

發明專利說明書²⁰⁰⁵³³⁶⁷⁵

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 9313303 P

※ 申請日期： 93-10-2 P

※IPC 分類： C07F15/04, B01J31/24,

C07B43/08, C07B37/08,

C07C253/10, C07C253/30,

C07C5/22

一、發明名稱：(中文/英文)

鎳(0)-磷配位體錯合物之製備

PREPARATION OF NICKEL(0)-PHOSPHORUS LIGAND COMPLEXES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

(1)貝蕾爾

BIELLER

(2)寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傑德 哈德連
HADERLEIN, GERD
2. 勞伯 鮑曼
BAUMANN, ROBERT
3. 邁可 巴茲齊
BARTSCH, MICHAEL
4. 堤姆 榮侃
JUNGKAMP, TIM
5. 赫曼 陸肯
LUYKEN, HERMANN
6. 津斯 史切戴爾
SCHEIDEL, JENS
7. 沃弗崗 瑟吉爾
SIEGEL, WOLFGANG

國 籍：(中文/英文)

- 1.-7.均德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2003年10月30日；10351000.1

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關製備鎳(0)-磷配位體錯合物的方法。本發明進一步提供包含以該方法獲得之鎳(0)-磷配位體錯合物的混合物，並且係有關其在烯烴之氫氰化反應及不飽和腈之異構化反應的用途。

【先前技術】

磷配位體的鎳錯合物適合作為烯烴之氫氰化反應的觸媒。例如，含單牙團亞磷酸酯的鎳錯合物為已知可用來催化丁二烯的氫氰化反應，以製備異構化戊烯腈的混合物。這些觸媒也適合用在後續將分支型之2-甲基-3-丁烯腈異構化變成線形3-戊烯腈，和氫氰化3-戊烯腈為己二腈的反應中，己二腈為製備耐龍-6,6之一重要的中間物。

美國專利第3,903,120號說明以鎳粉作為起始物，製備包含單牙團亞磷酸酯配位體之零價鎳錯合物的方法。該磷配位體的通式為 PZ_3 ，此處Z為烷基，烷氧基或芳氧基。本方法中，係使用細碎的元素鎳。此外，該反應較佳係於腈系溶劑和過量的配位體存在下進行。

美國專利第3,846,461號說明製備含三有機亞磷酸酯配位體之零價鎳錯合物的方法，係於正電性較鎳為高的細碎還原劑存在下，讓三有機亞磷酸酯化合物和氯化鎳反應製得。根據美國專利第3,846,461號的反應，其係於選自 NH_3 ， NH_4X ， $Zn(NH_3)_2X_2$ 和 NH_4X 與 ZnX_2 混合物之促進劑的存在下進行，此處X為一鹵素。

最新的發展顯示，宜使用含鉗合物配位體(多牙團配位體)的鎳錯合物於烯烴的氫氰化反應中，因為在搭配運轉時間增加的條件下，其可獲致較高的活性和選擇性。上述先前技藝方法不適合用來製備具有鉗合物配位體的鎳錯合物。然而，先前技藝亦揭示能夠製備具有鉗合物配位體之鎳錯合物的方法。

美國專利第5,523,453號說明製備包含雙磷配位體之含鎳氫氰化觸媒的方法。這些錯合物的製備為透過鉗合物配位體的反錯合反應，始於可溶的鎳(0)錯合物。所用起始化合物為 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 或 $(\text{oTTP})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{COD}=1,5\text{-環辛二烯})$ ； $\text{oTTP}=\text{P}(\text{O-鄰-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ 。由於該等起始鎳化合物的繁複製備過程，使得該方法是十分昂貴的。

另外也可能透過還原反應，由雙價鎳化合物和鉗合物配位體製備鎳(0)錯合物。該方法通常需要在高溫下操作，致使某些情況下該錯合物中熱不安定的配位體遭分解。

美國專利申請案2003/0100442 A1說明製備鎳(0)鉗合物錯合物的方法，其中氯化鎳係於鉗合物配位體和腈系溶劑存在下，使用正電性較鎳為高的金屬(特別是鋅或鐵)被還原。為了獲得較高的時空產率，需使用過量的鎳，其在錯合反應之後必須再次被移除。該方法的進行通常需使用含水的氯化鎳，尤其是當使用可水解配位體時，會導致分解反應發生。當使用無水氯化鎳進行反應時，尤其是當使用可水解配位體時，根據美國專利申請案2003/0100442 A1，基本上需以一特定方法先乾燥氯化鎳，其中獲得具大表面

積的極小顆粒，該極小顆粒因而具有很高的反應性。本發明方法之一特有的缺點為，以噴霧乾燥製得之氯化鎳的微細粉塵為一致癌物。本方法的另一缺點為其通常在高反應溫度下操作，導致配位體分解，特別是在熱不安定配位體情況下，導致錯合物被分解。又一缺點為該方法的操作必須使用過量的試劑，以達可行之具經濟效益的轉化率。這些過量試劑必須在反應完成，以及視情況進行的再循環反應完成之際，以一既昂貴又麻煩的方式移除。

GB 1 000 477和BE 621 207係有關利用磷配位體，還原鎳(II)化合物製備鎳(0)錯合物的方法。

美國專利第4,385,007號說明一種製備作為觸媒之鎳(0)錯合物的方法，其與作為促進劑的有機硼併用以製備二腈。該方法中，觸媒和促進劑得自一種催化活性組合物，該組合物已經被用來製備氫氰化戊烯腈所得的己二腈。

美國專利第3,859,327號說明一種製備作為觸媒之鎳(0)錯合物的方法，其和作為促進劑的氯化鋅併用，進行戊烯腈的氫氰化反應。該方法中，使用源於氫氰化反應所得的鎳源。

【發明內容】

本發明之一目的為提供包含磷配位體之鎳(0)錯合物的方法，其大體上可避免上述先前技藝的缺點。特別是應該使用一無水鎳源，使得可水解的配位體在錯合期間不會遭分解。此外應該使用溫和的反應條件，以使熱不安定配位體和所得錯合物不會被分解。除此之外，根據本發明方法，

較佳為試劑的用量僅為稍微過量，如此一來，在錯合物已經製得時就完全沒有將此等物質移除的必要，或是只有極少數情況下有將此等物質移除的必要。本方法應該也適合用來製備含鉗合物配位體之鎳(0)-磷配位體的錯合物。

吾等頃發現，該目的可透過製備包含至少一鎳(0)中心原子和至少一磷配位體的鎳(0)-磷配位體錯合物的方法達成。

【實施方式】

根據本發明方法中，包括溴化鎳，碘化鎳或其混合物的鎳(II)源係於至少一磷配位體存在下被還原。

根據本發明頃發現，和氯化鎳不同地是，鎳鹵化物中的溴化鎳和碘化鎳在無需經美國專利申請案2003/0100442 A1描述之噴霧乾燥情況下可用於錯合反應中製得鎳(0)錯合物。這使得對氯化鎳為必需之複雜的乾燥方法變成是多餘的，因為不論結晶大小為何，都可獲得根據本發明所用鎳源的高反應性。

本發明之一尤佳具體實施例中，根據本發明之方法因而在無需施以前述特定乾燥處理的情況下進行，特別是不用對鎳(II)源施以噴霧乾燥的情況。

根據本發明方法中，可使用溴化鎳和碘化鎳的無水物或水合物。本發明上下文中，溴化鎳或碘的水合物係指二-或六水合物或是水溶液。較佳為使用溴化鎳或碘的無水物，以實質上避免配位體被水解。

根據本發明之方法，較佳係於一溶劑存在下進行。溶劑特別係選自有機腈，芳香烴，脂族烴和上述溶劑的混合物。

關於有機腈，較佳為乙腈，丙腈，正-丁腈，正-戊腈，氰基環丙烷，丙烯腈，丁烯腈，烯丙基腈，順-2-戊烯腈，反-2-戊烯腈，順-3-戊烯腈，反-3-戊烯腈，4-戊烯腈，2-甲基-3-丁烯腈，Z-2-甲基-2-丁烯腈，E-2-甲基-2-丁烯腈，乙基琥珀腈，己二腈，甲基戊二腈或其混合物。關於芳族烴，較佳為使用苯，甲苯，鄰-二甲苯，間-烴二甲苯，對-二甲苯或其混合物。脂族烴較佳係選自線形或分支形的脂族烴，尤佳為選自環脂族，像是環己烷或甲基環己烷，或其混合物。尤佳為使用順-3-戊烯腈，反-3-戊烯腈，己二腈，甲基戊二腈或其混合物作為溶劑。

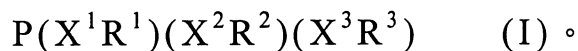
較佳為使用一惰性溶劑。

每一情況皆以反應混合物成品為基準，溶劑的濃度以質量計，較佳為10到90%，尤佳為20到70%，特別是30到60%。

配位體

根據本發明方法，較佳為使用選自單或雙牙團磷(phosphines)，亞磷酸酯(phosphites)，次膦酸酯(phosphinites)和亞膦酸酯(phosphonites)的磷配位體。

這些磷配位體較佳為具有化學式I



本發明上下文中，化合物I為一單一化合物或是具有前述化學式之不同化合物的混合物。

根據本發明， X^1 ， X^2 ， X^3 各分別為氧或一單鍵。當基團 X^1 ， X^2 和 X^3 都為單鍵時，化合物I為化學式 $P(R^1R^2R^3)$ 的磷，其中 R^1 ， R^2 和 R^3 的定義如說明書所示。

當基團 X^1 ， X^2 和 X^3 中有兩基團為單鍵而另一為氧時，化合物 I 為化學式 $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ 的次膦酸酯，其中 R^1 ， R^2 和 R^3 的定義如下文所示。

當基團 X^1 ， X^2 和 X^3 之一為單鍵而另兩者為氧時，化合物 I 為化學式 $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ 或 $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ 或 $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ 的亞膦酸二酯，其中 R^1 ， R^2 和 R^3 的定義如說明書所示。

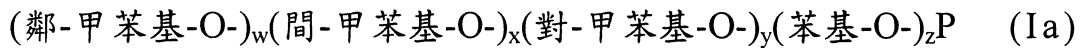
一較佳具體實施例中，基團 X^1 ， X^2 和 X^3 皆應為氧，因此化合物 I 宜為化學式 $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ 的亞磷酸酯，其中 R^1 ， R^2 和 R^3 的定義如下文所示。

根據本發明， R^1 ， R^2 ， R^3 各別為相同或不同的有機基團。 R^1 ， R^2 和 R^3 各別為烷基，較佳為具有1到10個碳原子者，像是甲基，乙基，正-丙基，異-丙基，正-丁基，異-丁基，二級-丁基，三級-丁基，芳基，像是苯基，鄰-甲苯基，間-甲苯基，對-甲苯基，1-萘基，2-萘基，或烴基，較佳為具有1到20個碳原子者，像是1,1'-聯苯酚，1,1'-聯萘酚。 R^1 ， R^2 和 R^3 基可直接鍵結在一起，也就是並非單單透過中央的磷原子鍵結。 R^1 ， R^2 和 R^3 較佳為非直接鍵結者。

一較佳具體實施例中， R^1 ， R^2 和 R^3 為選自苯基，鄰-甲苯基，間-甲苯基和對-甲苯基的基團。一特佳具體實施例中，基團 R^1 ， R^2 和 R^3 中最多兩個為苯基。

另一較佳具體實施例中，基團 R^1 ， R^2 和 R^3 中最多兩個為鄰-甲苯基。

可使用的化合物I尤佳為式Ia者

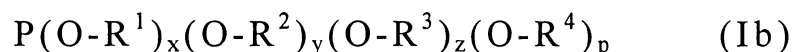


此處 w, x, y, z 各為一自然數，並滿足以下條件：
 $w+x+y+z=3$ 以及 $w, z \leq 2$ 。

此等式Ia化合物像是(對-甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P，(間-甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P，(鄰-甲苯基-O-)(苯基-O-)₂P，(對-甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P，(間-甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P，(鄰-甲苯基-O-)₂(苯基-O-)P，(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)(苯基-O-)P，(鄰-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)(苯基-O-)P，(鄰-甲苯基-O-)(間-甲苯基-O-)(苯基-O-)P，(對-甲苯基-O-)₃P，(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)₂P，(鄰-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)₂P，(間-甲苯基-O-)₂(對-甲苯基-O-)P，(鄰-甲苯基-O-)₂(對-甲苯基-O-)P，(鄰-甲苯基-O-)(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)P，(間-甲苯基-O-)₃P，(鄰-甲苯基-O-)(間-甲苯基-O-)₂P(鄰-甲苯基-O-)₂(間-甲苯基-O-)P，或是這些化合物的混合物。

包含(間-甲苯基-O-)₃P，(鄰-甲苯基-O-)₂(對-甲苯基-O-)P，(間-甲苯基-O-)(對-甲苯基-O-)₂P和(對-甲苯基-O-)₃P的混合物可經由包含蒸餾加工處理粗油所得之間-苯酚和對-苯酚的混合物(其莫耳比宜為2:1)和三鹵化磷(像是三氯化磷)的反應獲得。

同樣地，另一種較佳具體實施例中，磷配位體系詳述於DE-A 199 53 058的式Ib的亞磷酸酯：



此處

R^1 為之於氧原子的鄰位上有一 C_1-C_{18} -烷基取代基的芳基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，或是在之於氧原子的鄰位上有一芳基取代基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，或是在之於氧原子的鄰位上有一稠合芳族系統，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，

R^2 為之於氧原子的間位上有一 C_1-C_{18} -烷基取代基的芳基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，或是在之於氧原子的間位上有一芳基取代基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，或是在之於氧原子的間位上有一稠合芳族系統，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，之於氧原子的鄰位上帶有一氫原子的芳香基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，

R^3 為之於氧原子的對位上有一 C_1-C_{18} -烷基取代基的芳基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，或是在之於氧原子的對位上有一芳基取代基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，之於氧原子的鄰位上帶有一氫原子的芳香基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，

R^4 為接有不同於之於氧原子的鄰-，間-和對-位上， R^1 ， R^2 和 R^3 所定義的取代基的芳基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，之於氧原子的鄰位上帶有一氫原子的芳香基，該氧原子連接該磷原子和該芳族系統，

x 為 1 或 2，

y，z，p 各為 0，1 或 2，條件為 $x+y+z+p=3$ 。

較佳的式Ib亞磷酸酯可參見DE-A 199 53 058。R¹基宜為鄰-甲苯基，鄰-乙基苯基，鄰-正-丙基苯基，鄰-異丙基苯基，鄰-正-丁基苯基，鄰-二級-丁基苯基，鄰-三級-丁基苯基，(鄰-苯基)苯基或1-萘基。

較佳的R²基為間-甲苯基，間-乙基苯基，間-正-丙基苯基，間-異丙基苯基，間-正-丁基苯基，間-二級-丁基苯基，間-三級-丁基苯基，(間-苯基)苯基或2-萘基。

R³基宜為對-甲苯基，對-乙基苯基，對-正-丙基苯基，對-異丙基苯基，對-正-丁基苯基，對-二級-丁基苯基，對-三級-丁基苯基或(對-苯基)苯基。

R⁴基較佳為苯基。p較佳為0。化合物Ib中，下標x，y，z和p有以下可能性。

x	Y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

較佳的式Ib亞磷酸酯為其中p為0，且R¹，R²和R³每一係各別選自鄰-異丙基苯基，間-甲苯基和對-甲苯基，且R⁴為苯基者。

尤佳的式Ib亞磷酸酯為其中R¹為鄰-異丙基苯基，R²為間-

甲基而 R^3 為對-甲基，並且下標值係如上表所示者；以及亦可為其中 R^1 為鄰-甲基， R^2 為間-甲基且 R^3 為對-甲基，而下標值係如上表所示者；另外也可以是其中 R^1 為1-萘基， R^2 為間-甲基且 R^3 為對-甲基，且下標值係如上表所示者；另外也可以是其中 R^1 為鄰-甲基， R^2 為2-萘基且 R^3 為對-甲基，而下標值係如上表所示者；最後也可以是其中 R^1 為鄰-異丙基苯基， R^2 為2-萘基且 R^3 為對-甲基，而下標值係如上表所示者；以及亦可為這些亞磷酸酯的混合物。

式Ib的亞磷酸酯可以如下方式獲得

- a) 三鹵化磷和選自 R^1OH ， R^2OH ， R^3OH 及 R^4OH 的醇或其混合物的反應，獲得一二鹵磷的單酯，
- b) 上述二鹵磷的單酯和選自 R^1OH ， R^2OH ， R^3OH 及 R^4OH 的醇或其混合物的反應，獲得一單鹵磷的二酯，以及
- c) 上述單鹵磷二酯和選自 R^1OH ， R^2OH ， R^3OH 及 R^4OH 的醇或其混合物的反應，獲得式Ib的亞磷酸酯。

該反應可以三個各別的步驟進行。可對等地結合三個步驟中的兩個步驟，也就是a)和b)或是b)和c)。另外也可以將步驟a)，b)和c)統統結合在一起。

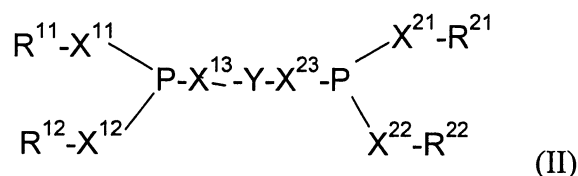
可透過一些簡單的初步實驗，決定選自 R^1OH ， R^2OH ， R^3OH 及 R^4OH 的醇或其混合物的適當參數和變量。

可用的三鹵化磷原則上是所有的三鹵化磷，較佳為使用其中所用鹵化物為Cl，Br，I，特別是Cl的鹵化物和其混合物。也可以使用各種相同或不同經鹵素取代的磷的混合物

當作三鹵化磷。尤佳為 PCl_3 。對於製備式 Ib 亞磷酸酯之反應條件和其加工的進一步細節可參見 DE-A 199 53 058。

亞磷酸酯 Ib 亦可以不同亞磷酸酯 Ib 的混合物作為一配位體。可例如以製備亞磷酸酯 Ib 的方式獲得這樣的混合物。

然而，較佳為多牙團的磷配位體，以雙牙團為更佳。因此所用配位體較佳為具有化學式 II 者



此處

X^{11} ， X^{12} ， X^{13} ， X^{21} ， X^{22} ， X^{23} 每一各別為氧或一單鍵

R^{11} ， R^{12} 每一分別為相同或不同之各別或橋接的基團，

R^{21} ， R^{22} 每一分別為相同或不同之各別或橋接的基團，

Y 為一橋連基團。

本發明上下文中，化合物 II 係指具有上述化學式的單一化合物，或是具有上述化學式之不同化合物的混合物。

一較佳具體實施例中， X^{11} ， X^{12} ， X^{13} ， X^{21} ， X^{22} ， X^{23} 可以都是氧。在這種情況下，橋連基團 Y 係與亞磷酸酯基團鍵結。

另一較佳具體實施例中， X^{11} 和 X^{12} 可以都是氧，而 X^{13} 為一單鍵，或是 X^{11} 和 X^{13} 可以都是氧，而 X^{12} 為一單鍵，使得 X^{11} ， X^{12} ， X^{13} 環繞的磷原子為亞磷酸二酯的中心原子。該情況下， X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 可以都是氧，或是 X^{21} 和 X^{22} 可以都是氧，而 X^{23} 為一單鍵，抑或是 X^{21} 和 X^{23} 可以都是氧，而 X^{22}

為一單鍵，或是 X^{23} 為氧，而 X^{21} 和 X^{22} 都為一單鍵，或 X^{21} 為氧，而 X^{22} 和 X^{23} 都為一單鍵，或 X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 都是一單鍵，使得 X^{21} ， X^{22} ， X^{23} 環繞的磷原子為亞磷酸酯，亞膦酸二酯，次膦酸酯或磷的中心原子，較佳為亞膦酸二酯。

另一較佳具體實施例中， X^{13} 可以是氧，而 X^{11} 和 X^{12} 都為一單鍵，或是 X^{11} 可以是氧，而 X^{12} 和 X^{13} 為一單鍵，使得 X^{11} ， X^{12} ， X^{13} 環繞的磷原子為亞膦酸二酯的中心原子。該情況下， X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 可以都是氧，或是 X^{23} 為氧，而 X^{21} 和 X^{22} 都為一單鍵，抑或是 X^{21} 是氧，而 X^{22} 和 X^{23} 都為一單鍵，或 X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 都是一單鍵，使得 X^{21} ， X^{22} ， X^{23} 環繞的磷原子為亞磷酸酯，亞膦酸二酯，次膦酸酯或磷的中心原子，較佳為次膦酸酯。

另一較佳具體實施例中， X^{11} ， X^{12} 和 X^{13} 可以都是一單鍵，使得 X^{11} ， X^{12} ， X^{13} 環繞的磷原子為磷的中心原子。該情況下， X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 可以都是氧，或是 X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 可以都是一單鍵，使得 X^{21} ， X^{22} 和 X^{23} 環繞的磷原子為亞磷酸酯或磷的中心原子，較佳為磷。

橋連基團Y宜為一芳基，其可被例如是 C_1 - C_4 -烷基，像是氟，氯，溴的鹵素，像是三氟甲基的鹵化烷基，像是苯基的芳基取代，或是未經取代者，較佳為在芳族系統中具有6到20個碳原子的基團，特別是鄰苯二酚，雙酚或雙萘。

R^{11} 和 R^{12} 基每一可分別為相同或不同的有機基團。 R^{11} 和 R^{12} 基宜為芳基，較佳為具有6到10個碳原子者，其可為未經取代或單取代或多取代。特別是被 C_1 - C_4 -烷基，像是氟，

氯，溴的鹵素，像是三氟甲基的鹵化烷基，像是苯基的芳基取代，或是未經取代的芳基。

R^{21} 和 R^{22} 基每一可分別為相同或不同的有機基團。 R^{21} 和 R^{22} 基宜為芳基，較佳為具有6到10個碳原子者，其可為未經取代或單取代或多取代。特別是被 C_1 - C_4 -烷基，像是氯，氯，溴的鹵素，像是三氟甲基的鹵化烷基，像是苯基的芳基取代，或是未經取代的芳基。

R^{11} 和 R^{12} 基可以是分開或經橋連者。 R^{21} 和 R^{22} 基也可以是分開或經橋連者。 R^{11} ， R^{12} ， R^{21} 和 R^{22} 基可以如上所述方式都是分開的，兩個經橋連而另兩個分開，或是四個都是經橋連者。

一尤佳具體實施例中，適用的式I，II，III，IV和V的化合物為詳列於美國專利第5,723,641號中者。一尤佳具體實施例中，適用的式I，II，III，IV，V，VI和VII的化合物為詳列於美國專利第5,512,696號中者，特佳化合物為實例1到31中所用者。一尤佳具體實施例中，適用的式I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII，XIV和XV的化合物為詳列於美國專利第5,821,378號中者，特佳化合物為實例1到73中所用者。

一尤佳具體實施例中，適用的式I，II，III，IV，V和VI的化合物為詳列於美國專利第5,512,695號中者，特佳化合物為實例1到6中所用者。一尤佳具體實施例中，適用的式I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII和XIV的化合物為詳列於美國專利第5,981,772號中者，特

佳化合物為實例1到66中所用者。

一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於美國專利第6,127,567號中者，以及實例1到29中所用化合物。一尤佳具體實施例中，適用的式I，II，III，IV，V，VI，VII，VIII，IX和X的化合物為詳列於美國專利第6,020,516號中者，特別是實例1到33中所用者。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於美國專利第5,959,135號中者，以及實例1到13中所用化合物。

一尤佳具體實施例中，適用的式I，II和III化合物為詳列於美國專利第5,847,191號中者。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於美國專利第5,523,453號中者，特別是其中所說明的式1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16，17，18，19，20和21的化合物。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於WO 01/14392中者，較佳化合物為其中所說明的式V，VI，VII，VIII，IX，X，XI，XII，XIII，XIV，XV，XVI，XVII，XXI，XXII，XXIII化合物。

一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於WO 98/27054中者。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於WO 99/13983中者。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於WO 99/64155中者。

一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於德國專利申請案DE 100 380 37號中者。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於德國專利申請案DE 100 460 25中者。一

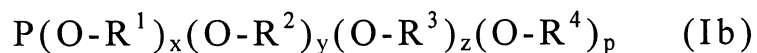
尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於德國專利申請案DE 101 502 85中者。

一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於德國專利申請案DE 101 502 86中者。一尤佳具體實施例中，適用的化合物為詳列於德國專利申請案DE 102 071 65號中者。本發明之一特佳具體實施例中，適用的磷鉗合物配位體為詳列於美國專利申請案2003/0100442 A1中者。

本發明之一特佳具體實施例中，適用的磷鉗合物配位體為詳列於2003年10月30日申請的德國專利申請案DE 103 50 999.2中者，其有一優先權日，但在本申請案之優先權日之時為尚未公開者。

所述化合物I，Ia，Ib和II及其製法本身皆屬已知。所用磷配位體也可以是化合物I，Ia，Ib和II中至少兩者的混合物。

根據本發明方法之一尤佳具體實施例中，鎳(0)錯合物的磷配位體和/或自由磷的配位體係選自三甲苯基亞磷酸酯，雙牙團的磷鉗合物配位體，和式Ib的亞磷酸酯



此處 R^1 ， R^2 和 R^3 每一各別係選自鄰-異丙基苯基，間-甲苯基和對-甲苯基， R^4 為苯基；x為1或2，且y，z，p各為0，1或2，條件為 $x+y+z+p=3$ ；和其混合物。

根據本發明方法中，溶劑中配位體的濃度較佳為1到90重量%，尤佳為5到80重量%，特佳為50到80重量%。

根據本發明方法所用還原劑較佳係選自正電性較鎳為高

的金屬，烷基金屬，電流，複合氫化物和氫。

當根據本發明方法中所用還原劑為正電性較鎳為高的金屬時，該金屬較佳係選自鈉，鋰，鉀，鎂，鈣，鋇，鋇，鈾，鈾，鐵，鈷，銅，鋅，鎳，鋁，鎳，鈾，錫，鉛和鈦。本文中較佳金屬為鐵和鋅。當用鋁作為還原劑時，宜將其和一催化量的汞(II)鹽或烷基金屬反應以預活化。較佳為使用三乙基鋁預活化，其量較佳為0.05到50莫耳%，尤佳為0.5到10莫耳%。還原金屬較佳為細碎者，“細碎”乙詞意指所用金屬的粒子大小小於10篩目，尤佳為小於20篩目。

當根據本發明方法中所用還原劑為正電性較鎳為高的金屬時，以反應混合物重量為基準，金屬的用量較佳為0.1到5%。

當根據本發明方法中所用還原劑為烷基金屬時，其較佳為烷基鋰，烷基鈉，烷基鎂，特別是格任亞(Grignard)試劑，烷基鋅或烷基鋁。尤佳為像是三甲基鋁，三乙基鋁，三異丙基鋁的烷基鋁，或其混合物，特佳為三乙基鋁。可將烷基金屬溶於一惰性溶劑中，像是己烷，庚烷或甲苯，或不需使用溶劑。

當根據本發明方法中所用還原劑為複合氫化物時，其較佳為金屬鋁氫化物，像是鋰鋁氫化物，或是金屬硼氫化物，像是硼氫化鈉。

鎳(II)源和還原劑的氧化還原莫耳比較佳為1：1到1：100，尤佳為1：1到1：50，特別是1：1到1：5。

根據本發明方法中，所用配位體亦可存在於一配位體溶

液中，該配位體溶液已經被用來作為氫氰化反應中的觸媒溶液，並且其中的鎳(0)已經耗盡。該殘餘的觸媒溶液通常具有下列組成：

- 2到60重量%，特別是10到40重量%的戊烯腈，
- 0到60重量%，特別是0到40重量%的己二腈，
- 0到10重量%，特別是0到5重量%其他的腈
- 10到90重量%，特別是50到90重量%的磷配位體，和
- 0到2重量%，特別是0到1重量%的鎳(0)。

根據本發明方法中，殘餘觸媒溶液中存在的自由配位體因而可被轉換回復為一鎳(0)的錯合物。

本發明之一尤佳具體實施例中，鎳(II)源相對磷配位體的比例為1：1到1：100。鎳(II)源相對磷配位體的比例較佳為1：1到1：3，特佳為1：1到1：2。

根據本發明之方法，較佳係於未反應的溴化鎳或碘化鎳在錯合物合成後被移除，以及被再循環到錯合物製程中的情況下進行。未反應的溴化鎳或碘化鎳可以嫻熟該技藝人士已知的方法移除，像是過濾，離心作用，沉積作用或是利用例如工業化學之Ullmann百科全書，操作單元I，卷B2，VCH，Weinheim，1988，第10章，第10-1到10-59頁，第11章，第11-1到11-27頁，和第12章，第12-1到12-61頁中所述的旋液分離器。

根據本發明方法，可於任何壓力下進行。基於務實的考量，偏好使用壓力為0.1到5絕對巴，較佳為0.5到1.5絕對巴。

根據本發明之方法，較佳係於惰性氣體中進行，例如氫

或氮。

根據本發明之方法，係以批次或連續的模式進行。

本發明之一尤佳具體實施例中，根據本發明之方法係包含下列方法步驟：

- (1) 惰性氣體及某溶劑中，製備包含溴化鎳，碘化鎳和其混合物之鎳(II)源的溶液或懸浮液，
- (2) 20到120°C的預錯合溫度下，攪拌來自方法步驟(1)的溶液或懸浮液歷時1分鐘到24小時的預錯合時間，
- (3) 20到120°C的添加溫度下，將至少一種還原劑加入來自方法步驟(2)的溶液或懸浮液中，
- (4) 20到120°C的反應溫度下，攪拌來自方法步驟(3)的溶液或懸浮液歷時30分鐘到24小時的反應期。

該預錯合溫度，添加溫度，和反應溫度每一可各別為20°C到120°C。較佳的預錯合溫度，添加溫度和反應溫度為30°C到80°C。

預錯合時間，添加時間和反應時間每一可各別為1分鐘到24小時。預錯合時間特別是1分鐘到3小時。添加時間較佳為1分鐘到30分鐘。反應時間較佳為20分鐘到5小時。

根據本發明之方法，具有高反應性溴化鎳或碘化鎳的優點。根據美國專利申請案2003/0100442 A1，對於氯化鎳為必須之複雜的乾燥方法對本發明而言是多餘的，因為不論鎳源的結晶尺寸為何，都可以達到根據本發明所用鎳源的高反應性。其使得在低溫下亦可進行該反應。再者，不需如先前技藝所述使用過量的鎳鹽。此外，可以讓溴化鎳(II)

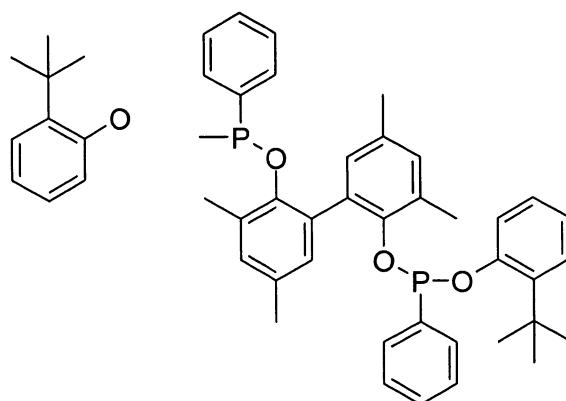
或碘化鎳(II)和還原劑的轉換率完全達成，使後續的移除步驟為不必要的。由於高反應性，因此可獲得高達1：1的鎳和配位體的比例。

本發明進一步提供利用根據本發明方法所獲得包含鎳(0)-磷配位體錯合物的溶液，以及亦提供其於烯烴之氫氰化反應的用途(特別是丁二烯的氫氰化反應以製得戊烯腈的混合物)，2-甲基-3-丁烯腈異構化為3-戊烯腈的用途，和3-戊烯腈再度氫氰化為己二腈的用途，其結果為合成出己二腈。

本發明係以下列實例作說明。

實例

錯合物合成實例中，所用鉗合物配位體溶液為溶於3-戊烯腈之鉗合物亞磷酸二酯 1 的溶液(65重量%的鉗合物，35重量%的3-戊烯腈)。



1

為測定轉換率，先調查所製得錯合物溶液中的活性物：錯合鎳(0)的含量。為達此目的，係將該溶液與三(間/對-甲基苯基)亞磷酸酯摻合(基本上為每1克的溶液含有1克的亞磷酸酯)，並保持在80°C下約30分鐘，以完成該反錯合反應。

接著於一未攪拌溶液中，利用一環式電位測量裝置，對照一參考電極，測量該電化學氧化反應的電流-電壓曲線，其可提供與濃度成正比的峰電流，並可透過已知Ni(0)濃度的溶液校正，測量測試溶液的Ni(0)含量，後續以三(間/對-甲基)亞磷酸酯稀釋加以校正。該等實例中所引用的Ni(0)值係記述依此方法，以整個反應溶液為基礎，以重量計的Ni(0)含量。

實例1到6中，所用鎳源為NiBr₂，並且所用還原劑為鋅粉：

實例1：

於一附有攪拌器之500毫升燒瓶中，氫氣下，將18.6克(85毫莫耳)的NiBr₂懸浮於13克的3-戊烯腈中，添加100克的鉗合物溶液(86毫莫耳的配位體)，並於80℃下攪拌該混合物10分鐘。冷卻到50℃後添加8克的鋅粉(122毫莫耳，14當量)，並於50℃下攪拌該混合物3小時。測量出Ni(0)值為1.2%(33%的轉化率)。

實例2：

以類似實例1的方式進行反應，除了在添加鋅粉前將溫度降到40℃以外。5小時後測量出Ni(0)值為2.0%(56%的轉化率)。

實例3：

以類似實例1的方式進行反應，除了在添加鋅粉前將溫度降到30℃以外。12小時後測量出Ni(0)值為1.3%(36%的轉化率)。

實例4：

以類似實例1的方式進行反應，除了用61克的3-戊烯腈來稀釋反應混合物，以及在添加鋅粉前將溫度降到60℃以外。4小時後測量出Ni(0)值為1.6%(60%的轉化率)。

實例5：

於一附有攪拌器之500毫升燒瓶中，氫氣下，將14克(64毫莫耳)的NiBr₂懸浮於13克的3-戊烯腈中，添加100克的鉗合物溶液(86毫莫耳的配位體)，並於80℃下攪拌該混合物10分鐘。冷卻到50℃後添加6克的鋅粉(92毫莫耳，1.4當量)，並於50℃下攪拌該混合物5小時。測量出Ni(0)值為1.2%(43%的轉化率)。

實例6：

於一附有攪拌器之500毫升燒瓶中，氫氣下，將9.3克(43毫莫耳)的NiBr₂懸浮於13克的3-戊烯腈中，添加100克的鉗合物溶液(86毫莫耳的配位體)，並於80℃下攪拌該混合物10分鐘。冷卻到50℃後添加4克的鋅粉(61毫莫耳，1.4當量)，並於50℃下攪拌該混合物5小時。測量出Ni(0)值為0.88%(44%的轉化率)。

實例7-10中，所用鎳源為NiBr₂，並且所用還原劑為鐵粉。

實例7：

於一附有攪拌器之500毫升燒瓶中，氫氣下，將18.6克(85毫莫耳)的NiBr₂懸浮於13克的3-戊烯腈中，添加100克的鉗合物溶液(86毫莫耳的配位體)，並於80℃下攪拌該混合物10分鐘。冷卻到30℃後添加5.3克的鐵粉(95毫莫耳，1.1當量)，並於30℃下攪拌該混合物4小時。測量出Ni(0)值為

0.75%(42%的轉化率)。

實例 8：

以類似實例 7 的方式進行反應，除了在添加鐵粉前將溫度降到 40℃ 以外。4 小時後測量出 Ni(0) 值為 0.8%(44%的轉化率)。

實例 9：

以類似實例 7 的方式進行反應，除了在添加鐵粉前將溫度降到 60℃ 以外。4 小時後測量出 Ni(0) 值為 1.0%(56%的轉化率)。

實例 10：

以類似實例 7 的方式進行反應，除了在添加鐵粉前將溫度降到 80℃ 以外。4.5 小時後測量出 Ni(0) 值為 1.6%(89%的轉化率)。

後續實例中，所用還原劑為以 Et_3Al 預活化的鋁粉。

實例 11：

於一附有攪拌器之 250 毫升燒瓶中，氫氣下，將 18 克 (82 毫莫耳) 的 NiBr_2 溶解於 13 克的 3-戊烯腈中，和 3.2 克 (119 的毫莫耳) 的鋁粉摻合，添加溶於己烷 (3 毫莫耳) 中 3 毫升 1M 的三乙基鋁溶液，並於室溫下攪拌該混合物 30 分鐘以活化該鋁粉。接著添加 100 克的鉗合物溶液 (86 毫莫耳的配位體)，並於 80℃ 下攪拌該混合物 3 小時。測量出 Ni(0) 值為 0.8%(25%的轉化率)。

實例 12 和 13 中，所用還原劑為 Et_3Al 。

實例 12：

於一附有攪拌器之250毫升燒瓶中，氫氣下，將6.3克(29毫莫耳)的 NiBr_2 懸浮於67.3克的鉗合物溶液(58毫莫耳的配位體)中，並冷卻到 0°C 。接著緩步計量供給20.1克溶於甲苯(44毫莫耳)中25%的三乙基鋁溶液。將該溶液緩緩溫熱到室溫後加熱到 65°C ，並攪拌4小時。測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為0.9%(49%的轉化率)。

實例 13：

於一附有攪拌器之250毫升燒瓶中，氫氣下，將6.3克(29毫莫耳)的 NiBr_2 懸浮於67.3克的鉗合物溶液(58毫莫耳的配位體)中。 30°C 下，緩步計量供給25.1克溶於甲苯(55毫莫耳)中25%的三乙基鋁溶液。接著將該混合物加熱到 65°C 並攪拌4小時。測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為1.4%(81%的轉化率)。

實例 14和 15中，所用鎳鹽為碘化鎳。

實例 14：

於一附有攪拌器之250毫升燒瓶中，氫氣下，將27克(86毫莫耳)的 NiI_2 溶解於13克的3-戊烯腈和100克的鉗合物溶液(86毫莫耳的配位體)中，並於 80°C 下攪拌15分鐘。冷卻到 50°C 後，添加7.2克的鋅粉(110毫莫耳，1.25當量)，並於 50°C 下攪拌該混合物4小時。測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為2.2%(65%的轉化率)。

實例 15：

以類似實例 12的方式進行反應，除了在添加鋅粉前將溫度降到 30°C 以外。4小時後測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為0.5%(15%的轉化率)。

實例 16 和 17 中，所用配位體溶液為一殘餘的觸媒溶液，其已經被用於氫氰化反應中作為觸媒溶液，並且其中的 Ni(0) 已大部份被耗盡。溶液的組成為約 20 重量%的戊烯腈，約 6 重量%的己二腈，約 3 重量%的其他腈，約 70 重量%的配位體(由 40 莫耳%的鉗合物亞磷酸二酯 1 和 60 莫耳%的三(間/對-甲苯基)亞磷酸酯的混合物組成)，Ni(0) 含量只有 0.8 重量%。

實例 16：

於一附有攪拌器之 500 毫升燒瓶中，氫氣下，將 18.6 克(85 毫莫耳)的 NiBr_2 懸浮於 24 克的 3-戊烯腈中，與 100 克殘餘的觸媒溶液摻合，並於 80°C 下攪拌 15 分鐘。接著將該混合物冷卻到 50°C ，添加 8 克的鋅粉(122 毫莫耳，1.4 當量)，並於 $50\text{-}55^\circ\text{C}$ 下攪拌該混合物 5 小時。測量出 Ni(0) 值為 1.9%(相當於 1:4 的 Ni 和 P 的比率)。

實例 17：

於一附有攪拌器之 500 毫升燒瓶中，氫氣下，將 18.6 克(85 毫莫耳)的 NiBr_2 懸浮於 24 克的 3-戊烯腈中，與 100 克殘餘的觸媒溶液摻合，並於 80°C 下攪拌 20 分鐘。接著添加 5.3 克的鐵粉(95 毫莫耳，1.1 當量)，並於 80°C 下攪拌該混合物 4.5 小時。測量出 Ni(0) 值為 1.7%(相當於 1:4.4 的 Ni 和 P 的比率)。

比較實例中，係使用商業上可取得的無水氯化鎳作為鎳源：

比較實例 1：

於一附有攪拌器之 500 毫升燒瓶中，氫氣下，將 11 克(885

毫莫耳)的 NiCl_2 懸浮於13克的3-戊烯腈中，與100克的鉗合物溶液(86毫莫耳配位體)摻合，並於 80°C 下攪拌15分鐘。冷卻到 40°C 後，添加8克的鋅粉(122毫莫耳，1.4當量)，並於 40°C 下攪拌該混合物4小時。測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為0.05%(1%的轉化率)。

比較實例2：

以類似比較實例1的方式進行反應，除了當添加鋅粉時將溫度保持在 80°C 以外。5小時後測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為0.4%(10%的轉化率)。

比較實例3：

於一附有攪拌器之500毫升燒瓶中，氬氣下，將11克(85毫莫耳)的 NiCl_2 懸浮於13克的3-戊烯腈中，與100克的鉗合物溶液(86毫莫耳的配位體)摻合，並於 80°C 下攪拌15分鐘。冷卻到 60°C 後，添加5.3克的鋅粉(95毫莫耳，1.1當量)，並於 $60-65^\circ\text{C}$ 下攪拌該混合物10小時。測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為0.16%(4%的轉化率)。

比較實例4：

以類似比較實例3的方式進行反應，除了當添加鐵粉時將溫度保持在 80°C 以外。10小時後測量出 $\text{Ni}(0)$ 值為0.4%(10%的轉化率)。

五、中文發明摘要：

本案有關一種製備包含至少一個鎳(0)中心原子和至少一個磷配位體之鎳(0)-磷配位體錯合物的方法。該方法包含於至少一個磷配位體存在下，還原包括溴化鎳，碘化鎳或其混合物的鎳(II)源。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種製備包含至少一鎳(0)中心原子和至少一個磷配位體之鎳(0)-磷配位體錯合物的方法，該方法包含於至少一個磷配位體存在下，還原包含溴化鎳，碘化鎳或其混合物的鎳(II)源。
2. 如請求項1之方法，其係於選自有機腈，芳香或脂族烴和其混合物所組成之群的溶劑中進行。
3. 如請求項1或2之方法，其中以溶液為基準，溶劑中磷配位體的濃度為1到90重量%。
4. 如請求項1或2之方法，其中所用還原劑為正電性較鎳為高的金屬。
5. 如請求項1或2之方法，其中所用還原劑為烷基金屬，電流，錯合氫化物和氫。
6. 如請求項1或2之方法，其中配位體係選自膦，亞磷酸酯，次膦酸酯(phosphinites)和亞膦酸二酯(phosphonites)。
7. 如請求項6之方法，其中配位體為雙牙團。
8. 如請求項1或2之方法，其中磷配位體源於已經被用於氫氰化反應中作為觸媒溶液的配位體溶液。
9. 如請求項1或2之方法，其包含下列方法步驟：
 - (I) 在惰性氣體下，製備於溶劑中之溴化鎳，碘化鎳或其混合物的溶液或懸浮液，
 - (II) 20到120°C的預錯合溫度下，攪拌來自方法步驟(I)的溶液或懸浮液歷時1到24小時的預錯合時間，
 - (III) 20到120°C的添加溫度下，將至少一種還原劑加入來

自方法步驟(II)的溶液或懸浮液中，

(IV) 20到120°C的反應溫度下，攪拌來自方法步驟(III)的

懸浮液或溶液歷時20分鐘到24小時的反應時間。

10. 一種包含鎳(0)-磷配位體錯合物之混合物，其係可以如請求項1或2之方法獲得。

11. 一種如請求項10之包含鎳(0)-磷配位體錯合物之混合物用於烯烴的氫氰化反應及異構化反應與不飽和腓的氫氰化反應及異構化反應中之用途。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)