

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年2月20日 (20.02.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/034476 A1

(51) 国际专利分类号:
C07F 9/50 (2006.01) *C07C 45/50* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/116378

(22) 国际申请日: 2018年11月20日 (20.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810941095.5 2018年8月17日 (17.08.2018) CN

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 丁云杰 (DING, Yunjie); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。李存耀 (LI, Cunyao); 中国辽宁省大连市中

山路457号, Liaoning 116023 (CN)。汪文龙 (WANG, Wenlong); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。严丽 (YAN, Li); 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街24号, Liaoning 110014 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, 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,

(54) Title: POROUS ORGANIC CAGE LIGAND CONTAINING P AND N AND COMPLEX CATALYST AND APPLICATION

(54) 发明名称: 一种含P、N多孔有机笼配体及络合物催化剂和应用

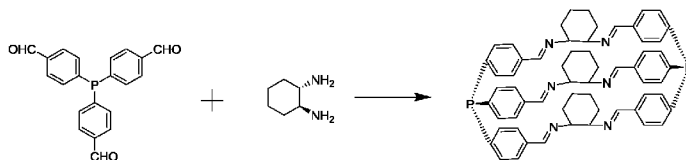


图2

(57) Abstract: The present invention relates to a porous organic cage ligand containing P and N and preparation method for the porous organic cage ligand, and application of a corresponding complex catalyst in hydroformylation of olefin. A catalyst formed by the P and N porous organic cage ligand and a transition metal is in a homogeneous phase reaction state during reaction, reactants and catalytic centers are in full contact, and a good catalytic performance is ensured; an alcohol solvent is added after the reaction is finished, the P and N porous organic cage ligand complex catalyst is crystallized from a reaction system, and recycling of a catalyst is simply achieved. The porous organic cage ligand containing P and N is formed by crosslinking by using P and N ligands of which functional groups such as an aldehyde group and an amino group are functionalized as monomers and using corresponding polyamine or polyaldehyde as a comonomer. A complex catalyst formed by the P and N porous organic cage ligand and the transition metal in the present invention has a good performance in hydroformylation, a TOF value of the catalyst can reach 3000 h⁻¹ or more, the selectivity of alkane of the obtained products is less than 1%, and the selectivity of aldehyde is 90% or more.

(57) 摘要: 本发明是一种含P、N多孔有机笼配体及其制备方法和相应的络合物催化剂在烯烃氢甲酰化反应中应用, 反应时P、N多孔有机笼配体与过渡金属形成的催化剂处于均相反应状态, 反应物和催化中心充分接触, 保证了良好的催化性能, 反应结束后加入醇类溶剂, P、N多孔有机笼配体络合物催化剂从反应体系中结晶出来, 较为简易的实现催化剂的回收。含P、N多孔有机笼配体以醛基、氨基等官能团功能化的P、N配体为单体, 以相应的多元胺或多元醛为共单体交联而成。本发明的P、N多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂在氢甲酰化反应中有很好的表现, 催化剂TOF值可达3000h⁻¹以上, 得到的产物中烷烃选择性低于1%, 醛的选择性在90%以上。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种含 P、N 多孔有机笼配体及络合物催化剂和应用

技术领域

本发明属于催化及精细化工领域，具体涉及一种含 P、N 多孔有机笼配体及其制备方法和相应的络合物催化剂在氢甲酰化反应中的应用。

5 背景技术

醛是很常用的化学中间体，化学性质较为活泼，醛可以氧化生成羧酸及相应的酯，以及脂肪胺等；醛还可以通过加氢还原生成醇，醇可作为有机溶剂、增塑剂和表面活性剂等广泛应用于精细化工领域，醛本身及后续的衍生产品都是非常有用的化学中间体。工业上醛的合成方式有多种，烯烃氢甲酰化反应属于典型的原子经济反应，可将
10 烯烃与合成气(CO/H₂)接近 100%选择性地转化成产品醛，废物零排放，通过烯烃氢甲酰化反应绿色合成醛的过程越来越受到人们的重视。

目前全世界通过氢甲酰化生产的醛约为 1200 万吨/年，其中 50%左右的醛是丙烯氢甲酰化生产的丁醛。表 1 叙述了已经工业应用的五代催化剂的丙烯氢甲酰化生产工艺条件和催化性能比较，已经工业化的五代催化剂前四代为均相催化过程，第五代
15 为两相催化过程，但是这五种过程始终没有解决反应过程中金属及配体的流失问题。

已经工业化的五代催化技术催化剂回收利用困难，金属及配体流失严重，生产成本较高。为了较为简易地实现催化剂的循环使用，人们在氢甲酰化催化剂均相催化多相化领域做了大量的工作但是传统的均相催化多相化方法暴露出一系列需要解决和克服的问题，尤其是多相化后催化剂稳定性差，活性组分流失严重等(Chemical
20 reviews, 2012, 112(11): 5675-5732.; Eur. J. Org. Chem., 2012, 2012: 6309-6320)。

P、N 配体在过渡金属络合物催化的偶联反应、硅氢加成反应、加氢反应和 CO₂ 环加成反应等反应同样面临着均相催化剂回收困难，而传统固载化手段制备的多相催化剂性能和稳定性出现大幅度下降的问题。

25 2009 年，英国利物浦大学的 Cooper 教授课题组(Nature materials, 2009, 8(12): 973)首次成功合成了 2+3 和 4+6 的多孔有机笼 Porous Organic Cages (POCs)。设计合成的 POCs 最大的比表面积可达 730m²g⁻¹。在后续的研究中(Nature Reviews Materials, 2016, 1(9): 16053)，作者发现该类型的 POCs 材料溶于二氯甲烷等溶剂，可在甲醇等溶液中结晶出来，POCs 材料在气体分离，催化等领域展示出了很好的
30 的应用前景。

表 1 已经工业化的五代催化剂丙烯氢甲酰化生产工艺条件和催化性能比较^[a]

金属	Co	Co	Rh	Rh	Rh
配体调变	无	有	无	有	有
催化过程[a]	1	2	3	4	5
活性物种	HCo(CO) ₄	HCo(CO) ₃ L ²	HRh(CO) ₄	HRh(CO)L ₃ ¹	HRh(CO)L ₃ ²
温度[°C]	150-180	160-200	100-140	60-120	110-130
压力[bar]	200-300	50-150	200-300	10-50	40-60
催化剂与烯烃					
5 比例[%]	0.1-1	0.6	10 ⁻⁴ -0.01	0.01-0.1	0.001-1
流体流速[h ⁻¹]	0.5-2	0.1-0.2	0.3-0.6	0.1-0.2	>0.2
产品	醛	醇	醛	醛	醛
醛的选择性	低	低	高	高	高
活性	低	较低	高	较高	较高
10 正异比	80:20	88:12	50:50	92:8	>95:5
毒物的敏感性	不敏感	不敏感	不敏感	敏感	不敏感

[a] 1 (举例) BASF. Ruhrchemie:2 Shell:3 Ruhrchemie:4 Union Carbide(LPO):

5 Ruhrchemie-Rhone-Poulenc. L¹=P(C₆H₅)₃;L²=P(C₆H₄-m-SO₃Na)₃

POCs 从首次报道至今, 还没有 P、N 配体功能化的多孔有机笼配体见诸于文献报道, P、N 多孔有机笼配体的合成一直面临着巨大的挑战。合成 P、N 多孔有机笼配体具有重要的科学及应用意义, 并且借用相应的 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属配位形成的络合物催化剂在某些溶剂中溶解, 某些溶剂中析出的特点, 有望解决烯烃氢甲酰化反应, 偶联反应、硅氢加成反应、加氢反应和 CO₂ 环加成反应等反应均相络合物催化剂分离回收困难的问题。

发明内容

为了解决上述问题, 本发明的目的在于提供一种含 P、N 多孔有机笼配体及其制备方法和相应的络合物催化剂在氢甲酰化反应中的应用。该类催化剂 TOF 值可达 3000h⁻¹ 以上, 得到的产物中烷烃选择性低于 1%, 醛的选择性在 90% 以上。本发明的技术方案为:

一种含 P、N 多孔有机笼配体及其制备方法和相应的络合物催化剂在氢甲酰化反应中的应用, 将含 P 和/或 N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂装入反应器中, 通入反应混合气和原料烯烃, 混合气的主要组分为 H₂ 和 CO, H₂/CO 体积比为 0.5~5.0, 混合气气体空速为 100~20000h⁻¹ 优选范围为 1000~20000h⁻¹; 原料烯烃为 C₃~C₂₀ 的烯烃, 反应温度为 323~573K, 反应压力为 0.1~10.0MPa 的条件下进行烯烃氢甲酰化反应。

混合气中还可含有选自 Ar、CO₂、He 或 N₂ 中的一种或二种以上的其余气体, 混合气中 H₂+CO 的体积含量为 20~90%; 所述反应器为釜式反应器; 烯烃质量纯度为 20~100%, 烯烃中可含有的其他成分为 C₃~C₂₀ 的烷烃中的一种或二种以上; 所述 C₃~C₂₀ 烯烃优选为 C₅~C₁₄ 的烯烃。

反应温度优选为 353~423K，反应压力优选为 0.5~2MPa；

含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂以含 P、N 多孔有机笼配体作为配体，以金属 Rh、Co、Ir、Pd 或 Pt 中的一种或两种以上作为活性组分；

其中含 P、N 多孔有机笼配体以醛基、氨基等官能团功能化的 P 和/或 N 配体为单体，以相应的多元胺或多元醛为共单体，在溶剂存在条件下，单体和共单体中的官能团充分反应，交联成具有特定结构的 P、N 多孔有机笼配体；含 P、N 多孔有机笼配体加入含有活性组分 Rh、Co、Ir、Pd 或 Pt 前驱体中的一种或两种以上的溶液中充分搅拌配位，即可得到含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂。

所述的醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 配体可为单齿或多齿配体一种或两种以上；共单体多元胺或多元醛为二元或者二元以上，共单体可为一种或两种以上；所述的 P、N 多孔有机笼配体具有特定的孔结构，比表面积为 0~3000m²/g，优选范围为 10~1000m²/g，孔容为 0~10.0cm³/g，优选为 0.5~2.0cm³/g，孔径分布在 0.01~100.0nm，优选为 0.5~20.0nm；

含 P 和/或 N 多孔有机笼配体的制备方法为：将醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 配体和多元胺或多元醛共单体在溶剂中充分溶解混合后，在特定温度下静置或者搅拌，使得 P、N 配体和共单体中的官能团充分反应，生成具有特定孔结构的 P、N 多孔有机笼配体；

含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂制备方法为：活性金属组分的前驱体与含 P、N 多孔有机笼配体在溶剂中充分搅拌，活性金属组分与含 P、N 多孔有机笼配体中裸露的 P 形成牢固的配位键，蒸去溶剂后，得到含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂。

含 P、N 多孔有机笼配体的具体合成步骤为：

a) 惰性气体气氛 273~473K 下，在溶剂中加入醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 配体、多元胺或多元醛共单体、添加或不添加催化剂，将混合物静置或搅拌 0.1~500 小时，优选的静置或搅拌时间范围为 10~60 小时；

b) 将步骤 a) 制得的含有 P、N 多孔有机笼配体的混合溶液浓缩，加入醇类溶剂，多孔有机笼配体结晶沉淀下来；

c) 将步骤 b) 得到的 P、N 多孔有机笼配体沉淀过滤、洗涤并干燥后得到含 P、N 多孔有机笼配体产品；

含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂的制备方法为：

d) 惰性气体气氛 273~473K 下，在含有活性金属组分前驱体的溶剂中，加入步骤 c) 得到的多孔有机笼配体，搅拌 0.1~100 小时，优选搅拌时间范围 0.1~20 小时，之后，室温条件下真空抽除溶剂，得到 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂。

步骤 a) 和 d) 中所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、甲酸甲酯、苯、甲苯、二甲苯、正己烷、正庚烷、正辛烷、环己烷、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或四氢呋喃中一种或两种以上；

步骤 b) 中所述的醇类溶剂为水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等中的一种或两种以上；

步骤 c) 中的洗涤溶剂可选水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等中的一种或

两种以上，干燥方法可选常压干燥、减压干燥、喷雾干燥、沸腾干燥和冷冻干燥中的一种或两种以上。

步骤 a)中所述的醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 配体在溶剂中的浓度范围为 0.01-1000g/L，优选为 0.1-10g/L，醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 与共单体的摩尔比为 0.01:1~100:1，优选为 0.1:1-10:1，在添加催化剂的条件下，催化剂可选为盐酸、醋酸、硫酸、磷酸、硝酸中的一种或两种以上，醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 配体单体与催化剂的摩尔比为 10000:1-100:1，步骤 a)、b) 和 c) 中所述惰性气体选自 Ar、He、N₂ 和 CO₂ 中的一种或两种以上。

步骤 d)中所述的活性组分为 Rh、Co、Ni、Ir、Pd 或 Pt 中的一种或两种以上，其中 Rh 的前驱体为 RhH(CO)(PPh₃)₃、Rh(CO)₂(acac)、RhCl₃、Rh(CH₃COO)₂ 中的一种或两种以上；Co 的前驱体为 Co(CH₃COO)₂、Co(CO)₂(acac)、Co(acac)₂、CoCl₂ 中的一种或两种以上；Ni 的前驱体为 Ni(CH₃COO)₂、Ni(CO)₂(acac)、Ni(acac)₂、NiCl₂ 中的一种或两种以上；Ir 的前驱体为 Ir(CO)₃(acac)、Ir(CH₃COO)₃、Ir(acac)₃、IrCl₄ 中的一种或两种以上；Pd 的前驱体为 Pd(CH₃COO)₂、Pd(acac)₂、PdCl₂、Pd(PPh₃)₄、PdCl₂(CH₃CN)₂ 中的一种或两种以上；Pt 的前驱体为 Pt(acac)₂、PtCl₄、PtCl₂(NH₃)₂ 中的一种或两种以上；P、N 配体多孔有机笼配体与活性组分的摩尔比为 100:1-1:1，优选为 10:1-1:1。

本发明的反应原理：

含 P、N 多孔有机配体溶于某些极性较大的溶剂，而不溶于甲醇等醇类溶剂，因而 P、N 多孔有机笼配体形成的络合物催化剂具有均相反应和多相回收的特点。反应时 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的催化剂处于均相反应状态，反应物和催化中心充分接触，保证了良好的催化性能，反应结束后加入醇类溶剂，P、N 多孔有机笼配体络合物催化剂从反应体系中结晶出来，实现催化剂的回收。

含 P、N 多孔有机笼配体以醛基、氨基等官能团功能化的 P、N 配体为单体，以相应的多元胺或多元醛为共单体交联而成。所合成的 P、N 多孔有机笼配体具有稳定的独特孔结构，可用于选择性吸附分离气体；P、N 配体在过渡金属络合物催化的氢甲酰化反应、偶联反应、硅氢加成反应、加氢反应和 CO₂ 环加成反应等反应中具有广泛的应用。含 P、N 多孔有机笼配体保留了 P、N 配体良好的配体性质，并且由于 P、N 多孔有机笼配体的特定构造，P、N 多孔有机笼配体具有与相应的 P、N 配体不同的电子效应及立体效应，同时，P、N 多孔有机笼配体的空腔具有浓集反应物的性质，因而 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂展示出了比相应的 P、N 配体络合物催化剂更高效的催化性能。

本发明的有益效果为：

本发明制备的含 P、N 多孔有机笼配体中的 P、N 配体可与活性金属进行配位形成络合物催化剂。由于笼配体在二氯甲烷等溶剂中溶解性良好，在甲醇等溶剂中可结晶出来。因而 P、N 多孔有机笼配体形成的络合物催化剂具有均相反应和多相回收的特点，反应时 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的催化剂处于均相反应状态，反应物和催化中心充分接触，保证了良好的催化性能，反应结束后加入醇类溶剂，P、N 多孔有机笼配体络合物催化剂从反应体系中结晶出来，通过这种简易的方法实现催化剂的回收。并且由于 P、N 多孔有机笼配体的特定构造，P、N 多孔有机笼配体具

有与相应的 P、N 配体不同的电子效应及立体效应，同时，P、N 多孔有机笼配体的 NH_x 基团具有碱性改变腔体的化学环境，因而，P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂(如，经典的三苯基膦的 Rh-P 催化剂体系)展示出了独特的催化性能。

5 本发明提供的 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂在氢甲酰化反应中有很好的表现，催化剂 TOF 值可达 3000h⁻¹ 以上，得到的产物中烷烃选择性低于 1%，醛的选择性在 90%以上。

本发明提供的含 P、N 多孔有机笼配体及其相应的络合物催化剂的制备方法为烯炔氢甲酰化反应、偶联反应、硅氢加成反应、加氢反应和 CO₂ 环加成反应等反应提供了新的工业化技术。

附图说明

- 图 1: 典型的醛基官能团化的 PPh₃ 单体的合成路线图
图 2: 典型的含 PPh₃ 多孔有机笼配体的合成技术路线示意图
图 3: 含 P、N 多孔有机笼配体合成所需单体的结构示意图，其中，L1-L62 为醛基或
15 氨基官能团化的 P、N 配体单体，L63-L74 为多元醛和多元胺共单体
图 4: 典型的醛基官能团化的 PPh₃ 配体单体(附图 3 L1)的 ¹H 谱图
图 5: 典型的醛基官能团化的 PPh₃ 配体单体(附图 3 L1)的 ¹³C 谱图
图 6: 典型的醛基官能团化的 PPh₃ 配体单体(附图 3 L1)的 ³¹P 谱图
图 7: N₂ 氛围下实施例 1 合成的含 PPh₃ 多孔有机笼配体热重曲线
20 图 8: N₂ 氛围下实施例 1 合成的含 PPh₃ 多孔有机笼配体的 ¹H 谱图
图 9: 实施例 1 获得的 PPh₃ 多孔有机笼配体的 N₂ 物理吸附曲线
图 10: 实施例 1 获得的 PPh₃ 多孔有机笼配体的孔径分布曲线 (NLDFIT 计算方法)
图 11: 实施例 1 中合成的含 PPh₃ 多孔有机笼配体的 XRD 衍射谱图，并且我们也测试了 X 射线单晶衍射，解析出结构后申请的 CCDC 号码为 1857136
25 图 12: 实施例 1 中合成的含 PPh₃ 多孔有机笼配体的圆二色光谱图，结果显示笼的骨架有手性
图 13: 实施例 2 中合成的含 PPh₃ 多孔有机笼配体的圆二色光谱图，结果显示笼的骨架有手性，我们也做了实施例 2 中笼的 X 射线单晶衍射，解出结构后申请的 CCDC 号码为 1857683。

30 具体实施方式

下述实施例对本发明进行更好的说明，但不限制本发明所要保护的范围。

实施例 1

醛基官能团化的 PPh₃ 配体单体(附图 3 L1)的制备: 醛基官能团化的 PPh₃ 配体的合成路线如附图 1 所示。25g4-溴苯甲醛二乙酸酐 (96mmol) 用四氢呋喃稀释 10 倍
35 (体积比) 后缓慢滴加到 4.4g 镁屑中，制得格氏试剂。2.3g 三氯化磷溶解于 10 倍 (体积比) 的四氢呋喃溶液后滴加如制得的格氏试剂中，充分反应后，加入等体积的 5% 的 HCl 溶液继续反应。反应完成后，油相减压蒸馏除去大部分溶剂，经 5:1 的石油醚: 乙酸乙酯的洗脱剂过柱子后可得淡黄色固体产品 6.5g，产率 60%左右。附图 4、附图 5 和附图 6 分别为制备出的醛基官能团化的 PPh₃ 配体单体核磁 ¹H、¹³C 和 ³¹P 谱图。

40 含 PPh₃ 多孔有机笼配体的制备: 在 318K 和惰性气体保护氛围下，将 4.29 克醛

基官能团化的 PPh_3 单体(附图 3, L1)溶于 500.0ml 四氢呋喃溶剂中, 同时加入 1,2 环己二胺共单体 2.12 g (附图 3 中 L64), 并加入 1ml 醋酸作为催化剂, 混合溶液在该反应条件下静止 60h 可得含 PPh_3 多孔有机笼配体粗产品。

5 含 PPh_3 多孔有机笼配体配位的 Rh 基络合物催化剂的制备: 称取 25.8 毫克乙酰丙酮羰基铑($\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$)溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂中, 加入 277.8 毫克上述制得的含 PPh_3 多孔有机笼配体, 将此混合物在 298K 和惰性气体保护氛围下搅拌 24 小时, 室温条件下真空抽除溶剂, 即获得适用于烯烃氢甲酰化反应的含 PPh_3 多孔有机笼配体配位的 Rh 基络合物催化剂。

实施例 2

10 在实施例 2 中, 除了称取 2.12 克附图 3 L66 为共单体替代 2.12 克附图 3 L64 共单体外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 3

在实施例 3 中, 除了不添加醋酸作为催化剂外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

15 实施例 4

在实施例 4 中, 除了用 250.0ml 四氢呋喃溶剂替代 500.0ml 四氢呋喃溶剂外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 5

20 在实施例 5 中, 除了用 500.0ml 乙酸乙酯溶剂替代 500.0ml 四氢呋喃溶剂外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 6

在实施例 6 中, 除了用 298K 反应温度替代 318K 反应温度外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 7

25 在实施例 7 中, 除了用 24 h 反应时间替代 60 h 反应时间外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 8

30 在实施例 8 中, 除了用 1.06g 附图 3 中的 L64 共单体和 1.06g 附图 3 中的 L66 共单体作为混合共单体替代 2.12g 附图 3 中的 L64 共单体外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 9

在实施例 9 中, 除了用 0.56g 附图 3 中的 L72 共单体 ($n=1$) 和 0.67g 附图 3 中的 L74 共单体 ($n=1$) 作为混合共单体替代 2.12g 附图 3 中的 L64 共单体外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

35 实施例 10

在实施例 10 中, 称取 25.7 毫克乙酰丙酮钴替代乙酰丙酮羰基铑溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 11

40 在实施例 11 中, 称取 34.8 毫克乙酰丙酮二羰基铑替代乙酰丙酮羰基铑溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂外, 其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 12

在实施例 12 中，称取 4.08 g 附图 3 中的 L3 替代实施例 1 中的 L1，其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 13

- 5 在实施例 13 中，称取 4.08 g 附图 3 中的 L5 替代实施例 1 中的 L1，其余的实施过程与实施例 1 相同。

实施例 14

- 10 为了便于对比，在实施例 14 中，我们制备了经典传统的三苯基膦配体与贵金属 Rh 配位的络合物催化剂。具体制备步骤为，称取 25.8 毫克乙酰丙酮羰基铑 ($\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$) 溶于 10.0ml 四氢呋喃溶剂中，加入 157.2 毫克 PPh_3 配体（保证与实施例 1 相同的 P/Rh 比），将此混合物在 298K 和惰性气体保护氛围下搅拌 24 小时，室温条件下真空抽除溶剂，即获得适用于烯烃氢甲酰化反应的 PPh_3 配位的 Rh 基络合物催化剂。

实施例 15

- 15 将上述制备的催化剂 10 mmol 溶于 50ml 甲苯，并加入 1000 mol 1-辛烯，在 373K，1MPa 合成气 ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$) 压力条件下进行氢甲酰化反应。反应 5h 后将反应釜冷却至室温，加入正丁醇作为内标，采用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 Agilent-7890N 气相色谱分析，反应结果列于表 2。反应完成后加入 50ml 甲醇，含 PPh_3 多孔有机笼配体配位的 Rh 基络合物催化剂即可从反应体系中结晶出来，实现催化剂的回收。

实施例 16

- 20 将上述制备的催化剂 10 mmol 溶于 50ml 甲苯，并加入 1000 mol 苯乙烯，在 373K，1MPa 合成气 ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$) 压力条件下进行氢甲酰化反应。反应 5h 后将反应釜冷却至室温，加入正丁醇作为内标，采用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 Agilent-7890B 气相色谱分析，反应结果列于表 3。反应完成后加入 50ml 甲醇，含 PPh_3 多孔有机笼配体配位的 Rh 基络合物催化剂即可从反应体系中结晶出来，实现催化剂的回收。

实施例 17

- 30 将上述制备的催化剂 10 mmol 溶于 50ml 甲苯，并加入 1000 mol 2-辛烯，在 373K，1MPa 合成气 ($\text{CO}:\text{H}_2=1:1$) 压力条件下进行氢甲酰化反应。反应 5h 后将反应釜冷却至室温，加入正丁醇作为内标，采用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 Agilent-7890B 气相色谱分析，反应结果列于表 4。反应完成后加入 50ml 甲醇，含 PPh_3 多孔有机笼配体配位的 Rh 基络合物催化剂即可从反应体系中结晶出来，实现催化剂的回收。

表 2 实施例 1-14 中合成的含 P 多孔有机笼配体比表面积和 1-辛烯反应数据

项目	S _{BET} (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	孔径分布 (nm)	TOF (h ⁻¹)*	醛选择性(%)	醛正异比
实施例 1	307.0	0.56	0.5-15	3000.3	92.3	0.82
实施例 2	359.8	0.68	0.5-15	3523.8	94.1	0.88
实施例 3	413.7	0.71	0.5-15	3429.6	93.8	0.74
实施例 4	532.8	0.88	0.5-15	3388.9	91.7	0.92
实施例 5	288.6	0.42	0.5-15	2888.5	93.4	1.08
实施例 6	473.5	0.76	0.5-15	4059.4	95.6	0.71
实施例 7	308.7	0.59	0.5-15	3110.0	94.4	0.86
实施例 8	423.7	0.73	0.5-15	3998.6	93.7	0.92
实施例 9	355.9	0.70	0.5-15	2999.7	94.5	0.98
实施例 10**	307.0	0.56	0.5-15	493.3	78.6	1.23
实施例 11**	307.0	0.56	0.5-15	222.3	77.9	1.00
实施例 12	288.9	0.55	0.5-15	999.8	95.8	1.66
实施例 13	366.7	0.75	0.5-15	999.8	95.4	2.66
实施例 14	0	0	0	1632.1	74.9	1.15

*

实验条件为 100°C, 1MPa, TOF 计算时认为所有的金属均是活性位点, 催化剂回收使用 10 次, 未出现催化性能的下降。**表示反应温度为 230°C, 实施例 10 的活性组分为 Co, 实施例 11 的活性组分为 Ir。

5 表 3 实施例 1-14 中合成的含 P 多孔有机配体笼比表面积和苯乙烯反应数据

项目	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	总孔容	孔径分	TOF (h^{-1})*	醛选	醛正异比
		(cm^3/g)	布 (nm)		择性	
实施例 1	307.0	0.56	0.5-15	3313.0	93.1	1.63
实施例 2	359.8	0.68	0.5-15	3845.6	95.9	1.75
实施例 3	413.7	0.71	0.5-15	4088.7	94.3	1.61
实施例 4	532.8	0.88	0.5-15	3999.6	93.4	2.04
实施例 5	268.6	0.42	0.5-15	3222.1	96.8	2.13
实施例 6	473.5	0.76	0.5-15	4888.5	95.3	1.78
实施例 7	308.7	0.59	0.5-15	3623.4	96.6	1.73
实施例 8	423.7	0.73	0.5-15	4132.5	94.9	2.07
实施例 9	355.9	0.70	0.5-15	3423.8	96.5	2.33
实施例 10**	307.0	0.56	0.5-15	664.9	75.1	2.59
实施例 11**	307.0	0.56	0.5-15	456.8	74.3	3.06
实施例 12	288.9	0.55	0.5-15	3392.1	97.9	1.63
实施例 13	366.7	0.75	0.5-15	3417.2	98.1	1.39
实施例 14	0	0	0	1717.2	79.6	1.33

*实验条件为 100℃, 1MPa, TOF 计算时认为所有的金属均是活性位点, 催化剂回收使用 10 次, 未出现催化性能的下降。**表示反应温度为 230℃, 实施例 10 的活性组分为 Co, 实施例 11 的活性组分为 Ir。

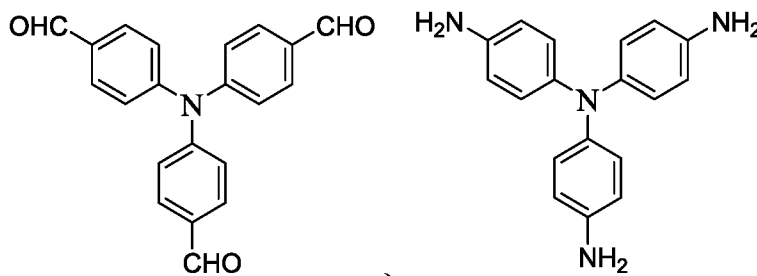
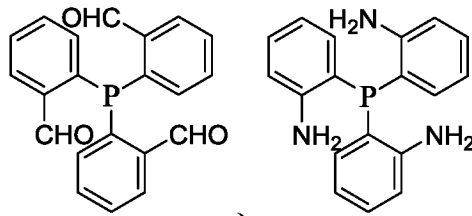
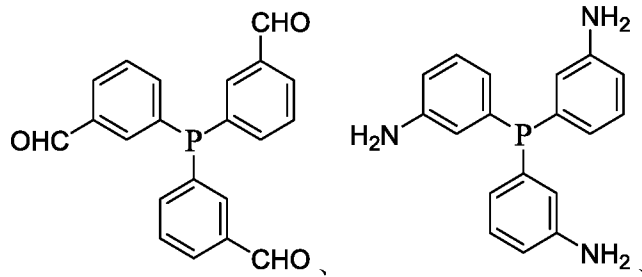
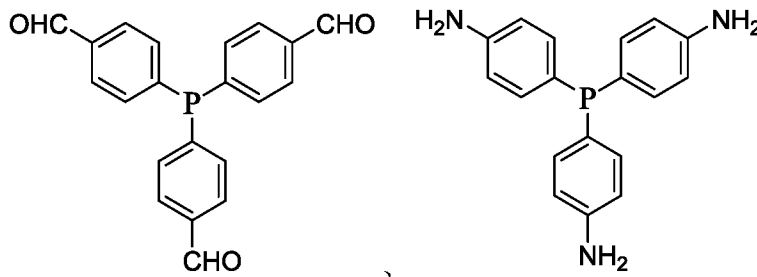
5 表 4 实施例 1-14 中合成的含 P 多孔有机笼配体比表面积和 1-辛烯反应数据

项目	BET/(m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	孔径分 布(nm)	TOF (h ⁻¹)*	醛选择 性(%)	醛正异 比
实施例 1	307.0	0.56	0.5-15	2813.0	93.2	0.63
实施例 2	359.8	0.68	0.5-15	3349.6	91.8	0.68
实施例 3	413.7	0.71	0.5-15	3000.7	92.8	0.59
实施例 4	532.8	0.88	0.5-15	2987.9	91.1	0.84
实施例 5	268.6	0.42	0.5-15	2655.3	94.8	0.88
实施例 6	473.5	0.76	0.5-15	3888.7	93.7	0.66
实施例 7	308.7	0.59	0.5-15	2736.4	92.3	0.83
实施例 8	423.7	0.73	0.5-15	3555.5	92.8	0.77
实施例 9	355.9	0.70	0.5-15	2746.9	94.5	0.85
实施例 10**	307.0	0.56	0.5-15	349.8	77.4	1.16
实施例 11**	307.0	0.56	0.5-15	200.7	75.2	0.96
实施例 12	288.9	0.55	0.5-15	789.6	93.9	1.42
实施例 13	366.7	0.75	0.5-15	847.3	95.1	2.47
实施例 14	0	0	0	1555.6	70.8	1.02

*实验条件为 100℃, 1MPa, TOF 计算时认为所有的金属均是活性位点, 催化剂回收使用 10 次, 未出现催化性能的下降。**表示反应温度为 230℃, 实施例 10 的活性组分为 Co, 实施例 11 的活性组分为 Ir。

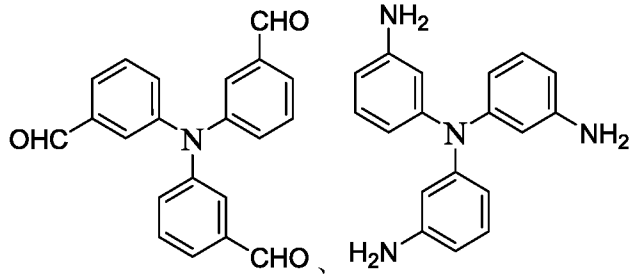
权 利 要 求 书

1. 一种含 P、N 多孔有机笼配体，其特征在于：以醛基和/或氨基官能团功能化的 P 和/或 N 配体为单体，以相应的(单体中醛基对应多元胺，单体中氨基对应多元醛)多元胺或多元醛为共单体，在溶剂存在条件下，单体和共单体中的官能团充分反应，交联成含 P 和/或 N 多孔有机笼配体。
2. 按照权利要求 1 所述的有机笼配体，其特征在于：所述的单体可为单齿或多齿配体一种或两种以上；共单体多元胺或多元醛中的多元可为二元或者三元以上，共单体可为一种或两种以上。
3. 按照权利要求 1 所述的有机笼配体，其特征在于：所述单体选自下述中的一种或二种以上：

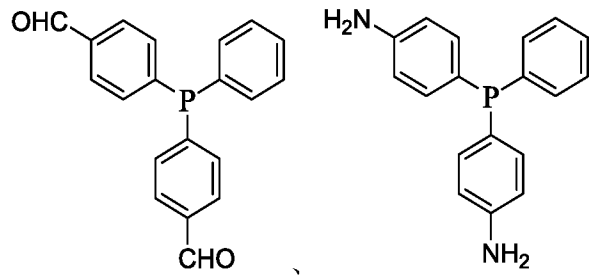
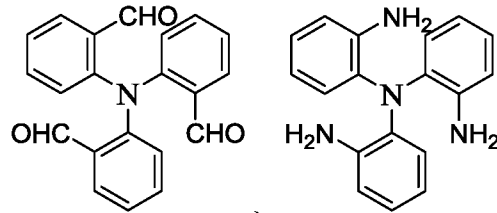


15

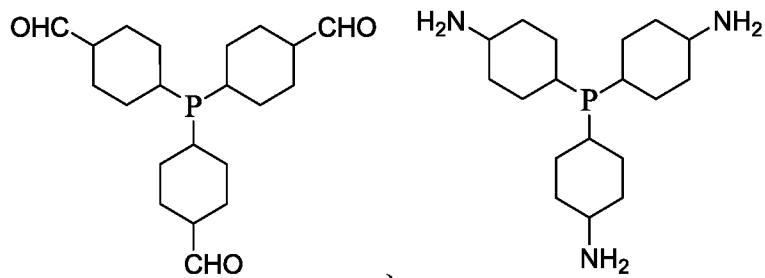
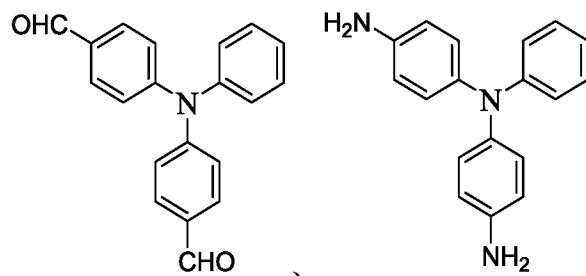
20



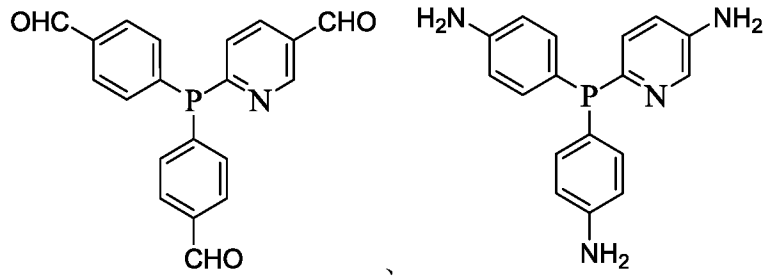
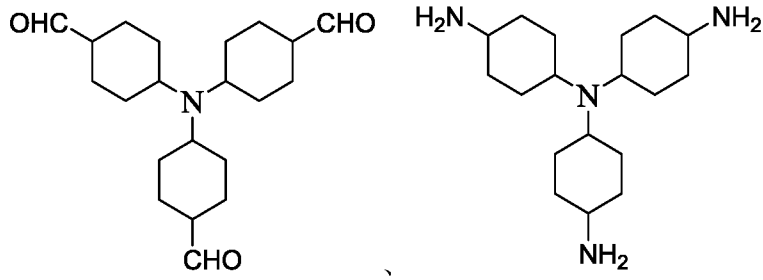
5



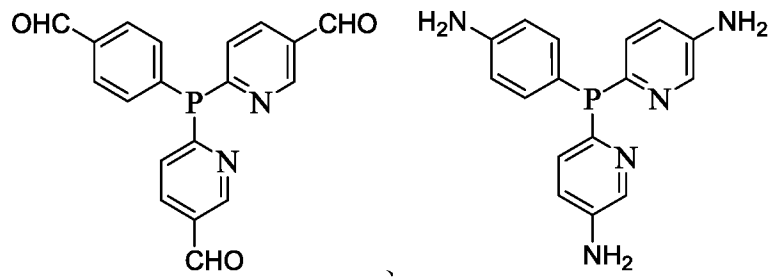
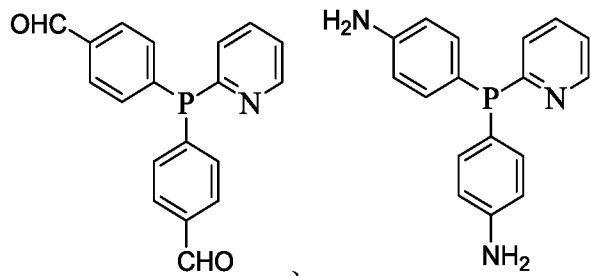
10



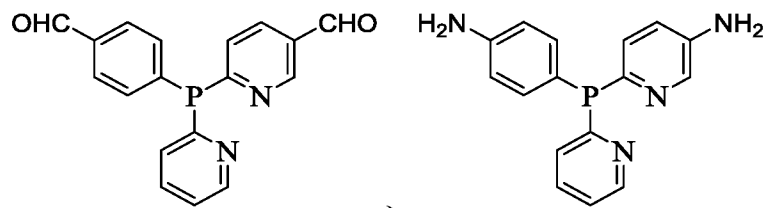
15



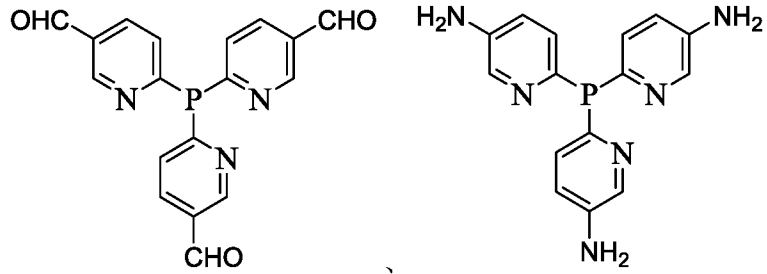
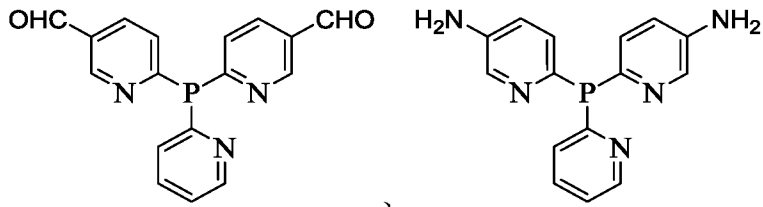
5



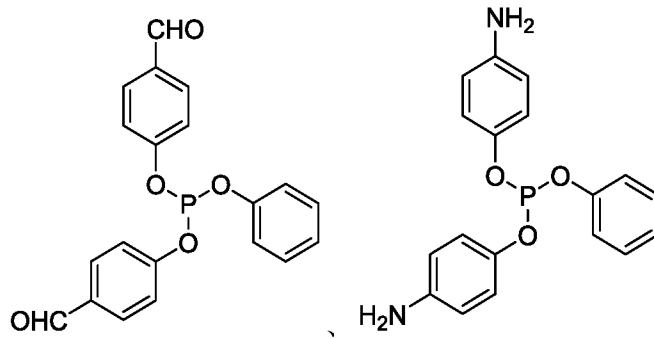
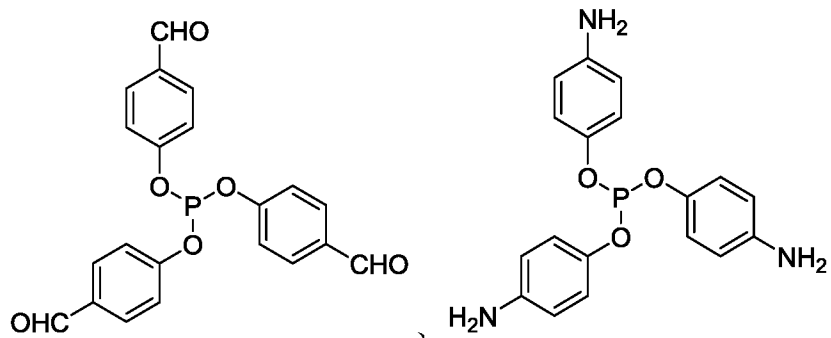
10



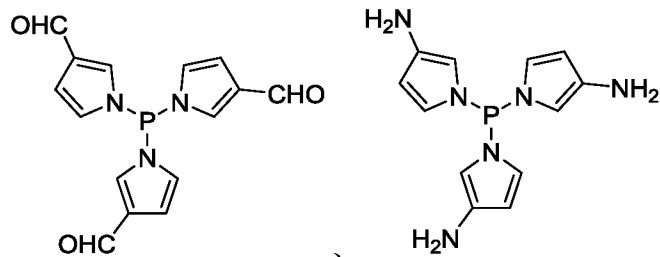
15

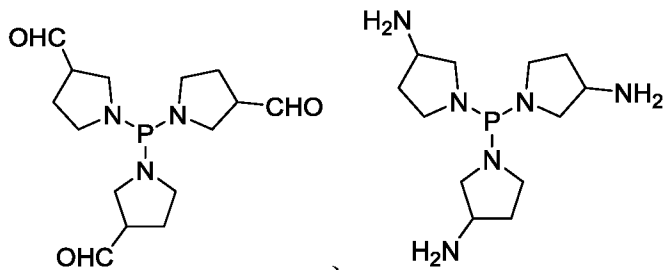


5

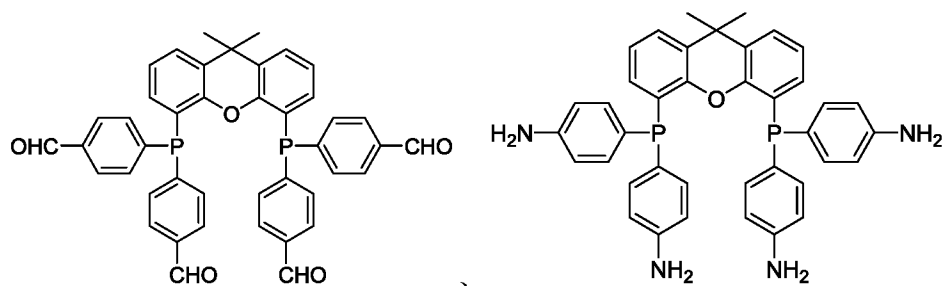
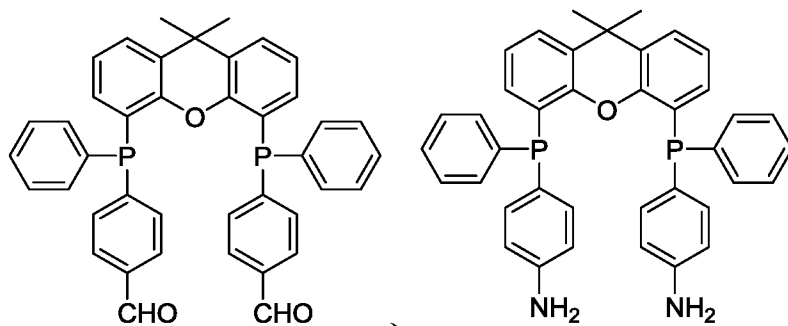


10

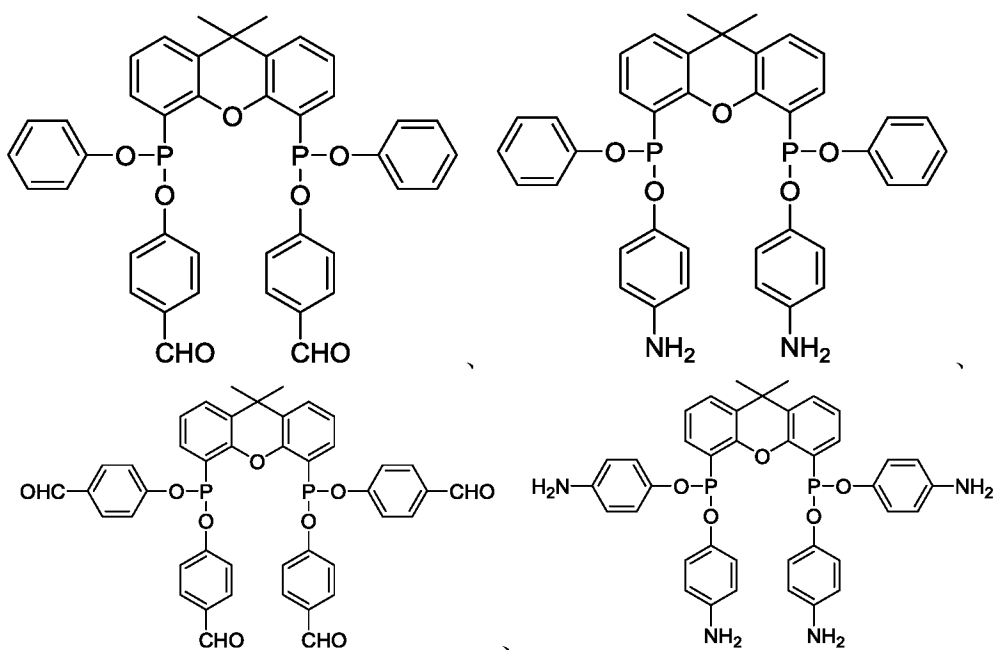


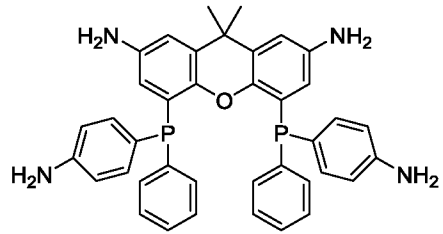
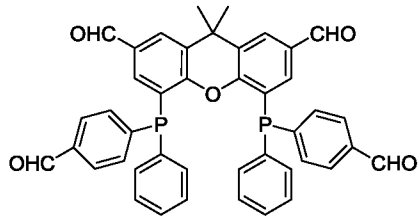
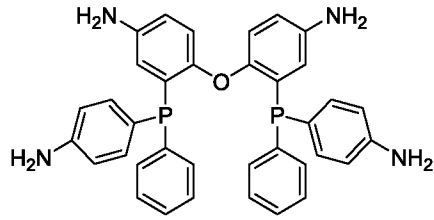
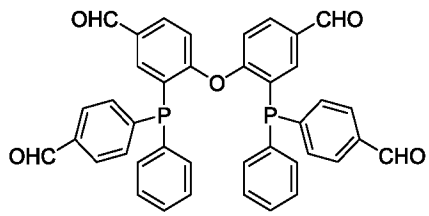


5

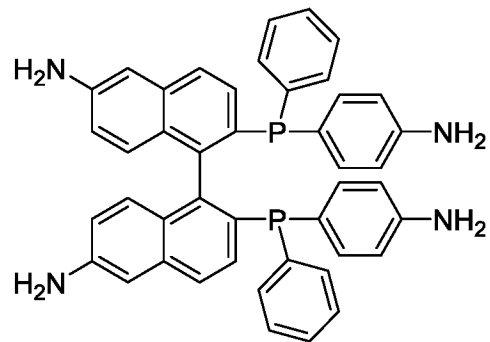
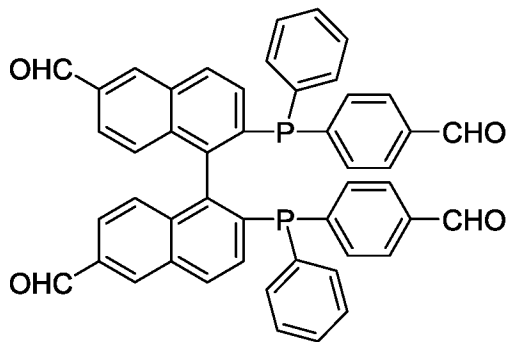
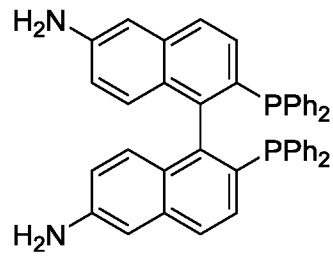
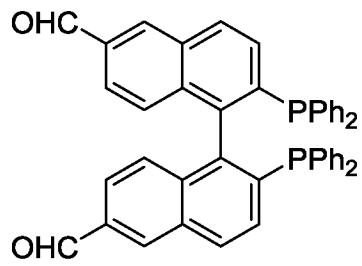


10

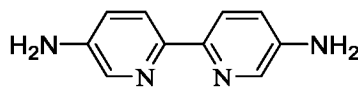
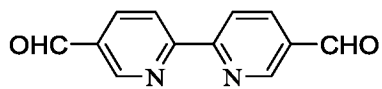




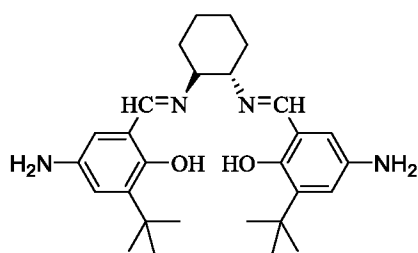
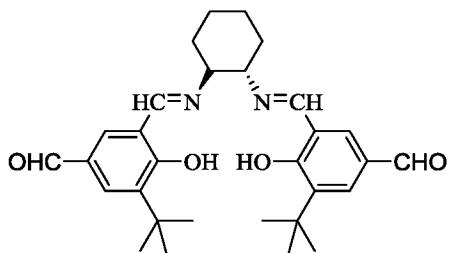
5

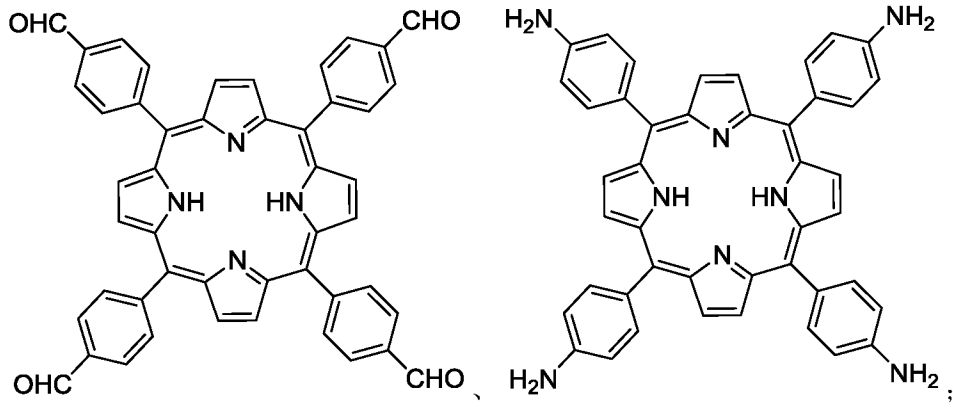


10

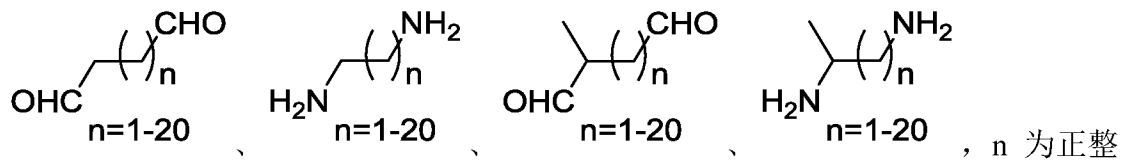
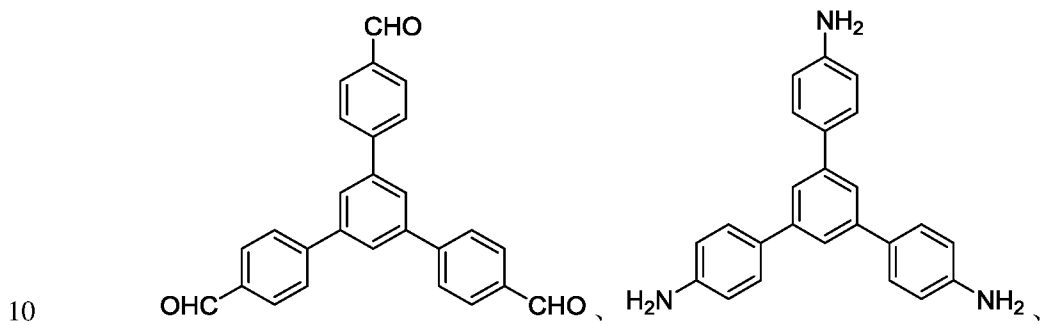
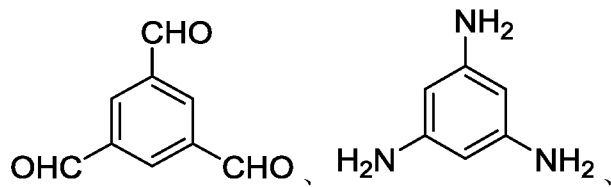
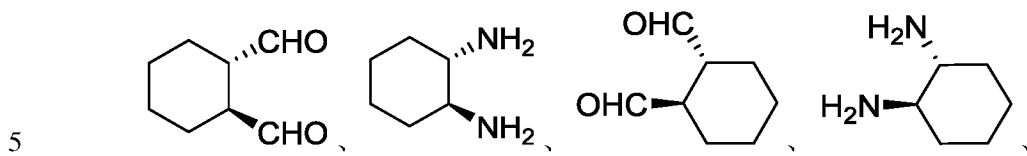


15





所述共单体多元胺或多元醛选自下述中的一种或二种以上：



数。

4. 按照权利要求 1 所述的有机笼配体，其特征在于：所述的 P、N 多孔有机笼配体具有特定的孔结构，比表面积为 0.1~3000m²/g，优选范围为 10~1000m²/g，孔容为 0~10.0cm³/g，优选为 0.5~2.0cm³/g，孔径分布在 0.01~100.0nm，优选为 0.5~20.0nm；其可用于选择性吸附分离气体。

5. 按照权利要求 1 所述的有机笼配体，其特征在于：含 P 和/或 N 多孔有机笼配体

的制备方法为：将单体和多元胺或多元醛共单体在溶剂中充分溶解混合后，静置或者搅拌，使得 P、N 配体和共单体中的官能团充分反应，生成具有特定孔结构的 P、N 多孔有机笼配体；

含 P、N 多孔有机笼配体的具体合成步骤为：

5 a) 惰性气氛 273~473K 下，在溶剂中加入单体、多元胺或多元醛共单体、添加或不添加催化剂，将混合物静置或搅拌 0.1~500 小时，优选的静置或搅拌时间范围为 10~60 小时；

b) 将步骤 a) 制得的含有 P、N 多孔有机笼配体的混合溶液浓缩，加入水和/或醇类溶剂，多孔有机笼配体结晶沉淀下来；

10 c) 将步骤 b) 得到的 P、N 多孔有机笼配体沉淀过滤、洗涤并干燥后得到含 P、N 多孔有机笼配体产品；

步骤 a) 中所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、甲酸甲酯、苯、甲苯、二甲苯、正己烷、正庚烷、正辛烷、环己烷、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或四氢呋喃中一种或两种以上；

15 步骤 b) 中所述的醇类溶剂为水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或两种以上；

步骤 c) 中的洗涤溶剂可选水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或两种以上，干燥方法可选常压干燥、减压干燥、喷雾干燥、沸腾干燥和冷冻干燥中的一种或两种以上；

20 步骤 a) 中所述的单体在溶剂中的浓度范围为 0.01-1000g/L，优选为 0.1-10g/L，单体与共单体的摩尔比为 0.01:1~100:1，优选为 0.1:1-10:1，在添加催化剂的条件下，催化剂可选为盐酸、醋酸、硫酸、磷酸、硝酸中的一种或两种以上，单体与催化剂的摩尔比为 10000:1-100:1；步骤 a)、b) 和 c) 中所述惰性气体选自 Ar、He、N₂ 和 CO₂ 中的一种或两种以上。

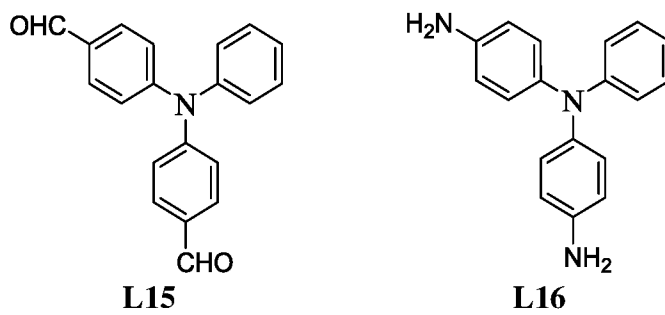
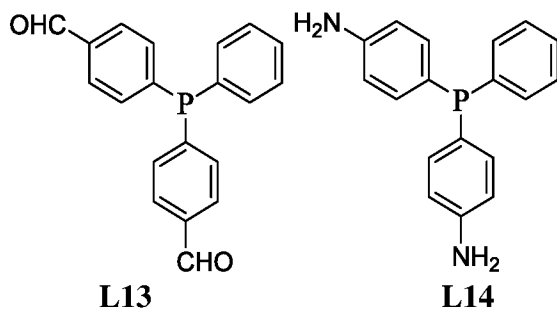
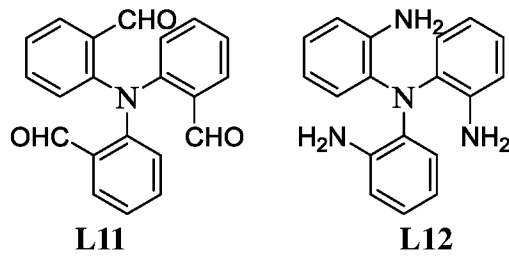
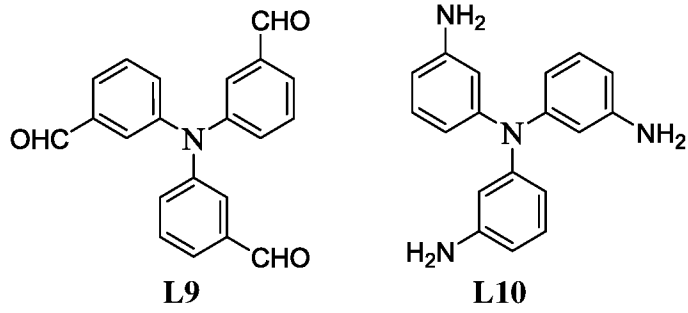
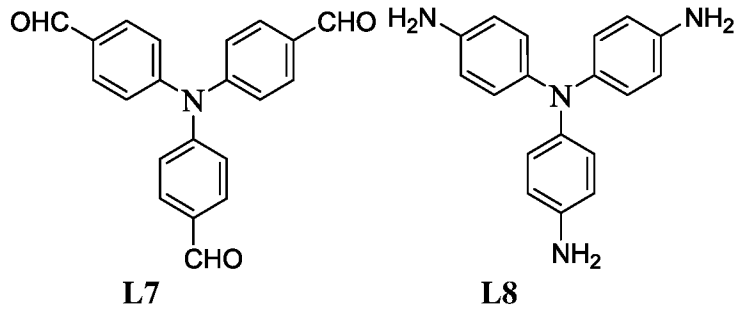
25 6. 一种络合物催化剂，其是以权利要求 1-4 中任一所述含 P、N 多孔有机笼配体作为配体，与过渡金属 Rh、Co、Ir、Pd 或 Pt 中的一种或两种以上作为活性组分，形成的络合物催化剂。

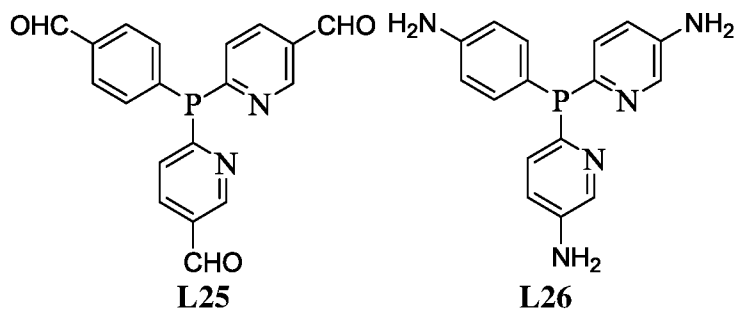
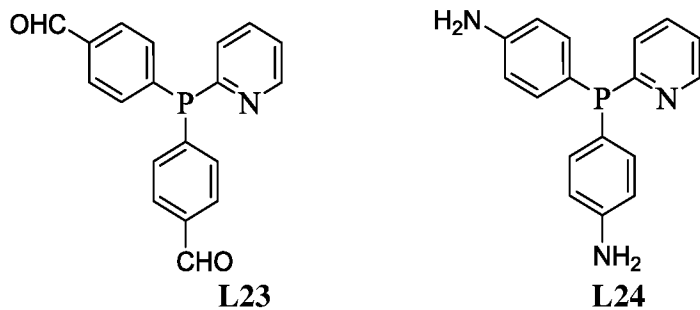
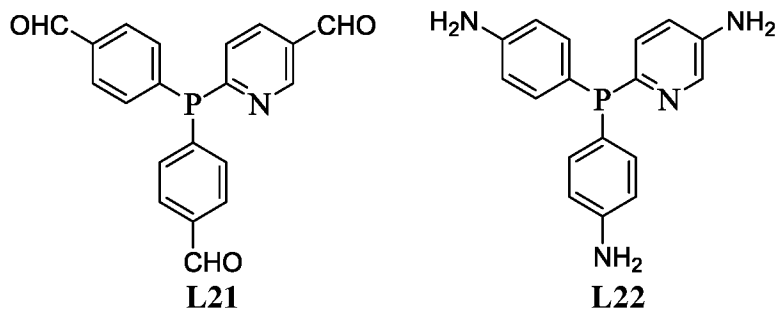
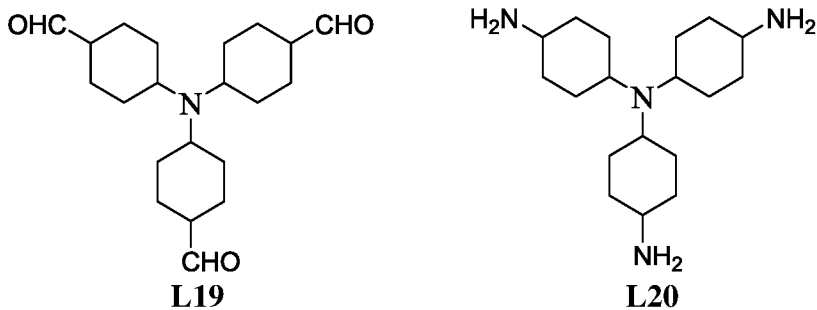
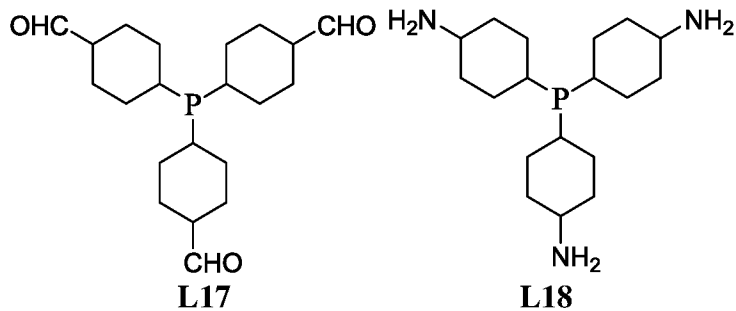
7. 按照权利要求 6 所述的络合物催化剂，其特征在于：将含 P、N 多孔有机笼配体加入含有活性组分 Rh、Co、Ir、Pd 或 Pt 前驱体中的一种或两种以上的溶液中充分搅拌配位，即可得到含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂；
30 活性金属组分的前驱体与含 P、N 多孔有机笼配体在溶剂中充分搅拌，活性金属组分与含 P、N 多孔有机笼配体中裸露的 P 或 N 形成牢固的配位键，蒸去溶剂后，得到含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂；

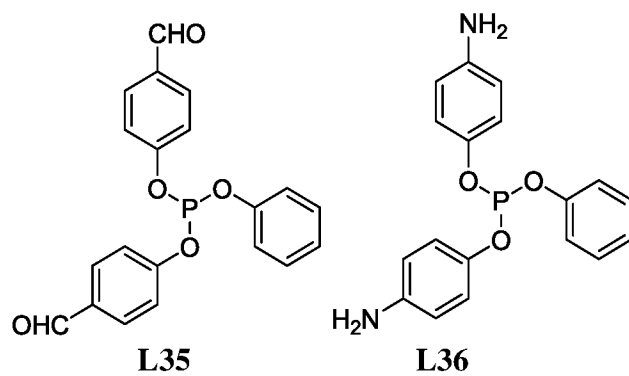
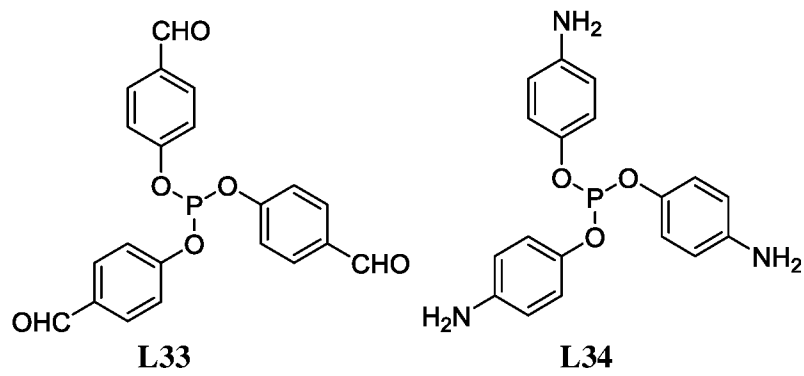
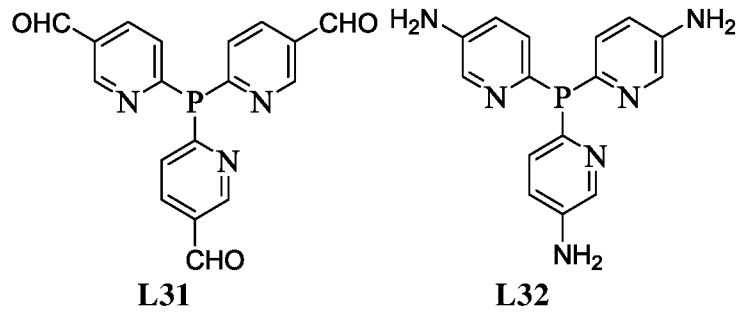
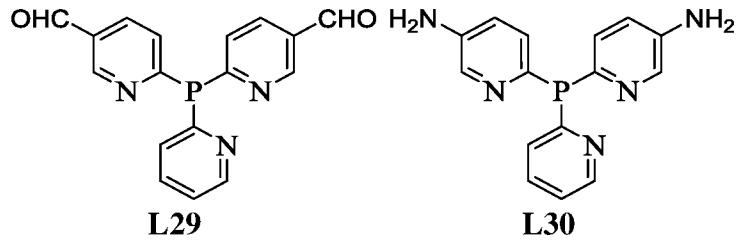
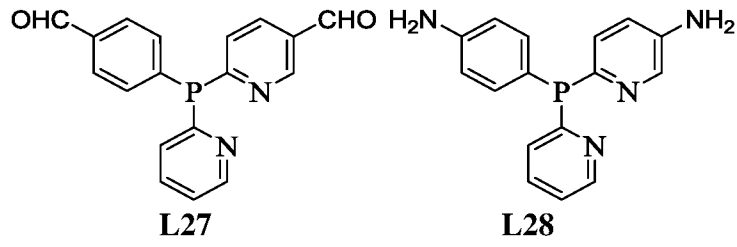
具体过程为：惰性气氛 273~473K 下，在含有活性金属组分前驱体的溶剂中，
35 加入含 P、N 多孔有机笼配体，搅拌 0.1~100 小时，优选搅拌时间范围 0.1~20 小时，之后，室温条件下真空抽除溶剂，得到 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂；

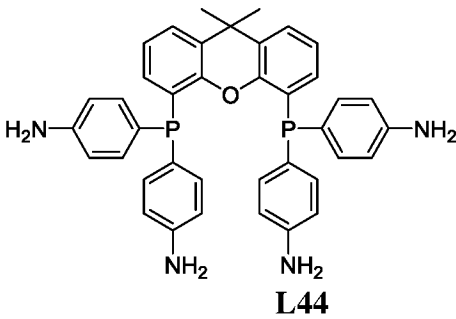
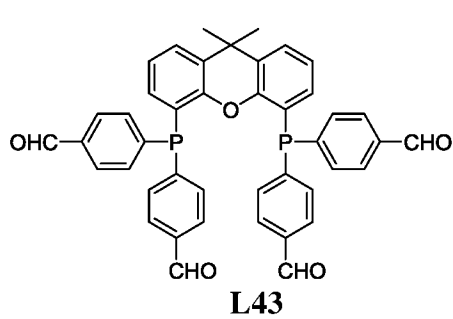
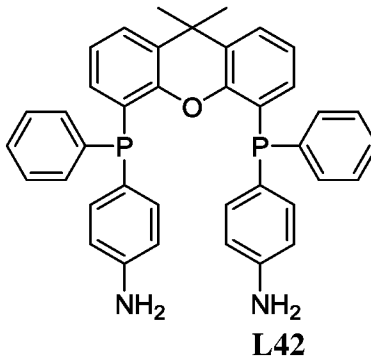
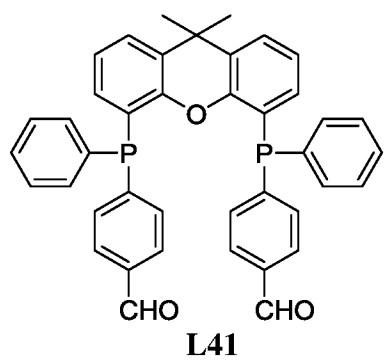
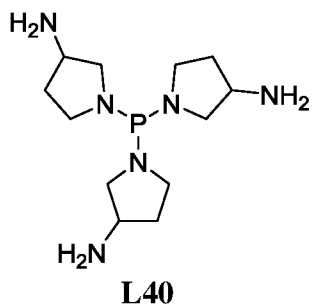
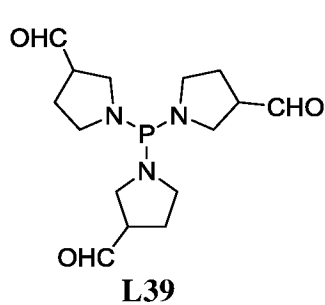
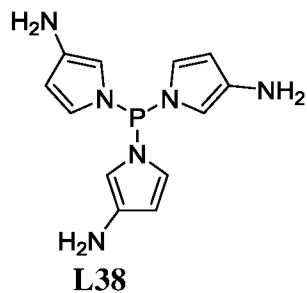
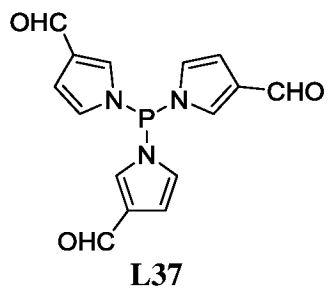
所述的溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯、甲酸甲酯、苯、甲苯、二甲苯、正己烷、正庚烷、正辛烷、环己烷、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或四
40 氢呋喃中一种或两种以上；

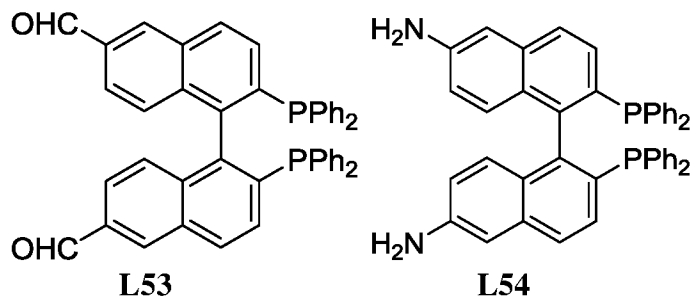
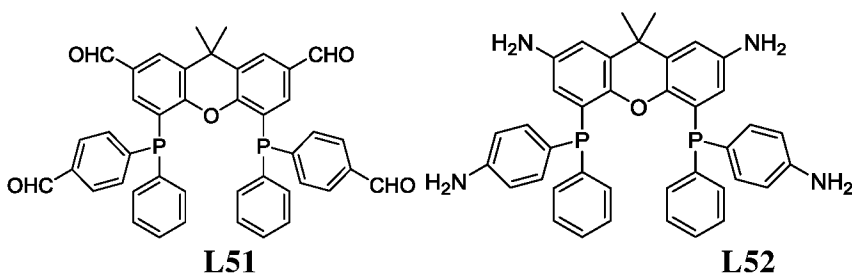
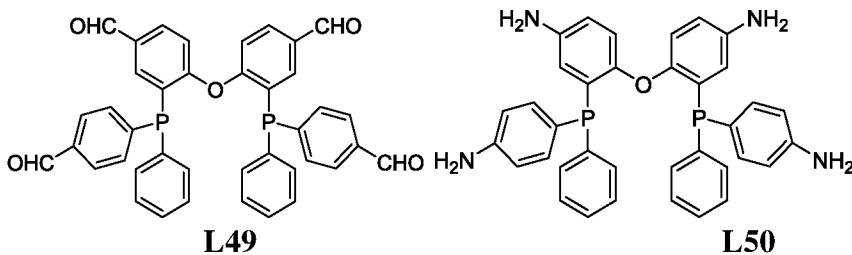
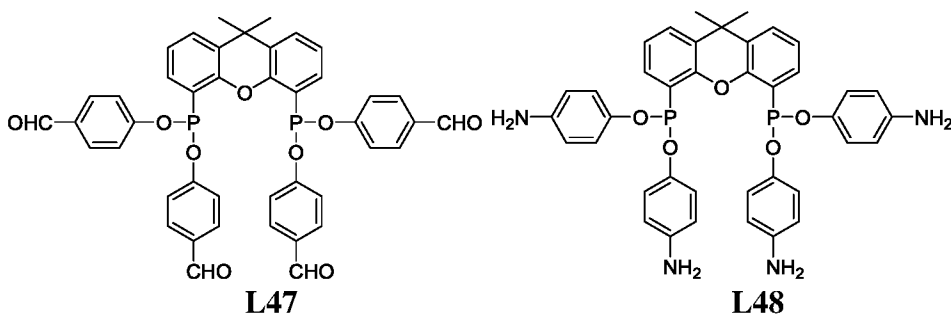
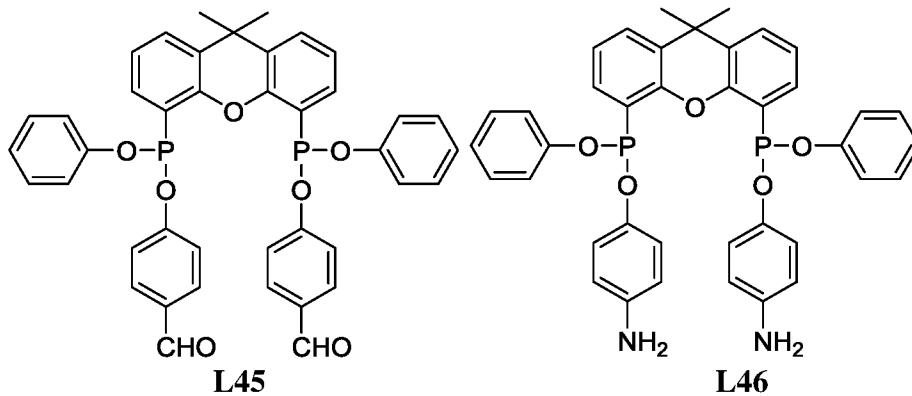
- 所述的活性组分为 Rh、Co、Ni、Ir、Pd 或 Pt 中的一种或两种以上，其中 Rh 的前驱体为 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的一种或两种以上；Co 的前驱体为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 CoCl_2 中的一种或两种以上；Ni 的前驱体为 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 NiCl_2 中的一种或两种以上；Ir 的前驱体为 $\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 IrCl_4 中的一种或两种以上；Pd 的前驱体为 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 中的一种或两种以上；Pt 的前驱体为 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 PtCl_4 、 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 中的一种或两种以上；含 P、N 配体多孔有机笼配体与活性组分的摩尔比为 100:1-1:1，优选为 10:1-1:1。
- 5
- 10 8. 一种权利要求 6-7 任一所述络合物催化剂的在氢甲酰化反应、偶联反应、硅氢加成反应、加氢反应或 CO_2 环加成反应中的应用。
9. 按照权利要求 8 所述的应用，其特征在于：在催化氢甲酰化反应中应用，将含 P、N 多孔有机笼配体与过渡金属形成的络合物催化剂装入反应器中，通入反应混合气和原料烯烃，混合气的主要组分为 H_2 和 CO ， H_2/CO 体积比为 0.5~5.0，混合气气体空速为 $100\sim 20000\text{h}^{-1}$ 优选范围为 $1000\sim 20000\text{h}^{-1}$ ；原料烯烃为 $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 的烯烃，反应温度为 $323\sim 573\text{K}$ （反应温度优选为 $353\sim 423\text{K}$ ），反应压力为 $0.1\sim 10.0\text{MPa}$ （反应压力优选为 $0.5\sim 5\text{MPa}$ ）的条件下进行烯烃氢甲酰化反应。
- 15
- 20 10. 按照权利要求 9 所述的应用，其特征在于：混合气中还可含有选自 Ar、 CO_2 、He 或 N_2 中的一种或二种以上的其余气体，混合气中 H_2+CO 的体积含量为 20~90%；所述反应器为釜式反应器；烯烃质量纯度为 20~100%，烯烃中可含有的其他成分为 $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 的烷烃中的一种或二种以上；所述 $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 烯烃优选为 $\text{C}_5\sim\text{C}_{14}$ 的烯烃。

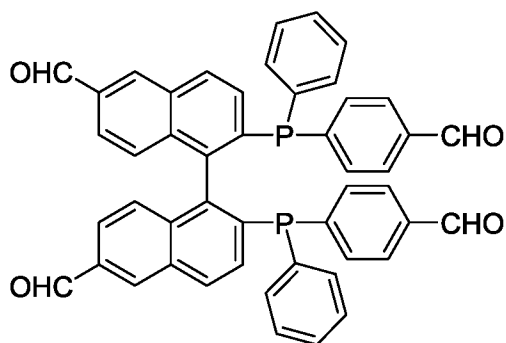




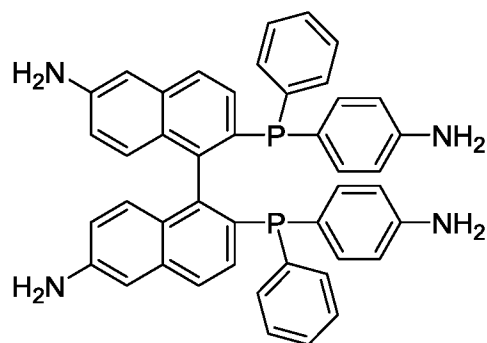




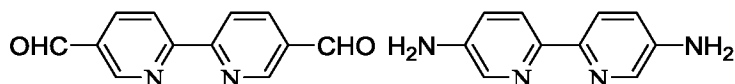




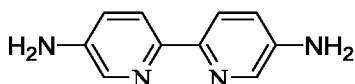
L55



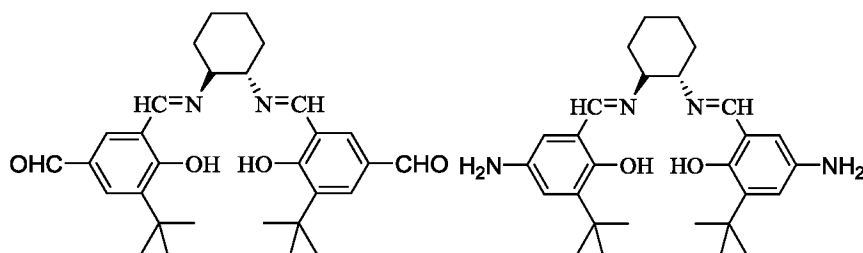
L56



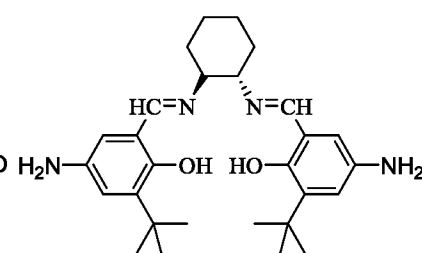
L57



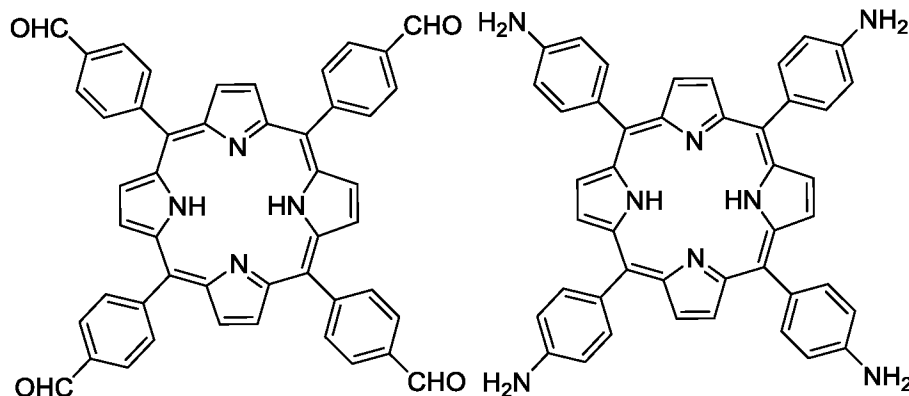
L58



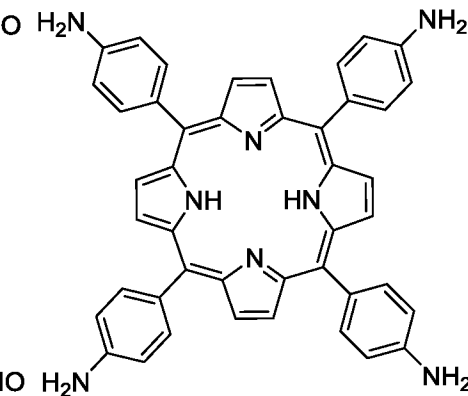
L59



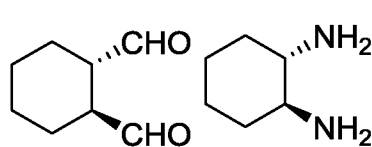
L60



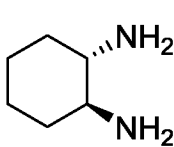
L61



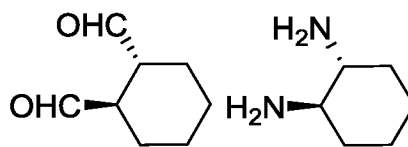
L62



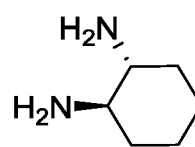
L63



L64



L65



L66

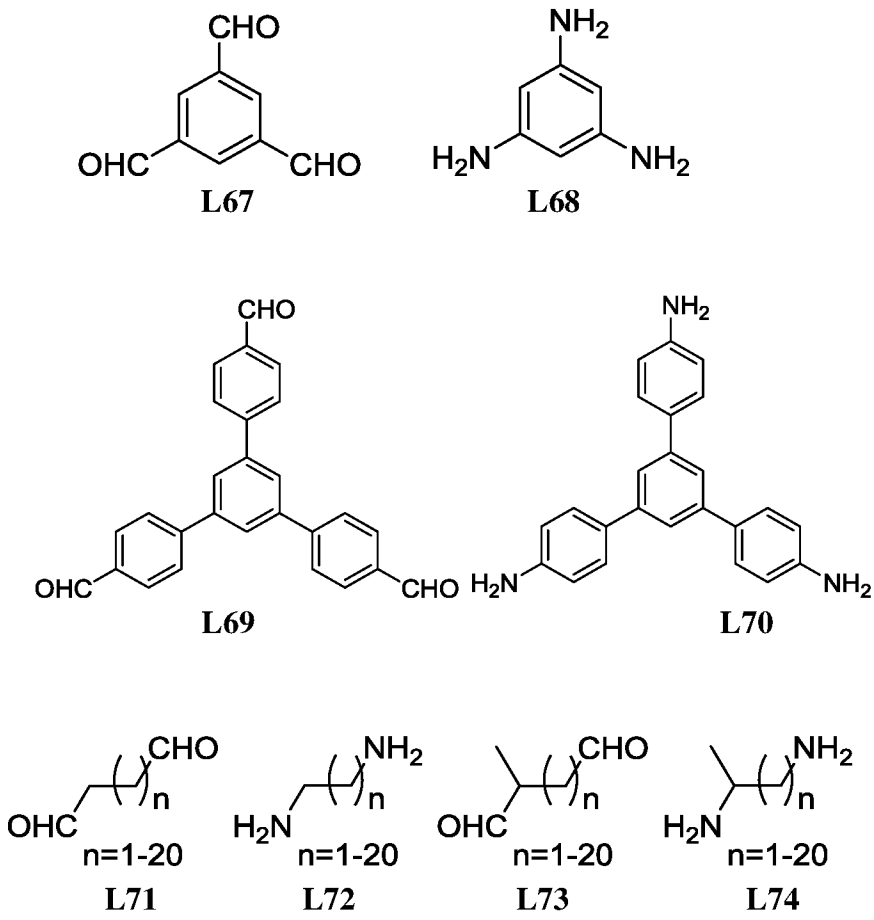


图 3

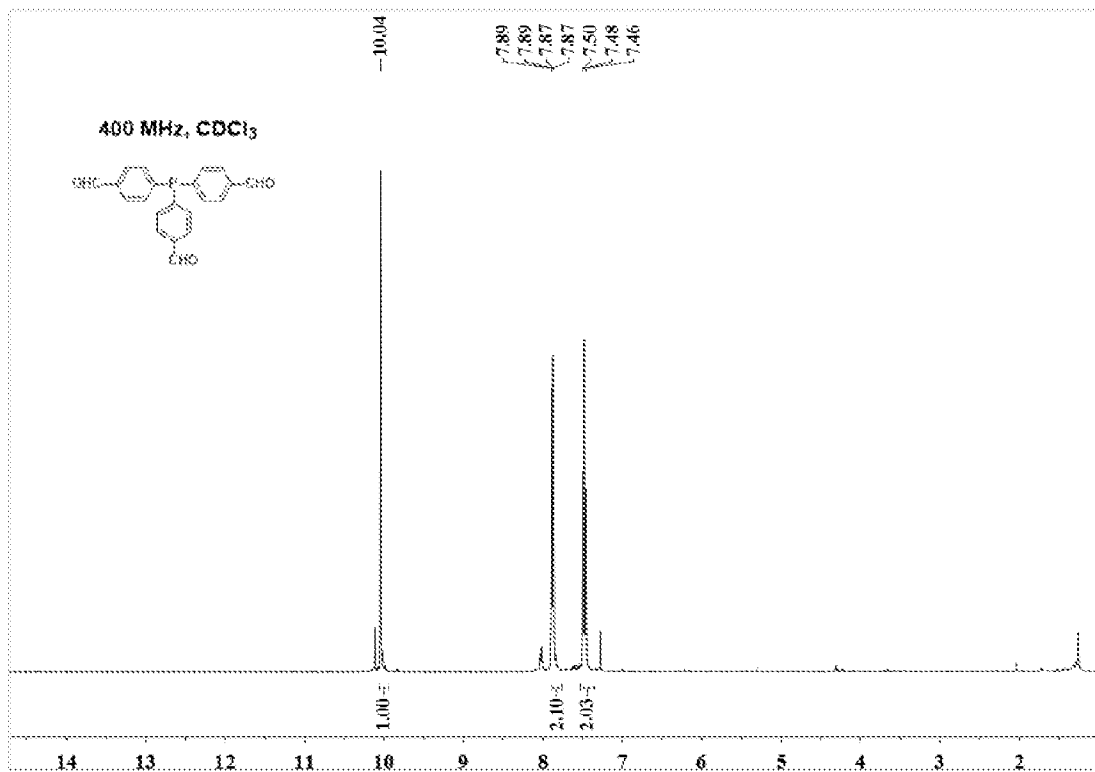


图 4

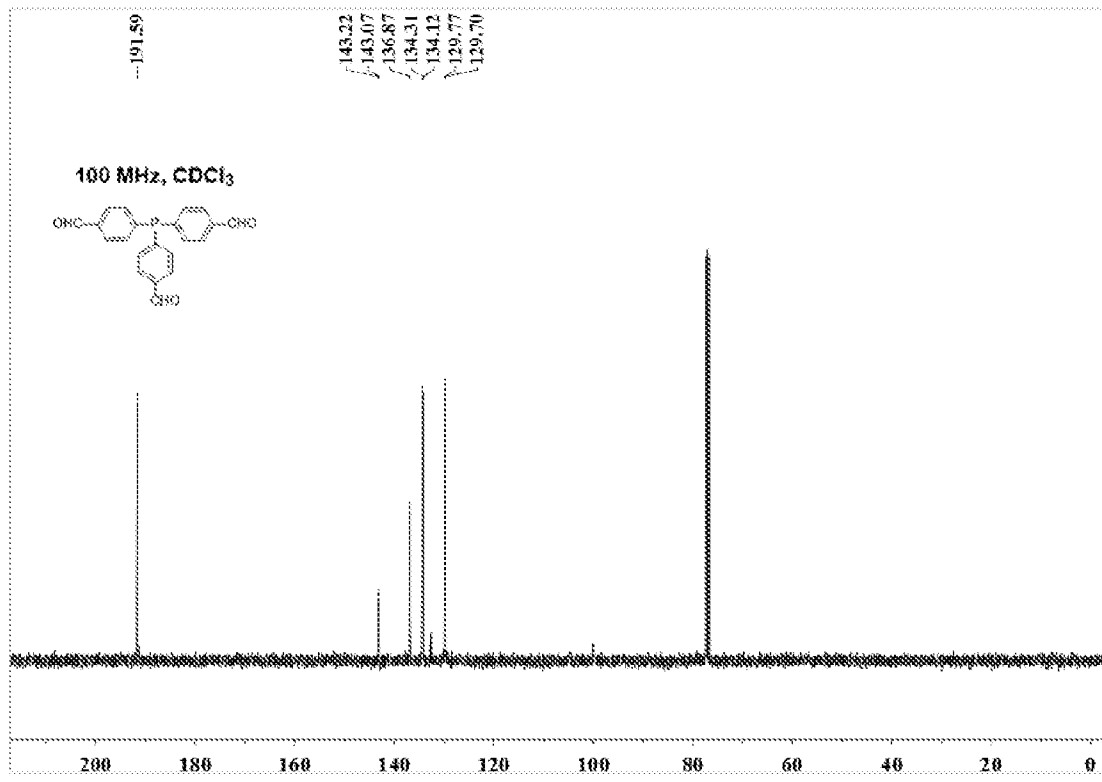


图 5

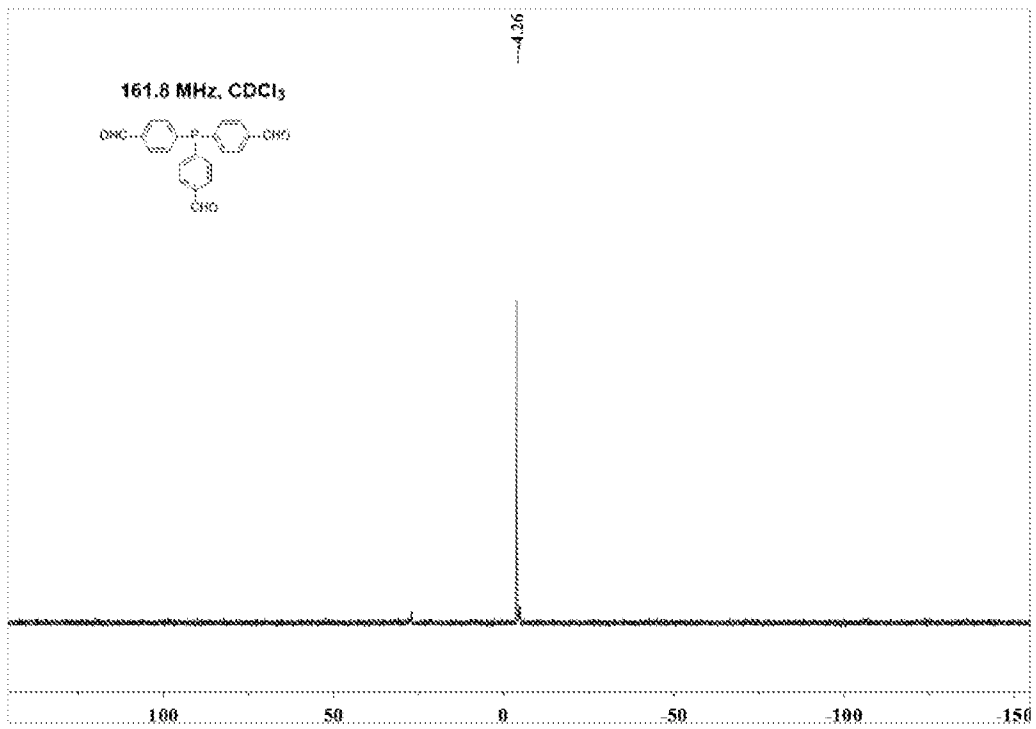


图 6

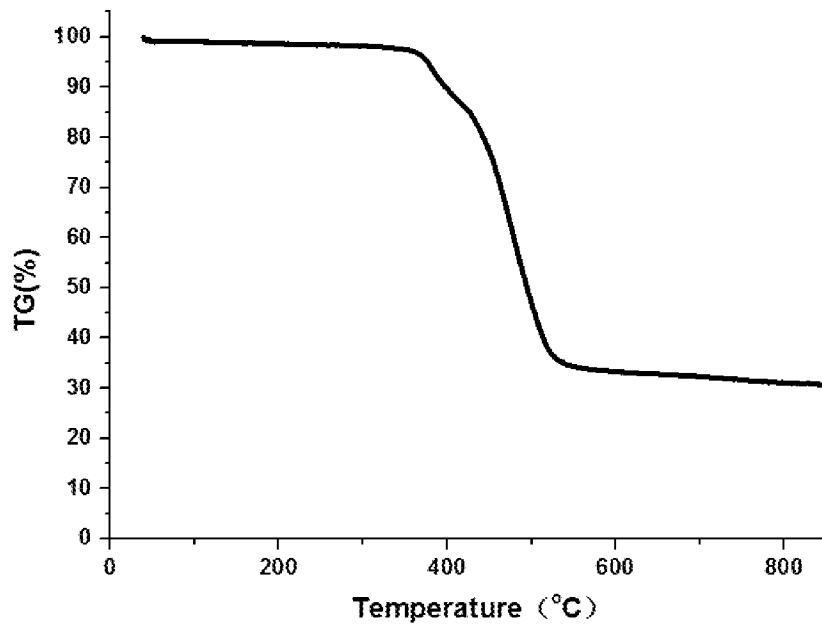


图 7

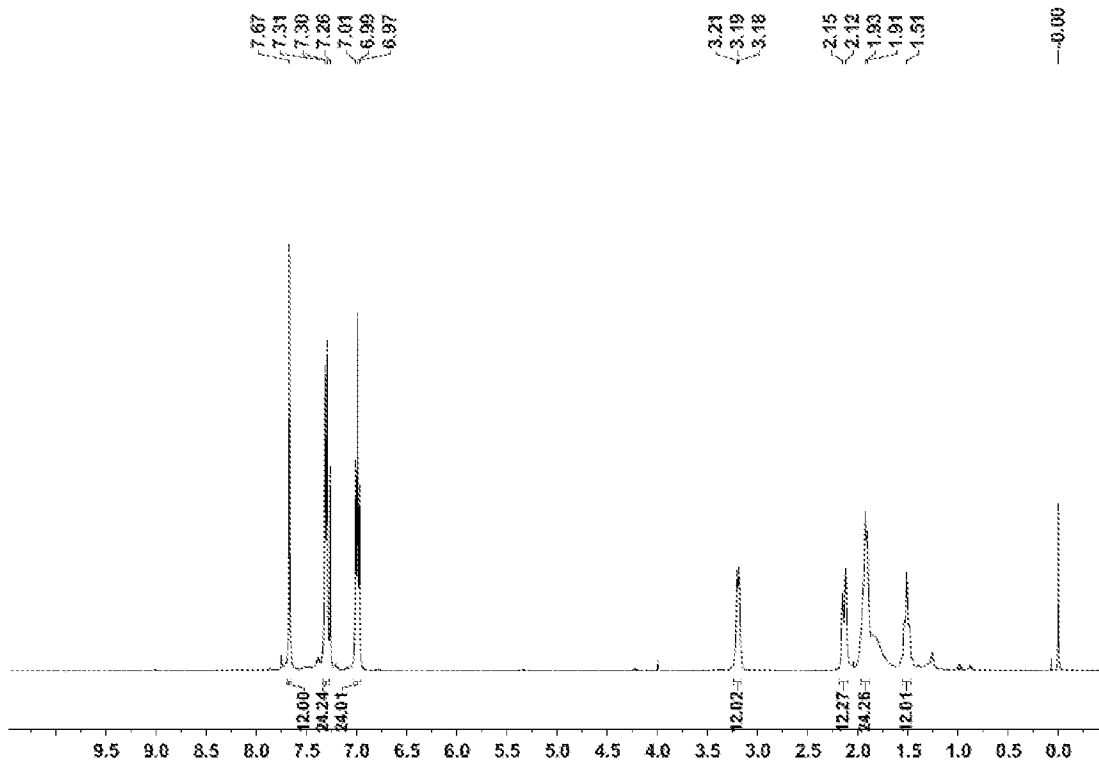


图 8

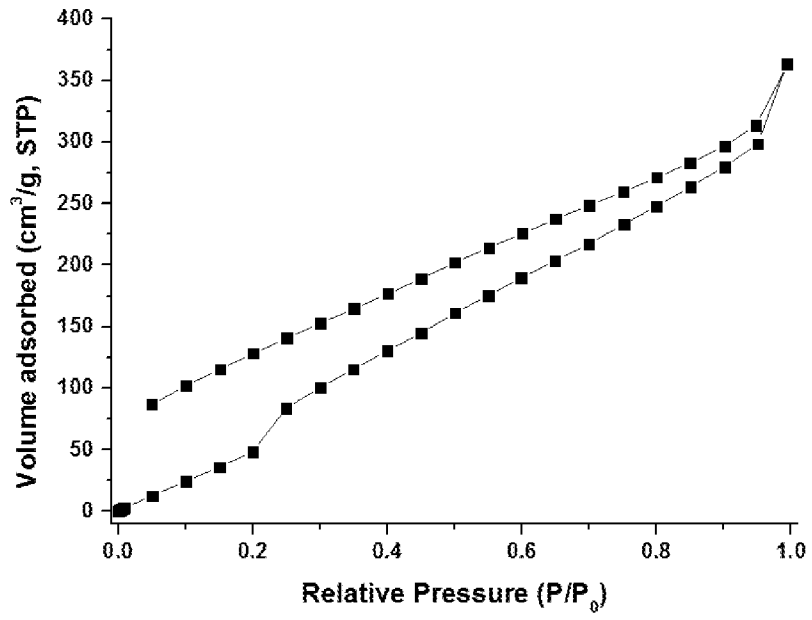


图 9

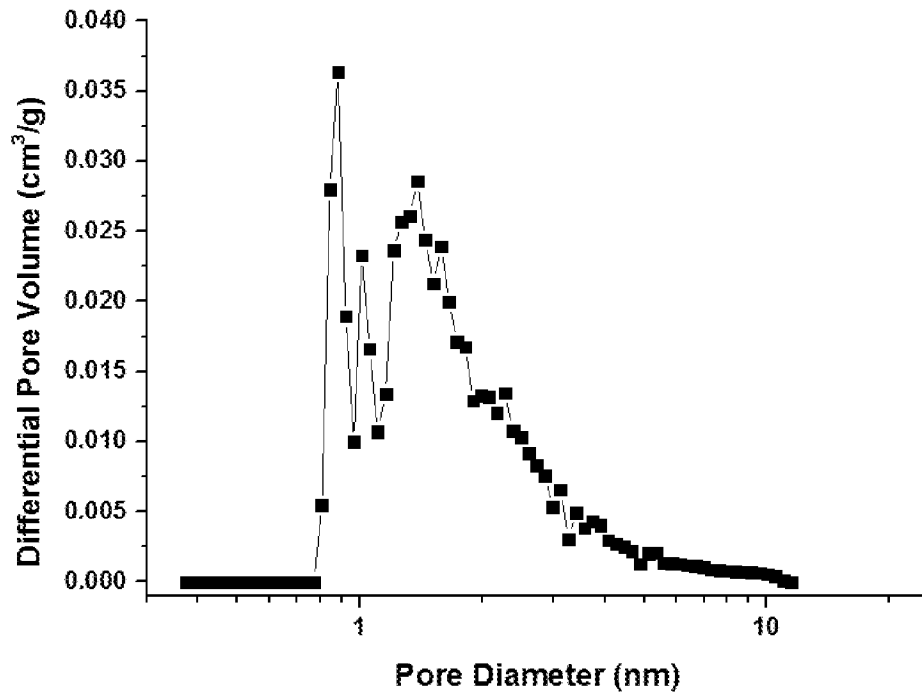


图 10

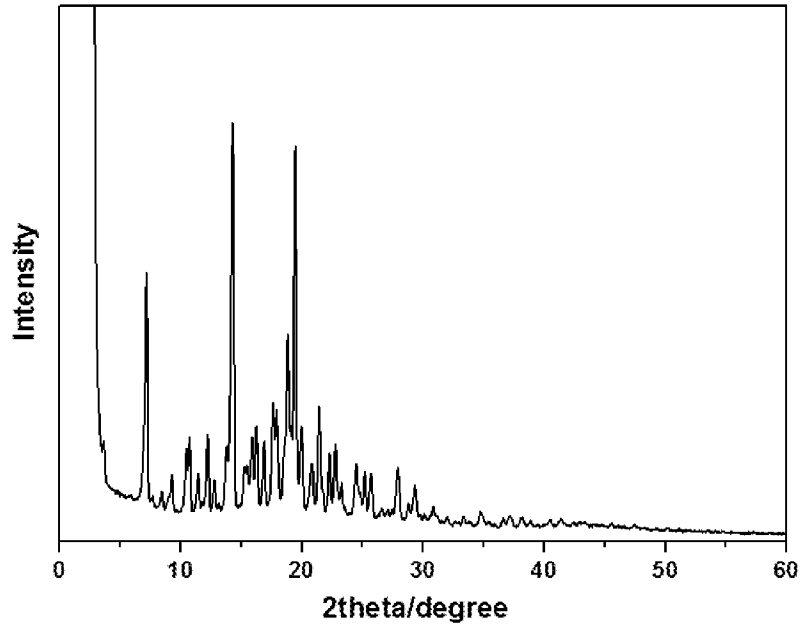


图 11

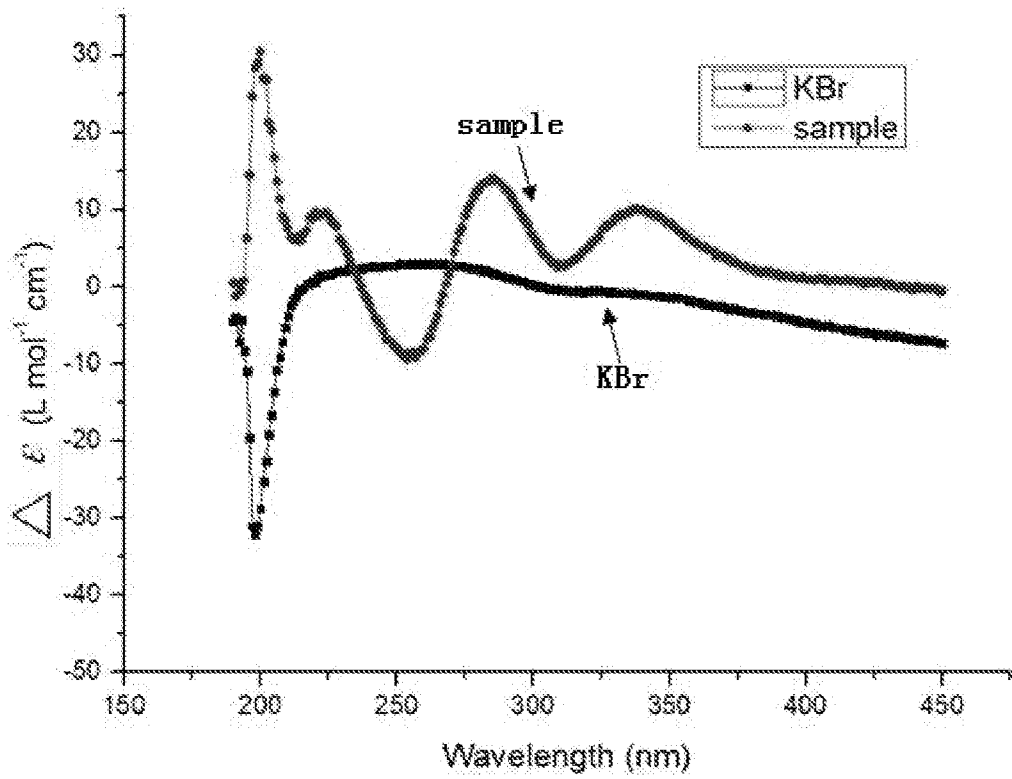


图 12

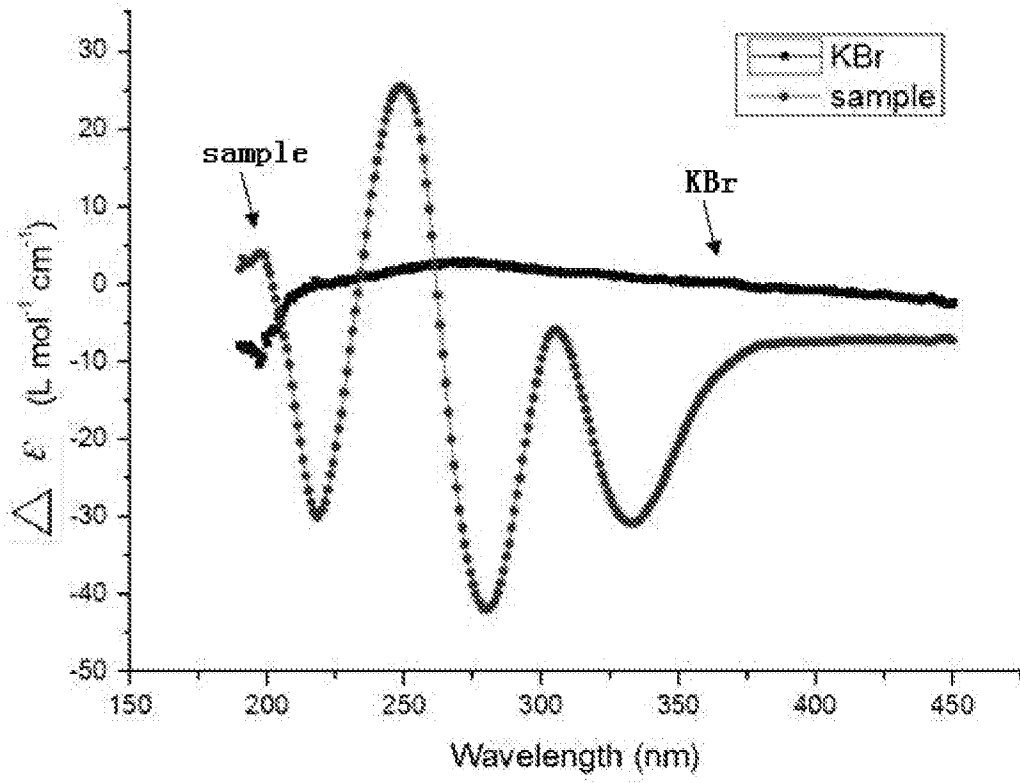


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/116378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 9/50(2006.01)i; C07C 45/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F9, C07C45

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI, STN (CAPLUS, REGISTRY) : 笼, 多孔, 三苯基, 膦, 磷, 氮, 醛, 胺, 配体, 络合物, 复合物, cage, porous, POC, triphenyl, P, N, phosphine, nitrogen, aldehyde, amine, 对权利要求3中的化合物进行了结构检索, structural search is made on the compound in claim 3.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104645668 A (YUNNAN NORMAL UNIVERSITY) 27 May 2015 (2015-05-27) entire document, in particular to description, figure 1	1-10
A	CN 103421045 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 December 2013 (2013-12-04) entire document, in particular to description, paragraphs [0011]-[0014]	1-10
A	CAMP, J. S. et al. "Transition State Theory Methods To Measure Diffusion in Flexible Nanoporous Materials: Application to a Porous Organic Cage Crystal" <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , Vol. 120, No. 2, 31 December 2016 (2016-12-31), entire document	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2019

Date of mailing of the international search report

28 May 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)**
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/116378

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 104645668 A	27 May 2015	CN 104645668 B	25 May 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/116378

<p>A. 主题的分类 C07F 9/50(2006.01)i; C07C 45/50(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07F9, C07C45</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI, STN (CAPLUS, REGISTRY): 笼, 多孔, 三苯基, 膦, 磷, 氮, 醛, 胺, 配体, 络合物, 复合物, cage, porous, POC, triphenyl, P, N, phosphine, nitrogen, aldehyde, amine, 对权利要求3中的化合物进行了结构检索。</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104645668 A (云南师范大学) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 全文, 特别是说明书附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103421045 A (华东理工大学) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) 全文, 特别是说明书第[0011]-[0014]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Camp, Jeffrey S. 等. "Transition State Theory Methods To Measure Diffusion in Flexible Nanoporous Materials: Application to a Porous Organic Cage Crystal" Journal of Physical Chemistry C, 第120卷, 第2期, 2016年 12月 31日 (2016 - 12 - 31), 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104645668 A (云南师范大学) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 全文, 特别是说明书附图1	1-10	A	CN 103421045 A (华东理工大学) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) 全文, 特别是说明书第[0011]-[0014]段	1-10	A	Camp, Jeffrey S. 等. "Transition State Theory Methods To Measure Diffusion in Flexible Nanoporous Materials: Application to a Porous Organic Cage Crystal" Journal of Physical Chemistry C, 第120卷, 第2期, 2016年 12月 31日 (2016 - 12 - 31), 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 104645668 A (云南师范大学) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 全文, 特别是说明书附图1	1-10												
A	CN 103421045 A (华东理工大学) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) 全文, 特别是说明书第[0011]-[0014]段	1-10												
A	Camp, Jeffrey S. 等. "Transition State Theory Methods To Measure Diffusion in Flexible Nanoporous Materials: Application to a Porous Organic Cage Crystal" Journal of Physical Chemistry C, 第120卷, 第2期, 2016年 12月 31日 (2016 - 12 - 31), 全文	1-10												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件</p>														
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期													
2019年 5月 14日	2019年 5月 28日													
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员													
中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	张春艳													
传真号 (86-10)62019451	电话号码 62086303													

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/116378

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 104645668 A	2015年 5月 27日	CN 104645668 B	2016年 5月 25日