、
 $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$ ，

其中 R^{12} 與 R^{13} 可為相同或不同，而且如 R^7 所定義，及
 $M=\text{H}$ 、 H 、 Li 、 Na 、 K 、 NH_4 。

基團 R^7_{a-e} 、 R^8_{a-e} 、 R^9_{a-d} 、與 R^{10}_{a-d} 之實例為： H

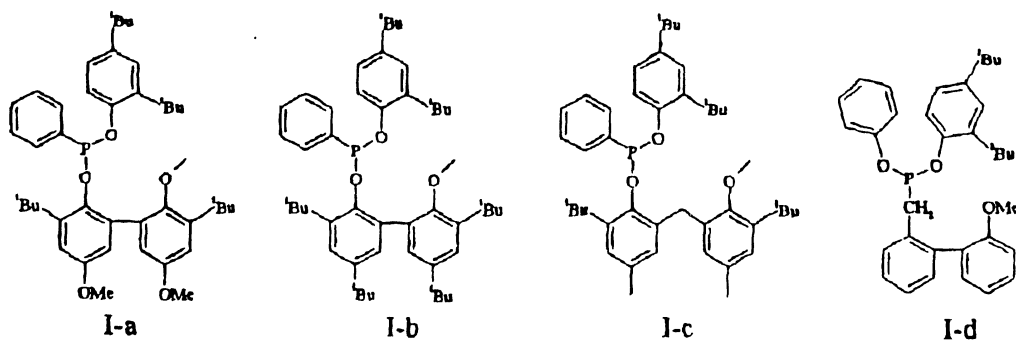
、第三丁基、甲氧基、乙氧基、第三丁氧基、異丙基、
 與第三戊基。

X 為磷、砷、或銻原子。

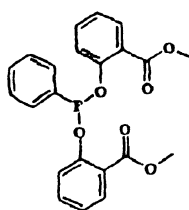
Q^1 與 Q^2 各為亞甲基或式 $\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$ ，其中 R^{14} 與 R^{15} 可為
 相同或不同，而且如 R^7 所定義。標示 n 與 m 各為 0 或 1。

可用於本發明方法之 A 型配位基之實例為：

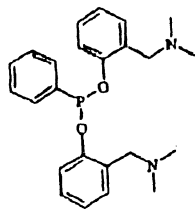
表 1



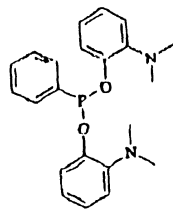
五、發明說明(13)



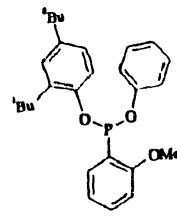
I-e



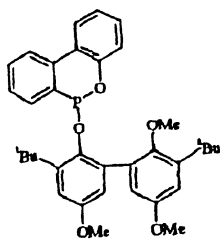
I-f



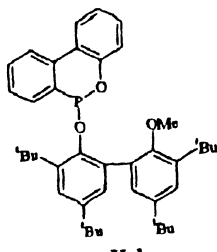
I-g



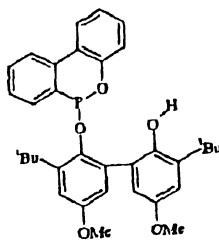
I-h



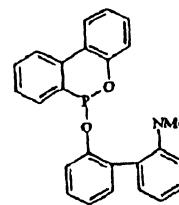
II-a



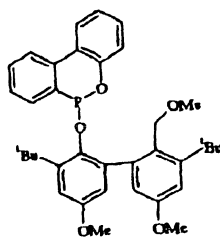
II-b



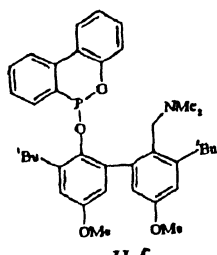
II-c



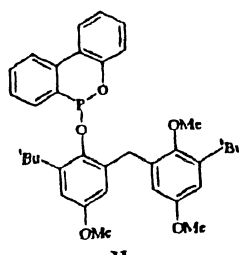
II-d



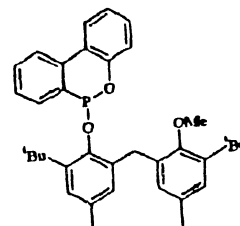
II-e



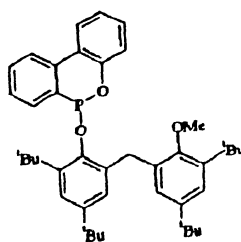
II-f



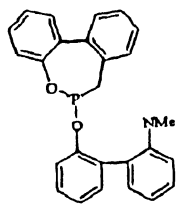
II-g



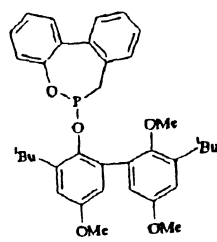
II-h



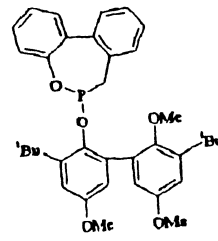
II-i



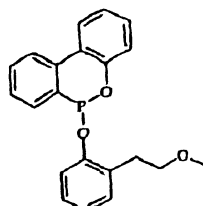
II-j



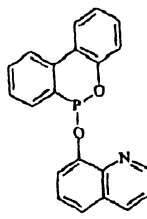
II-k



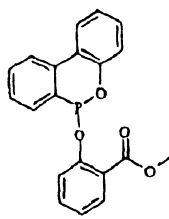
II-l



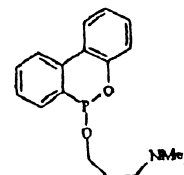
II-m



II-n



II-o



II-p

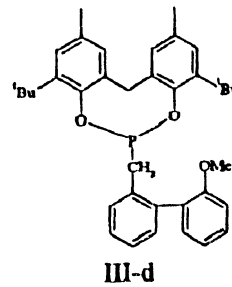
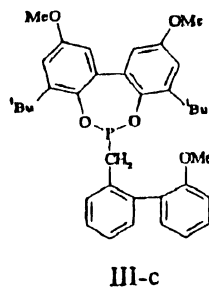
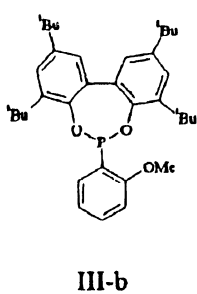
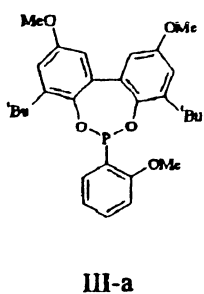
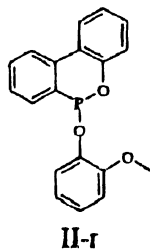
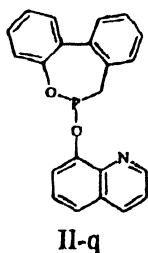
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

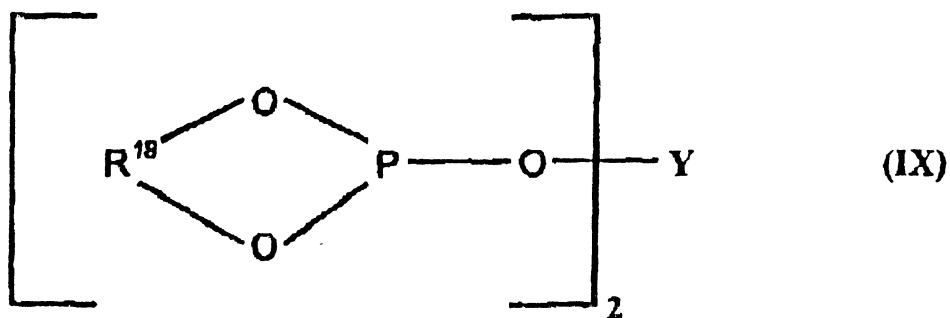
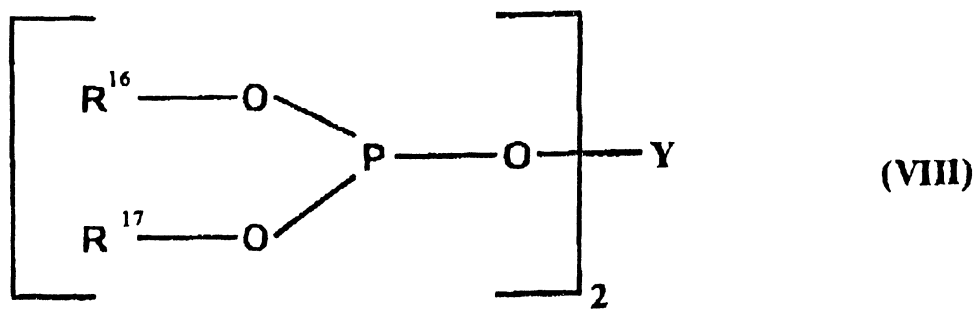
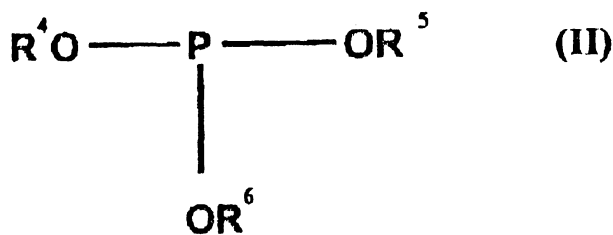
訂

線

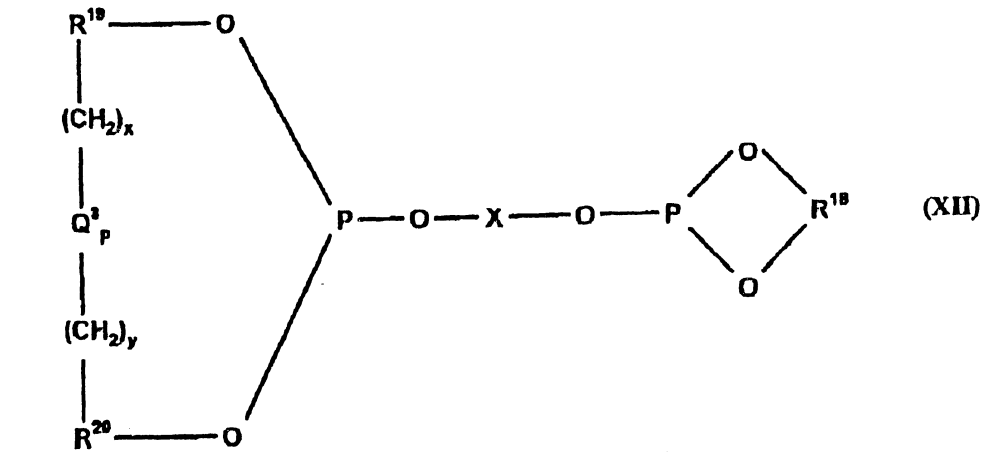
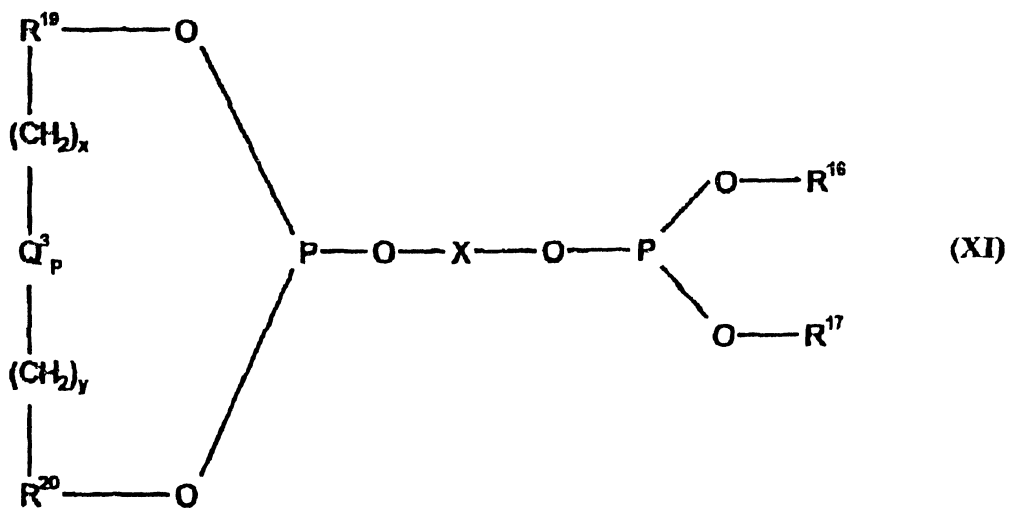
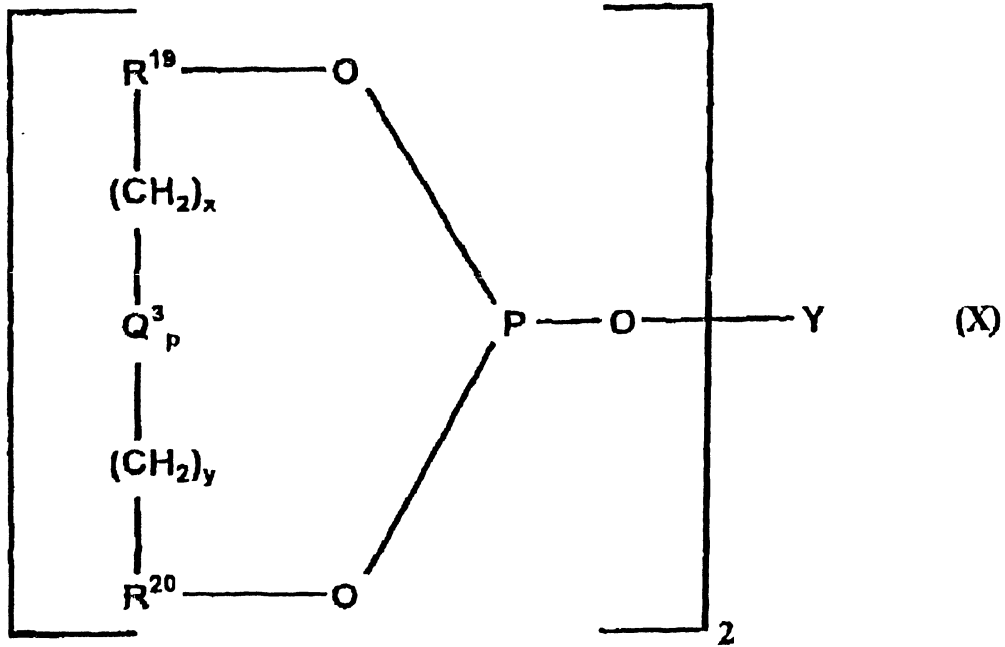
五、發明說明(14)



可用於本發明方法之配位基 B 爲：



五、發明說明(15)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

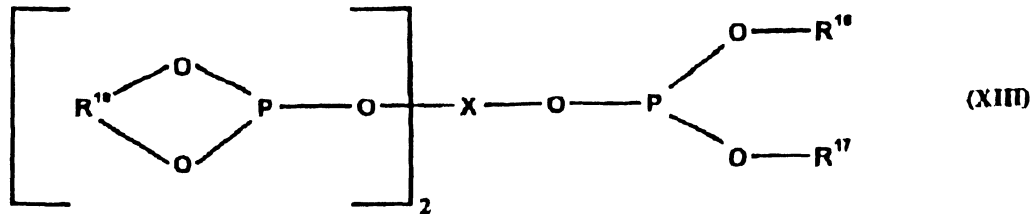
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(16)



基團或取代基為：

R^{16} 、 R^{17} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{16} 與 R^{17} 可為相同或不同，及

R^{18} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，及

R^{19} 、 R^{20} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{19} 與 R^{20} 可為相同或不同，

Q^3 ： $C(R^{21})_2$ 、 O 、 S 、 NR^{21} 、 $Si(R^{21})_2$ 、 CO ，其中 $R^{21}=H$ ，或具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族或芳族烴基團，

X 、 y 、 p ：0 至 5 之整數，

Y ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團。

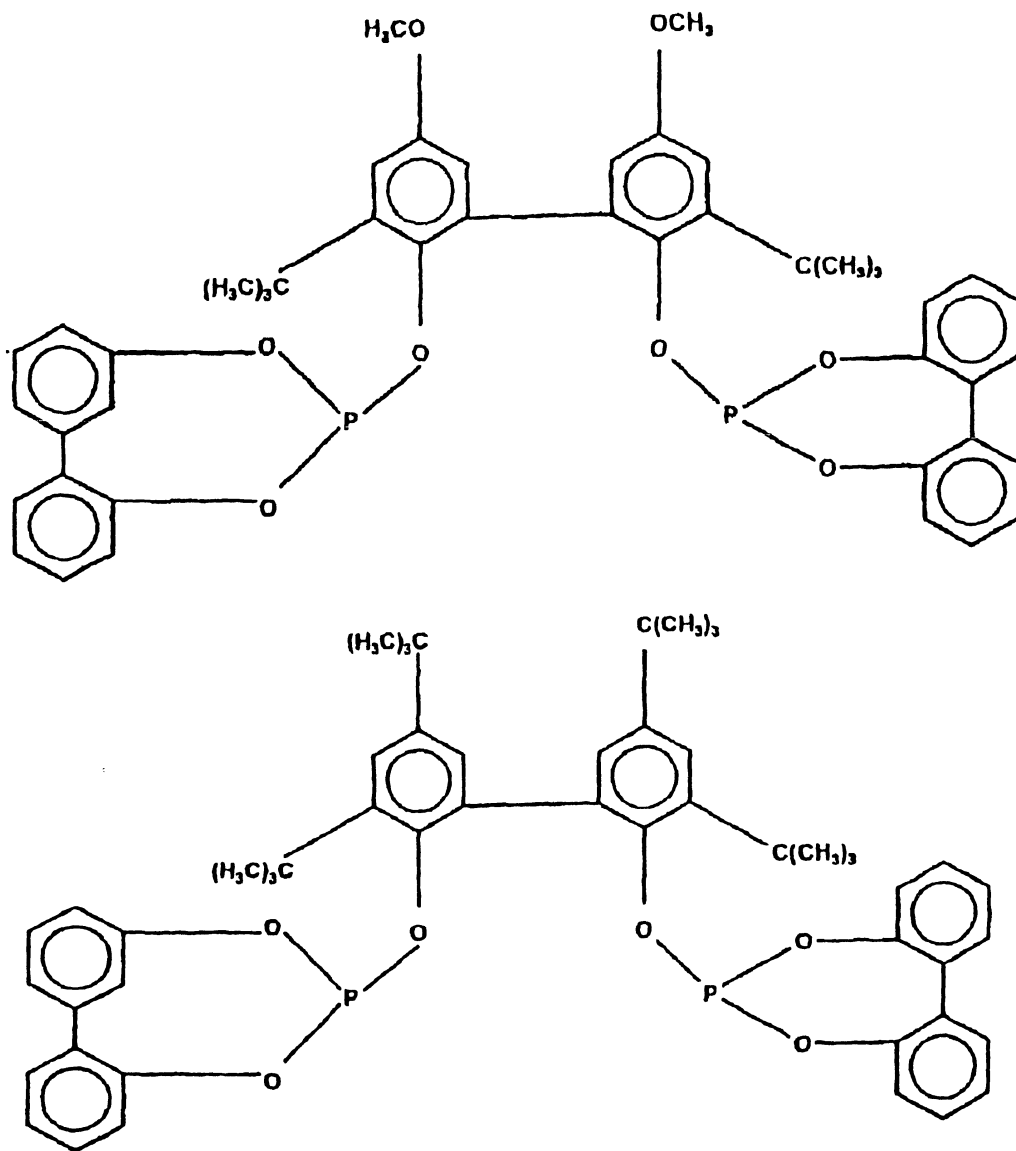
基團 Y 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 之實例為甲基、乙基、丙基、丁基、芳基、苯基或萘基。這些基團各可為未取代或經由如硝基、羧酸基、羰基、氰基、胺基、羧基、磺基、矽烷基、醯基、烷基或芳基或鹵素所取代。

R^{16} 與 R^{17} 為單價基團，而 Y 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 與 Q^3 為上述基之二價基團。

五、發明說明(一七)

此型配位基為已知的；其製備與用途敘述於如美國專利 4,668,651;4,748,261;4,769,498;4,774,361; 4,885,401;5,113,022, 5,179,055;5,202,297; 5,235,113;5,254,741;5,264,616;5,312,996;5,364,950 與 5,391,801.

至於 B 型之較佳配位基，可使用以下之化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

催化劑，即第 8 族過渡金屬及配位基 A 與 B，可均勻地溶於包括起始材料(烯烴)與產物(醛類、醇類、高沸物)之氫甲醯化混合物中。如果需要，可加入額外之溶劑，如醇類或醛類，其在此情形再度較佳為氫甲醯化之產物。

使用本發明方法之氫甲醯化之起始材料為烯烴或烯烴之混合物，特別是具有 4 至 25，較佳為 4 至 16，特佳為 4 至 8 個碳原子，及終端或內 C-C 雙鍵之單烯烴，例如，1-或 2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-、2-或 3-己烯、在丙烯之二聚合中得到之 C₆-烯烴混合物(二丙烯)、庚烯、2-或 3-甲基 4-己烯、辛烯、2-甲基庚烯、3-甲基庚烯、5-甲基-2-庚烯、6-甲基-2-庚烯、2-乙基-1-己烯、在丁烯之二聚合中得到之異構 C₈-烯烴混合物(二丁烯)、壬烯、2-或 3-甲基辛烯、在丙烯之三聚合中得到之 C₉-烯烴混合物(三丙烯)、癸烯、2-乙基 4-辛烯、十二烯、在丙烯之四聚合或丁烯之三聚合中得到之 C₁₂-烯烴混合物(四丙烯或三丁烯)、十四烯、十六烯、在丁烯之四聚合中得到之 C₁₆-烯烴混合物(四丁烯)、及藉具有不同碳原子數(較佳為 2 至 4)之烯烴之共低聚合製備之烯烴混合物，如果需要，在分餾蒸餾後產生具有相同或類似鏈長之餾份。同樣地可使用藉費雪-關合成製造之烯烴或烯烴混合物，及藉乙烯之低聚合得到之烯烴或可經位變反應得到之烯烴。較佳之起始材料為 C₄-、C₈-、C₉-、C₁₂-、或 C₁₆-烯烴混合物。

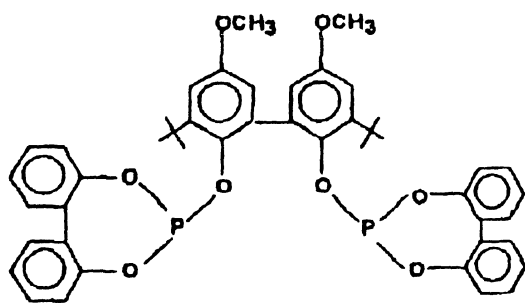
五、發明說明(19)

使用雜官能化配位基之本發明方法使得以空間-時間產率將 α -烯烴、分支、內與內分支烯烴氫甲醯化為可能的。應注意之狀態為高產率之終端氫甲醯化烯烴，即使僅低比例之具有雙鍵之烯烴存在於起始材料中。

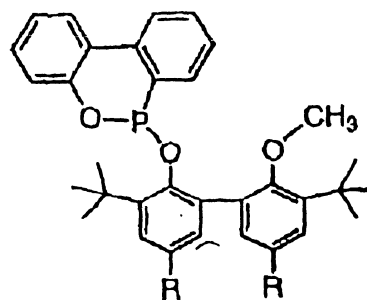
用於本發明方法之配位基混合物之配位基 A 與 B 顯示獨特之協同效果，及產生良好之高線性產物之產率，即，良好之產物正：異比例，即使是在使用分支烯烴作為起始材料時。

以下之實例描述本發明但非限制其由申請專利範圍定義之範圍。

藉由實例之方式，使用以下之配位基進行各種烯烴之氫甲醯化：



配位基 1



配位基 2 (R = OCH₃)

為了與本發明之方法比較，檢驗配位基 1 與參(2,4-二-第-丁基苯基)亞磷酸基(TDTBPP, 配位基 3)之混合物。

配位基 1 對應 B 型配位基，配位基 2 對應 A 型配位基。所有之百分比為重量比，除非另有指示。

在得自 Berghof 之 300 毫升實驗熱壓器中進行實驗。為了此目的，將 60 克之烯烴+40 克之 Texanol 置於熱壓器。在

五、發明說明(20)

實驗開始時，將配位基與 Rh 先質溶於 60 克之 Texanol 且藉壓力滴管引入。使用之催化劑先質為 0.135 克之壬酸銻(對應 200 毫克/公斤之 Rh)。經充氣攪拌器以壓力保持固定之速率將合成氣體(50 體積%之 H₂, 50 體積%之 CO)計量。反應時間為 8 小時，攪拌器速度為每分鐘 1000 圈。實驗在 140°C 及 20 巴進行。

實驗 1

在使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(P:Rh=10:1)、與 60 克之 2,4,4-二甲基-2-戊烯之實驗中，在 8 小時及 140°C 與 20 巴後形成具有內雙鍵之分支烯烴，僅 1.6%之 3,5,5-二甲基己醛。

實驗 2

在使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(P:Rh=10:1)、與 60 克之 2,4,4-二甲基-1-戊烯之實驗中，在 8 小時及 140°C 與 20 巴後得到 76.5%之 3,5,5-二甲基己醛轉化率。

實驗 3

在使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(R:Rh=10:1)、與 60 克含約 3.3%之 1-辛烯之未分支辛烯混合物之實驗中，在 8 小時及 140°C 與 20 巴後得到 91.9%之正壬醛轉化率。配位基因此產生優良之 1-壬醛選擇性。

實驗 4

在使用 200ppm 之 Rh、配位基 2(P:Rh=10:1)、與 60 克之 2,4,4-三甲基-2-戊烯之實驗中，得到僅 11.3%之 3,5,5-三甲基己醛轉化率，但是產物混合物含 63.8%之 2,4,4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄨ)

三甲基 4-戊烯。

實驗 5

在使用 200ppm 之 Rh、配位基 2(P:Rh=10:1)、與 60 克之 2,4,4-三甲基 4-戊烯之實驗中，得到 46.4% 之 3,5,5-三甲基己醛轉化率。

實驗 6

在使用 200ppm 之 Rh、配位基 2(P:Rh=10:1)、與 60 克含約 3.3% 之 1-辛烯之未分支辛烯混合物之實驗中，在 8 小時及 140°C 與 20 巴得到 27.7% 之正壬醛轉化率，及約 70% 之總轉化率。

實驗 7

使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(P:Rh=10:1)、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以 40% 之轉化率在實驗產物中產生 3.53 之比例。

實驗 8

使用 200ppm 之 Rh、配位基 2(P:Rh=10:1)、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以 30% 之轉化率在實驗產物中產生 0.7 之正/異比例。

實驗 9

使用 200ppm 之 Rh，配位基 1(P:Rh=2:1)、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以 70% 之轉化率在實驗產物中產生 0.96 之正/異比例。

實驗 10

使用 200ppm 之 Rh、配位基 1 與配位基 2 之混合物(在各

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (>>)

情形 P:Rh=5:1)、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時時之反應時間後以 73%之轉化率在實驗產物中產生 1.83 之正/異比例。混合物令人驚奇地產生遠比使用個別配位基可得之轉化率高之轉化率，而正/異比例仍高。

實驗 11

使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(P:Rh=5:1)與配位基 2(P:Rh=10:1)之混合物、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以 83%之轉化率在實驗產物中產生 1.29 之正/異比例。混合物如此產生良好之正/異比例及甚至比實例 11 更高之轉化率。

配位基 1 與 2 之混合物因此顯示獨特之協同效果。

實驗 12 至 14：比較例

實驗 12

使用 200ppm 之 Rh、配位基 1 與配位基 3 之混合物(在各情形 P:Rh=10:1)、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以 37%之轉化率在實驗產物中產生 3.41 之正/異比例。

實驗 13

使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(P:Rh=5:1)與配位基 3(P:Rh=10:1)之混合物、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以僅 40%之轉化率在實驗產物中產生 3.61 之正-異比例。

實驗 14

使用 200ppm 之 Rh、配位基 1(P:Rh=2:1)與配位基 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(→)

(P:=10:1)之混合物、與 60 克之二正丁烯作為烯烴，在 8 小時之反應時間後以 93%之轉化率在實驗產物中產生 0.71 之正/異比例。配位基 1 與配位基 3 之混合物因此累加地表現。並未觀察到如在依照本發明使用配位基 1 與配位基 2 之混合物之情形之轉化率協同效果。

表 3 提供實驗結果之歸納。

表 3：

	配位基		起始烯烴	轉化率 %	選擇性 正：異
	P：	Rh			
1	1,	10:1	2,4,4-三甲基-2-戊烯	1.6	
2	1,	10:1	2,4,4-三甲基-1-戊烯	76.5	
3	1,	10:1	正辛烯	91.9	
4	2,	10:1	2,4,4-三甲基-2-戊烯	11.3	
5	2,	10:1	2,4,4-三甲基-1-戊烯	46.4	
6	2,	10:1	正辛烯	70.0	0.65
7	1,	10:1	二正丁烯	40	3.53
8	2,	10:1	二正丁烯	30	0.7
9	1,	2:1	二正丁烯	70	0.96
10	1, 5:1+2, 5:1		二正丁烯	73	1.83
11	1, 5:1+2,10:1		二正丁烯	83	1.29
12	1,10:1+3,10:1		二正丁烯	37	3.41
13	1, 5:1+3,10:1		二正丁烯	40	3.61
14	1, 2:1+3,10:1		二正丁烯	93	0.71

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

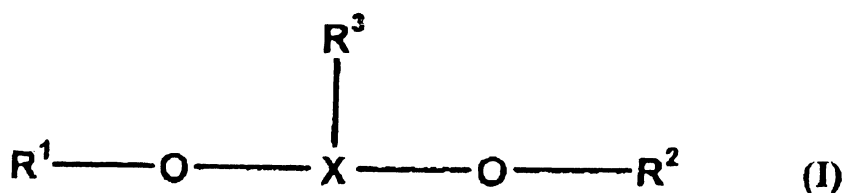
訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

用配基混合物從烯烴催化製造醛類
之方法

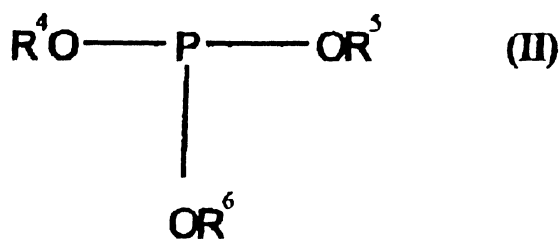
本發明係關於一種藉對應烯烴之催化氫甲醯化製備具有 4 至 25 個碳原子之醛類之方法，其中使用之催化劑包括週期表第 8 族之過渡金屬，其中存在式 I 配位基 A



其中 X=As、Sb 或 P，及

R¹、R²、R³：各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族、環脂族或芳族烴基團，

其中基團 R¹、R²、R³ 之二可共價地鍵聯，其條件為烴基團 R¹、R²、R³ 至少之一含選自包活 O、S、N、F、Cl、Be、I、Se 與 Te 之雜原子，及式 II 配位基 B



其中 R⁴、R⁵、R⁶：各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族、環脂族或芳族烴，

其中基團 R⁴、R⁵、R⁶ 之二可共價地鍵聯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

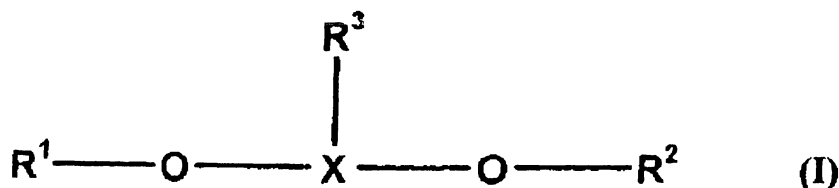
訂

線

四、英文發明摘要 (發明之名稱：

PROCESS FOR THE CATALYTIC PREPARATION OF
ALDEHYDES FROM OLEFINS USING LIGAND MIXTURES

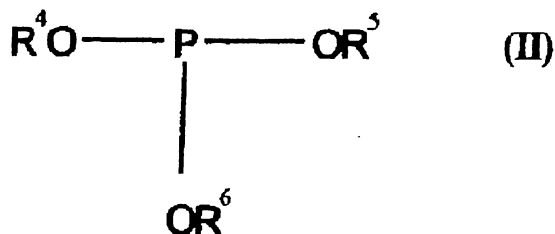
The invention relates to a process for preparing aldehydes having from 4 to 25 carbon atoms by catalytic hydroformylation of the corresponding olefins, wherein the catalyst used comprises a metal of transition group 8 of the Periodic Table in the presence of a ligand A of the formula I



where X = As, Sb or P and

R¹, R², R³: are each a substituted or unsubstituted aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon radical having from 1 to 50 carbon atoms,

where two of the radicals R¹, R², R³ can be covalently linked with the proviso that at least one of the hydrocarbon radicals R¹, R², R³ contains a heteroatom selected from the group consisting of O, S, N, F, Cl, Be, I, Se and Te, and a ligand B of the formula II



where R⁴, R⁵, R⁶: are each a substituted or unsubstituted aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon having from 1 to 50 carbon atoms,

where two of the radicals R⁴, R⁵ and R⁶ can be covalently linked.

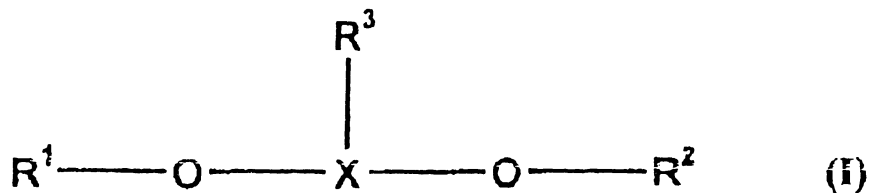
六、申請專利範圍

第 89123187 號「用配基混合物從烯烴催化製造醛類之方法」專利案

(91 年 9 月 30 日修正)

六申請專利範圍：

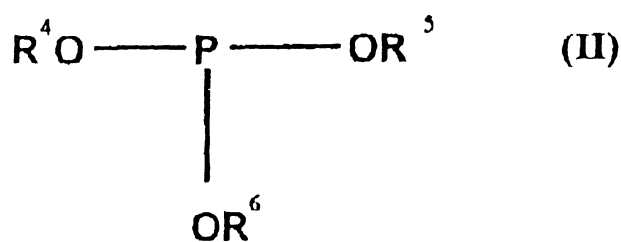
1. 一種藉由對應烯烴之催化氫甲醯化製備具有 4 至 25 個原子之醛類之方法，其中使用之催化劑包括週期表第 8 族之過渡金屬於式 I 配位基 A 存在下



其 X 為 As、Sb 或 P，及

R¹、R²、R³：各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族、環脂族或芳族烴基團，

其基團 R¹、R²、R³ 之二者可共價地鍵聯，其條件為烴基團 R¹、R²、R³ 至少之一含選自包括 O、S、N、F、Cl、Be、I、Se 與 Te 之雜原子，及式 II 配位基 B

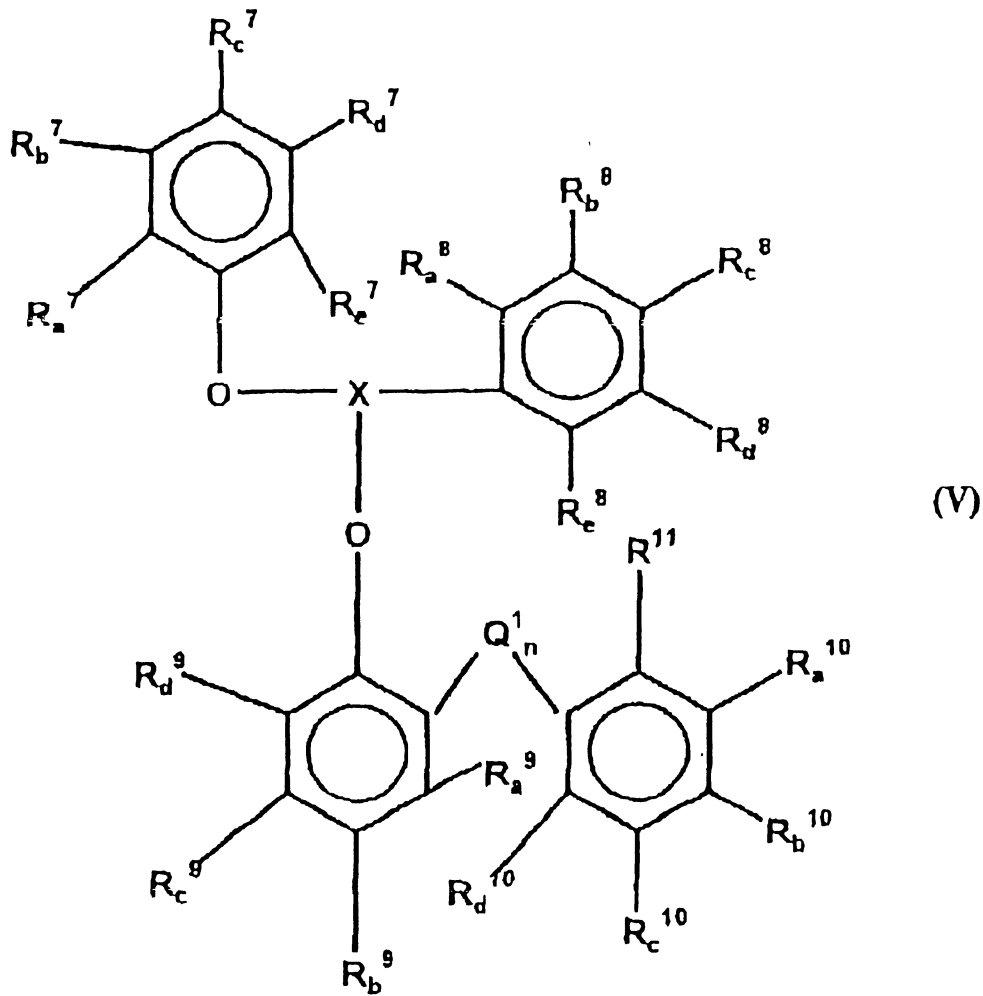


其 R⁴、R⁵、R⁶：各為具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族、環脂族或芳族烴，

其基團 R⁴、R⁵、R⁶ 之二者可共價地鍵聯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用之配位基 A 具有 III

六、申請專利範圍



其 X 為 As、Sb 或 P，

R^7_{a-e} 、 R^8_{a-e} 、 R^9_{a-d} 、與 R^{10}_{a-d} 為 H、脂族或芳族烴基團、脂族或芳族烷氧基，其各具有 1 至 25 個碳原子，其中在各情形中具有標示 a-e 之取代基可為相同或不同，

R^{11} 為 $-O-R^{12}$ 、 $-\text{CH}_2-O-R^{12}$ 、 $-\text{COOR}^{12}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ ，其中 R^{12} 與 R^{13} 可為相同或不同，而且如

六、申請專利範圍

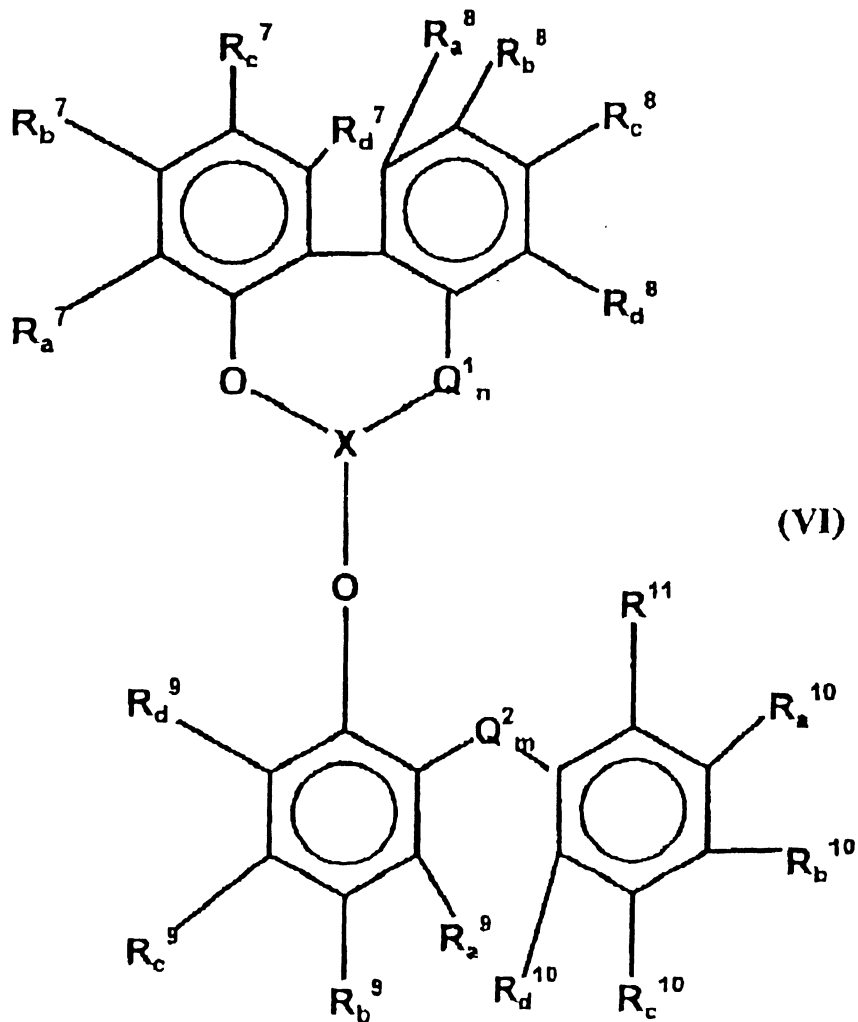
R^7 所定義，及 M 為 H 、 Li 、 Na 、 K 、 NH_4 ，

Q^1 為 $CR^{14}R^{15}$ ，其中 R^{14} 與 R^{15} 可為相同或不同，而且如 R^7 所定義，及

n 為 0 或 1。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用之配位基

A 具有 VI



其 X 為 As 、 Sb 或 P ，

R^7_{a-d} 、 R^8_{a-d} 、 R^9_{a-d} 、與 R^{10}_{a-d} 為 H 、脂族或芳族烴

六、申請專利範圍

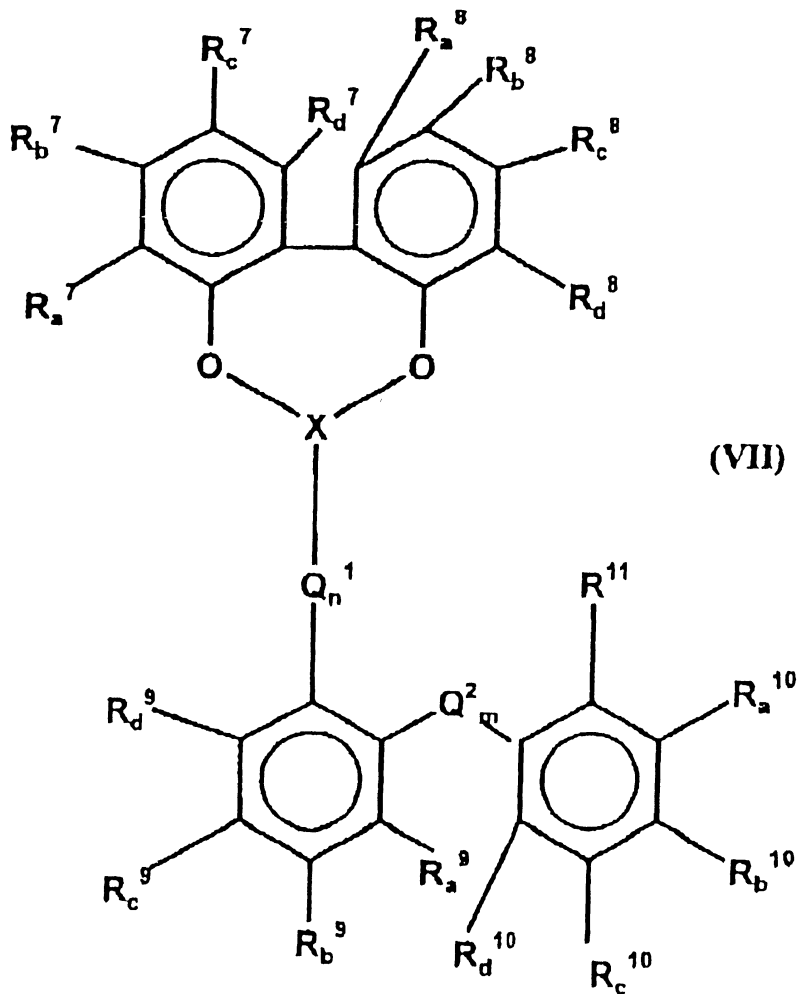
基團、脂族或芳族烷氧基，其各具有 1 至 25 個碳原子，其中在各情形中具有標示 a-d 之取代基可為相同或不同，

R^{11} 為 $-O-R^{12}$ 、 $-\text{CH}_2-O-R^{12}$ 、 $-\text{COOR}^{12}$ 、 $-\text{COOM}$ 、
 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$ 、
 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ ，

Q^1 、 Q^2 為 $\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$ ，其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 與 R^{15} 可為相同或不同，而且如 R^7 所定義，及 M 為 H 、
 Li 、 Na 、 K 、 NH_4 ，及

n 為 0 或 1。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用之配位基 A 具有 VII



六、申請專利範圍

其 X 為 As、Sb 或 P，

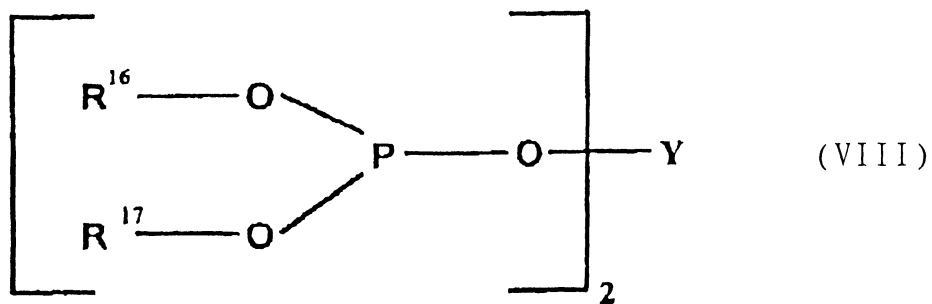
R^7_{a-d} 、 R^8_{a-d} 、 R^9_{a-d} 、與 R^{10}_{a-d} 為 H、脂族或芳族烴基團、脂族或芳族烷氧基，其各具有 1 至 25 個碳原子，其中在各情形中具有標示 a-d 之取代基可為相同或不同，

R^{11} 為 $-O-R^{12}$ 、 $-\text{CH}_2-O-R^{12}$ 、 $-\text{COOR}^{12}$ 、 $-\text{COOM}$ 、
 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$ 、
 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ ，

Q^1 、 Q^2 為 $\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$ ，其中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 與 R^{15} 可為相同或不同，而且如 R^7a 所定義，及 M 為 H、Li、Na、K、 NH_4 ，及

n、m 為 0 或 1。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之方法，其中使用之配位基 B 具有式 VIII

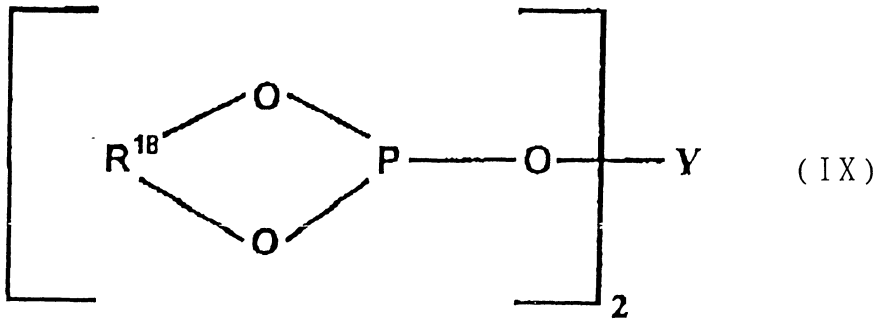


其 R^{16} 、 R^{17} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{16} 與 R^{17} 可為相同或不同，及

Y 為具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團。

六、申請專利範圍

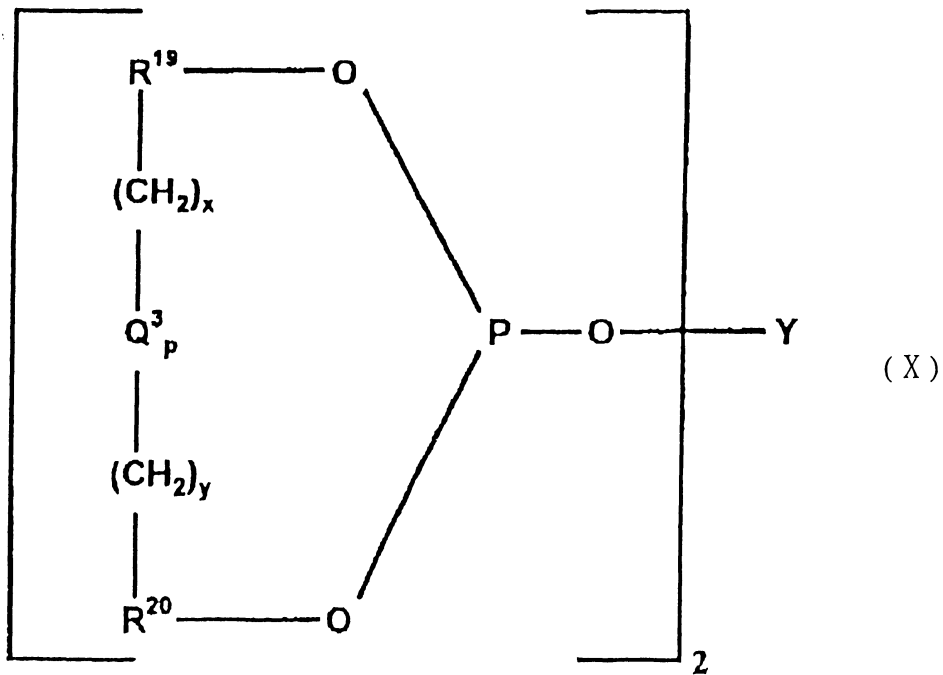
8. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之方法，其中使用之配位基 B 具有式 IX



其 R^{18} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，及

Y 為具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團。

9. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之方法，其中使用之配位基 B 具有式 X



六、申請專利範圍

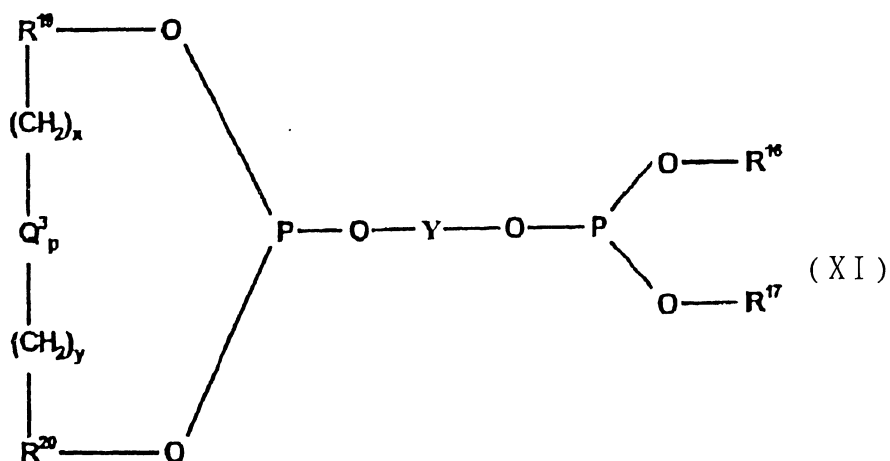
其 R^{19} 、 R^{20} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{19} 與 R^{20} 可為相同或不同，

Q^3 ： $C(R^{21})_2$ 、 O 、 S 、 NR^{21} 、 $Si(R^{21})_2$ 、 CO ，其中 R^{21} 為 H ，或具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族或芳族烴基團，

Y ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，及

x 、 y 、 p ：0 至 5。

10. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之方法，其中使用之配位基 B 具有式 XI



其 R^{16} 、 R^{17} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{16} 與 R^{17} 可為相同或不同，

R^{19} 、 R^{20} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{19} 與 R^{20} 可為相同或不同，

Q^3 ： $C(R^{21})_2$ 、 O 、 S 、 NR^{21} 、 $Si(R^{21})_2$ 、 CO ，其中 R^{21} 為 H ，或具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取

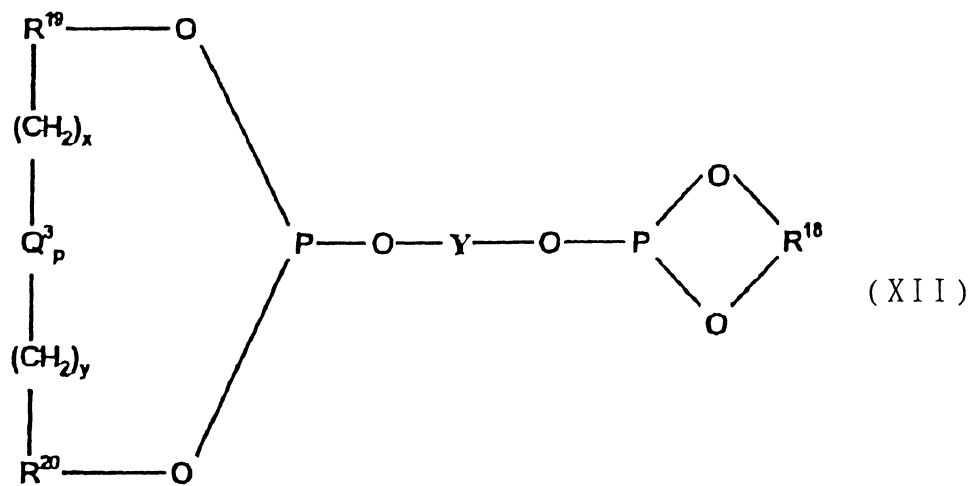
六、申請專利範圍

代脂族或芳族烴基團，

x 、 y 、 p ：0 至 5，及

Y ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團。

11. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之方法，其中使用之配位基 B 具有式 XII



其 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{18} 、 R^{19} 與 R^{19} 可為相同或不同

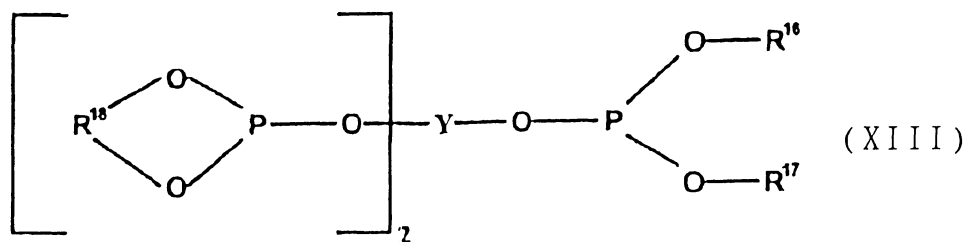
Q^3 ： $C(R^{21})_2$ 、 O 、 S 、 NR^{21} 、 $Si(R^{21})_2$ 、 CO ，其中 R^{21} 為 H ，或具有 1 至 50 個碳原子之經取代或未取代脂族或芳族烴基團，

x 、 y 、 p ：0 至 5，及

Y ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團。

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之方法，其中使用之配位基 B 具有式 XIII



其 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團，其中 R^{16} 、 R^{17} 與 R^{18} 可為相同或不同，及

Y ：具有 1 至 50 個碳原子之脂族或芳族經取代或未取代烴基團。