



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101681776 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 05

(21) 申请号 200880011203. 3

(22) 申请日 2008. 04. 08

(30) 优先权数据

10-2007-0034760 2007. 04. 09 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/001985 2008. 04. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/123740 EN 2008. 10. 16

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔载熙 高东铉 严性植 文地重

李相琪 权五鹤

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 黄丽娟 刘晔

(51) Int. Cl.

H01J 31/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1295997 A, 2001. 05. 23, 全文.

US 6172267 B1, 2001. 01. 09, 全文.

US 6570033 B2, 2003. 05. 27, 全文.

审查员 刘琮

权利要求书 6 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

含有亚磷酸酯配体的催化剂组合物和使用该
催化剂组合物的加氢甲酰化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂组合物以及使用该
催化剂组合物的加氢甲酰化方法, 该组合物包含
双-亚磷酸酯配体、聚-亚磷酸酯配体或单-亚磷
酸酯配体和过渡金属催化剂。所述催化剂组合物
具有优异的催化活性, 并且使用该催化剂组合物
的加氢甲酰化方法生成的醛的正/异比 (N/I) 选
择性也提高了。

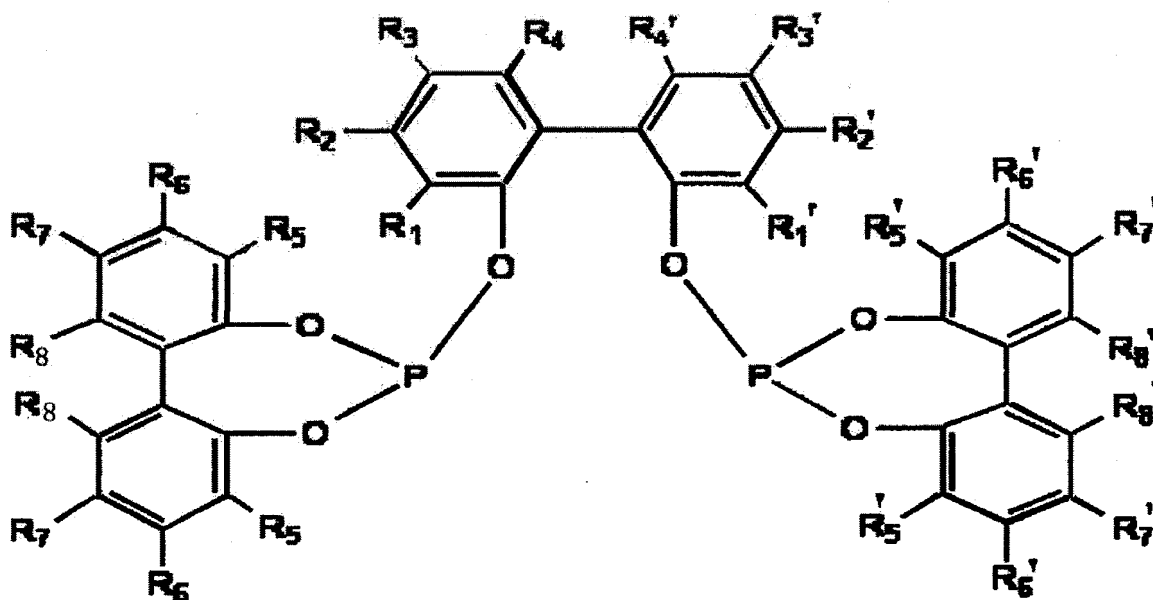
1. 一种催化剂组合物,其包含:

由下述通式 1 表示的双-亚磷酸酯配体;

由下述通式 2 表示的聚-亚磷酸酯配体或由下述通式 3 表示的单-亚磷酸酯配体;和

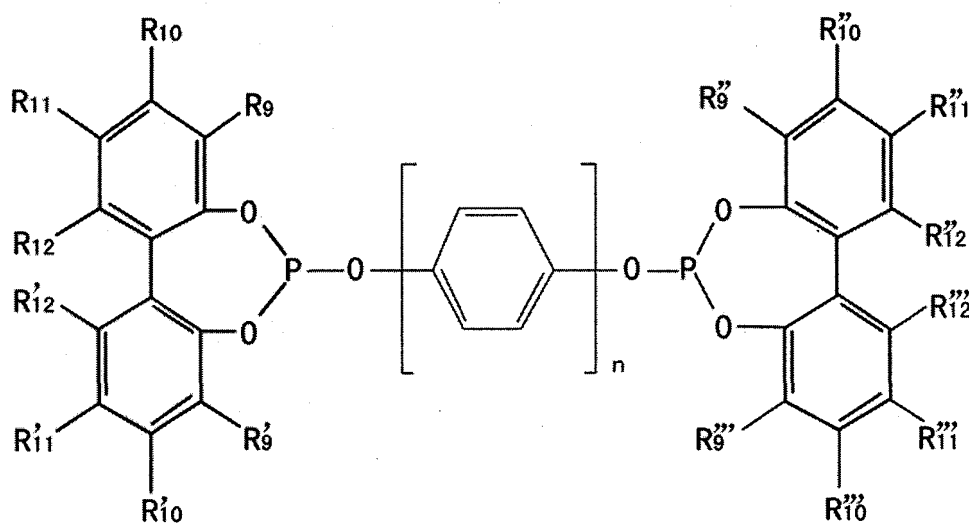
由下述通式 4 表示的过渡金属催化剂,

[通式 1]



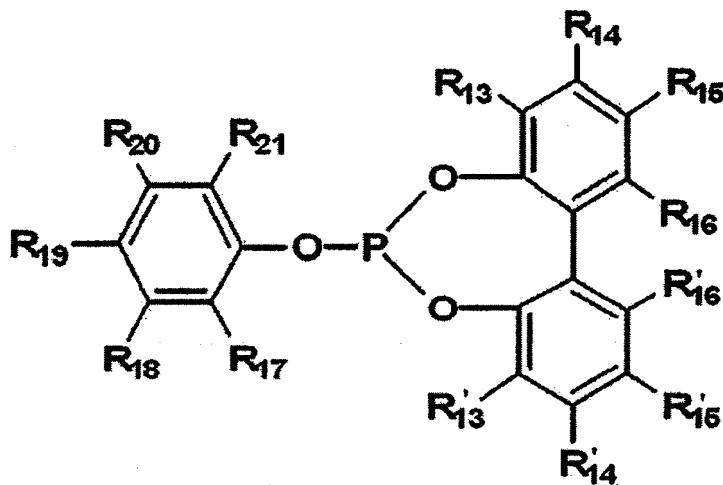
其中 R_1 至 R_8 和 R_1' 至 R_8' 彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[通式 2]



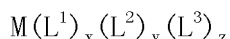
其中 R_9 至 R_{12} 、 R_9 至 R_{12}' 、 R_9'' 至 R_{12}'' 和 R_9''' 至 R_{12}''' 彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,并且 n 在 1 至 4 的范围内,

[通式 3]



其中 R_{13} 至 R_{21} 和 R_{13}' 至 R_{16}' 彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[通式 4]



其中 M 为选自钴 (Co)、铑 (Rh) 和铱 (Ir) 中的任意一种, L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地为选自氢、 CO 、环辛二烯、降冰片烯、氯、三苯基膦和乙酰丙酮根中的任意一种, x 、 y 和 z 各自独立地在 0 至 5 的范围内,并且 x 、 y 和 z 不同时为 0。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中,所述过渡金属催化剂的含量是通过使用反应介质中游离的过渡金属的含量来计算的,并且游离的过渡金属的含量在 25 至 500ppm 的范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中,各个配体与过渡金属催化剂的摩尔比在 0.5 至 100 的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中,所述双-亚磷酸酯配体包括选自 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯 (ISO-44) 和 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3'-二叔丁基-5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中,所述聚-亚磷酸酯配体包括选自 1,4-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)苯 (配体 B) 和 4,4'-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)联苯 (44-BP) 和 1,4-双(((4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)苯

中的一种或多种。

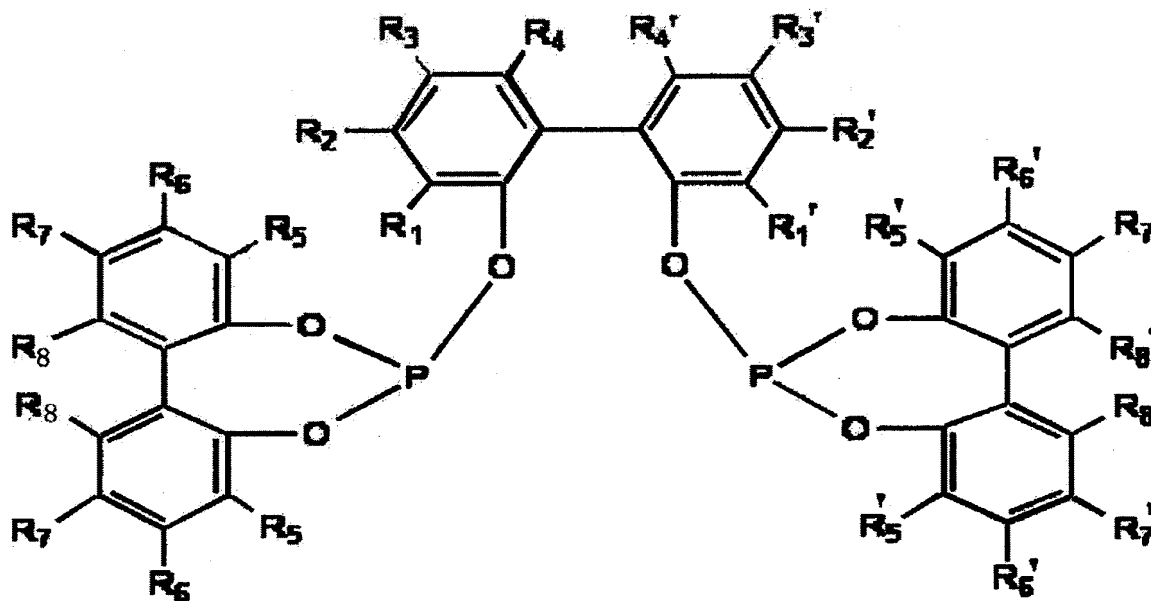
6. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中,所述单-亚磷酸酯配体包括选自 4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基膦氧基苯(BPP)、4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-双苯氧基膦氧基苯、2,2'-双苯氧基膦氧基-2,6-二叔丁基-4-甲基苯和 2,2'-双苯氧基膦氧基-2,6-二叔丁基苯中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中,所述过渡金属催化剂包括选自羰基钴($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)、乙酰丙酮二羰基铑($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)、乙酰丙酮羰基三苯基膦铑($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$)、羰基三(三苯基膦)氢化铑($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)、乙酰丙酮二羰基铱($\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)和羰基三(三苯基膦)氢化铱($\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)中的一种或多种化合物。

8. 一种加氢甲酰化方法,该方法包括以下步骤:

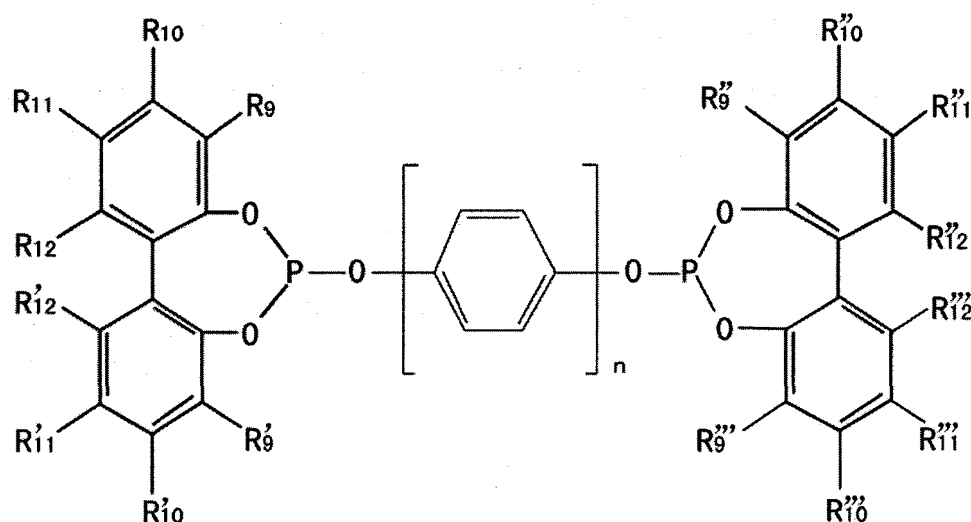
- a) 将由下述通式 1 表示的双-亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液;
- b) 将由下述通式 2 表示的聚-亚磷酸酯配体或由下述通式 3 表示的单-亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液;
- c) 将由下述通式 4 表示的过渡金属催化剂溶于溶剂中以制备催化剂溶液;和
- d) 使步骤 a) 和 b) 中制备的配体溶液与步骤 c) 中制备的催化剂溶液混合以制备催化剂组合物,并且加入烯烃化合物以及由一氧化碳和氢气构成的合成气以进行反应,

[通式 1]



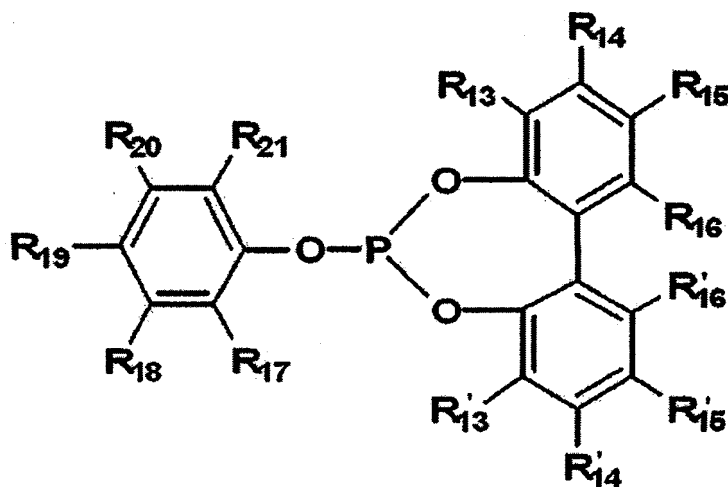
其中 R_1 至 R_8 和 R_1' 至 R_8' 彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基($-\text{CONH}$)、硝基($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基($-\text{CN}$)、甲硅烷基($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种)和硫基($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种)中的任意一种,

[通式 2]



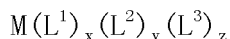
其中 R_9 至 R_{12} 、 R_9' 至 R_{12}' 、 R_9'' 至 R_{12}'' 和 R_9''' 至 R_{12}''' 彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,并且 n 在 1 至 4 的范围内,

[通式 3]



其中 R_{13} 至 R_{21} 和 R_{13}' 至 R_{16}' 彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[通式 4]



其中 M 为选自钴 (Co)、铑 (Rh) 和铱 (Ir) 中的任意一种, L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地为选自氢、 CO 、环辛二烯、降冰片烯、氯、三苯基膦和乙酰丙酮根中的任意一种, x 、 y 和 z 各自独立地在 0 至 5 的范围内,并且 x 、 y 和 z 不同时为 0。

9. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法,其中,所述过渡金属催化剂的含量是通过

使用在步骤 d) 中制备的催化剂组合物的反应介质中游离的过渡金属的含量计算的, 并且游离的过渡金属的含量在 25 至 500ppm 的范围内。

10. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 各个配体与过渡金属催化剂的摩尔比在 0.5 至 100 的范围内。

11. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述双-亚磷酸酯配体包括选自 2, 2'-双(((2, 2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3, 3', 5, 5'-四叔丁基-1, 1'-联苯 (ISO-44) 和 2, 2'-双(((2, 2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3, 3'-二叔丁基-5, 5'-二甲氧基-1, 1'-联苯中的一种或多种。

12. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述聚-亚磷酸酯配体包括选自 1, 4-双(((4, 4'-二甲氧基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-双苯氧基)-氧)苯 (配体 B)、4, 4'-双(((4, 4'-二甲氧基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-双苯氧基)膦基)-氧)联苯 (44-BP) 和 1, 4-双(((4, 4', 6, 6'-四叔丁基-2, 2'-双苯氧基)膦基)-氧)苯中的一种或多种。

13. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述单-亚磷酸酯配体包括选自 4, 4'-二甲氧基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-双苯氧基膦氧基苯 (BPP)、4, 4', 6, 6'-四叔丁基-2, 2'-双苯氧基膦氧基苯、2, 2'-双苯氧基膦氧基-2, 6-二叔丁基-4-甲基苯和 2, 2'-双苯氧基膦氧基-2, 6-二叔丁基苯中的一种或多种。

14. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述过渡金属催化剂包括选自羰基钴 ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)、乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)、乙酰丙酮羰基三苯基膦铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$)、羰基三(三苯基膦)氢化铑 ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)、乙酰丙酮二羰基铱 ($\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 和羰基三(三苯基膦)氢化铱 ($\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3$) 中的一种或多种化合物。

15. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述烯烃化合物为由下述通式 5 表示的化合物:

[通式 5]



其中 R_{22} 和 R_{23} 各自独立地为选自氢、具有 1 至 20 个碳原子的烷基、氟 (-F)、氯 (-Cl)、溴 (-Br)、三氟甲基 (-CF₃) 和具有 0 至 5 个取代基的 C₆ ~ C₂₀ 苯基中的任意一种, 并且所述苯基的取代基是硝基 (-NO₂)、氟 (-F)、氯 (-Cl)、溴 (-Br)、甲基、乙基、丙基或丁基。

16. 根据权利要求 15 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述烯烃化合物为选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯中的一种或多种化合物。

17. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述溶剂为选自醛类、酮类、卤代烷烃、醚类、链烷烃和饱和链烷烃中的一种或多种化合物。

18. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述合成气体中 CO 与 H₂ 的摩尔比在 5 : 95 至 70 : 30 的范围内。

19. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述加氢甲酰化反应在 20 至 180°C 的温度范围内进行。

20. 根据权利要求 8 所述的加氢甲酰化方法, 其中, 所述加氢甲酰化反应在 1 至 700bar

的压力范围内进行。

含有亚磷酸酯配体的催化剂组合物和使用该催化剂组合物的加氢甲酰化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂组合物,其包含为含氧的磷化合物的亚磷酸酯配体,以及使用该组合物的加氢甲酰化方法,并且更具体而言,涉及一种在烯烃化合物的加氢甲酰化反应中使用双-亚磷酸酯化合物和聚-亚磷酸酯或单-亚磷酸酯化合物的加氢甲酰化方法。

[0002] 本申请要求于 2007 年 4 月 9 日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第 2007-34760 号的优先权,其公开的内容在此以引用的方式全部并入本文之中。

背景技术

[0003] Otto Roelen 最初在德国于 1938 年发现了在均相有机金属催化剂和配体存在下烯烃与合成气 (CO_2/H_2) 的加氢甲酰化反应制备直链的(正)和支链的(异)的醛,所述醛的碳原子数增加 1。

[0004] 通常,被认为是羰化反应的加氢甲酰化反应是在均相体系催化反应中十分重要的工业反应,在 2001 年全世界通过羰化反应生产和消耗了大约 8,400,000 吨包括醇衍生物的醛类(SRI 报告,2002 年 11 月,682.700A)。

[0005] 通过羰化反应合成的多种类型的醛又通过使用氧化方法或加氢方法转化为醛的衍生物酸和醇。此外,醛也能通过醇醛缩合和随后的氧化或还原反应转化为具有长烷基链的酸或醇。

[0006] 特别地,通过羰化反应得到的醛再经氢化得到的醇,称为羰基合成醇。该羰基合成醇在工业上广泛地用作溶剂、添加剂、增塑剂的多种类型的原材料、合成润滑剂等等。

[0007] 已知金属羰基氢化物对加氢甲酰化反应具有催化活性。

[0008] 关于此方面,工业上使用的催化剂主要是钴(Co)或铑(Rh)系列。醛的 N/I(直链的(正)和支链的(异)异构体的比值)选择性根据所使用的催化剂类型、所使用的配体类型和应用条件而改变。

[0009] 现在,尽管存在着催化剂昂贵和由中毒导致催化活性下降的劣势,在全世界 70% 或更多的羰化工厂中仍然采用使用铑催化剂和过量膦配体的低压羰化反应,因为其催化活性高、N/I 选择性高和反应条件相对简单。

[0010] 除了钴(Co)和铑(Rh)之外,过渡金属例如铱(Ir)、钌(Ru)、锇(Os)、铂(Pt)、钯(Pd)、铁(Fe)、镍(Ni)等等也可以用作用于羰化反应催化剂的中心金属。但是,关于这些金属,已知催化活性的顺序是 $\text{Rh} \gg \text{Co} > \text{Ir}, \text{Ru} > \text{Os} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Fe} > \text{Ni}$ 。Co、Rh、Pt 和 Ru 是 VIII 族过渡金属,并且对羰化反应具有高的催化活性。Pt 和 Ru 仅用于学术上的研究,而现在商业化的羰化反应是基于铑和钴的。其实例可以包括 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$ 和 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ 。

[0011] 在羰化反应中使用的配体的实例可以包括膦(PR_3 , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_9$)、氧化膦和亚磷酸酯。与含磷配体相比,含氮的配体(例如胺、酰胺或异腈)具有显著低的催化活性,

这归因于含氮配体与中心金属的强配位作用。特别地,在当铑作为中心金属的情况下,考虑到催化活性、稳定性和成本,很少有配体优于三苯基膦 (TPP)。

[0012] 伊士曼柯达公司和联合碳化物公司(现在该公司被陶氏收购)开发了具有高催化活性和高 N/I 选择性的二齿膦配体和双亚磷酸酯配体(美国专利第 4694109 号和美国专利第 4668651 号)。已知陶氏化学公司开发的双亚磷酸酯配体已在一些工厂中得到应用。同时,在美国专利第 4,668,651 号的实施例 6 至 9 中的配体 B 表示的聚-亚磷酸酯情况下,尽管所述配体具有很高的催化活性,该配体表现出了很低的 N/I 选择性。因此,可以看出亚磷酸酯配体根据其结构具有显著不同的催化活性和选择性。

[0013] Kranenburg 等人在 1995 年开发出的双膦 4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽配体(diphosphine xantphos ligand)是能够将金属与膦(P-M-P)之间的咬角提高至 100° 以上的配体,以及当将所述配体应用于加氢甲酰化反应时,其对于直链醛的选择性提高了,而且关于此类配体的研究正在持续地进行。

[0014] 如韩国专利申请第 10-2004-73919 号所示,该申请开发了一种将含氮的二齿含磷化合物应用于过渡金属催化剂的催化剂体系,其在加氢甲酰化反应中展现了高的催化活性和 N/I 选择性。

[0015] 商业上,因为直链的(正)醛的价值高于相应的异构醛,需要开发生产具有优异的催化活性和高 N/I 选择性的催化剂的技术。

发明内容

[0016] [技术问题]

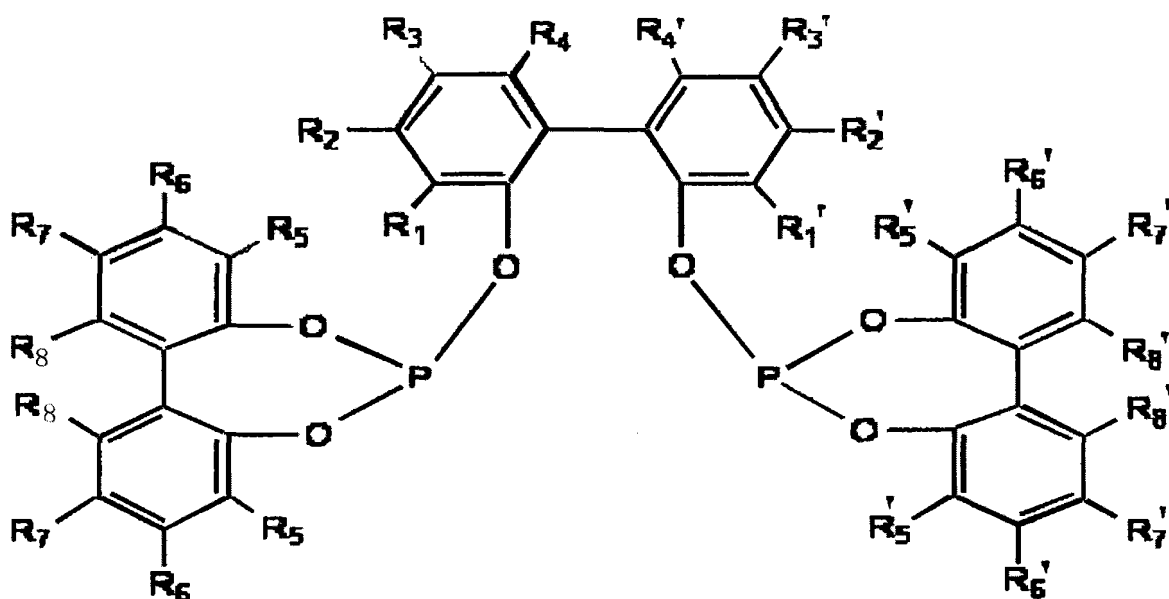
[0017] 本发明已经留意了在相关技术中出现的上述问题,并且本发明的目的是提供一种具有优异的催化活性和对于生产的醛类有高的正/异(N/I)选择性的催化剂组合物,以及使用该组合物的加氢甲酰化方法。

[0018] [技术方案]

[0019] 本发明提供了含有由下述通式 1 表示的双-亚磷酸酯配体、由下述通式 2 表示的聚-亚磷酸酯配体或由下述通式 3 表示的单-亚磷酸酯配体;和由下述通式 4 表示的过渡金属催化剂组合物:

[0020] [通式 1]

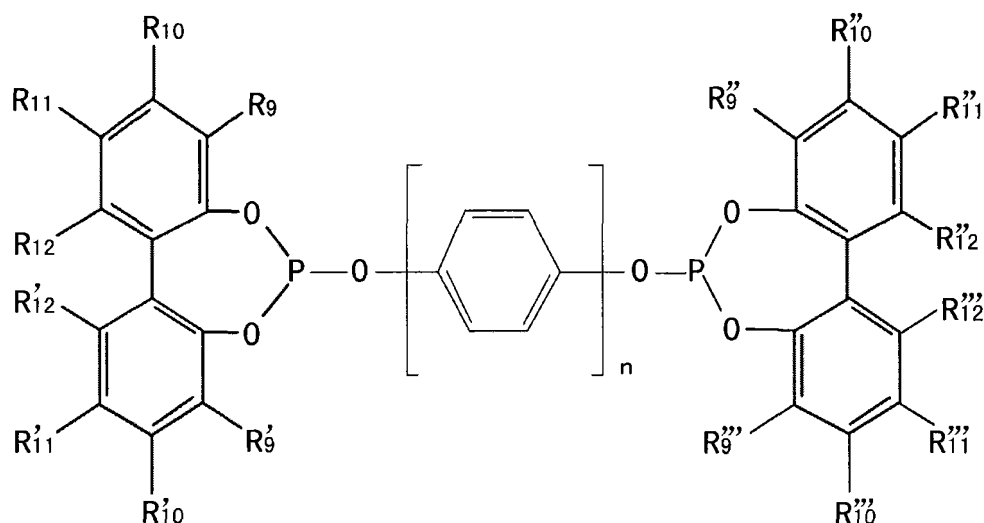
[0021]



[0022] 其中 R_1 至 R_8 和 R_1' 至 R_8' 可以彼此相同或不同, 而且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 (sionyl group) ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[0023] [通式 2]

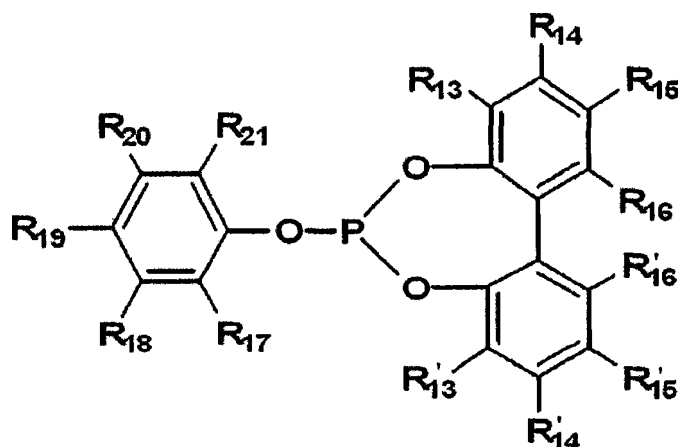
[0024]



[0025] 其中 R_9 至 R_{12} 、 R_9' 至 R_{12}' 、 R_9'' 至 R_{12}'' 和 R_9''' 至 R_{12}''' 可以彼此相同或不同, 并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种, 并且 n 在 1 至 4 的范围内,

[0026] [通式 3]

[0027]



[0028] 其中 R_{13} 至 R_{21} 和 R_{13}' 至 R_{16}' 可以彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[0029] [通式 4]

[0030] $M(L^1)_x(L^2)_y(L^3)_z$

[0031] 其中 M 为选自钴 (Co)、铑 (Rh) 和铱 (Ir) 中的任意一种, L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地为选自氢、 CO 、环辛二烯、降冰片烯、氯、三苯基膦和乙酰丙酮根 (acetylacetonato) 中的任意一种, x 、 y 和 z 各自独立地在 0 至 5 的范围内,并且 x 、 y 和 z 不同时为 0。

[0032] 本发明提供了一种加氢甲酰化方法,该方法包括以下步骤:a) 将由通式 1 表示的双-亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液;b) 将由通式 2 表示的聚-亚磷酸酯配体或由通式 3 表示的单-亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液;c) 将由通式 4 所示的过渡金属催化剂溶于溶剂中以制备催化剂溶液;和 d) 使步骤 a) 和 b) 中制备的配体溶液与步骤 c) 中制备的催化剂溶液混合以制备催化剂组合物,并且加入烯烃化合物以及由一氧化碳和氢气组成的合成气以进行所述反应。

[0033] [有益效果]

[0034] 在根据本发明的催化剂组合物以及使用该催化剂组合物的加氢甲酰化方法中,聚-亚磷酸酯配体或单-亚磷酸酯配体与双-亚磷酸酯配体一起协同应用于烯烃的加氢甲酰化反应以获得很高的催化活性和高的 N/I 选择性。

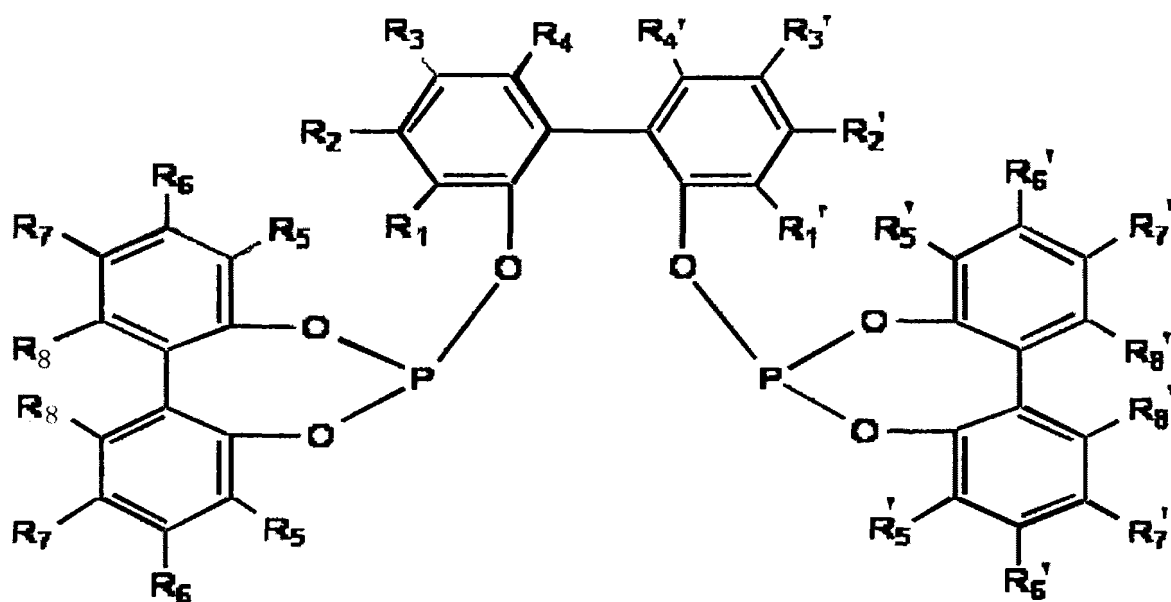
[具体实施方式]

[0035] 在本发明中,相较于只有金属催化剂和双-亚磷酸酯配体应用于烯烃的加氢甲酰化反应的情况,发现在当进一步加入聚-亚磷酸酯配体或单-亚磷酸酯配体时催化活性和 N/I 选择性较高。

[0036] 因此,本发明提供了包含由下述通式 1 表示的双-亚磷酸酯配体、由下述通式 2 表示的聚-亚磷酸酯配体或由下述通式 3 表示的单-亚磷酸酯配体和由下述通式 4 表示的过渡金属催化剂的催化剂组合物。

[0037] [通式 1]

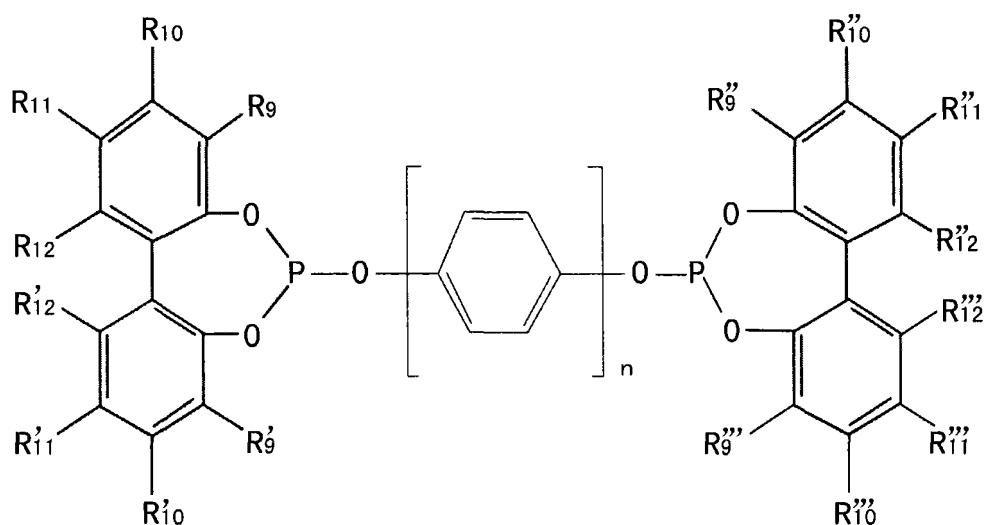
[0038]



[0039] 在通式 1 中, R_1 至 R_8 和 R_1' 至 R_8' 可以彼此相同或不同, 并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[0040] [通式 2]

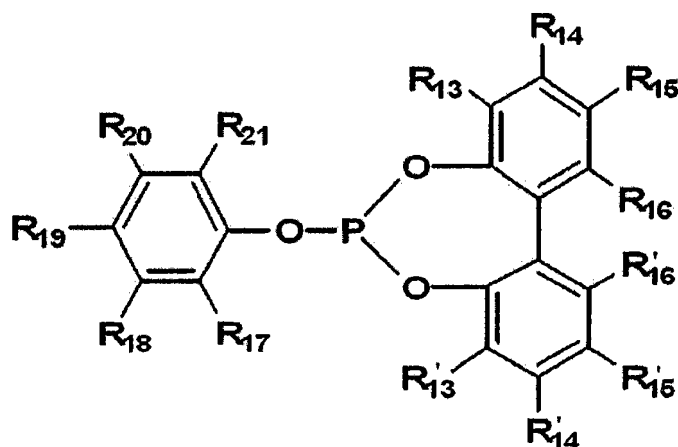
[0041]



[0042] 在通式 2 中, R_9 至 R_{12} 、 R_9' 至 R_{12}' 、 R_9'' 至 R_{12}'' 和 R_9''' 至 R_{12}''' 可以彼此相同或不同, 并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种, 并且 n 在 1 至 4 的范围内。

[0043] [通式 3]

[0044]



[0045] 在通式 3 中,其中 R_{13} 至 R_{21} 和 R_{13}' 至 R_{16}' 可以彼此相同或不同,并且各自独立地为选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、烷氧羰基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 和硫基 ($-\text{SR}$, R 为选自氢、烷基和烷氧基中的任意一种) 中的任意一种,

[0046] [通式 4]

[0047] $M(L^1)_x(L^2)_y(L^3)_z$

[0048] 在通式 4 中, M 为选自钴 (Co)、铑 (Rh) 和铱 (Ir) 中的任意一种, L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地为选自氢、 CO 、环辛二烯、降冰片烯、氯、三苯基膦和乙酰丙酮根中的任意一种, x 、 y 和 z 各自独立地在 0 至 5 的范围内,并且 x 、 y 和 z 不同时为 0。

[0049] 优选地,存在当 L^1 是 CO 时, L^2 是乙酰丙酮根,以及 x 和 y 分别为 2 和 1 的情形;当 L^1 是 CO 时, L^2 是乙酰丙酮根, L^3 是三苯基膦,以及 x 、 y 和 z 都是 1 的情形;以及当 L^1 是 CO 时, L^2 是氢, L^3 是三苯基膦,以及 x 、 y 和 z 各自独立地为 1、1 和 3 的情形,但并不限于这些情形。

[0050] 此外,本发明提供了一种加氢甲酰化方法,该方法包括以下步骤:a) 将由通式 1 表示的双-亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液;b) 将由通式 2 表示的聚-亚磷酸酯配体或由通式 3 表示的单-亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液;c) 将由通式 4 表示的过渡金属催化剂溶于溶剂中以制备催化剂溶液;和 d) 使步骤 a) 和 b) 中制备的配体溶液与步骤 c) 中制备的催化剂溶液混合以制备催化剂组合物,并且加入烯烃化合物以及由一氧化碳和氢气组成的合成气以进行所述反应。更具体而言,当加入烯烃化合物和由一氧化碳和氢气组成的合成气时,在搅拌下升高温度并施加压力以制备醛,从而提供烯烃化合物的加氢甲酰化方法。

[0051] 所述双-亚磷酸酯配体优选为选自 2,2'-双((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯 (ISO-44) 和 2,2'-双((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3'-二叔丁基-5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯中一种或多种。

[0052] 所述聚-亚磷酸酯配体优选为选自 1,4-双((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)苯 (配体 B)、4,4'-双((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)联苯 (44-BP) 和 1,4-双((4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)苯中的一种或多种。

[0053] 所述单-亚磷酸酯配体优选为选自 4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,

2'-双苯氧基膦氧基苯 (BPP)、4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-双苯氧基膦氧基苯、2'-双苯氧基膦氧基-2,6-二叔丁基-4-甲基苯和 2,2'-双苯氧基膦氧基-2,6-二叔丁基苯中的一种或多种。

[0054] 基于 1 摩尔的过渡金属催化剂,所述双-亚磷酸酯配体、聚-亚磷酸酯配体和单-亚磷酸酯配体各自的含量优选为在 0.5 至 100 摩尔的范围内。更优选地,其含量可以在 1 至 20 摩尔的范围内。

[0055] 如果所述亚磷酸酯配体的含量少于 0.5 摩尔,催化剂体系可能存在稳定性的问题。另一方面,如果超过 100 摩尔,增加昂贵配体的使用却不带来额外的效果,会提高方法的成本。

[0056] 所述过渡金属催化剂可以包括选自羰基钴 ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)、乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)、乙酰丙酮羰基三苯基膦铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$)、羰基三(三苯基膦)氢化铑 ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)、乙酰丙酮二羰基铱 ($\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 和羰基三(三苯基膦)氢化铱 ($\text{HIR}(\text{CO})(\text{TPP})_3$) 中的一种或多种化合物。与此相关的,优选的过渡金属催化剂是乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)。

[0057] 所述过渡金属催化剂的含量是通过在所给的加氢甲酰化方法的反应介质中游离的过渡金属的含量来计算的,并且合意的催化剂浓度在约 10ppm 到约 1000ppm 的范围内。通常,其含量在约 10ppm 到 500ppm 的范围内,并且更优选地为 25 至 500ppm。

[0058] 在当过渡金属的含量少于 10ppm 的情况下,加氢甲酰化反应可能受到抑制,这限制了工业上的应用。在当过渡金属的含量多于 1000ppm 的情况下,昂贵的过渡金属用量的增加导致方法的成本提高。此外,反应速率并不与过渡金属的增加量成比例地提高。

[0059] 在所述加氢甲酰化方法中,烯烃化合物优选为由如下通式 5 表示的化合物。

[0060] [通式 5]

[0061]



[0062] 在通式 5 中, R_{22} 和 R_{23} 各自独立地为选自氢、具有 1 至 20 个碳原子的烷基、氟 (-F)、氯 (-Cl)、溴 (-Br)、三氟甲基 (-CF₃) 和具有 0 至 5 个取代基的 C₆ ~ C₂₀ 苯基中的任意一种,并且所述苯基的取代基可以选自硝基 (-NO₂)、氟 (-F)、氯 (-Cl)、溴 (-Br)、甲基、乙基、丙基和丁基中。

[0063] 特别地,所述烯烃化合物可以为选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯中的一种或多种的化合物。

[0064] 在所述加氢甲酰化方法中,所述溶剂的实例可以包括选自包括丙醛、丁醛和戊醛在内的醛类;包括丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯乙酮和环己酮在内的酮类;包括苯、甲苯和二甲苯在内的芳烃,包括邻二氯苯在内的卤代芳烃;包括四氢呋喃、二甲氧基乙烷和二噁烷在内的醚类;包括二氯甲烷在内的卤代链烷烃和包括庚烷在内的饱和链烷烃中的一种或多种化合物,并且优选为醛类和包括甲苯在内的芳烃。

[0065] 在所述加氢甲酰化方法中,应用于本发明加氢甲酰化反应的合成气 (CO/H₂) 的组成可以在宽范围内改变。通常地,CO : H₂ 的摩尔比在约 5 : 95 至 70 : 30 的范围内,优选

从约 40 : 60 至 60 : 40 的范围内,特别优选约 1 : 1。

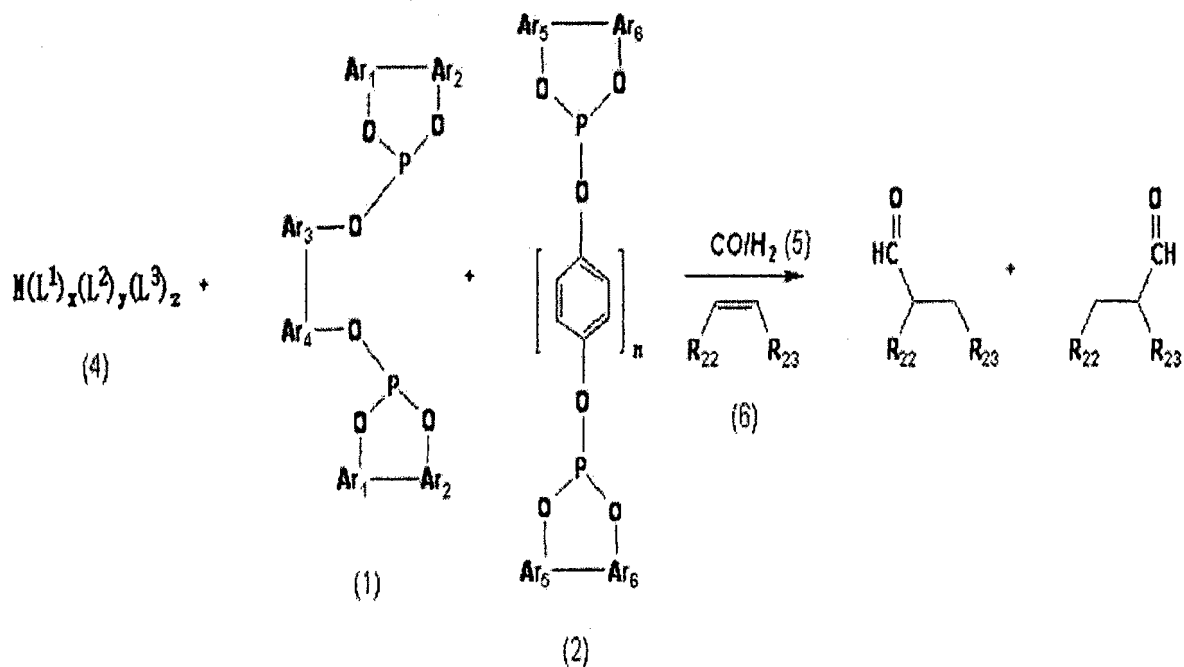
[0066] 在所述加氢甲酰化方法中,优选在约 20 至 180°C 的反应温度,更优选地在约 50 至 150°C,并且最优选在 75 至 105°C 的范围内实施所述加氢甲酰化反应。

[0067] 在上述加氢甲酰化方法中,在优选约 1 至 700bar,并且更优选地为 1 至 300bar 的反应压力范围下实施所述加氢甲酰化方法。

[0068] 由加氢甲酰化方法引起的反应可以由下述反应方程式 1 或反应方程式 2 来表示。

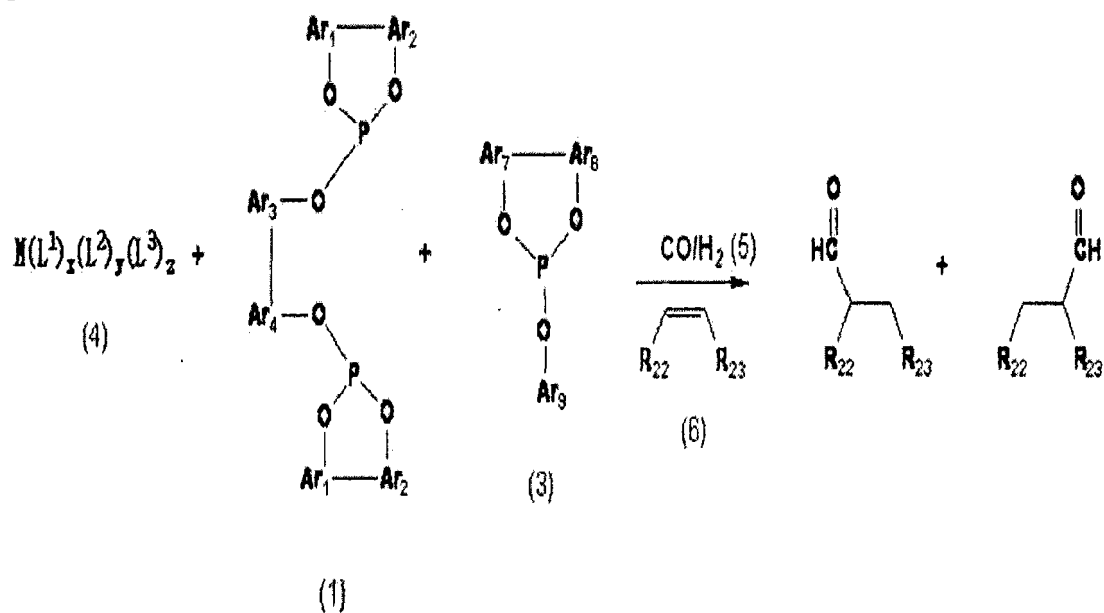
[0069] [反应方程式 1]

[0070]



[0071] [反应方程式 2]

[0072]



[0073] 在反应方程式 1 和反应方程式 2 中, Ar₁ 至 Ar₉ 是取代或未取代的苯环, 以及 R₂₂ 和 R₂₃ 与通式 5 中的限定相同。

[0074] 为了实施所述加氢甲酰化反应, 首先, 将过渡金属催化剂 4 和配体 1 和 2 或 3 溶解于例如苯、甲苯、乙醇、戊醇、辛醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯 (texanol)、丁醛和戊醛的溶剂中以制备催化剂和配体的溶液混合物。

[0075] 在反应中, 所述双-亚磷酸酯配体 1 和聚-亚磷酸酯配体 2 或单-亚磷酸酯配体 3 互相混合并用作配体。

[0076] 将所述烯烃化合物 6 和由一氧化碳和氢气构成的合成气 5 与上述催化剂和配体的混合溶液一起注入反应器中, 经搅拌、加热、加压以进行加氢甲酰化反应。

具体实施方式

[0077] 在下文中, 将参照实施例详细描述本发明。然而, 本发明可以以许多种不同的形式实施, 而不应被解释为受限于此前所述的实施例。相反地, 提供的这些实施例使得本公开更加彻底的和完全, 并且将本发明的概念完整地传递给本领域技术人员。

[0078] < 实施例 1 至 4 > 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 催化剂、双-亚磷酸酯化合物和聚-亚磷酸酯化合物的丙烯加氢甲酰化反应

[0079] 将用作催化剂的 0.100mg 的 Rh(AcAc)(CO)₂ (0.390mmol)、用于 GC 分析的内标物质的 0.2 毫升的十六烷, 为双-亚磷酸酯化合物的 ISO-44 以及为聚-亚磷酸酯化合物的配体 B 或 44-BP 按照表 1 所述的配体与铑 Rh(AcAc)(CO)₂ 的摩尔比 (L/Rh) 溶于 Auto Clave 有限公司生产的高通量药物筛选 (HTS) 中的甲苯溶剂中, 使得溶液的总体积是 100ml, 然后加入。

[0080] 将反应气注入反应溶液中, 使得丙烯 (烯烃) : CO : H₂ 的摩尔比是 1 : 1 : 1, 以及当反应器的压力保持在 6bar 以及在 85°C 搅拌下进行反应 2.5 小时。

[0081] 上述反应的催化剂和配体的类型、配体与催化剂的摩尔比、N/I 选择性和催化活性详细记载于表 1 中。

[0082] 在本发明的实施例和对比实施例中, N/I 选择性数值是正丁醛与异丁醛的产量之比。每种醛的产量是基于用作 GC 分析的内标物的十六烷的含量计算的。

[0083] 催化活性是通过将生产的正丁醛与异丁醛总量除以丁醛的分子量、所使用催化剂的浓度和反应时间而得到的。催化活性的单位是 mol_(BAL)/mol_(Rh)/h。

[0084] [表 1]

[0085]

对照	催化剂	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	N/I	催化活性 (mol _(BAL) /mol _(Rh) /h)
实施例 1	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	配体 B	5	3	18.3	306.0
实施例 2	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	配体 B	5	5	16.7	307.7
实施例 3	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	44-BP	5	3	13.5	308.6
实施例 4	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	44-BP	5	5	16.1	292.9

L1: 双-亚磷酸酯化合物; L2: 聚-亚磷酸酯化合物

[0086] < 实施例 5 和 6 > 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 催化剂、双-亚磷酸酯

化合物和单-亚磷酸酯化合物的丙烯加氢甲酰化反应

[0087] 除了将为双-亚磷酸酯化合物的 ISO-44 和为单-亚磷酸酯化合物的 BPP 用作配体以外,按照下述表 2 所述的摩尔比通过使用与实施例 1-4 相同的方法进行测试催化活性,以及结果记载于下述表 2 中。

[0088] [表 2]

[0089]

对照	催化剂	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	N/I	催化活性 (mol _(BAL) /mol _(Rh) /h)
实施例 5	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	BPP	5	5	15.0	350.3
实施例 6	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	BPP	5	15	16.6	285.5

L1: 双-亚磷酸酯化合物; L2: 单-亚磷酸酯化合物

[0090] < 实施例 7 至 14 > 使用乙酰丙酮二羰基铑 Rh(AcAc)(CO)₂ 催化剂、双-亚磷酸酯化合物和聚-亚磷酸酯化合物根据温度的变化的丙烯加氢甲酰化反应

[0091] 除了将记载于下述表 3 中的化合物用作配体,铑 Rh(AcAc)(CO)₂ 与配体的摩尔比固定为 5,以及反应温度在 75°C 至 105°C 的范围内以 10°C 的间隔改变以外,通过使用与实施例 1-4 相同的方法按照下述表 3 所记载的摩尔比而进行测试催化活性,以及结果记载于下述表 3 中。

[0092] [表 3]

[0093]

	催化剂	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	温度 (°C)	N/I	催化活性 (mol _(BAL) / mol _(Rh) /h)
实施例 7	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	配体 B	5	5	75	24.0	286.5
实施例 8	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	配体 B	5	5	85	16.5	306.8
实施例 9	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	配体 B	5	5	95	8.1	309.0
实施例 10	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	配体 B	5	5	105	5.0	275.2
实施例 11	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	44-BP	5	5	75	21.2	273.8
实施例 12	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	44-BP	5	5	85	16.5	297.6
实施例 13	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	44-BP	5	5	95	11.0	305.1
实施例 14	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	44-BP	5	5	105	6.7	281.6

L1: 双-亚磷酸酯化合物; L2: 聚-亚磷酸酯化合物

[0094] < 实施例 15 至 18 > 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 催化剂、双-亚磷酸酯化合物和单-亚磷酸酯化合物根据温度的变化的丙烯加氢甲酰化反应

[0095] 除了将为双-亚磷酸酯化合物的 ISO-44 和为单-亚磷酸酯化合物的 BPP 用作配体以外,通过使用与实施例 7-10 相同的方法进行测试催化活性,以及结果记载于下述表 4 中。

[0096] [表 4]

[0097]

	催化剂	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	温度 (°C)	N/I	催化活性 (mol _{BAL} / mol _{Rh} /h)
实施例 15	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	BPP	5	5	75	18.3	305.7
实施例 16	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	BPP	5	5	85	15.9	345.0
实施例 17	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	BPP	5	5	95	9.9	348.2
实施例 18	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	BPP	5	5	105	6.1	317.3
L1: 双-亚磷酸酯化合物; L2: 单-亚磷酸酯化合物								

[0098] <对比实施例 1 至 3> 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 催化剂和 2, 2' - 双((2, 2' - 双苯氧基) 膦基) - 氧) - 3, 3', 5, 5' - 四叔丁基 - 1, 1' - 联苯 (ISO-44) 的丙烯加氢甲酰化反应

[0099] 除了 ISO-44 用作配体以及铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 与配体的摩尔比为 2、5 和 10 以外, 通过使用与实施例 1 相同的方法进行测试催化活性, 以及结果记载于下述表 5 中。

[0100] <对比实施例 4 和 5> 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 催化剂和 1, 4- 双(((4, 4' - 二甲氧基 - 6, 6' - 二叔丁基 - 2, 2' - 双苯氧基) 膦基) - 氧) 苯基 (配体 B) 的丙烯加氢甲酰化反应

[0101] 除了配体 B 取代 ISO-44 用作配体以及铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 与配体的摩尔比为 3 和 10 以外, 通过使用与对比实施例 1 相同的方法进行测试催化活性, 以及结果记载于下述表 5 中。

[0102] <对比实施例 6 和 7> 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 和 4, 4' - 双(((4, 4' - 二甲氧基 - 6, 6' - 二叔丁基 - 2, 2' - 双苯氧基) 膦基) - 氧) 联苯 (44-BP) 的丙烯加氢甲酰化反应

[0103] 除了 44-BP 取代 ISO-44 用作配体以外, 通过使用与对比实施例 2 和 3 相同的方法进行测试催化活性, 以及结果记载于下述表 5 中。

[0104] <对比实施例 8 和 9> 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 和 4, 4' - 二甲氧基 - 6, 6' - 二叔丁基 - 2, 2' - 双苯氧基膦氧基苯 (BPP) 的丙烯加氢甲酰化反应

[0105] 除了 BPP 取代 ISO-44 用作配体以外, 通过使用与对比实施例 2 和 3 相同的方法进行测试催化活性, 以及结果记载于下述表 5 中。

[0106] [表 5]

[0107]

组	催化剂	配体 (L)	L/Rh mol/mol	N/I	催化活性 (mol _(BAL) /mol _(Rh) /h)
对比实施例 1	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	2	10.5	289.2
对比实施例 2	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	5	9.6	271.9
对比实施例 3	Rh(AcAc)(CO) ₂	ISO-44	10	10.4	265.2
对比实施例 4	Rh(AcAc)(CO) ₂	配体 B	3	1.1	236.3
对比实施例 5	Rh(AcAc)(CO) ₂	配体 B	10	1.3	197.2
对比实施例 6	Rh(AcAc)(CO) ₂	44-BP	5	1.0	262.2
对比实施例 7	Rh(AcAc)(CO) ₂	44-BP	10	1.1	246.0
对比实施例 8	Rh(AcAc)(CO) ₂	BPP	5	1.0	355.6
对比实施例 9	Rh(AcAc)(CO) ₂	BPP	10	1.0	304.8

[0108] <对比实施例 10 至 17> 使用乙酰丙酮二羰基铑 (Rh(AcAc)(CO)₂) 催化剂和双-亚磷酸酯化合物根据温度的变化的丙烯加氢甲酰化反应

[0109] 除了仅仅将为双-亚磷酸酯化合物的 ISO-44 用作配体, 以及铑 (Rh(AcAc)(CO)₂)

与配体的摩尔比为 5 和 10 以外,通过使用与实施例 7 至 10 相同的方法进行测试催化活性,以及结果记载于下述表 6 中。

[0110] <对比实施例 18 至 21 >使用乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 催化剂和聚-亚磷酸酯化合物根据温度的变化的丙烯加氢甲酰化反应

[0111] 除了仅仅将为聚-亚磷酸酯化合物的 44-BP 用作配体以外,通过使用与实施例 7 至 10 相同的方法进行测试催化活性,以及结果记载于下述表 6 中。

[0112] <对比实施例 22 至 25 >使用乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 催化剂和单-亚磷酸酯化合物根据温度的变化的丙烯的加氢甲酰化反应

[0113] 除了仅仅将为单-亚磷酸酯化合物的 BPP 用作配体以外,通过使用与实施例 7 至 10 相同的方法进行测试催化活性,以及结果记载于下述表 6 中。

[0114] [表 6]

[0115]

	催化剂	配体 (L)	L/Rh mol/mol	温度 (°C)	N/I	催化活性 (mol _(GAL) /mol _(RH) /h)
对比实施例 10	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	5	75	N/I	285.0
对比实施例 11	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	5	80	9.5	270.8
对比实施例 12	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	5	95	7.3	281.3
对比实施例 13	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	5	105	4.4	269.7
对比实施例 14	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	10	75	16.2	275.8
对比实施例 15	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	10	80	10.5	259.0
对比实施例 16	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	10	95	7.4	258.8
对比实施例 17	Rh(AcAc) (CO) ₂	ISO-44	10	105	4.5	223.8
对比实施例 18	Rh(AcAc) (CO) ₂	44-BP	5	75	1.0	246.4
对比实施例 19	Rh(AcAc) (CO) ₂	44-BP	5	80	1.0	270.8
	催化剂	配体 (L)	L/Rh mol/mol	温度 (°C)	N/I	催化活性 (mol _(GAL) /mol _(RH) /h)
对比实施例 20	Rh(AcAc) (CO) ₂	44-BP	5	95	1.2	285.4

对比实施例 21	Rh(AcAc) (CO) ₂	44-BP	5	105	1.2	303.1
对比实施例 22	Rh(AcAc) (CO) ₂	BPP	5	75	1.2	271.6
对比实施例 23	Rh(AcAc) (CO) ₂	BPP	5	80	1.0	350.7
对比实施例 24	Rh(AcAc) (CO) ₂	BPP	5	95	1.1	413.7
对比实施例 25	Rh(AcAc) (CO) ₂	BPP	5	105	1.1	323.1

[0116] 如果相互比较实施例和对比实施例,可以得知在双-亚磷酸酯化合物、聚-亚磷酸酯化合物或单-亚磷酸酯化合物同时相互混合的情况下,保持了非常高的催化活性,而且 N/I 选择性比只使用双-亚磷酸酯的情形高 1.9 倍。

[0117] 在实施例 1 的情况下,当乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 用作催化剂时,加入 1,4-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)苯基(配体 B),并且进一步加入 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯(ISO-44),催化活性为 $306\text{mol}_{(\text{BAL})}/\text{mol}_{(\text{Rh})}/\text{h}$,以及 N/I 选择性为 18.3。

[0118] 但是,在相同条件下只使用 ISO-44 的对比实施例 2 情况下,催化活性为 $271.9\text{mol}_{(\text{BAL})}/\text{mol}_{(\text{Rh})}/\text{h}$,以及 N/I 选择性为 9.6。

[0119] 另外,可以得知在如实施例 1 至 18 同时使用两种配体的情况下,在相同温度条件下 N/I 选择性高于只使用 ISO-44 的情形。

[0120] 关于其中使用双-亚磷酸酯化合物的对比实施例 1 和 2 的结果,如表 5 所示,在使用 ISO-44 作为配体的情况下,当铑与 ISO-44 的比值为 2 摩尔以上时,其催化活性为 $260\text{mol}_{(\text{BAL})}/\text{mol}_{(\text{Rh})}/\text{h}$ 以上的高数值。在这种情形下,N/I 选择性约为 10,其对于正-醛的选择性略低。

[0121] 关于催化活性和 N/I 选择性,就使用聚-亚磷酸酯和单-亚磷酸酯的对比实施例 4、6 和 8 的丙烯的加氢甲酰化反应而言,所有三种配体都具有约为 1 的低 N/I 选择性和在 230 至 $360\text{mol}_{(\text{BAL})}/\text{mol}_{(\text{Rh})}/\text{h}$ 的范围内的催化活性。

[0122] 此外,将其中使用了一种类型的配体并且铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 与配体的摩尔比为 10 的对比实施例 3、5、7、9 和 14 至 17 与其中使用了两种类型的配体并且铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 与配体的总的摩尔比为 8 以上的实施例 1 至 18 相互比较。在对比实施例 3、5、7、9 和 14 至 17 中,尽管如表 5 和表 6 所示的与实施例 1 至 18 类似量的一种类型的配体,可以得知:仅仅活性降低,而 N/I 选择性提高却不显著。因此,可以得知,尽管使用了大量的一种类型的配体,并未得到在其中使用了两种类型的配体的根据本发明的实施例 1 至 18 中得到的效果。