



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201422632 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 16 日

-
- (21)申請案號：102136540 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 09 日
- (51)Int. Cl. : C07F9/6571 (2006.01) C07F19/00 (2006.01)
C07C45/50 (2006.01)
- (30)優先權：2012/10/12 德國 102012218625.5
2012/10/12 德國 102012218627.1
2012/10/12 德國 102012218629.8
2012/10/12 德國 102012218630.1
2013/09/27 德國 102013219506.0
2013/09/27 德國 102013219508.7
2013/09/27 德國 102013219510.9
2013/09/27 德國 102013219512.5
- (71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國
- (72)發明人：克里斯汀森 安德莉亞 CHRISTIANSEN, ANDREA (DE)；法蘭克 羅伯特
FRANKE, ROBERT (DE)；佛瑞達格 德克 FRIDAG, DIRK (DE)；赫斯 迪特爾
HESS, DIETER (DE)；達貝拉 凱崔 DYBALLA, KATRIN MARIE (DE)；漢尼鮑
爾 伯德 HANNEBAUER, BERND (DE)
- (74)代理人：林志剛
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 48 頁
-

(54)名稱

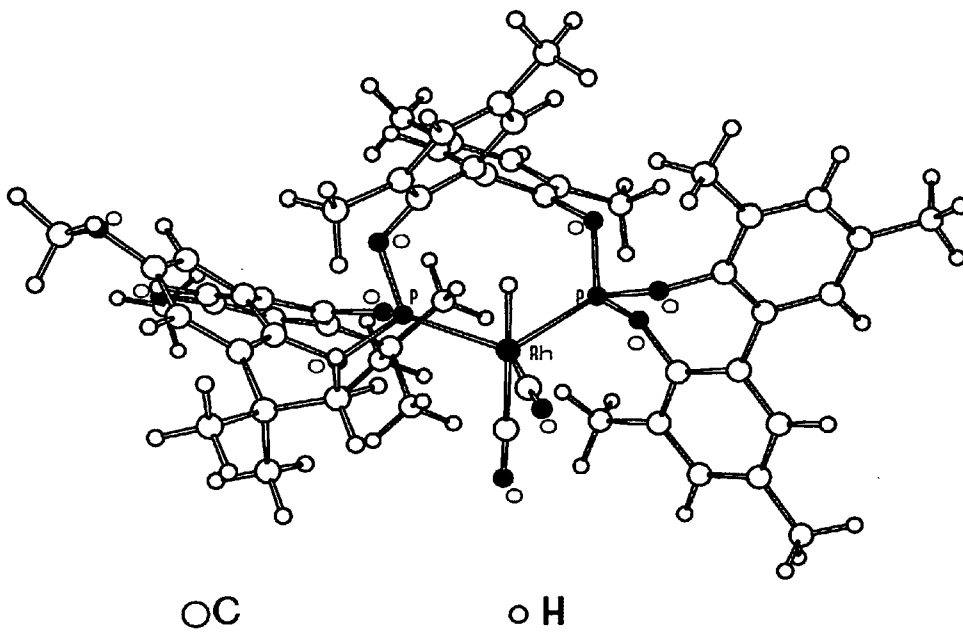
多種不對稱雙亞磷酸鹽之混合物及其充當氫甲醯化反應之觸媒混合物的用途

MIXTURE OF VARIOUS UNSYMMETRIC BISPHOSPHITES AND USE THEREOF AS A CATALYST
MIXTURE IN HYDROFORMYLATION

(57)摘要

本發明係關於不對稱雙亞磷酸鹽之混合物、其製備方法、其與金屬的反應而獲得包含該雙亞磷酸鹽與該金屬的錯合物之混合物，及關於其充當氫甲醯化反應中之催化性活性組成物的用途，且也關於氫甲醯化反應本身。

圖 1





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201422632 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：102136540

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07F9/6571 (2006.01)
C07C45/50 (2006.01)

C07F19/00 (2006.01)

(30)優先權：	2012/10/12	德國	102012218625.5
	2012/10/12	德國	102012218627.1
	2012/10/12	德國	102012218629.8
	2012/10/12	德國	102012218630.1
	2013/09/27	德國	102013219506.0
	2013/09/27	德國	102013219508.7
	2013/09/27	德國	102013219510.9
	2013/09/27	德國	102013219512.5

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：克里斯汀森 安德莉亞 CHRISTIANSEN, ANDREA (DE)；法蘭克 羅伯特
FRANKE, ROBERT (DE)；佛瑞達格 德克 FRIDAG, DIRK (DE)；赫斯 迪特爾
HESS, DIETER (DE)；達貝拉 凱崔 DYBALLA, KATRIN MARIE (DE)；漢尼鮑
爾 伯德 HANNEBAUER, BERND (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 48 頁

(54)名稱

多種不對稱雙亞磷酸鹽之混合物及其充當氫甲醯化反應之觸媒混合物的用途

MIXTURE OF VARIOUS UNSYMMETRIC BISPHOSPHITES AND USE THEREOF AS A CATALYST
MIXTURE IN HYDROFORMYLATION

(57)摘要

本發明係關於不對稱雙亞磷酸鹽之混合物、其製備方法、其與金屬的反應而獲得包含該雙亞磷酸鹽與該金屬的錯合物之混合物，及關於其充當氫甲醯化反應中之催化性活性組成物的用途，且也關於氫甲醯化反應本身。

發明摘要

※申請案號：102136540

※申請日：102年10月09日

※IPC分類：

C07F 1/0571 2006.01
1/05
C07C 45/50 2006.01
2006.01

【發明名稱】(中文/英文)

多種不對稱雙亞磷酸鹽之混合物及其充當氫甲醯化反應之觸媒混合物的用途

Mixture of various unsymmetric bisphosphites and use thereof as a catalyst mixture in hydroformylation

【中文】

本發明係關於不對稱雙亞磷酸鹽之混合物、其製備方法、其與金屬的反應而獲得包含該雙亞磷酸鹽與該金屬的錯合物之混合物，及關於其充當氫甲醯化反應中之催化性活性組成物的用途，且也關於氫甲醯化反應本身。

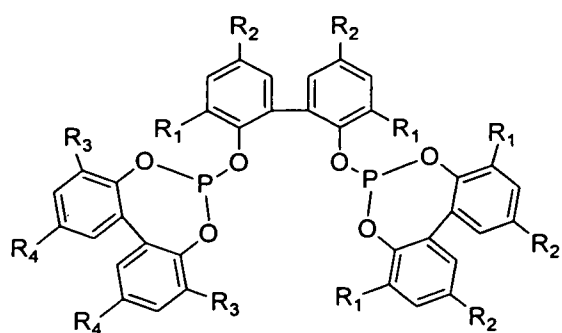
【英文】

The invention relates to a mixture of unsymmetric bisphosphites, to a process for preparation thereof, to the reaction thereof with metals to give mixtures comprising complexes of the bisphosphites and the metal, and to the use thereof as a catalytically active composition in hydroformylation reactions, and also to the hydroformylation reaction itself.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
式(1a')

(1a')



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多種不對稱雙亞磷酸鹽之混合物及其充當氫甲醯化反應之觸媒混合物的用途

Mixture of various unsymmetric bisphosphites and use thereof as a catalyst mixture in hydroformylation

【技術領域】

本發明係關於不對稱雙亞磷酸鹽之混合物、其製備方法、其與金屬的反應而獲得包含該雙亞磷酸鹽與該金屬的錯合物之混合物，及關於其充當氫甲醯化反應中之催化活性組成物的用途，且也關於氫甲醯化反應本身。

【先前技術】

烯烴化合物、一氧化碳與氫之間的反應在催化劑存在下獲得具一個碳原子的醛係為相當知名的氫甲醯化反應或羰氫化法。使用於這些反應中的催化劑常為元素週期表第VIII族的過渡金屬之化合物。已知的配位基為例如來自膦、亞磷酸鹽及磷酸鹽種類的化合物，每一者具三價磷 P^{III} 。烯烴的氫甲醯化反應狀態的良好回顧可參見 B. CORNILS, W. A. HERRMANN 之「以有機金屬化合物之應用的均質催化」，第1及2冊，VCH, Weinheim, 紐約，1996或 R. Franke, D. Selent, A. Börner 之「應用的氫甲醯

化反應」，Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803。

每一催化性活性組成物具有其特定的利益。所以，根據進料及目標產物，使用不同的催化性活性組成物。

以銻-雙亞磷酸鹽錯合物為基礎的催化性活性組成物適用於具有末端及內部雙鍵的直鏈烯烴之氫甲醯化反應，主要形成末端氫甲醯化的產物。相反地，具有內部雙鍵的分支鏈烯烴僅有低程度的轉化。當其配位至過渡金屬位址，這些亞磷酸鹽促進增強活性的催化劑，但這些催化性活性組成物的壽命特徵令人不滿意，理由之一為亞磷酸鹽配位基的水解敏感度。使用取代的雙芳基二醇充當亞磷酸鹽配位基的起始物質達到大幅的增進，如 EP 0 214 622 或 EP 0 472 071 中所述。

根據文獻，以銻為基礎之這些配位基的催化性活性組成物在 α -烯烴的氫甲醯化反應中意外地活化。專利 US 4 668 651、US 4 748 261 及 US 4 885 401 說明多元亞磷酸鹽配位基與 α -烯烴、但也與 2-丁烯可以高 n/i 選擇性轉化成末端氫甲醯化產物。此類型的雙牙配位基也使用於丁二烯的氫甲醯化（US 5 312 996）。

揭示於 EP 1 294 731 的雙亞磷酸鹽於正辛烯混合物的氫甲醯化反應中具有烯烴轉化達 98%。然而，同樣也期望之壬醛的正選擇性需要自 36.8%增進達至最大的 57.6%。此更為確實，因工業操作中催化性活性組成物的使用所要求的壽命係以日計而非小時。

如自從 US 4 769 498 所揭示，該文獻揭示對稱雙亞磷

酸鹽的合成，及其催化性活性、含有過渡金屬的組成物中用於不飽和化合物的氫甲醯化反應之用途。

在 US 4 769 498 中、也在 US 5 723 641 中，較佳為製備對稱雙亞磷酸鹽並充當用於氫甲醯化反應的配位基。使用於氫甲醯化反應中的對稱雙亞磷酸鹽配位基係於低溫下製備。符合這些低溫是絕對需要的，因為根據這些美國文件，較高溫會導致重組且最終成為在此不要之不對稱雙亞磷酸鹽。

揭示於 US 5 288 918 第 8 欄中以通式(V)表示的雙亞磷酸鹽為對稱雙亞磷酸鹽。即使當 X^1 及 X^2 為不同的基團，該雙亞磷酸鹽為對稱，如 Ref. No. 2 及 3 的表中第 11 欄的情況。

一般而言，先前技藝中，氫甲醯化反應中使用最大純度的配位基，因為每一情況下的其他異構物對系統的整體成效表現強的不利效應。通常，不對稱異構物會以二級組份存在，因為氫甲醯化反應中係唯獨使用對稱配位基。

WO 2007/149143 說明二種單亞磷酸鹽的混合物，其係使用充當聚合物樹脂的抗氧化劑。

至今尚未說明二種不對稱雙亞磷酸鹽於氫甲醯化反應中的用途。

【發明內容】

本發明的技術目標為提供新型配位基，其於不飽和化合物的氫甲醯化反應中不具有上述來自先前技藝之缺點，

但反而具有以下特性：

- 1.)高活性及
- 2.)與氫甲醯化反應有關之高的正位置選擇性，及
- 3.)高壽命。

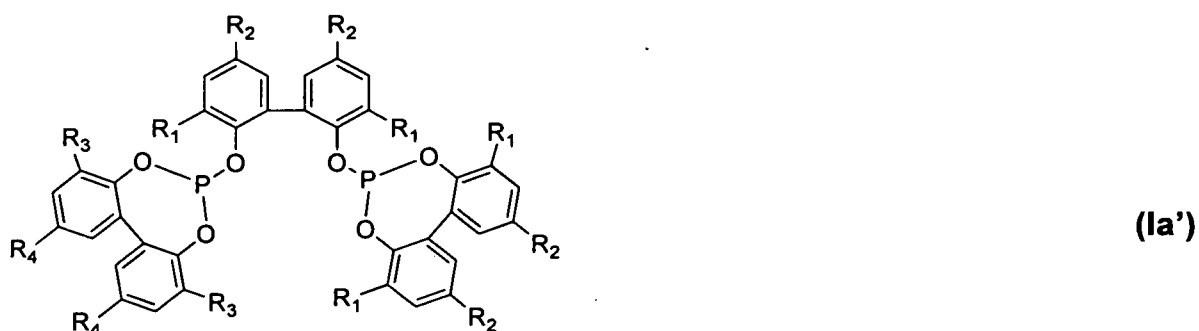
高壽命意為包含配位基再加上另外的組份之氫甲醯化-活性組成物其配位基的分解及/或該配位基分解成抑制氫甲醯化反應之組份的傾向低，例如「毒化的亞磷酸鹽」。

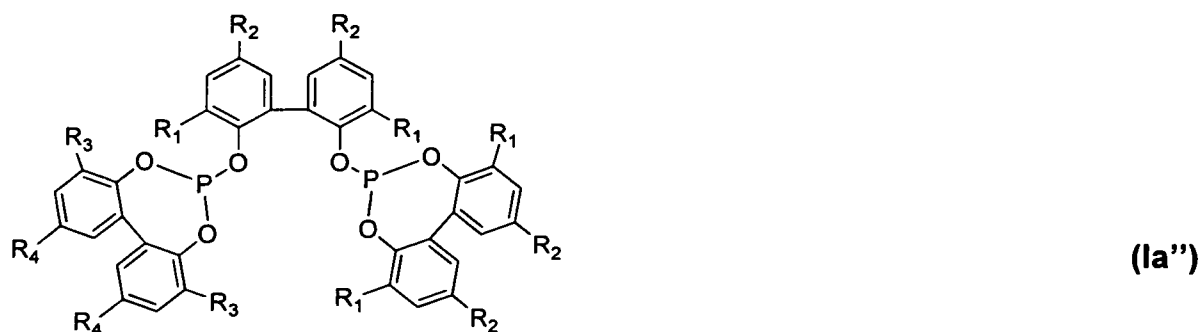
【圖式簡單說明】

圖 1 顯示經計算的錯合物 (Ic')，其中 $R_1=Me$ 、 $R_2=Me$ 、 $R_3=tBu$ 、 $R_4=OMe$ 且 $M=Rh$ 。

【實施方式】

本目標係以包含化合物 (Ia') 及 (Ia'') 之不對稱雙亞磷酸鹽的混合物而達成：





其中

R_1 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

R_2 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

R_3 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

R_4 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

且 P 可構成另外的鍵，

且該化合物 (Ia') 及 (Ia'') 不相同。

Ia' 及 Ia'' 皆不對稱。因此，含有二種不同的不對稱雙亞磷酸鹽的混合物。「不對稱」意為若 R_1 與 R_3 相同， R_2 不可在此時與 R_4 相同。或若 R_2 與 R_4 相同， R_1 不可在此時與 R_3 相同。

在一具體實例中，化合物 (Ia') 的含量係在 99.5 至 0.5 莫耳%的範圍內，且化合物 (Ia'') 的含量在 0.5 至 99.5 莫耳%的範圍內。

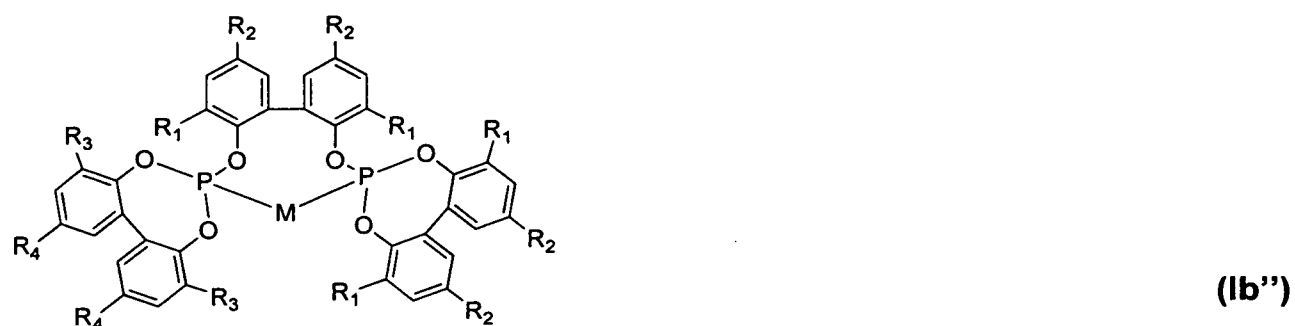
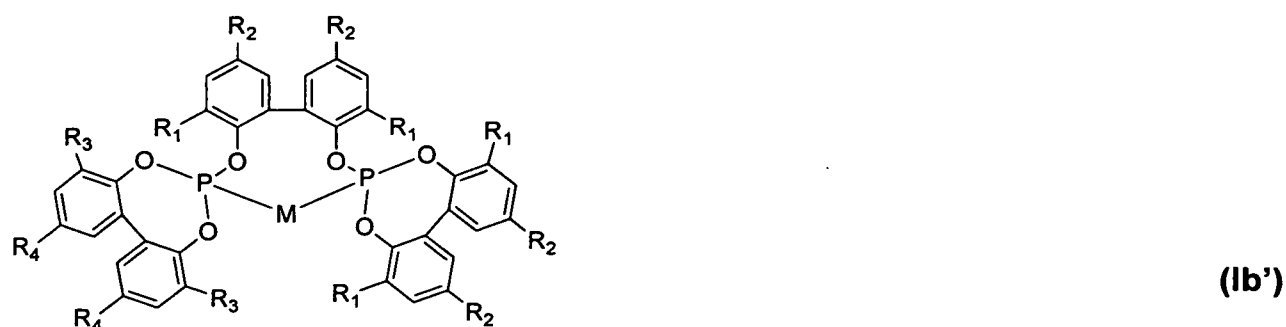
該二化合物 (Ia') 及 (Ia'') 總計為 100 莫耳%。

藉由多種 R 基團的實例，化合物 (1Ia') 及 (1Ia'') 摘要如下表 1。

表 1 :

	異構物	R1	R2	R3	R4
(11a')	(1a')	-Me	-Me	-tBu	-OMe
(11a'')	(1a'')	-tBu	-OMe	-Me	-Me

在一具體實例中，該混合物包含化合物 Ib' 及 Ib'' :

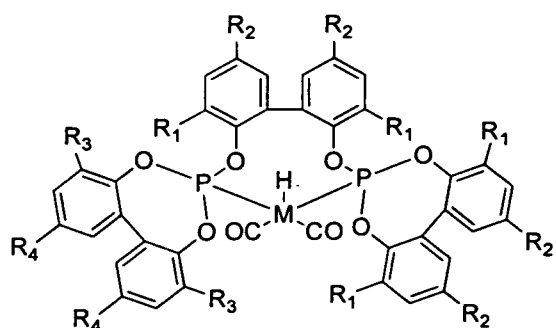


其中 M 係選自 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt，且 M 可構成另外的鍵，且該化合物 (Ib') 及 (Ib'') 不相同。

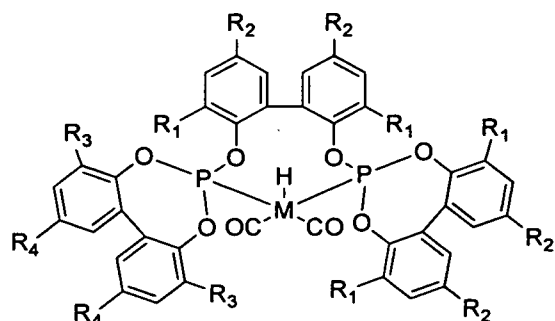
在一具體實例中，化合物 (Ib') 的含量係在 99.5 至 0.5 莫耳% 的範圍內，且化合物 (Ib'') 的含量在 0.5 至 99.5 莫耳% 的範圍內。

該二化合物 (Ib') 及 (Ib'') 總計為 100 莫耳%。

在一具體實例中，該混合物包含化合物 Ic' 及 Ic'' :



(Ic')



(Ic'')

其中 M 係選自 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt，且該化合物(Ic')及(Ic'')不相同。

在一具體實例中，化合物(Ic')的含量係在 99.5 至 0.5 莫耳%的範圍內，且化合物(Ic'')的含量在 0.5 至 99.5 莫耳%的範圍內。

該二化合物(Ic')及(Ic'')總計為 100 莫耳%。

在一具體實例中，該混合物包含至少一種未鍵結至 M 之化合物(Ia')或(Ia'')。

在一具體實例中，M 為 Rh。

在一具體實例中，R₁ 為 -Me，且 R₃ 非為 -Me。

在一具體實例中，R₂ 為 -Me，且 R₄ 非為 -Me。

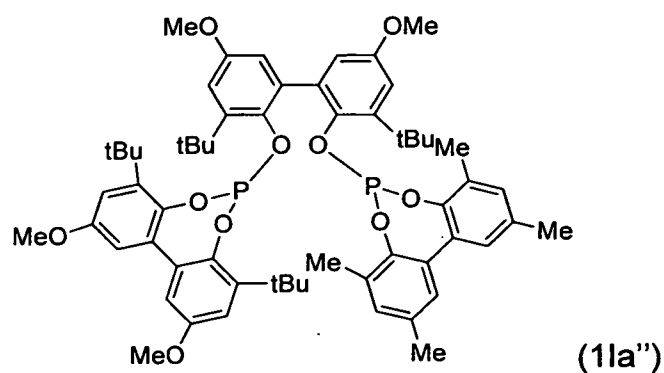
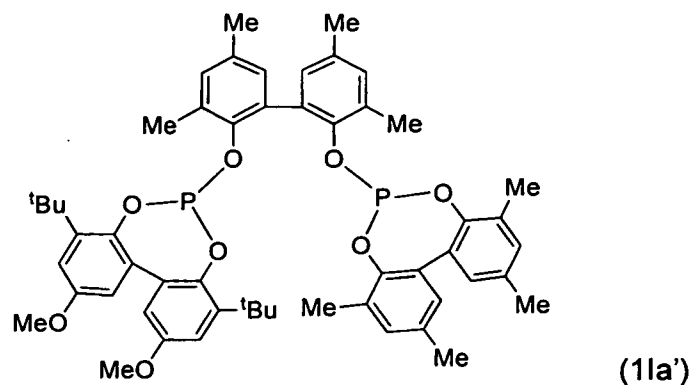
在一具體實例中，R₁ 及 R₂ 皆為 -Me。

在一具體實例中，R₁ 為 -tBu，且 R₃ 非為 -tBu。

在一具體實例中，R₂ 為 -OMe，且 R₄ 非為 -OMe。

在一較佳具體實例中，雙亞磷酸鹽具有結構(1Ia')及 5

(11a'') :



不僅該混合物，包含後者的組成物也在申請專利範圍中。

組成物包含：

- 上述的混合物，
- 另外的組份，係選自：鹼、有機胺、環氧化物、緩衝溶液、離子交換劑。

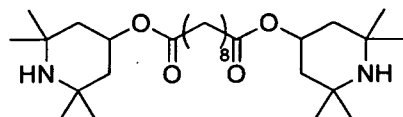
在一較佳具體實例中，所使用的另外組份為受立體阻礙的二級胺。

也可以使用包含二或更多種受立體阻礙的二級胺之混合物。

包含上述混合物的組成物除了該混合物以外，尚包括至少一種具有 2,2,6,6-四甲基哌啶單元之胺。



更特別的是，在根據本發明的方法中，較佳為使用具有結構式(7)的胺，癸二酸二 4-(2,2,6,6-四甲基哌啶)酯。



(7)

本發明組成物中特別佳的金屬為銻。

不僅該混合物本身，使用其充當不飽和化合物及其混合物的氫甲醯化反應中的觸媒也在申請專利範圍中。

額外申請專利範圍為用於使不飽和化合物及其混合物氫甲醯化的方法。

用於使不飽和化合物及其混合物氫甲醯化的方法係使用：

- 上述組成物，及
- 包含一氧化碳及氫的氣體混合物。

在本方法的一種變化中，不飽和化合物及其混合物係選自：

- 來自蒸汽裂解設備的烴混合物，
- 來自催化性操作裂解設備的烴混合物，
- 來自低聚合操作的烴混合物，
- 包含多元不飽和化合物的烴混合物，
- 不飽和的羧酸衍生物。

於根據本發明的方法中氫甲醯化之不飽和化合物包括在石化加工設備中所獲得的烴混合物。其實例包括所謂 C₄ 餾分。已經移除來自多元不飽和烴的主要部份且其可使

用於根據本發明方法中之 C₄ 餾分的一般組成物列舉於表 2 中如下（見 DE 10 2008 002188）。

表 2：

組份	蒸汽裂解設備		蒸汽裂解設備		催化性裂解設備	
	HCC ₄	HCC ₄ / SHP	Raff. I	Raff. I / SHP	CC ₄	CC ₄ / SHP
異丁烷 [質量%]	1 - 4.5	1 - 4.5	1.5 - 8	1.5 - 8	37	37
正丁烷 [質量%]	5 - 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	13	13
E-2-丁烯 [質量%]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	12	12
1-丁烯 [質量%]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	12	12
異丁烯 [質量%]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	15	15
Z-2-丁烯 [質量%]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	11	11
1,3-丁二烯 [質量 ppm]	500 - 8000	0 - 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50

關鍵：

- HCC₄：C₄ 混合物的典型，其獲得自蒸汽裂解設備（高度）之 C₄ 餾分，於 1,3-丁二烯氫化後無觸媒的額外調節。

- HCC₄/SHP：HCC₄ 組成物，其中 1,3-丁二烯的殘渣已另外在選擇性氫化方法/SHP 中降低。



- Raff. I (萃餘物 I) : C₄ 混合物的典型，其獲得自蒸汽裂解設備（高度）在移除 1,3-丁二烯之後之 C₄ 餾分，例如以 NMP 萃取精餾。

- Raff. I/SHP : raff. I 組成物，其中 1,3-丁二烯的殘渣已另外在選擇性氫化方法/SHP 中降低。

- CC₄ : C₄ 餾分的一般組成物，其獲得自催化性裂解設備。

- CC₄/SHP : C₄ 餾分的組成物，其中 1,3-丁二烯的殘渣已另外在選擇性氫化方法/SHP 中降低。

在本方法的一種變化中，不飽和化合物或其混合物已經選自：

- 來自蒸汽裂解設備的烴混合物，
- 來自催化性操作裂解設備的烴混合物，例如 FCC 裂解設備，

- 來自均質相及異質相中低聚合操作的烴混合物，例如 OCTOL、DIMERSOL、費-托氏 (Fischer-Tropsch)、Polygas、CatPoly、InAlk、Polynaphtha、Selectopol、MOGD、COD、EMOGAS、NExOCTANE 或 SHOP 方法，

- 包含多元不飽和化合物的烴混合物，
- 不飽和的羧酸衍生物。

在本方法的一種變化中，該混合物包括具有 2 至 30 個碳原子的不飽和化合物。

在本方法的特別變化中，該混合物包括具有 2 至 8 個碳原子的不飽和化合物。

在本方法的另外變化中，該混合物包括多元不飽和烴。在特別的具體實例中，該混合物包含丁二烯。

在根據本發明方法中氫甲醯化的不飽和化合物額外包括不飽和的羧酸衍生物。在特別的具體實例中，這些不飽和的羧酸衍生物係選自脂肪酸酯類。

根據本發明的方法以不同的具體實例進行，其詳細揭示於實例中。

本發明的多相反應混合物不僅包含由一氧化碳及氫所組成的氣體混合物、至少一種如上所揭示的不飽和化合物，且也包含烴混合物，其源自蒸汽裂解、催化性操作裂解設備或低聚合操作，或含有其他來源的單不飽和及/或多元不飽和碳化合物或不飽和的羧酸衍生物、該不飽和化合物的至少一種氫甲醯化產物（細節詳如後續實例）、及在每一情況中所使用的組成物，如上所揭示。

結構式(Ic')及(Ic'')的發明錯合物係在氫甲醯化反應期間就地形成。

在本方法的特別具體實例中，錯合物(Ic')及(Ic'')存在於未結合的雙亞磷酸鹽邊緣。

具有銻為金屬的氫化羰基錯合物(Ic')係藉由理論計算而得。結果如所附的圖 1 所示。

結構計算係以 BP86 函數及 def-SV(P)基底組進行。對模型結構的結構計算係以密度函數理論(DFT)為基礎之 Turbomole 套裝程式完成(R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Chem. Phys. Lett., 1989, 162, 16;

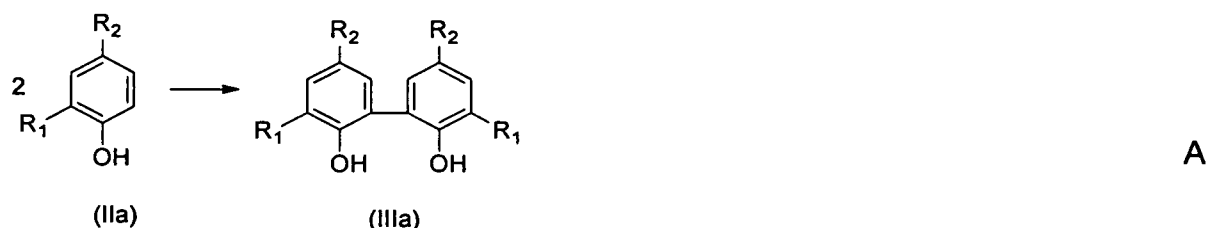


TURBOMOLE V6.3 2011, Karlsruhe 及 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 大學所發展, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, 始於 2007。 (<http://www.turbomole.com>)。使用該 BP86 函數 (S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200; A. D. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098; J. Perdew, Phys. Rev. B, 1986, 33, 8822) 及 def-SV(P) 基底組 (A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys., 1992, 97, 2571)。

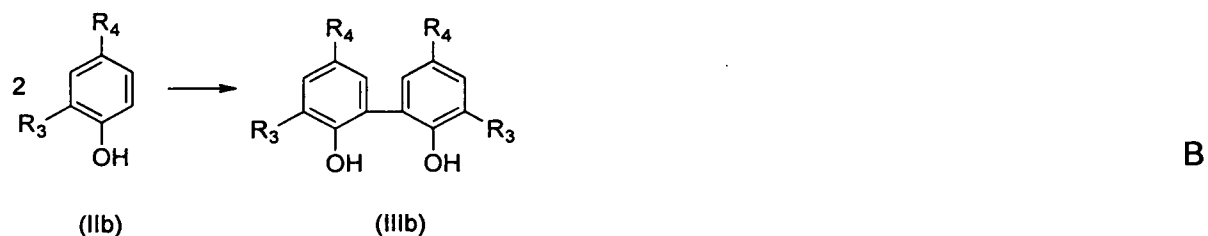
而且，用於製備上述混合物的方法也在申請專利範圍中。

製備上述混合物的方法包含方法步驟如下：

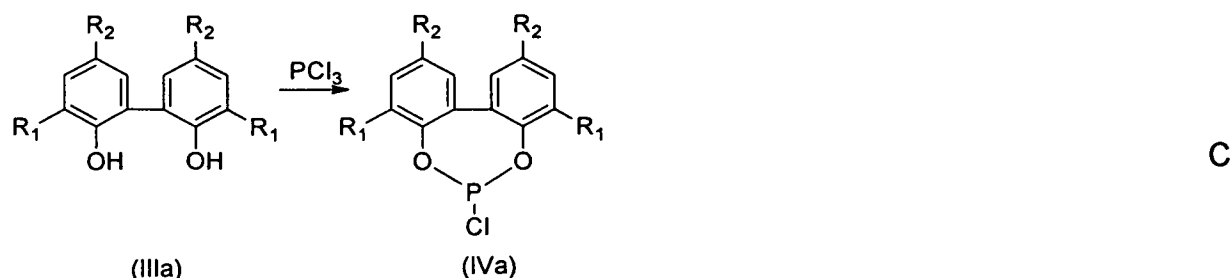
a) 根據反應式 A 的氧化性接合：



b) 根據反應式 B 的氧化性接合：



c) 根據反應式 C，來自 a) 的產物與 PCl_3 反應：



d) 來自 b)的產物與來自 c)的產物反應，以獲得雙亞磷酸鹽，

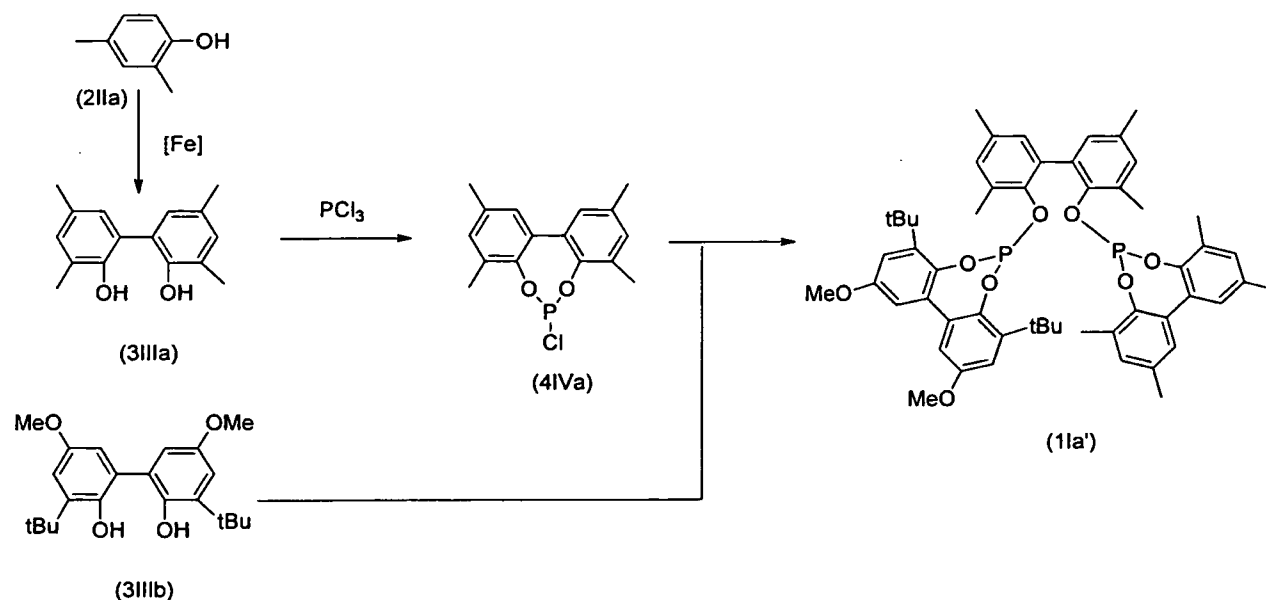
e) 重複方法步驟 a)至 d)，其中該 R_1 至 R_4 基團係選擇以使其不與第一次操作者完全相同，

f) 將來自第一次及第二次操作的化合物混合。

在本方法的一種變化中，額外包含 g)的方法步驟，與 M 反應產生 (Ic')及 (Ic'')，其中 M 係選自 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt。

實例

合成化合物 (11a')的一般反應方程式



縮寫：

DM 水 = 除礦水

CPG = 型芯拉出精密玻璃

ACN = 乙腈

EtOAc = 乙酸乙酯

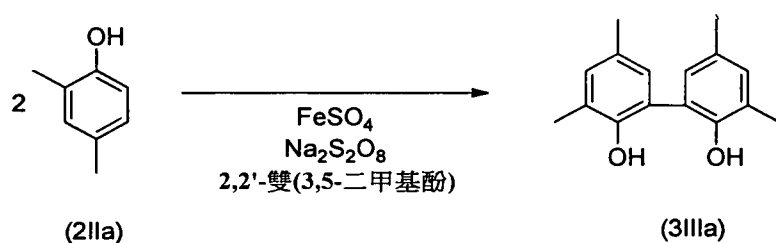
acac = 乙醯丙酮酸

NEt₃ = 三乙基胺

TIPB = 1,2,4,5-四異丙基苯

2,2'-雙(3,5-二甲基酚) (3IIIa)的合成

以下述的合成方法，製備使用為前驅物的雙酚 (3IIIa)。



具有 CPG 攪拌器的 500 ml 舒倫克瓶(Schlenk)，初始時於中間區段及玻璃攪拌器置入 1.42 g (0.005 莫耳)的七個結晶水的硫酸鐵(II)及在 150 ml DM 水與 5 ml 環己烷中的 12.35 g (0.1 莫耳) 2,4-二甲基酚，並將該混合物加熱至 40°C。

於 100 ml 燒杯中，以 80 ml 的 DM 水溶解 25.36 g (0.146 莫耳)的過氧二硫酸鈉。在反應開始時，將少部分的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液加入酚中。接著，每 10 分鐘加入更少部分的溶液。在 30 分鐘後，結束 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的添加。

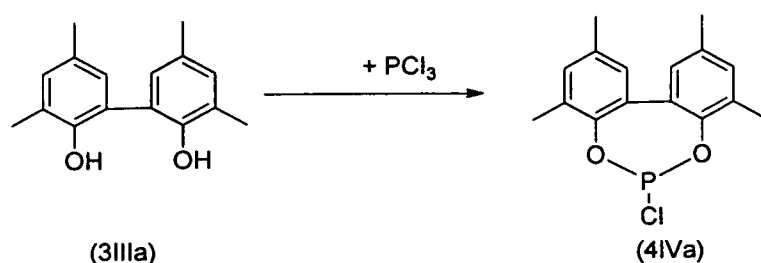
在反應時間 5 h 後，將 300 ml 的環己烷及 200 ml 的水加入反應溶液，攪拌 20 分鐘後，再於溫熱狀態下移入分液漏斗。

移除有機相並濃縮至乾。獲得的產物(3IIIa)的產率為 69% (10.6 g)。

以下的所有製備係以標準的舒倫克瓶技術於保護性氣體下進行。溶劑於使用前先以適合的乾燥劑加以乾燥(實驗室化學品的純化, W. L. F. Armarego (作者), Christina Chai (作者), Butterworth Heinemann (Elsevier), 第六版, Oxford 2009)。

藉由 NMR 光譜將產物特徵化。化學位移(δ)以 ppm 報告。 ^{31}P NMR 訊號的參考根據為： $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0.4048$ 。(Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, 及 Pierre Granger, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman 及 Kurt W. Zilm, *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80, 59-84)。藉由 ^{31}P NMR, 決定配位基的含量。

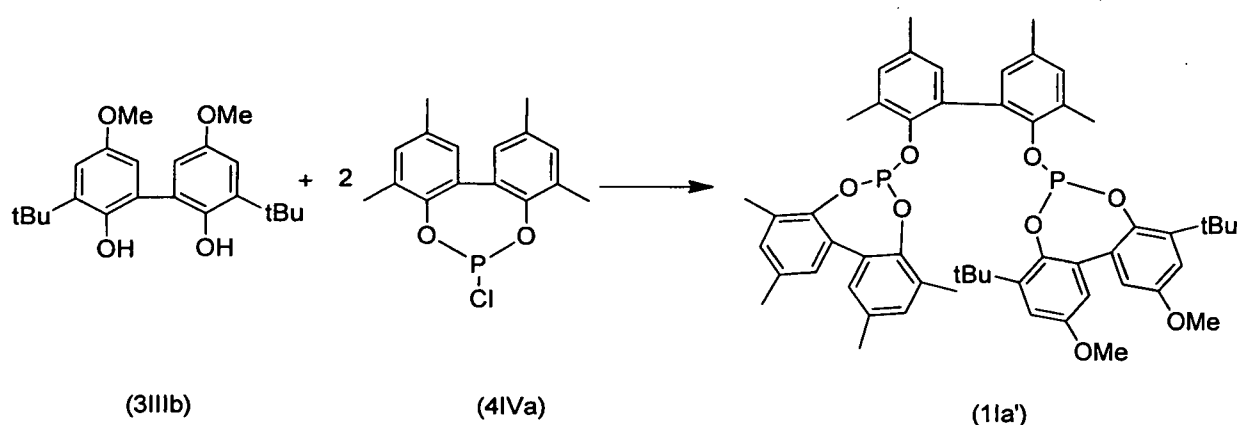
2,2'-雙(3,5-二甲基酚)氯亞磷酸鹽 (4IVa)的合成



具有磁攪拌機的密閉 2 l 舒倫克瓶初始時置入 440 ml 的三氯化磷。秤取 120 g 的 2,2'-雙(3,5-二甲基酚), 置入第二個密閉的 1 l 舒倫克瓶, 並在攪拌下加入 500 ml 乾燥的甲苯。雙酚-甲苯懸浮液在 4 h 內於 63°C 下計量流入三

氯化磷中。添加完成時，該反應混合物於溫度下攪拌隔夜。第二天清晨，於溫熱狀態下(45°C)將溶液濃縮，且獲得的產物產率為 96.5% (153 g)。³¹P NMR：175.59 (94.8% 2,2'-雙(3,5-二甲基酚)氯亞磷酸鹽，4.4%多種 PCl 化合物，0.8% P-H 化合物。

用於製備純配位基(1Ia')的發明合成變化



變化 1：ACN/NEt₃

在 1000 ml 舒倫克瓶中，於保護性氣體下，將 38.75 g (0.121 莫耳)的 2,2'-雙(3,5-二甲基酚)氯亞磷酸鹽溶解於 150 ml 經除氣的 ACN 中，並加熱至 35°C。於第二個舒倫克瓶(500 ml)中，將 20.1 g (0.056 莫耳) 3,3'-二-三級-丁基-5,5'-二甲氧基-[1,1'-聯苯]-2,2'-二醇溶解於 150 ml 經除氣的 ACN 中，並於攪拌下加入 40.9 ml 經除氣的三乙基胺(0.29 莫耳)。再將該雙酚/三乙基胺溶液緩慢逐滴加至該氯亞磷酸鹽溶液。在另外的 1 h 反應時間後，反應溶液於 45°C 下攪拌隔夜。

這些固體物在經除氣的 ACN 中於 75°C 下攪拌 1.5 h，並以燒結玻璃濾器移出及以溫熱的 ACN 清洗。之後，產物於經乾燥的甲苯中於 35°C 下攪拌 1.5 h，並以燒結玻璃濾器移出。所獲得的目標產物為白色固體 (33 g, 66%)。³¹P NMR (202.4 MHz, 甲苯-d₈): 142.5 及 140.9 (100%)。

變化 2: EtOAc/NEt₃

在 100 ml 舒倫克瓶中，於保護性氣體下，將 7.3 g (21.0 毫莫耳) 的 2,2'-雙(3,5-二甲基酚)氯亞磷酸鹽溶解於 15 ml 經除氣的乙酸乙酯中，並加熱至 35°C。於第二個舒倫克瓶(100 ml)中，將 3.9 g (9.5 毫莫耳) 3,3'-二-三級-丁基-5,5'-二甲氧基-[1,1'-聯苯]-2,2'-二醇溶解於 7 ml 的 NEt₃ 中。之後，將該雙酚/三乙基胺溶液於 20 分鐘內緩慢逐滴加至該氯亞磷酸鹽溶液。溶液於 35°C 下攪拌另外的一小時，且再於 45°C 下隔夜。

這些固體物在經除氣的 ACN 中於 75°C 下攪拌 1.5 h，並以燒結玻璃濾器移出及以溫熱的 ACN 清洗。之後，產物於經乾燥的甲苯中於 35°C 下攪拌 1.5 h，並以燒結玻璃濾器移出。

所獲得的目標產物為白色固體 (5.0 g, 58%)。 ³¹P NMR (202.4 MHz, 甲苯-d₈): 142.5 及 140.9 (100%)。

變化 3: EtOAc/吡啶

在 250 ml 舒倫克瓶中，於保護性氣體下，將 10.07 g



(31.0 毫莫耳)的 2,2'-雙(3,5-二甲基酚)氯亞磷酸鹽溶解於 20 ml 經除氣的乙酸乙酯中，並加熱至 45°C。於第二個舒倫克瓶(50 ml)中，將 5.54 g (15 毫莫耳) 3,3'-二-三級-丁基-5,5'-二甲氧基-[1,1'-聯苯]-2,2'-二醇溶解於 26 ml 的乙酸乙酯及 5.2 ml 經除氣的吡啶中。之後，將該雙酚/吡啶溶液於 30 分鐘內緩慢逐滴加至該氯亞磷酸鹽溶液。溶液於 45°C 下攪拌隔夜。

第二天，將溶液過濾，並以 ACN 清洗固體物。所獲得的目標產物為白色固體(4.2 g, 31%)。³¹P NMR (202.4 MHz, 甲苯-d₈): 142.2 及 141.1 (100%)。

變化 4：於 -20°C 下低溫實驗的成效

在 250 ml 舒倫克瓶中，於保護性氣體下，將 8.0 g (0.025 莫耳)的 2,2'-雙(3,5-二甲基酚)氯亞磷酸鹽溶解於 30 ml 經除氣的 ACN 中，並冷卻至 -20°C。於第二個舒倫克瓶(100 ml)中，將 4.32 g (0.012 莫耳) 3,3'-二-三級-丁基-5,5'-二甲氧基-[1,1'-聯苯]-2,2'-二醇溶解於 30 ml 經除氣的 ACN 中，並於攪拌下加入 8.5 ml 經除氣的三乙基胺。再將該雙酚/三乙基胺溶液於 -20°C 下緩慢逐滴加至該氯亞磷酸鹽溶液。添加完成時，於 -20°C 下持續攪拌另外的 4 小時。反應溶液於 -10°C 下攪拌隔夜直到第二天。重複進行此程序三天-反應溫度在白天為 -20°C 並於 -10°C 下隔夜。然後，使該反應混合物於 3 小時內回到 RT。

之後，將溶液過濾，並以冷的 ACN 清洗固體物。所

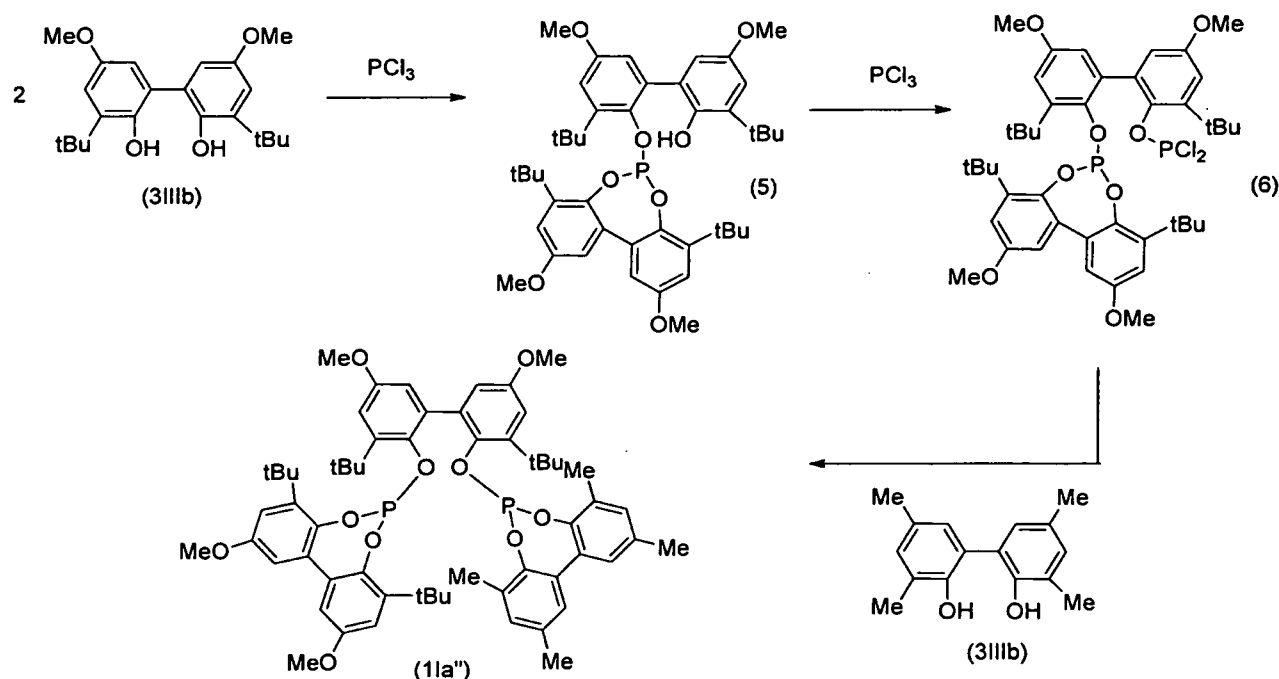
獲得的目標產物為白色固體 (7.6 g, 70%)。 ^{31}P NMR (202.4 MHz, 甲苯- d_8): 142.5 及 140.9 (100%)。

因此獲得不對稱的雙亞磷酸鹽(1Ia'), 完全令人驚奇且與先前技藝相反, 即使在低溫下仍有良好的產率及優異的純度。

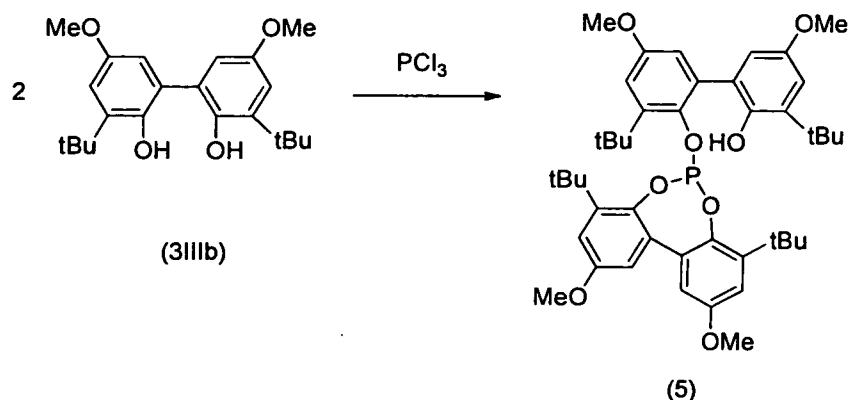
配位基(1Ia')的純化

不僅配位基在多種溶劑中懸浮(參見上述實例), 也可以藉由再結晶將配位基純化。此再結晶對 WO 2012095255 有效。不使用鄰-二甲苯, 也可以類似方式將甲苯使用於再結晶。

配位基(1Ia'')的發明合成-一般的反應方程式



亞磷酸鹽 (5) 的合成



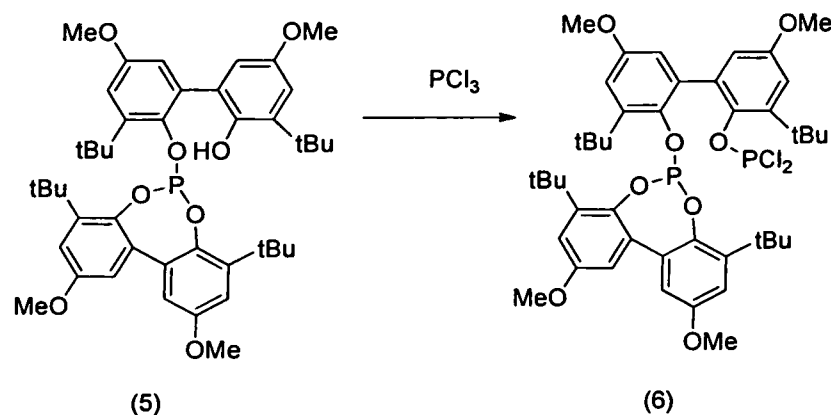
密閉的 1000 ml 舒倫克瓶初始時置入 400 ml 經乾燥的甲苯，藉由針筒加入 8.9 ml (0.1 莫耳)三氯化磷，並將該混合物冷卻至 0°C。

秤取 71.6 g (0.2 莫耳)的 3,3'-二-三級-丁基-2,2'-二羥基-5,5'-二甲氧基聯苯置入 500 ml 舒倫克瓶中，並溶解於 325 ml 經乾燥的甲苯及 49 ml (0.35 莫耳)經乾燥的三乙基胺中。

再將雙酚/Et₃N/甲苯懸浮液於 2.5 h 內逐滴加至冷卻至 0°C的 PCl₃/甲苯溶液，並置於 RT 下反應隔夜。

第二天清晨，將形成的固體物濾出並重複以經乾燥的甲苯清洗，並將濾液濃縮至乾。爲了獲得白色固體，使用 ACN 用於另外的清洗。因而所獲得的目標產物產率爲 79.5% (59.1 g)。

二有機亞磷酸鹽二氯亞磷酸鹽(6)的合成



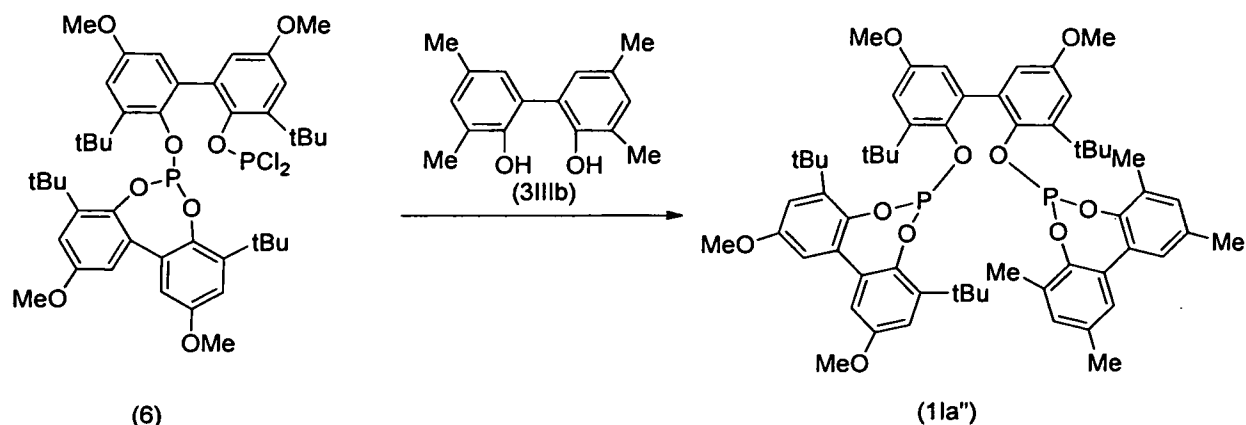
秤取 42 g (0.056 莫耳)的亞磷酸鹽(5)置入密閉的 250 ml 舒倫克瓶中，並在攪拌下，加入 275 ml 經乾燥的甲苯及 17 ml(0.168 莫耳)經乾燥的三乙基胺。

第二個 1000 ml 舒倫克瓶首先於初始時填充 200 ml 經乾燥的甲苯，並再加入 14.76 ml (0.169 莫耳)的三氯化磷。之後，在激烈攪拌下，上述已製備的亞磷酸鹽/胺/甲苯溶液於 30 分鐘內於 RT 下逐滴加至三氯化磷/甲苯溶液。添加完成時，將反應混合物加熱至 80°C 維持 6 h，並使回到 RT 隔夜。

第二天清晨，將混合物過濾，以 50 ml 經乾燥的甲苯清洗固體物並將濾液濃縮至乾。所獲得的產物產率為 89% (45.6 g)。



配位基 (11a'') 的發明合成



在手套箱中，秤取 3.08 g (0.0036 莫耳) 的二有機亞磷酸鹽二氯亞磷酸鹽 (6) 置入密閉的 100 ml 舒倫克瓶，並再溶解於 35 ml 經乾燥的甲苯。

在第二個 250 ml 舒倫克瓶中，0.872 g (0.0036 莫耳) 的 2,2'-雙(3,5-二甲基酚) 及 1.09 g (0.01 莫耳) 經乾燥的三乙基胺溶解於 35 ml 的甲苯。

再將二有機亞磷酸鹽二氯亞磷酸鹽 (6) 於 RT 下激烈攪拌中緩慢並持續地逐滴加至聯苯-三乙基胺溶液。之後，攪拌該反應混合物隔夜。

爲了檢查，第二天清晨將所形成的固體物過濾，並以 5 ml 經乾燥的甲苯清洗二次。再將所得的濾液濃縮至乾。所獲得的目標產物爲白色固體 (2.59 g ; 71%)。

氫甲醯化反應實驗的程序

實驗說明-一般

實驗以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜進行。該高壓釜設有電力加熱器。藉由質量流量計及壓力調節器保

持壓力的穩定。在實驗進行期間，可使用針筒泵浦於反應條件下注射精確定量的反應物。在實驗期間可使用毛細管線及 HPLC 閥取樣，且其分析皆可藉由 GC 分析及藉由 LC-MS 分析。

氫甲醯化反應^[a]中配位基(1Ia')及(1Ia'')的多種配位基混合物之試驗的發明結果：

在使用於氫甲醯化反應之前，手動混合二種雙亞磷酸鹽(1Ia')及(1Ia'')。

表 4：

No.	配位基	配位基的含量	配位基的比例，以 [%] 計 ^[e]	戊醛選擇性，以 莫耳 [%] 計 ^[b]	產率，以 [%] 計 ^[d]
1	配位基 (1Ia')	100%	L1Ia': 100%	94.0 ^[c]	92.9 ^[c]
2	配位基 (1Ia'')	100%	L1Ia'': 100%	53.2	76.2
3*	配位基 (1Ia') + 配位基 (1Ia'')	L1Ia':L1Ia'':Rh 2.3:2.2:1	L1Ia': 51% + L1Ia'': 49%	79.6	93.8
4*	配位基 (1Ia') + 配位基 (1Ia'')	L1Ia':L1Ia'':Rh 3.3:1.3:1	L1Ia': 72% + L1Ia'': 28%	80.5	93.8
5*	配位基 (1Ia') + 配位基 (1Ia'')	L1Ia':L1Ia'':Rh 1.2:2.8:1	L1Ia': 30% + L1Ia'': 70%	79.6	91.0

* 本發明

[a] 條件：順-2-丁烯、Rh(acac)(CO)₂、甲苯、化合物(7)，120°C，20 bar CO/H₂ (1:1)，以 1,2,4,5-四異丙基苯或對稱三甲苯充當內部 GC 標準品。[b] GC 分析以 1,2,4,5-四異丙基苯或對稱三甲苯充當內部 GC 標準品。[c] 戊醛選擇性及產率以 [%] 計。[d] 醛的產率以 [%] 計。[e] 二種配位基對另一者以莫耳百分比計的比例，並歸一化至 100%。



不對稱配位基(1Ia')及(1Ia'')的多種配位基混合物(表 4, 第 4 至 6 個)與純配位基(1Ia'')(表 4, 第 2 個)的氫甲醯化反應結果比較顯示該混合物具有良好的戊醛選擇性及產率, 其大幅高於純配位基(1Ia'')(表 4, 第 2 及 3 至 5 個)。

不對稱雙亞磷酸鹽的這些良好產率及選擇性完全令人驚奇且與先前技藝相反, 其中不對稱結構的雙亞磷酸鹽當使用為以過渡金屬催化的氫甲醯化反應中的配位基時, 具有大幅更低的反應性及更低的正位置選擇性(見「以銻催化的氫甲醯化反應」, 由 P. W. N. M. van Leeuwen 與 C. Claver 編輯, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, 第 45 至 46 頁)。此外, 另外的不對稱雙亞磷酸鹽比純配位基(1Ia'')製造大幅更高的戊醛選擇性。

因此顯示在氫甲醯化反應中也可以使用不對稱雙亞磷酸鹽的配位基混合物, 其可達到本技術目標。

發明的結果-反應物的變化

實例 1

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中, 於 120°C 及 30 bar 下, 使 5.3 g 的丙烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物, 0.0054 g Rh(acac)(CO)₂ 初始填充進 43.89 g 的甲苯。充當配位基, 於觸媒混合物溶液中使用 0.0701 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0372 g 的化合物(7)充當有機胺, 且 0.5016 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後, 反應物計量進入。在反應期間, 經由具有質量流量

計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 89.6 莫耳%丁醛、7.9 莫耳% 2-甲基丙醛及 2.3 莫耳%丙烷。正丁醛的位置選擇性為 92.0%。

實例 2

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 5.6 g 的順-2-丁烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0056 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 48.8 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0779 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0416 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5760 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 80.0 莫耳%戊醛、5.2 莫耳% 2-甲基丁醛及 3.7 莫耳%正丁烷。正戊醛的位置選擇性為 94.0%。

實例 3

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 6.3 g 的異丁烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0046 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 39.8 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0636 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0339 g 的化合物(7)充當有機胺，



且 0.4701 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 72.9 莫耳%3-甲基丁醛、0.1 莫耳%三甲基乙醛及 4.4 莫耳%異丁烷。

實例 4

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物的 6.7 g 的 C-4 混合物進行氫甲醯化反應：2.9 莫耳%異丁烷、9.9 莫耳%正丁烷、28.7 莫耳% 1-丁烯、43.5 莫耳%異丁烯、14.6 莫耳% 2-丁烯及 0.2 莫耳% 1,3-丁二烯。充當前驅物，0.0049 g Rh(acac)(CO)₂ 初始填充進 42.38 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0697 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0374 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5069 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 32.86% 3-甲基丁醛(異丁烯轉化 75.6 莫耳%)、39.0 莫耳%正戊醛及 1.8 莫耳% 2-甲基丁醛(丁烯轉化 76.5 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 95.6%)。充當氫化產物，輸出中發現 4.7 莫耳%異丁烷及 11.3 莫耳%正丁烷。

實例 5

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物的 6.5 g 的 C-4 混合物進行氫甲醯化反應：5.9 莫耳%異丁烷、15.6 莫耳%正丁烷、52.9 莫耳% 1-丁烯、0.1 莫耳%異丁烯、24.8 莫耳% 2-丁烯及 0.5 莫耳% 1,3-丁二烯。充當前驅物，0.0052 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 45.05 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0727 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0377 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5314 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 0.14 莫耳% 3-甲基丁醛、69.5 莫耳%正戊醛及 3.67 莫耳% 2-甲基丁醛(丁烯轉化 94.2 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 96.5%)。充當氫化產物，輸出中發現 5.64 莫耳%異丁烷及 18.55 莫耳%正丁烷。

實例 6

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物的 7.0 g 的 C-4 混合物進行氫甲醯化反應：該反應物包含 5.9 莫耳%異丁烷、22.1 莫耳%正丁烷、45.5 莫耳% 1-丁烯、2.1 莫耳%異丁烯、17.1 莫耳% 2-丁烯及 0.2 莫耳% 1,3-丁二烯。充當前驅物，0.0047 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 40.81 g 的甲



苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0659 g 的配位基 (1Ia')。添加 0.0342 g 的化合物 (7) 充當有機胺，且 0.4814 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 1.5 莫耳% 3-甲基丁醛 (異丁烯轉化 71.6 莫耳%)、61.9 莫耳% 正戊醛及 2.9 莫耳% 2-甲基丁醛 (丁烯轉化 93.3 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 95.5%)。充當氫化產物，輸出中發現 5.3 莫耳% 異丁烷及 23.4 莫耳% 正丁烷。

實例 7

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物的 7.1 g 的 C-4 混合物進行氫甲醯化反應：3.5 莫耳% 異丁烷、13.0 莫耳% 正丁烷、47.3 莫耳% 1-丁烯、13.9 莫耳% 異丁烯、21.6 莫耳% 2-丁烯及 0.4 莫耳% 1,3-丁二烯。充當前驅物，0.0048 g Rh(acac)(CO)₂ 初始填充進 43.88 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0680 g 的配位基 (1Ia')。添加 0.0363 g 的化合物 (7) 充當有機胺，且 0.5092 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 10.1 莫耳% 3-甲基丁醛 (異丁烯轉化 72.8

莫耳%)、63.2 莫耳%正戊醛及 3.2 莫耳% 2-甲基丁醛(丁烯轉化 96.3 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 95.2%)。充當氫化產物，輸出中發現 3.5 莫耳%異丁烷及 15.1 莫耳%正丁烷。

實例 8

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物的 5.8 g 的 C-4 混合物進行氫甲醯化反應：0.1 莫耳%異丁烷、27.6 莫耳%正丁烷、27.9 莫耳% 1-丁烯、0.1 莫耳%異丁烯及 44.0 莫耳% 2-丁烯。充當前驅物，0.0051 g Rh(acac)(CO)₂ 初始填充進 43.77 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0699 g 的配位基(11a')。添加 0.0373 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5166 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 59.9 莫耳%正戊醛及 3.3 莫耳%2-甲基丁醛(丁烯轉化 91.7 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 94.7%)。充當氫化產物，輸出中發現 0.1 莫耳%異丁烷及 31.7 莫耳%正丁烷。

實例 9

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物的 6.0 g 的 C-4 混合



物進行氫甲醯化反應：63.6 莫耳%正丁烷、1.0 莫耳% 1-丁烯及 35.8 莫耳% 2-丁烯。充當前驅物，0.0041 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 35.88 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0573 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0306 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.4235 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 29.7 莫耳%正戊醛及 1.9 莫耳%2-甲基丁醛(丁烯轉化 85.3 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 94.0%)。

實例 10

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 5.0 g 的正辛烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0049 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 41.29 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0669 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0378 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5030 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 54.2 莫耳%醛類(對正壬醛的位置選擇性為 90.9%)。充當氫化產物，輸出中發現 3.9 莫耳%正辛烷及 3.2 莫耳%壬醇。

實例 11

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 7.0 g 的 1,3-丁二烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0054 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 46.82 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0770 g 的配位基(11a')。添加 0.0413 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5599 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。該輸出包含 0.2 莫耳% 正丁烷、11.3% 正丁烯、12.9% 醛類及 11.5 莫耳% 4-乙炔基環己烯。1,3-丁二烯的總轉化為 37.2%。

實例 12

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 5.6 g 的油酸甲酯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0052 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 44.06 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0689 g 的配位基(11a')。添加 0.0375 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5260 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。由 ^1H 及 ^{13}C NMR 光



譜，計算醛的產率為 49.5 莫耳%。對末端醛的位置選擇性為 20.6 莫耳%。雙鍵含量為 35.9 莫耳%。

實例 13

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使具有以下組成物之來自催化性操作裂解設備的 6.9 g 烴混合物進行氫甲醯化反應：1.5 莫耳% 丙烷、0.8 莫耳% 丙烯、28.1 莫耳% 異丁烷、8.1 莫耳% 正丁烷、16.4 莫耳% 1-丁烯、16.9 莫耳% 異丁烯、28.2 莫耳% 2-丁烯、0.5 莫耳% 1,3-丁二烯及 C5 烯烴與烴的餾份。充當前驅物，0.0048 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 43.398 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0672 g 的配位基(11a')。添加 0.0359 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5035 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。

該輸出包含 1.3 莫耳% 丙烷、0.7 莫耳% 丁醛、27.5 莫耳% 異丁烷、9.6 莫耳% 正丁烷、13.1 莫耳% 3-甲基丁醛(77.4% 異丁烯轉化)、39.1 莫耳% 戊醛、2.1 莫耳% 2-甲基丁醛(正丁烯轉化 96.9 莫耳%，對正戊醛的位置選擇性為 95.0%)。

實例 14

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 50 bar 下，使 1.8 g 的乙烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0050 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 42.68 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0668 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0363 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5095 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 20 小時後，自反應混合物取得樣品。對丙醛的轉化為 98.7%。

對於以下實驗，檢測配位基(1Ia'')及該二種不對稱配位基(1Ia')及(1Ia'')的組合。

實例 15

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 6.0 g 的順-2-丁烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0049 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 44.38 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0783 g 的配位基(1Ia')。添加 0.0392 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.4981 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。

在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 12 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 53.2 莫耳%戊醛、16.6 莫耳% 2-甲基丁醛及 3.19 莫耳%正丁烷。對正戊醛的位置選擇性為 76.2%。



實例 16

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 5.9 g 的順-2-丁烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0045 g Rh(acac)(CO)₂ 初始填充進 43.5 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.036 g 的配位基(1Ia')及 0.0383 g 的配位基(1Ia'')(莫耳 L1Ia' : L1Ia'' : Rh 比 = 2.3:2.2:1)。添加 0.0374 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5096 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。

在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 12 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 79.6 莫耳%戊醛、5.27 莫耳% 2-甲基丁醛及 3.65 莫耳%正丁烷。對正戊醛的位置選擇性為 93.8%。

實例 17

在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 6.3 g 的順-2-丁烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0049 g Rh(acac)(CO)₂ 初始填充進 45.0 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0568 g 的配位基(1Ia')及 0.0249 g 的配位基(1Ia'')(莫耳 L1Ia' : L1Ia'' : Rh 比 = 3.3:1.3:1)。添加 0.0376 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5103 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。

在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 12 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 80.5 莫耳%戊醛、5.29 莫耳% 2-甲基丁醛及 3.08 莫耳%正丁烷。對正戊醛的位置選擇性為 93.8%。

實例 18

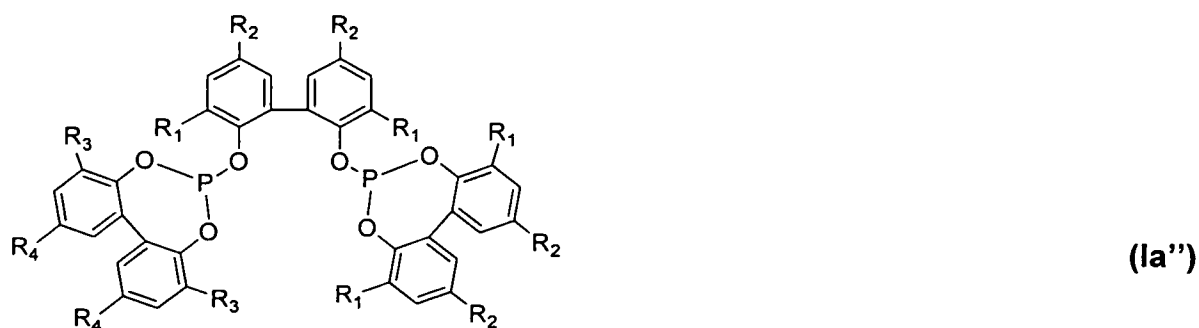
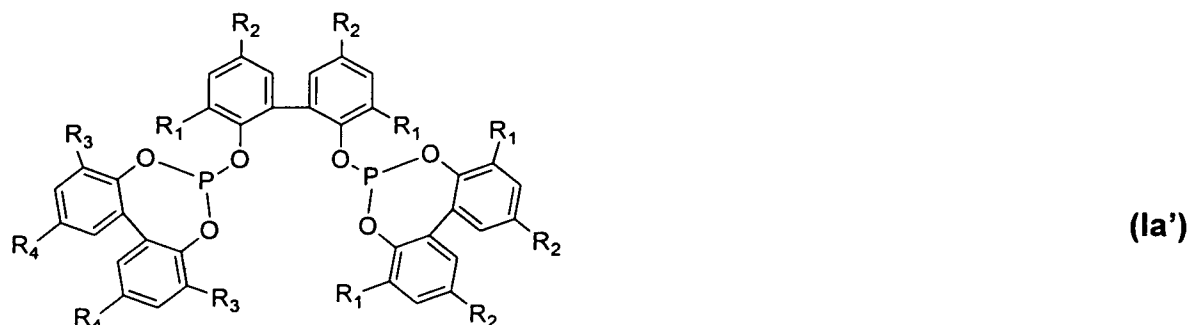
在以來自 Parr 儀器公司的 100 ml 高壓釜中，於 120°C 及 20 bar 下，使 5.6 g 的順-2-丁烯進行氫甲醯化反應。充當前驅物，0.0054 g $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 初始填充進 45.6 g 的甲苯。充當配位基，於觸媒混合物溶液中使用 0.0215 g 的配位基(L1Ia')及 0.0587 g 的配位基(L1Ia'')(莫耳 L1Ia' : L1Ia'' : Rh 比 = 1.2:2.8:1)。添加 0.0364 g 的化合物(7)充當有機胺，且 0.5073 g 的 TIPB 充當 GC 標準品。在達到設想的反應溫度後，反應物計量進入。

在反應期間，經由具有質量流量計的合成氣體之調節將壓力保持穩定。在 12 小時後，自反應混合物取得樣品。形成 79.6 莫耳%戊醛、7.9 莫耳% 2-甲基丁醛及 3.63 莫耳%正丁烷。對正戊醛的位置選擇性為 91.0%。



申請專利範圍

1. 一種混合物，其包含不對稱化合物(Ia')及(Ia'')：



其中

R₁ 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

R₂ 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

R₃ 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

R₄ 係選自 -Me、-tBu、-OMe；

且 P 可構成另外的鍵，

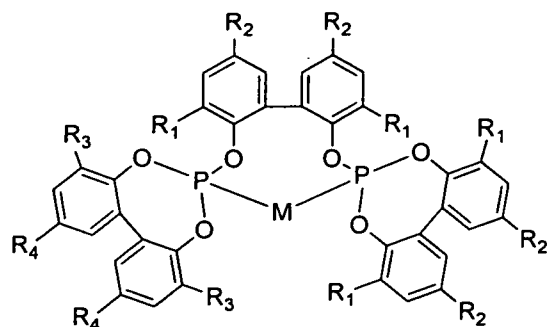
且該化合物(Ia')及(Ia'')不相同。

2. 如申請專利範圍第 1 項之混合物，

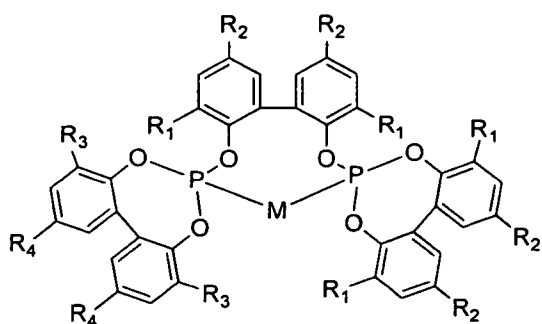
其中該化合物(Ia')的含量係在 99.5 至 0.5 莫耳%的範圍內，且該化合物(Ia'')的含量在 0.5 至 99.5 莫耳%的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 項之混合物，

其包含結構式(Ib')及(Ib'')的雙亞磷酸鹽：



(Ib')



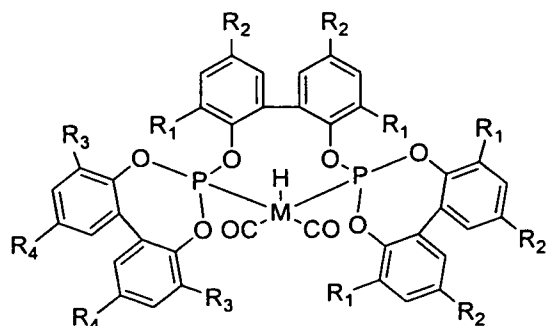
(Ib'')

其中 M 係選自 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt，

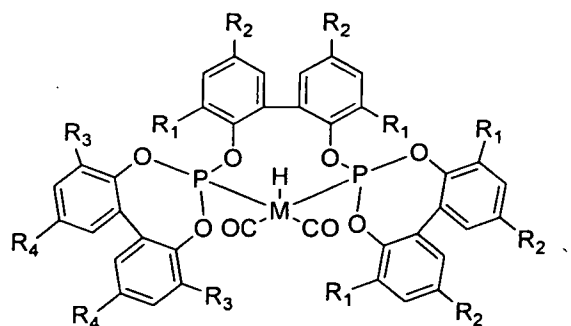
且 M 可構成另外的鍵，

且該化合物(Ib')及(Ib'')不相同。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，
其包含結構式(Ic')及(Ic'')的化合物：



(Ic')



(Ic'')

其中 M 係選自 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt，

且該化合物(Ic')及(Ic'')不相同。

5. 如申請專利範圍第 4 項之混合物，
其額外包含至少一種未鍵結至 M 之化合物(Ia')或(Ia'')。

6. 如申請專利範圍第 3 項之混合物，
其中 M 為 Rh。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，
其中 R₁ 為 -Me，且 R₃ 非為 -Me。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，
其中 R₂ 為 -Me，且 R₄ 非為 -Me。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，
其中 R₁ 及 R₂ 皆為 -Me。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，
其中 R₁ 為 -tBu，且 R₃ 非為 -tBu。

11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，
其中 R₂ 為 -OMe，且 R₄ 非為 -OMe。

12. 一種組成物，其包含：

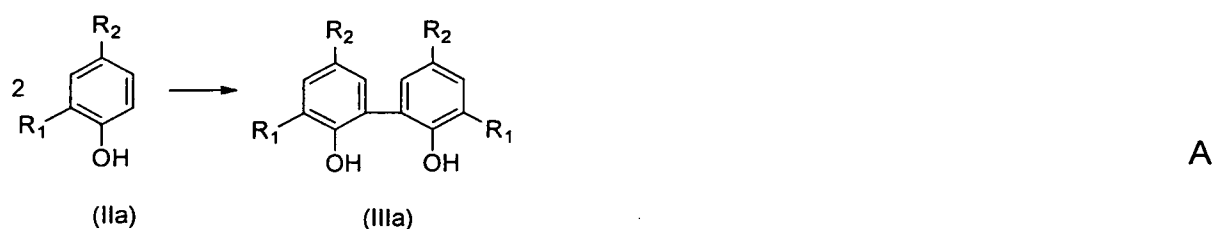
- 如申請專利範圍第 1 項之混合物，
- 另外的組份，係選自：鹼、有機胺、環氧化物、緩衝溶液、離子交換劑。

13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，
其中該有機胺具有至少一個 2,2,6,6-四甲基哌啶單元。

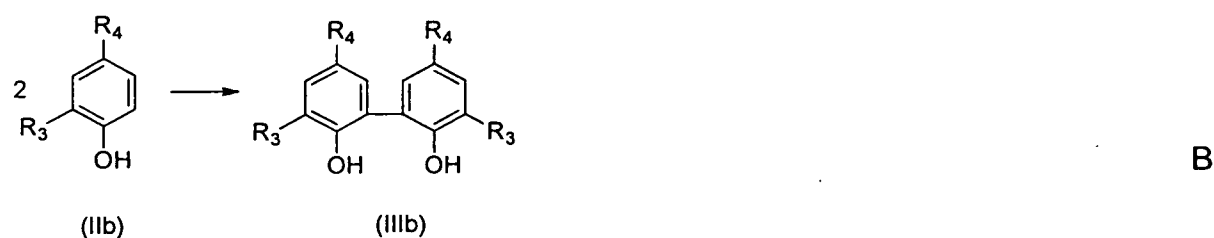
14. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 項之混合物的方法，

其包含以下的處理步驟：

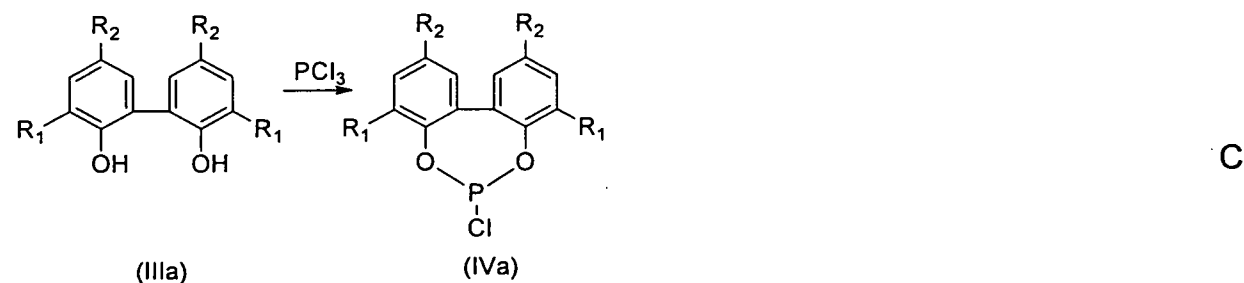
a) 根據反應式 A 的氧化性偶合：



b) 根據反應式 B 的氧化性偶合：



c) 根據反應式 C，來自 a) 的產物與 PCl_3 反應：



d) 來自 b)的產物與來自 c)的產物反應，而獲得雙亞磷酸鹽，

e) 重複處理步驟 a)至 d)，其中選擇該 R_1 至 R_4 基團使其在第一次操作中並非完全相同，

f) 將來自第一及第二次操作的化合物混合。

15. 如申請專利範圍第 14 項的方法，

其額外包含以下的處理步驟：

g)與 M 的反應而獲得 (Ic')及 (Ic'')，其中 M 係選自 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt。

16. 一種如申請專利範圍第 1 項之混合物之用途，其係充當不飽和化合物及其混合物的氫甲醯化反應中之觸媒。

17. 一種用於使不飽和化合物及其混合物氫甲醯化反應之方法，其使用：

- 如申請專利範圍第 12 及 13 項中任一項之組成物，及
- 包含一氧化碳及氫的氣體混合物。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該不飽和化合物及其混合物係選自：

- 來自蒸汽裂解設備的烴混合物；
- 來自催化性操作裂解設備的烴混合物；
- 來自低聚合操作的烴混合物；
- 包含多元不飽和化合物的烴混合物；
- 不飽和的羧酸衍生物。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，
其中該烴混合物包括具有 2 至 30 個碳原子的不飽和
化合物。



圖式

圖 1

