

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 956233 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **956233**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C07C 47/02  
C07C 45/50  
C07B 41/06  
B01J 31/22**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.12.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.12.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.06.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.12.1994 DE 4447067

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Hoechst Aktiengesellschaft**, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Herrmann, Wolfgang A.**, Germany, SAKSA, (DE)

**2 •Elison, Martina**, Germany, SAKSA, (DE)

**3 •Fischer, Jakob**, Germany, SAKSA, (DE)

**4 •Köcher, Christian**, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä aldehydien valmistamiseksi**

**Förfarande för framställning av aldehyder**

**Menetelmä aldehydien valmistamiseksi**

5 Keksintö koskee menetelmää aldehydien valmistamiseksi hydroformyloimalla olefiineja koboltin tai rodiumin kompleksiyhdisteiden, jotka sisältävät ligandeina heterosyklisiä karbeeneja, ollessa läsnä. Reaktio olefiinien ja hiilimonoksidin ja vedyn välillä voidaan toteuttaa sekä homogeenisessa että heterogeenisessä faasissa.

10 On tunnettua, että amsamalla olefiinien reagoida hiilimonoksidin ja vedyn kanssa (hydroformylointi) voidaan valmistaa aldehydejä ja alkoholeja, jotka sisältävät yhden hiiliatomin enemmän kuin lähtöolefiini, Reaktiota katalysoidaan hydridometallickarboonyyleilla, edullisesti alkua-

15 neiden jaksollisen järjestelmän (joka vastaa IUPAC:n suositusta vuodelta 1985) 8., 9. ja 10. ryhmään kuuluvia metalleja sisältävillä. Koboltin ohella, jota alkujaan käytettiin ja on käytetty suuressa mitassa teollisesti, on rodium saavuttanut viime aikoina kasvavaa merkitystä. Rodium mahdollistaa, toisin kuin koboltti, reaktion toteuttamisen matalassa paineessa. Lisäksi terminaalisisistä olefiineista muodostuu ensisijaisesti n-aldehydejä ja vain pienessä määrin isoaldehydejä. Lisäksi myös olefiinien hydrautumisen tyydyttyneiksi hiilivedyiksi on rodiumkatalyyttien läsnä ollessa selvästi vähäisempää kuin kobolttikatalyyttejä käytettäessä. Tekniikan nykytasoa edustavissa

20 menetelmissä rodiumkatalyyttejä käytetään muunnettujen hydridorodiumkarboonylien muodossa, jotka sisältävät muitakin ligandeja, erityisesti tertiaarisia orgaanisia fosfiineja tai fosfonaatteja. Myös kobolttikatalyyttejä käytetään karboonylien muodossa, jotka sisältävät ligandeina lisäksi fosfiineja tai fosfonaatteja, joskin näillä hydroformylointivaihtoehtoilla on tekniikassa vain vähän merkitystä menetelminä, joissa katalyyttinä on rodium.

35 Useimmiten ligandeja, joilla säädellään käytettävän katalyyttimetallin aktiivisuutta (ja joita siksi kutsutaan

myös säätöligandeiksi), on ylimäärin kompleksiyhdisteen muodostamiseen vaadittavaan määrään nähden ja ne stabiloivat siten kompleksiyhdisteen massavaikutuksen lain mukaisessa mielessä. Katalyyttisysteemi koostuu siten kompleksiyhdisteestä ja vapaasta ligandista, ja ligandilla on merkitystä paitsi kompleksiyhdisteen katalyyttisen ominaisaktiivisuuden myös sen stabiilisuuden kannalta.

5 Hydroformylointireaktio voidaan toteuttaa sekä homogeenisissa että heterogeenisissä systeemeissä. Homogeenisesti katalysoidun reaktion tapauksessa katalyytti on homogeenisesti reaktiotuotteeseen ja mahdollisesti vielä 10 läsnä olevaan liuotteeseen liuenneena. Tämä työskentelytapa on osoittautunut hyväksi sekä koboltti- että rodiumkatalyyttejä käytettäessä. Vaikeuksia aiheuttaa kuitenkin reaktiotuotteiden erotus ja rodiumilla katalysoidun reaktion tapauksessa katalyytin takaisinsaanti. Tavanomaisesti tuote ja katalyyttiliuos erotetaan toisistaan tislaamalla. Muodostuneiden aldehydien ja alkoholien lämmönherkkyyden 15 vuoksi voidaan tätä tapaa kuitenkin käyttää vain alempia olefiineja, so. olefiineja, jotka sisältävät molekyylisään korkeintaan noin 8 hiiliatomia, hydroformyloitaessa.

20 Kuvatut puutteet vältetään rodiumilla katalysoidun reaktion tapauksessa sillä, että katalyytteinä käytetään rodiumin vesiliukoisia kompleksiyhdisteitä. Yhtä sopivaa menetelmää on kuvattu esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa 25 2 627 354. Rodiumin kompleksiyhdisteiden liukoisuus saavutetaan tällöin käyttämällä kompleksin komponenttina sulfoinoituja triaryylifosfiineja. Tässä toteutusmuodossa katalyytti erotetaan reaktiotuotteesta reaktion päätyttyä yksinkertaisesti erottamalla vettä sisältävä ja orgaaninen 30 faasi, ts. ilman tislausta ja siis ilman lisäkuumennusvaiheita. Tämän työskentelytavan toinen tunnusmerkki on se, että terminaalisisistä olefiineista muodostuu suurella selektiivisyydellä n-aldehydejä ja vain aivan pienessä määrin isoaldehydejä. Rodiumin vesiliukoisten kompleksiyhdis- 35

teiden komponentteina käytetään edullisesti sulfonoituja triaryylifosfiineja ja niiden ohella myös karboksyloituja triaryylifosfiineja.

5           Orgaaniset fosfiinit, ovatpa ne sitten orgaanisiin  
väliaineisiin vai veteen liukenevia, ovat osoittautuneet  
teollisessa käytössä hyviksi säätöligandeiksi aineiden  
moninaisuuden, katalyyttisen aktiivisuutensa ja selektiivisyytensä vuoksi. Niiden laajemman käytön esteenä on kuitenkin joukko puutteita. Niistä voidaan mainita erityisesti hapettumisherkkyys, jota esiintyy ennen kaikkea metallien ja metalli-ionien läsnä ollessa. Siksi katalyyttejä, jotka perustuvat fosfiineja sisältäviin kompleksiyhdisteisiin, käyttäessä on ryhdyttävä toimenpiteisiin hapetteiden, kuten hapen tai ilman, pois sulkemiseksi, jotta saadaan vähennetyksi monesti vain kalliisti valmistettavissa olevien ligandien häviöitä. Toinen ominaisuus, joka on kaikilla orgaanisilla fosfiineilla ja rajoittaa niiden käyttömahdollisuuksia, on fosfori-hiilisiidosten irreversiibeli katkeaminen, jonka esiintyminen voimistuu esimerkiksi tehtäessä hydroformylointi määrätyn, fosfiinin laadusta riippuvan lämpötilan yläpuolella ja joka johtaa katalyytin deaktivoitumiseen ja siten suureen fosfiinin kulutukseen, joka tekee prosessista epätaloudellisimman. Lisäksi tavanomaiset alkyyli- ja aryyylifosfiinit tarjoavat yhtä vähän mahdollisuuksia kuin ligandeina niin ikään käytettävät orgaaniset fosfonaatit kattaa elektronisäätelymahdollisuuksien koko skaala katalyyttisesti aktiivisten metallikeskusten suhteen. Erityisesti puuttuu voimakkaasti nukleofiilisiä runsaselektronisia ligandeja, jotka kestävät hapetteita ja muodostavat stabiilin sidoksen metallin kanssa.

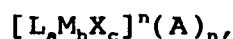
10  
15  
20  
25  
30

Päämääränä oli sen vuoksi kehittää uusia hydroformylointireaktioon soveltuvia metallikompleksiyhdisteitä, joilla ei ole kuvattuja puutteita ja jotka lisäksi ovat valmistettavissa helposti ja alhaisin kustannuksin. Lisäk-

35

si säätöligandien rakenteen tulee olla muunnettavissa yksinkertaisella tavalla, jotta on mahdollista valmistaa metallikomplekseja, jotka ottavat huomioon katalyysiin liittyvät yksilölliset ongelmat.

- 5 Tähän päämäärään päästään menetelmällä aldehydien valmistamiseksi, jossa menetelmässä mono-olefiinien, polyolefiinien, syklo-olefiinien tai näihin ryhmiin kuuluvien yhdisteiden johdosten annetaan reagoida hiilimonoksidin ja vedyn kanssa lämpötilassa 20 - 180 °C ja paineessa 0,1 - 10 30 MPa koboltin tai rodiumin kompleksiyhdisteiden ollessa läsnä katalyyttinä. Menetelmälle on tunnusomaista, että kompleksiyhdisteet vastaavat yleistä kaavaa

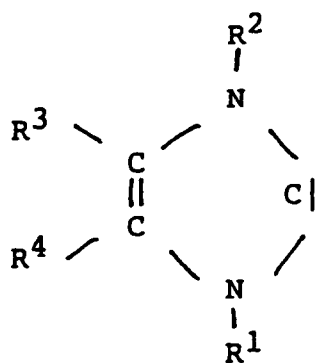


15

- jossa kukin M tarkoittaa keskusatomina olevaa kobolttia tai rodiumia, kukin X tarkoittaa keskusatomiin sitoutunutta, yksi- tai monihampaista, varautunutta tai varauksetonta ligandia ja kukin L tarkoittaa keskusatomiin M niin ikään ligandiksi sitoutunutta monokarbeenä, jolla on yleinen kaava

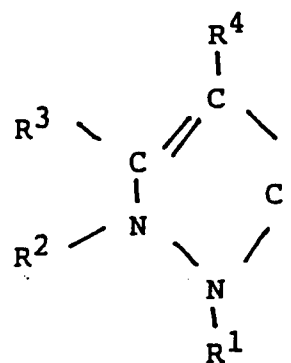
20

25



(II)

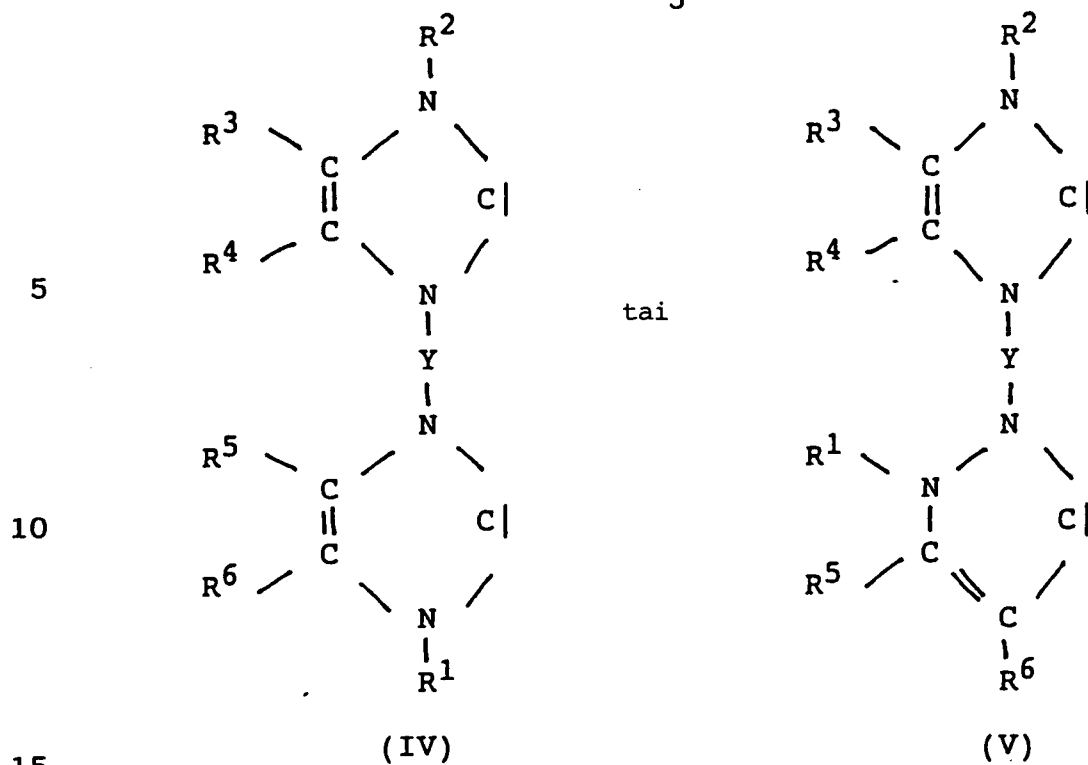
tai



(III)

30

tai dikarbeenä, jolla on yleinen kaava



joissa kaavoissa  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$ , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat kukin suoraketjuista tai haarautunutta alkyyli-ryhmää, joka sisältää 1 - 7 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, alifaattista mono- tai polysyklistä ryhmää, joka sisältää 5 - 18 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, alkenyyli-ryhmää, joka sisältää 2 - 5 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, aryyli-ryhmää, joka sisältää 6 - 14 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, tai aryylialkyyli-ryhmää, joka sisältää 7 - 19 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu;  $R^1$  ja/tai  $R^2$  voi(vat) tarkoittaa myös ryhmää  $-(CH_2)_mPR_2$ , jossa  $m$  on 1, 2, 3 tai 4 ja  $R$  on bentsyyli-, fenyyli-, substituoitu fenyyli- tai naftyyli-ryhmä, ryhmää  $-(CH_2)_mNR'_2$ , jossa  $m$ :llä on edellä mainittu merkitys ja  $R'$  on alkyyli-, vinyyli-, allyyli-, bentsyyli- tai aryyli-ryhmä, tai ryhmää  $-(CH_2)_mOR''$ , jossa  $m$ :llä on edellä mainittu merkitys ja  $R''$  voi olla alkyyli-, erityisesti metyyli-, vinyyli-, allyyli-, bentsyyli- tai fenyyli-ryhmä;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$  voivat myös tarkoittaa vetyä;  $R^3$  ja  $R^4$  yhdessä samoin kuin  $R^5$  ja  $R^6$  yhdessä voivat tarkoittaa myös samanlaisia tai erilaisia,

20

25

30

35

fuusioituneita ja mahdollisesti sulfonoituja ryhmiä, jotka sisältävät 3 - 7 hiiliatomia;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  tai  $R^6$  voi muodostaa ligandien X kanssa renkaan; Y tarkoittaa tyydyttyntä tai tyydyttymätöntä, suoraketjuista tai haarautunutta alkylideeniryhmää, joka sisältää 1 - 4 hiiliatomia, tai dialkyylisilyleeni- tai tetraalkyyliidisilyleeni-ryhmää; A tarkoittaa yhdenarvoista anionia tai monenarvoisen anionin kemiallista ekvivalenttia; b on kokonaisluku 1 - 3, a on kokonaisluku 1 - 4·b, c on nolla tai kokonaisluku 1 - 4·b ja n on nolla tai kokonaisluku 1 - 6.

Yksi- tai monihampaisia ligandeja, joita kompleksiyhdisteet voivat karbeenien ohella sisältää ja joita on merkitty X:llä yleiskaavassa I, ovat vety tai vetyioni, halogeenit tai halogenidi-ionit, pseudohalogenidit, karboksylaatti-ionit, sulfonaatti-ionit, 1 - 7 hiiliatomia sisältävät alkyyliryhmät, amidiryhmät, alkoholaattiryhmät, asetyyliasetonaattiryhmät, hiilimonoksidi, typpimonoksidi, nitriilit, isonitriilit, mono- ja diolefiinit, alkyynit ja  $\pi$ -aromaattiset ryhmät. Silloin, kun kompleksimolekyyli sisältää useampia tällaisia ligandeja, ne voivat olla samoja tai erilaisia.

Imidatsolista tai pyratsolista tai niiden johdosista aikaansaaduissa mono- tai dikarbeeneissa, jotka vastaavat kaavoja II, III, IV ja V,  $R^1$  -  $R^6$  ovat erityisesti metyyli-, isopropyyli-, t-butyyl-, bentsyyli-, trifenyylimetyyli-, fenyyli-, tolyyli-, ksylyyli-, mesityyli- tai adamantyyli-ryhmiä,  $R^1$  ja  $R^2$  ovat edullisesti metyyli-, t-butyyl-, fenyyli-, bentsyyli- tai o-tolyyliryhmiä ja  $R^3$  ja  $R^4$  ovat edullisesti vetyjä tai metyyli-ryhmiä.

Ryhmät  $R^3$  ja  $R^4$  sekä ryhmät  $R^5$  ja  $R^6$  voivat muodostaa yhdessä kahden viereisen, imidatsolirenkaaseen kuuluvan hiiliatomin kanssa tai pyratsolirenkaan C-N-ryhmän kanssa rengassysteemin.  $R^3$  ja  $R^4$  ja toisaalta  $R^5$  ja  $R^6$  ovat silloin edullisesti ryhmiä  $(CH)_4$ , ja se johtaa fuusioituneen aro-

maattisen kuusijäsenisen renkaan,  $(CH_2)_4:n$  ja  $(CH_2)_5:n$  muodostumiseen.

5 Kaavojen IV ja V mukaisten dikarbeenien siltajäsenet, joita on merkitty Y:llä, ovat edullisesti metyleeni-, dimetyylimetyyleeni-, difenyylimetyyleeni-, 1,3-fenyleeni- tai etylideeniryhmiä. Piitä sisältävistä siltajäsenistä ovat dimetyylisilyyleeni- ja tetrametyylidisilyleeniryhmä edullisia.

10 a on edullisesti 1 tai 2, b on edullisesti 1 ja n on erityisesti jokin luvuista 0 - 3.

15 A on edullisesti halogenidi-, pseudohalogenidi-, tetrafenyyliboraatti-, tetrafluoroboraatti-, heksafluorofosfaatti- tai karboksylaatti-ioni, viimeksi mainituista erityisesti asetaatti-ioni, tai metallikompleksianioni, kuten esimerkiksi tetrakarbonylikoboltaatti, heksafluoroferraatti(III), tetrakloroferraatti, tetrakloroalumiinaatti tai tetrakloropalladaatti(II).

20 Katalyytteinä käytettäviä koboltin ja rodiumin kompleksiyhdisteitä voidaan valmistaa monin eri tavoin. Yhdessä valmistusvaihtoehdossa käytetään lähtöaineina yksinkertaisia yhdisteitä, so. sen alkuaineen suoloja tai metallikomplekseja (kuten asetyyliasetonaatteja, metallikarbonyylejä), joka muodostaa kompleksiyhdisteen keskusatomin. Toisen vaihtoehdon mukaan uusia yhdisteitä saadaan  
25 aikaan kompleksiyhdisteistä ligandin vaihdolla tai eliminaatio- ja/tai substituutioreaktioilla, esimerkiksi kyseisten metalliyhdisteiden tavanomaisista liuotekomplekseista. Lisäksi patenttivaatimusten kohteina olevia yhdisteitä syntyy liitettäessä kulloiseenkin metallikomponenttiin yksi karbeenimolekyyli, joka additio voidaan toteuttaa myös hajottamalla siltarakenne.  
30

35 Karbeeneja käytetään niiden pysyvyydestä riippuen joko vapaassa muodossa liuoksena tai, tavallisemmin, ne valmistetaan reaktioseoksessa yhdisteistä, jotka voidaan muuntaa reaktion olosuhteissa karbeeneiksi. Tärkein muo-



dostusmenetelmä on imidatsolium- tai pyratsoliumsuolojen deprotonointi, mahdollisesti lisäämällä emäksiä, kuten metallihydridejä, karbonyylimetalliaatteja, metallikarboksylaatteja, metallialkoholaatteja tai metalliamideja.

5           Lähtöaineiden, so. yksinkertaisten suolojen tai kompleksiyhdisteiden, reaktio karbeenien ja mahdollisesti muiden ligandien kanssa toteutetaan sekoittamalla reagoivat aineet keskenään liuotteessa huoneenlämpötilassa tai korotetussa lämpötilassa. Reaktio tapahtuu suurella nopeudella ja on olennaisilta osiltaan lopussa usein jo muutamman minuutin kuluttua. Jopa useamman tunnin reaktioajat ovat kuitenkin suositeltavia täydellisen reagoinnin saavuttamiseksi, erityisesti silloin, kun lähtöaineet liukenevat vain osaksi käytettävään väliaineeseen, ts. reagoivat suspensiosta.

10

15

Sulfonoituja ligandeja sisältävien kompleksiyhdisteiden valmistuksessa, jotka ovat veteen liukenevia, käytetään lähtöaineena/-aineina ainakin yhtä sellaista reaktiokomponenttia, jonka molekyyli tai molekyylin jokin osa on sulfonoitu.

20

Uusien kompleksiyhdisteiden eristämisessä reaktion väliaineesta on osoittautunut hyväksi poistaa liuote, joka poisto on tarkoituksenmukaista tehdä suuressa alipaineessa. Raakatuote pestään ja kiteytetään uudelleen sopivasta liuotteesta tai liuoteseoksesta, joka voidaan kussakin eri tapauksessa saada selville esikokeilla, sen puhdistamiseksi.

25

Keksinnön mukaisesti hydroformylointireaktion katalyytteinä käytettävät koboltin ja rodiumin kompleksiyhdisteet ovat orgaanisiin liuotteisiin, suoloina myös veteen, liukenevia, erityisesti sisältäessään sulfonihapporyhmillä substituoituja alifaattisia tai aromaattisia ryhmiä. Niillä on hyvä lämpöpysyvyys ja monesti ne ovat pysyviä myös lämpötilan 350 °C yläpuolella. Lisäksi on huomionarvoista, että ne ovat, päinvastoin kuin fosfiinit ja fosfonaatit,

30

35

tuskin lainkaan alttiita hapettumisreaktioille. Lisäksi kyseisillä kompleksiyhdisteillä ei ole taipumusta dissosioitua. Siksi ligandeja ei monesti tarvitse käyttää ylimäärin suhteessa siihen määrään, jonka kompleksiyhdisteen muodostus vaatii, katalyytin aktiivisuuden ja stabiilisuuden säätelämiseksi. Mikäli ligandiylimäärän käyttö osoittautuu tarkoituksenmukaiseksi, se voi olla selvästi pienempi kuin fosfiineja tai fosfonaatteja käytettäessä.

Koboltin tai rodiumin katalyyttisesti aktiivisia kompleksiyhdisteitä käytetään niiden liukoisuuden mukaan joko orgaaniseen reaktioväliaineeseen, joka koostuu tavallisesti lähtöolefiinista, reaktiotuotteesta, reaktion sivutuotteista ja mahdollisesti liuotteesta, homogeenisesti liuotettuina tai omana faasinaan heterogeenisen reaktiosysteemin vettä sisältävässä liuoksessa. Vesiliukoisina katalyytteinä tulevat kysymykseen erityisesti sellaiset kompleksiyhdisteet, jotka sisältävät sulfonihapporyhmillä substituoituja heterogeenisiä karbeeniligandeja.

Koboltin ja rodiumin kompleksiyhdisteet valmistetaan yleensä ennen varsinaista reaktiota, mutta ne voidaan valmistaa myös hydroformylointireaktioseoksessa *in situ*. Molemmissa tapauksissa katalyytit valmistetaan, kuten edellä kuvattiin, koboltti- tai rodiummetallin suoloista tai kompleksiyhdisteistä. Synteesikaasun vaikutuksesta alkuperäiset koboltin tai rodiumin kompleksiyhdisteet muuttuvat aktiivisiksi hydroformylointikatalyyteiksi.

Metallin (kompleksiyhdisteen muodossa) pitoisuus orgaanista liuotetta tai vettä sisältävässä katalyyttiliuoksessa on  $10^{-6}$  - 1 mol-%, edullisesti  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  mol-%, käytettävän olefiinityydyttymättömän yhdisteen määrästä laskettuna. Vaadittava kobolttipitoisuus on mainittujen rajojen sisällä jopa yhtä kertalukua suurempi kuin vaadittava rodiumpitoisuus.

Olefiinityydyttymättömän yhdisteen reaktio hiilimonoksidin ja vedyn kanssa toteutetaan suunnilleen paineessa

0,1 - 300 MPa, edullisesti paineessa 1 - 15 MPa, koboltti-katalyyttien vaatiessa tällöin korkeampia paineita kuin rodiumkatalyytit. Synteesikaasun koostumus, ts. hiilimonoksidin ja vedyn tilavuussuhde, voi vaihdella laajoissa rajoissa ja olla esimerkiksi arvojen 1:10 ja 10:1 välillä. Yleensä käytetään kaasuseosta, jossa hiilimonoksidin tilavuussuhde vetyyn on noin 1:1 tai poikkeaa tästä arvosta vain vähän jompaankumpaan suuntaan.

Reaktiolämpötila on suunnilleen arvojen 20 °C ja 180 °C välillä, edullisesti 80 - 150 °C. Kobolttikatalyytit vaativat korkeampia lämpötiloja kuin rodiumiin perustuvat katalyytit.

Reaktio nestemäisessä tai kaasumaisessa olomuodossa olevien reaktiokomponenttien välillä toteutetaan tavanomaisissa reaktoreissa. Reaktion kulkuun vaikuttaa ratkaisevasti se, että homogeenisten systeemien tapauksessa neste- ja kaasufaasi ja heterogeenisten systeemien tapauksessa kaksi nestemäistä faasia ja yksi kaasufaasi pääsevät läheisesti kosketuksiin toistensa kanssa. Siksi on välttämätöntä saada aikaan mahdollisimman suuri kosketuspinta faasien välille. Tästä syystä synteesikaasu ja mahdollisesti myös olefiini johdetaan nestemäiseen faasiin jakautuslaitteiden kautta. Heterogeenista katalyyttifaasia käyttämällä toteutettavan hydroformylointireaktion tapauksessa on suositeltavaa sekoittaa reaktioseosta voimakkaasti. Vettä sisältävään faasiin voidaan haluttaessa lisätä myös liukenemista edistävää ainetta olefiinisen yhdisteen liukoisuuden katalyyttiin parantamiseksi. Reaktio voidaan toteuttaa panoksittain tai edullisesti jatkuvana.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa menestyksellisesti mono-olefiinien, polyolefiinien, syklisten olefiinien ja näiden tyydyttymättömien yhdisteiden johdosten muuntamiseen. Käytettävien olefiinien molekyylikoolle ei ole olemassa mitään rajoitusta, toimintatapa on osoittautunut hyväksi 2 - 40 hiiliatomia sisältävien yh-

disteiden tapauksessa. Olefiinityydyttymättömät yhdisteet voivat olla suoraketjuisia tai haarautuneita ja kaksois-  
sidokset terminaalaisia tai keskemällä ketjua. Esimerkkejä  
olefiineista, joita tässä uudessa prosessissa voidaan  
5 käyttää, ovat eteeni, propeeni, 1-buteeni, 2-buteeni,  
1-penteeni, 2-metyylibut-1-eeni, 1-hekseeni, 2-hekseeni,  
1-hepteeni, 1-okteeni, 3-okteeni, 3-etyyliheks-1-eeni,  
1-dekeeni, 3-undekeeni, 4,4-dimetyylinon-1-eeni, disyklo-  
pentadieeni, vinyylisyklohekseeni, syklo-oktadieeni, sty-  
10 reeni ja 2-vinyylinaftaleeni. Mainittujen olefiinien joh-  
doksia, jotka voidaan hydroformyloida patenttivaatimusten  
kohteena olevalla menettelytavalla, ovat esimerkiksi alko-  
holit, aldehydit, karboksyylihapot, esterit, nitriilit ja  
halogeeniyhdisteet, kuten allyylialkoholi, akroleiini,  
15 metakroleiini, krotonialdehydi, metyyliakrylaatti, etyyli-  
krotonaatti, dietyylifumaraatti, dietyylimaleinaatti ja  
akryylinitriili. Erityisen menestyksellisesti menetelmää  
voidaan käyttää 2 - 20 hiiliatomia sisältävien olefiinien  
ja olefiinijohdosten hydroformylointiin.

20 Silloin, kun jokin karbeeniligandeista on katalyytti-  
tinä käytettävässä kompleksiyhdisteessä kiraalinen, ts. se  
ei sisällä yhtään toista lajia olevaa symmetriaelementtiä  
(Schönfliesin mukaan), hydroformylointituotteissa esiintyy  
optisia induktioita, mikäli lähtöaineet ovat prokiraalisia  
25 ja metallikompleksikatalyyttiä käytetään optisesti puh-  
taassa muodossa. Tällä tavalla on mahdollista valmistaa  
kiraalisia tuotteita.

30 Seuraavassa perehdytään ensin uusien katalyyttien  
valmistukseen, myöhemmät esimerkit valaisevat keksintöä  
mutta eivät rajoita sitä lähemmin kuvattuihin suoritusmuo-  
toihin.

**Esimerkki 1: Kloro( $\eta^4$ -1,5-syklo-oktadieeni)(1,3-dimetyyli-imidatsolin-2-ylideeni)rodium(I):n (katalyytti 1) valmistus**

**a) 1,3-dimetyyli-imidatsolidin-2-ylideeni**

5           1,3-dimetyyli-imidatsoliumjodidi (8,69 g, 38,8 mmol) liuotetaan natriumhydridin (1,03 g, 42,7 mmol) ja kalium-t-butylaatin (0,2 g, 1,8 mmol) kanssa tetrahydrofuraaniin (THF, 50 ml), ja liuosta sekoitetaan Schlenkin putkessa, johon on liitetty parafiiniöljylukko, 4 h huoneenlämpötilassa. Liuos värjäytyy syntyvän vapaan karbeenin johdosta keltaiseksi. Liuote poistetaan suuressa alipaineessa ja jäännös tislataan mikrotislauslaitteistossa alipaineessa. Saadaan 1,3-dimetyyli-imidatsolidin-2-ylideeniä keltaisen öljyn muodossa. Karbeeni liuotetaan välittömästi THF:iin (60 ml) ja säilytetään lämpötilassa 15           -30 °C.

**b) Kloro( $\eta^4$ -1,5-syklo-oktadieeni)(1,3-dimetyyli-imidatsolin-2-ylideeni)rodium(I)**

20           Di( $\mu$ -kloro)bis( $\eta^4$ -1,5-syklo-oktadieeni)diodium (247 mg, 0,5 mmol) liuotetaan huoneenlämpötilassa vedettömään THF:iin (20 ml) ja liuokseen sekoitetaan 1,3-dimetyyli-imidatsolidin-2-ylideeniä (192 mg, 1 mmol). Välittömästi seuraava reaktio voidaan havaita värin muuttumisesta vaaleankeltaisesta voimakkaankeltaiseksi. Seosta sekoitetaan vielä 15 min huoneenlämpötilassa, liuote poistetaan suuressa alipaineessa ja jäännös puhdistetaan pesemällä se 25           dietyylieetterillä (10 ml). Tuote liuotetaan dikloorimetaaniin (10 ml) ja saostetaan varovasti pentaanilla (30 ml). Tuloksena olevat keltaiset kiteet erotetaan liuoteseoksesta dekantoimalla ja kuivataan suuressa alipaineessa. Yhdiste liukenee erittäin hyvin kloroformiin ja dikloorimetaaniin, hyvin THF:iin ja tolueeniin ja pienessä määrin dietyylieetteriin ja tolueeniin värjäten liuoksen 30           keltaiseksi. Useita tunteja vesipitoisessa tolueenissa

happiatmosfäärissä kuumennettaessakaan ei tapahdu mitään hajoamista. Saanto on 310 mg (91 %).

5,0 - 20,0 mg (0,015 - 0,058 mmol) tätä yhdistettä käytetään katalyyttinä kussakin tapauksessa (ks. taulukko).

**Esimerkki 2: [( $\eta^4$ -1,5-syklo-oktadieeni)bis(1,3-dimetyyli-imidatsolin-2-ylideeni)rodium(I)]kloridin (katalyytti 2) valmistus**

Di( $\mu$ -kloro)bis( $\eta^4$ -1,5-syklo-oktadieeni)dirodium (247 mg, 0,5 mmol) liuotetaan huoneenlämpötilassa vedettömään THF:iin (20 ml) ja liuokseen sekoitetaan 1,3-dimetyyli-imidatsolidin-2-ylideeniä (279 mg, 3 mmol). Välittömästi seuraava reaktio voidaan havaita värin muuttumisesta vaaleankeltaisesta voimakkaankeltaiseksi. Seosta sekoitetaan vielä 3 h huoneenlämpötilassa, liuote poistetaan suuressa alipaineessa ja jäännös puhdistetaan pesemällä se dietyylieetterillä (30 ml). Tuote liuotetaan dikloorimetaaniin (10 ml) ja saostetaan varovasti pentaanilla (10 ml). Tuloksena olevat keltaiset kiteet erotetaan liuoteseoksesta dekantoimalla ja kuivataan suuressa alipaineessa. Yhdiste liukenee hyvin kloroformiin ja dikloorimetaaniin ja kohtuullisesti THF:iin, veteen ja tolueeniin eikä liukene dietyylieetteriin eikä pentaaniin. Saanto on 410 mg (93 %).

5,0 - 20,0 mg (0,011 - 0,046 mmol) tätä yhdistettä käytetään katalyyttinä kussakin tapauksessa (ks. taulukko).

**Esimerkki 3: Katalyytin 3 valmistus *in situ***

**a) 1-metyyli-3-(etyylisulfonihapon natriumsuola)-imidatsoliumbromidi**

Metyyli-imidatsolia (205 mg, 2,5 mmol) sekoitetaan sellaisenaan 2-bromimetaanisulfonihapon natriumsuolan (210 mg, 1 mmol) kanssa kolme vuorokautta lämpötilassa 70 °C. Jäähdytyksen jälkeen jäännös pestään kolmesti dietyylieetterillä (30 ml/kerta) ylimääräisen metyyli-imi-

datsolin poistamiseksi. Suuressa alipaineessa kuivattaessa (70 °C, 10 h) jäljelle jää valkea kiinteä aine, joka liukenee erittäin hyvin veteen ja tuskin lainkaan orgaanisiin liuotteisiin (kuten THF:iin, tolueniin tai pentaaniin).  
5 Saanto on 280 mg (96 %).

**b) Katalyytti 3**

Rodium(III)asetaatte (100 mg, 0,357 mmol) liuotetaan veteen (25 ml), jolle on tehty kaasunpoistokäsittely, ja tähän liuokseen sekoitetaan liuos, joka sisältää 1-metyyli-3-(etyyli-2-sulfonihapon natriumsuola)imidatsoliumbromidia (314 mg, 1,07 mmol) vedessä (25 ml), jolle on  
10 tehty kaasunpoistokäsittely. Tästä liuoksesta (rodiumipitoisuus (0,0714 mmol/10 ml vettä) käytetään 1,0 - 5,0 ml (0,00714 - 0,0357 mmol) katalyyttinä (ks. taulukko); hydroformylointiolosuhteissa muodostuu aktiivinen hydroformylointikatalyytti.  
15

**Esimerkki 4: Katalyytin 4 valmistus *in situ***

**a) 1-(etyyli-2-sulfonihapon natriumsuola)-3-(etyyli-2-sulfonaatti)imidatsoliumbetaiini**

Imidatsoliin (557 mg, 8,2 mmol), joka on liuotettu dimetyyliasetamidiin (20 ml), sekoitetaan trietyyliamiinia (1,5 ml, 10,25 mmol) ja 2-bromietaanisulfonihapon natriumsuolaa (3,45 g, 16,3 mmol). Alkuperäinen suspensio kirkastuu lämpötilaan 120 °C kuumennettaessa. Lämpötilaan 160 °C  
20 jatkokuumennuksen jälkeen alkaa muodostua valkea sakka. Täydellisen konversion saavuttamiseksi kuumennusta jatketaan 4 h palautusjäähdytysolosuhteissa. Sen jälkeen kun liuos on jäähdytetty huoneenlämpötilaan, valkea sakka erotetaan suodattamalla ja pestään etanolilla (2 x 20 ml) ja eetterillä (2 x 20 ml).  
25  
30

**b) Katalyytti 4**

Rodium(III)asetaatte (100 mg, 0,357 mmol) liuotetaan veteen (25 ml), jolle on tehty kaasunpoistokäsittely, ja tähän liuokseen sekoitetaan liuos, joka sisältää  
35 1-(etyyli-2-sulfonihapon natriumsuola)-3-(etyyli-2-sulfo-

naatti)imidatsoliumbetaiinia (328 mg, 1,07 mmol) vedessä (25 ml), jolle on tehty kaasunpoistokäsittely. Tästä liuksesta (rodiumpitoisuus (0,0714 mmol/10 ml vettä) käytetään 1,0 - 5,0 ml (0,00714 - 0,0357 mmol) katalyyttinä (ks. taulukko); hydroformylointiolosuhteissa muodostuu aktiivinen hydroformylointikatalyytti.

**Esimerkki 5: Katalyytin 5 valmistus *in situ***

**a) 1-metyyli-3-(butyyli-4-sulfonnaatti)imidatsoliumbetaiini**

Metyyli-imidatsolia (821 mg, 10 mmol) sekoitetaan sellaisenaan 1,4-butaanisultonin (1361 mg, 10 mmol) kanssa huoneenlämpötilassa 3 vuorokautta. Jähmettymisensä jälkeen aine pestään kolmesti tolueenilla ja kuivataan suuressa alipaineessa. Valkea kiinteä aine liukenee hyvin veteen mutta huonommin orgaanisiin liuotteisiin. Saanto on 2100 mg (96 %).

**b) Katalyytti 5**

Rodium(III)asettaatti (100 mg, 0,357 mmol) liuotetaan veteen (25 ml), jolle on tehty kaasunpoistokäsittely, ja tähän liukseen sekoitetaan liuos, joka sisältää 1-metyyli-3-(butyyli-4-sulfonnaatti)imidatsoliumbetaiinia (234 mg, 1,07 mmol) vedessä (35 ml), jolle on tehty kaasunpoistokäsittely. Tästä liuksesta (rodiumpitoisuus (0,0595 mmol/10 ml vettä) käytetään 1,0 - 5,0 ml (0,00595 - 0,02975 mmol) katalyyttinä (ks. taulukko); hydroformylointiolosuhteissa muodostuu aktiivinen hydroformylointikatalyytti.

**Esimerkki 6: Katalyytin 6 valmistus *in situ***

Rodium(III)heksanoaatti (10,0 mg, 0,0223 mmol) ja dimetyyli-imidatsoliumjodidi (14,6 mg, 0,0669 mmol) punnitaan autoklaavin lasiseen sisäastiaan ja laimennetaan tolueenilla (25 ml). Tätä suspensiota käytetään välittömästi katalyyttinä (ks. taulukko); hydroformylointiolosuhteissa muodostuu aktiivinen hydroformylointikatalyytti.



**Esimerkki 7: Olefiinien hydroformylointi**

1000 - 100 000 ekvivalentin olefiinia annetaan reagoita sekoitettavassa 250 ml:n autoklaavissa (Roth Typ H 10781 -laboratorioautoklaavi, jossa on lasinen sisäastia) esimerkeissä 1 ja 2 valmistettujen ja tolueeniin liuotettujen katalyyttien (5 - 20 mg) tai esimerkkien 3 - 5 mu-  
5 kaisten, vettä sisältävien katalyyttiliuosten (1,0 - 5,0 ml) läsnä ollessa synteesikaasun kanssa samalla sekoittaen (noin  $150 \text{ min}^{-1}$ ). Synteesikaasu sisältää  $\text{H}_2$ :ä ja  
10  $\text{CO}$ :a tilavuussuhteessa 1:1, kokonaispaine on 10 MPa ja propeenin osapaine (käytettäessä olefiinina propeenia) on 1,2 MPa. Heti kun paine laskee reaktion kuluessa noin arvoon 3,0 - 4,0 MPa, synteesikaasu jälkipuristetaan.

Huoneenlämpötilaan jäädytyksen jälkeen tuote analysoidaan kaasukromatografia-massaspektrometriayhdistelmällä ja/tai puhdistetaan tislaamalla ja karakterisoidaan.  
15

**Taulukkoon liittyviä huomautuksia**

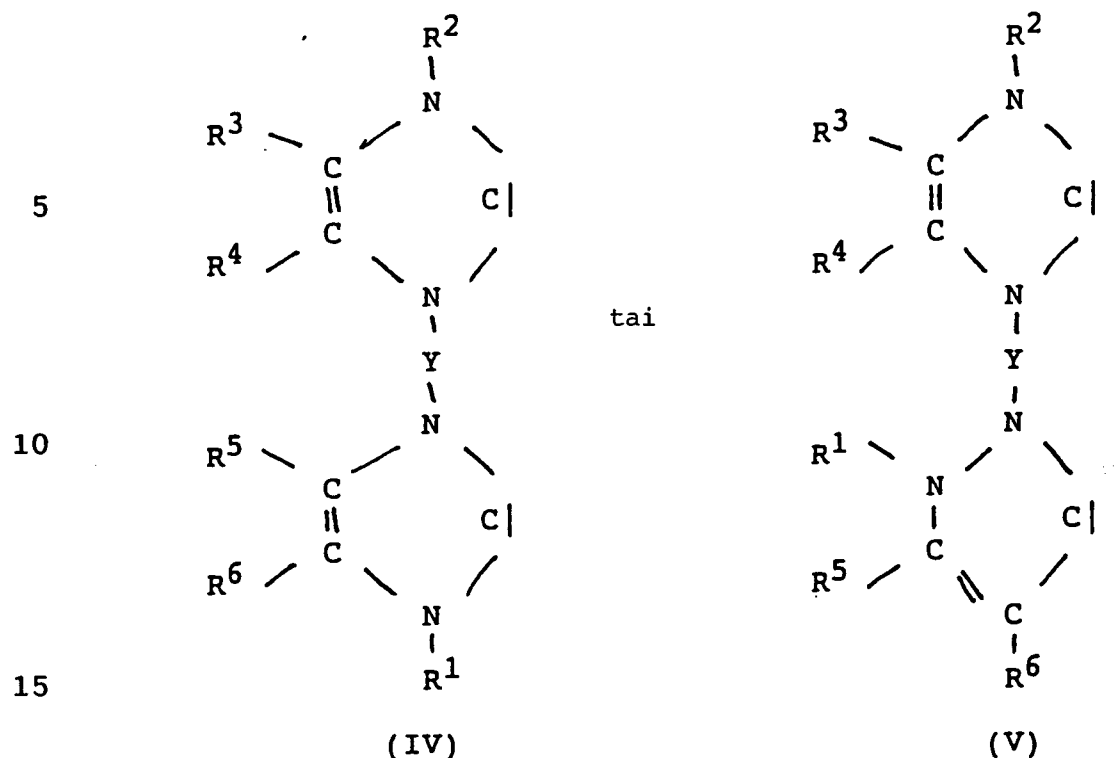
\* Tuotteeksi kyettiin kaasukromatografia-massaspektrometriayhdistelmällä identifioimaan pelkästään 3,4-dimetyyli-  
20 pentanaali.

\*\* Tuotteiksi kyettiin kaasukromatografia-massaspektrometriayhdistelmällä identifioimaan n-heptanaali (33,8 %) ja 2-metyyliheksanaali (66,2 %).

Taulukko: Olefiinien hydroformylointi

Nro	Katalyytti	Olefiini	Katalyytin ja olefiinin suhde	Liuote	n- ja iso- muodon suhde	Konversio (%)	Huomioita
1	1	Propeeni	1:100000	Toluenei	1,0:1,0	>99 (60 h)	
2	1	1-hekseeni	1:100000	Toluenei	1,0:1,0	85 (60 h)	
3	1	Styreeni	1:2000	Toluenei	1,16:1,0	100 (20 h)	
4	1	Tetrametyylieteeni	1:1000	Toluenei	*	82 (20 h)	Reaka-aineen isomeroitumista
5	1	2-hekseeni	1:2500	Toluenei	**	95 (20 h)	Reaka-aineen isomeroitumista
6	2	1-hekseeni	1:2500	Toluenei	2,0:1,0	85 (20 h)	Kat. huonosti tolueeniin liukeneva
7	2	Propeeni	1:10000	Vesi	1,2:1	85 (20 h)	Katalyyysin jälkeen kat. butyraldehydifaasin liukeneva
8	3	Propeeni	1:10000	Vesi	2,1:1	85 (20 h)	Kat. katalyyysin jälkeenkin vetä sis. faasiin liukeneva; punainen
9	4	Propeeni	1:10000	Vesi	1,9:1	92 (20 h)	Kat. katalyyysin jälkeenkin vetä sis. faasiin liukeneva; punainen
10	5	Propeeni	1:10000	Vesi	1,4:1	65 (20 h)	Kat. katalyyysin jälkeenkin vetä sis. faasiin liukeneva; punainen
11	6	Propeeni	1:10000	Toluenei	1,4:1	70 (20 h)	





joissa kaavoissa  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$ , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat kukin suoraketjuista tai haarautunutta alkyyli-ryhmää, joka sisältää 1 - 7 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, alifaattista mono- tai polysyklistä ryhmää, joka sisältää 5 - 18 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, alkenyyli-ryhmää, joka sisältää 2 - 5 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, aryyli-ryhmää, joka sisältää 6 - 14 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu, tai aryylialkyyli-ryhmää, joka sisältää 7 - 19 hiiliatomia ja on mahdollisesti sulfonoitu;  $R^1$  ja/tai  $R^2$  voi(vat) tarkoittaa myös ryhmää  $-(CH_2)_mPR_2$ , jossa  $m$  on 1, 2, 3 tai 4 ja  $R$  on bentsyyli-, fenyyli-, substituoitu fenyyli- tai naftyyli-ryhmä, ryhmää  $-(CH_2)_mNR'_2$ , jossa  $m$ :llä on edellä mainittu merkitys ja  $R'$  on alkyyli-, vinyyli-, allyyli-, bentsyyli- tai aryyli-ryhmä, tai ryhmää  $-(CH_2)_mOR''$ , jossa  $m$ :llä on edellä mainittu merkitys ja  $R''$  voi olla alkyyli-, erityisesti metyyli-, vinyyli-, allyyli-, bentsyyli- tai fenyyli-ryhmä;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$  voivat

20

25

30

35

myös tarkoittaa vetyä;  $R^3$  ja  $R^4$  yhdessä samoin kuin  $R^5$  ja  $R^6$  yhdessä voivat tarkoittaa myös samanlaisia tai erilaisia, fuusioituneita ja mahdollisesti sulfonoituja ryhmiä, jotka sisältävät 3 - 7 hiiliatomia;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  tai  $R^6$  voi muodostaa ligandien X kanssa renkaan; Y tarkoittaa tyydyttyynyttä tai tyydyttymätöntä, suoraketjuista tai haarautunutta alkylideeniryhmää, joka sisältää 1 - 4 hiiliatomia, tai dialkyyli- tai tetraalkyyli- tai tetraalkyylidisilyleeniryhmää; A tarkoittaa yhdenarvoista anionia tai monenarvoisen anionin kemiallista ekvivalenttia; b on kokonaisluku 1 - 3, a on kokonaisluku 1 - 4·b, c on nolla tai kokonaisluku 1 - 4·b ja n on nolla tai kokonaisluku 1 - 6.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että X tarkoittaa yleiskaavassa (I) vetyä, vetyonia, halogeenia, halogenidi-onia, pseudohalogenidia, karboksylaatti-onia, sulfonaatti-onia, 1 - 7 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää, amidiryhmää, alkoholaattiryhmää, asetyyliasetonaattiryhmää, hiilimonoksidia, typpimonoksidia, nitriiliä, isonitriiliä, mono- tai diolefiinia, alkyyniä tai  $\pi$ -aromaattista ryhmää.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  ja  $R^6$  tarkoittavat yleiskaavoissa (II), (III), (IV) ja (V) metyyli-, isopropyyli-, t-butyyl-, bentsyyli-, trifenyylimetyyli-, fenyyli-, tolyyli-, ksylyyli- tai mesityyliryhmiä.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  $R^3$  ja  $R^4$  tarkoittavat yleiskaavoissa (II), (III), (IV) ja (V) vetyatomeja tai metyyli-ryhmiä.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että yleiskaavoissa (II), (III), (IV) ja (V)  $R^3$  ja  $R^4$  yhdessä sekä  $R^5$  ja  $R^6$  yhdessä ovat ryhmiä  $(CH)_4$ ,  $(CH_2)_4$  tai  $(CH_2)_5$ .

6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että Y tar-

koittaa yleiskaavoissa (IV) ja (V) metyleeni-, dimetyyli-  
metyleeni-, difenyylimetyleeni- tai etylideeniryhmää.

5 7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 5  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Y tar-  
koittaa yleiskaavoissa (IV) ja (V) dimetyylisilyleeni- tai  
tetrametyylidisilyleeniryhmää.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 7  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yleis-  
kaavassa (I) a on 1.

10 9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 8  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yleis-  
kaavassa (I) b on 1.

15 10. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 9  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yleis-  
kaavassa (I) n on 0 - 3.

20 11. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 10  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että A tar-  
koittaa yleiskaavassa (I) halogenidi- tai pseudohalogeni-  
di-onia tai tetrafenyyliboraatti-, tetrafluoroboraatti-,  
heksafluorofosfaatti-, asetaatti-, tetrakarbonylikobol-  
taatti-, heksafluoroferraatti-, tetrakloroferraatti-, tet-  
rakloroaluminaatti- tai tetrakloropalladaatti-onia.

25 12. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 11  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiin-  
ien reaktio hiilimonoksidin ja vedyn kanssa toteutetaan  
reaktioväliaineeseen homogeenisesti liuotetun katalyytin  
ollessa läsnä.

30 13. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 11  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiin-  
ien reaktio hiilimonoksidin ja vedyn kanssa toteutetaan  
vettä sisältävän katalyyttiliuoksen ollessa läsnä.

14. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 13  
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallin  
pitoisuus orgaanisessa faasissa tai vettä sisältävässä

faasissa on  $10^{-6}$  - 1 mol-% käytettävän olefiinityydyttymättömän yhdisteen määrästä laskettuna.

5 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että metallin pitoisuus orgaanisessa faasissa tai vettä sisältävässä faasissa on  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  mol-%.

16. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 15 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktio toteutetaan lämpötilassa 80 - 150 °C.