



(21)申請案號：111147943 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : C07F15/00 (2006.01) B01J31/24 (2006.01)

C07C45/50 (2006.01) C07C47/02 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/17 歐洲專利局 21215337.3

(71)申請人：德商贏創艾森諾公司 (德國) EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (DE)
德國

(72)發明人：史耐德 卡羅琳 SCHNEIDER, CAROLIN (DE)；傑克斯泰爾 雷夫 JACKSTELL, RALF (DE)；貝勒 馬席爾斯 BELLER, MATTHIAS (DE)；法蘭克 羅柏特 FRANKE, ROBERT (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200835678A

TW 201041844A1

CN 102177167A

WO 2017/191310A1

期刊 Carlo Botteghi et al., "Synthesis of 2-Chromanol by Hydroformylation of 2-Hydroxystyrene Derivatives", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 200, No. 1-2, Elsevier, 2 June, 2003, page 147-156.

期刊 György Petöcz et al., "Xantphos as cis- and trans-Chelating Ligand in Square-planar platinum(II) Complexes. Hydroformylation of Styrene with Platinum-Xantphos-Tin(II)Chloride System", Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 689, No. 7, Elsevier, 1 Apr, 2004, page 1188-1193.

期刊 Patric Meessen, Dieter Vogt, and Wilhelm Keim, "Highly Regioselective Hydroformylation of Internal, Functionalized Olefins Applying Pt/Sn Complexes with Large Bite Angle Diphosphines", Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 551, No. 1-2, Elsevier, 30 Jan, 1998, page 165-170.

期刊 Lars A. van der Veen et al., "Wide Bite Angle Amine, Arsine and Phosphine Ligands in Rhodium-and Platinum/Tin-Catalysed Hydroformylation", J. Chem. Soc., Dalton Trans., Vol. 13, Royal Society of Chemistry, 1 Jan, 2000, page 2105-2112.

審查人員：洪郁馨

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 9 頁

(54)名稱

Pt-吡啶-碘錯合物及Pt-吡啶-溴錯合物

(57)摘要

Pt-

吡

啞

-碘錯合物及 Pt-

吡

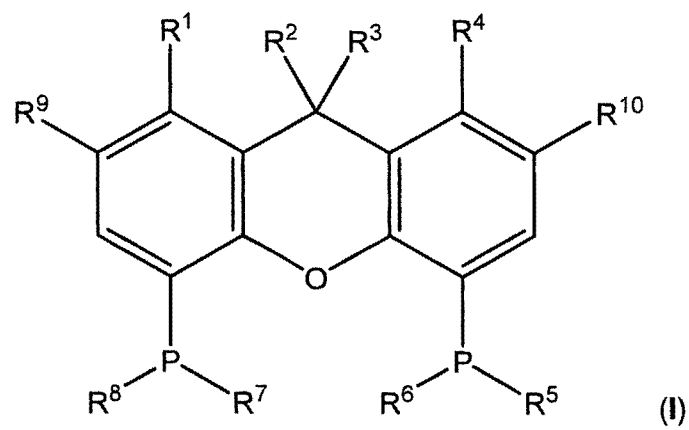
啞

-溴錯合物，及其用於催化氫甲醯化反應之用途。

Pt-xanthene-iodine complex and Pt-xanthene-bromine complex, and use thereof for catalysis of a hydroformylation reaction.

特徵化學式：

化學式 (I)





I856452

【發明摘要】

【中文發明名稱】

P t - 吡啶 - 碘錯合物及 P t - 吡啶 - 溴錯合物

【英文發明名稱】

PT-XANTHENE-IODINE COMPLEX AND PT-XANTHENE-
BROMINE COMPLEX

【中文】

Pt-吡啶-碘錯合物及 Pt-吡啶-溴錯合物，及其用於催化氫甲醯化反應之用途。

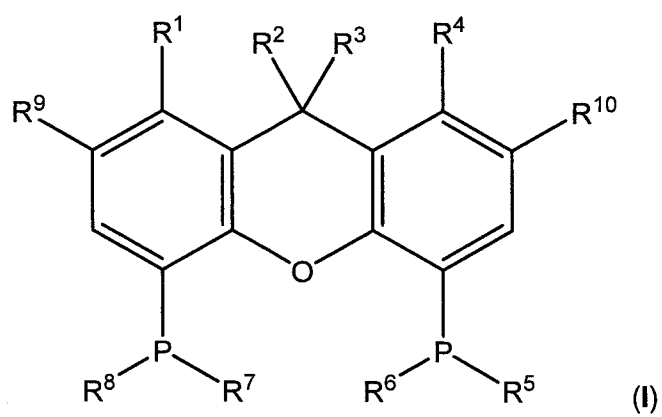
【英文】

Pt-xanthene-iodine complex and Pt-xanthene-bromine complex, and use thereof for catalysis of a hydroformylation reaction.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】化學式(I)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

Pt - 吡啶 - 碘錯合物及 Pt - 吡啶 - 溴錯合物

【英文發明名稱】

PT-XANTHENE-IODINE COMPLEX AND PT-XANTHENE-BROMINE COMPLEX

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種Pt-吡啶-碘錯合物及Pt-吡啶-溴錯合物，及其用於催化氫甲醯化反應之用途。

【先前技術】

【0002】C. Botteghi等人於Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 200, (2003), 147-156描述使用Pt(Xantphos)Cl₂進行2-甲苯磺醯氧基苯乙烯之氫甲醯化。

【發明內容】

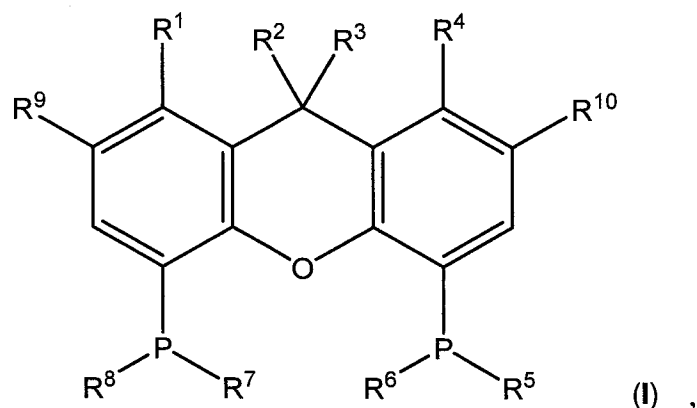
【0003】本發明所欲解決之問題在於提供一種新穎的錯合物。相較於先前技術中所述之Pt與Cl₂之錯合物，此處之錯合物在氫甲醯化反應的催化中提供提高的產率。

【0004】該目的係藉由如請求項1之錯合物來達到。

【0005】一種錯合物，其包含：

a)Pt；

b)符合式(I)之配位基：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 係選自： $-H$ 、 $-(C_1-C_{12})$ -烷基、 $-(C_6-C_{20})$ -芳基，及

R^9 、 R^{10} 係選自： $-(C_1-C_{12})$ -烷基、 $-(C_6-C_{20})$ -芳基，

且若 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 係 $-(C_6-C_{20})$ -芳基，則該芳基環可具有選自下列之取代基：
 $-(C_1-C_{12})$ -烷基、 $-O-(C_1-C_{12})$ -烷基；

c)碘配位基或溴配位基。

【0006】 表述 (C_1-C_{12}) -烷基涵蓋具有1至12個碳原子之直鏈及支鏈烷基。彼等較佳係 (C_1-C_8) -烷基，更佳係 (C_1-C_6) -烷基，最佳係 (C_1-C_4) -烷基。

【0007】 合適的 (C_1-C_{12}) -烷基尤其是甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三

甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、正辛基、2-乙基己基、2-丙基庚基、壬基、癸基。

【0008】表述(C₆-C₂₀)-芳基涵蓋具有6至20個碳原子之單環或多環芳族烴基。彼等較佳係(C₆-C₁₄)-芳基，更佳係(C₆-C₁₀)-芳基。

【0009】合適的(C₆-C₂₀)-芳基尤其是苯基、萘基、蒽基、蒾基、蔥基、菲基、稠四苯基(naphthacenyl)、蒽基、芘基、蔻基(coronenyl)。較佳的(C₆-C₂₀)-芳基係苯基、萘基及蔥基。

【0010】在一個實施例中，R²、R³、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸係選自：-(C₁-C₁₂)-烷基、-(C₆-C₂₀)-芳基。

【0011】在一個實施例中，R⁵、R⁶、R⁷、R⁸係-(C₆-C₂₀)-芳基。

【0012】在一個實施例中，R⁵及R⁶係不同的基團，並且R⁷及R⁸係不同的基團。

【0013】在一個實施例中，R²及R³係-(C₁-C₁₂)-烷基。

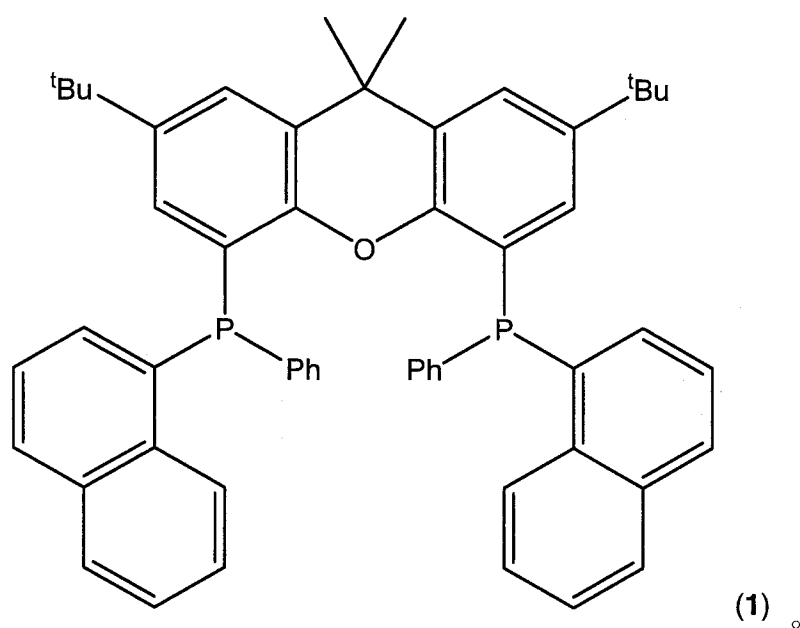
【0014】在一個實施例中，R²及R³係-CH₃。

【0015】在一個實施例中，R¹及R⁴係-H。

【0016】在一個實施例中，R⁹及R¹⁰係-(C₁-C₁₂)-烷基。

【0017】在一個實施例中，R⁹及R¹⁰係-^tBu。

【0018】在一個實施例中，符合式(I)之配位基具有結構(1)：



【0019】在一個實施例中，錯合物具有恰好一個符合式(I)之配位基。

【0020】在一個實施例中，錯合物具有至少二個碘配位基。

【0021】在一個實施例中，錯合物具有恰好二個碘配位基。

【0022】在一個實施例中，錯合物具有至少二個溴配位基。

【0023】在一個實施例中，錯合物具有恰好二個溴配位基。

【0024】除了錯合物本身，其用於催化氫甲醯化反應之用途亦為所請。

【0025】如上所述之錯合物用於催化氫甲醯化反應之用途。

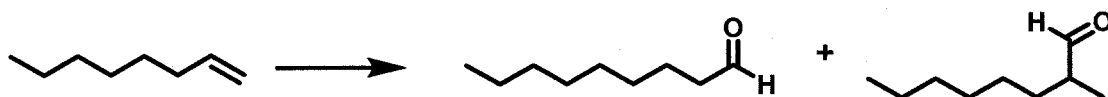
【0026】下文將參考工作實例詳細闡明本發明。

【實施方式】

實驗描述

【0027】將小瓶裝有 PtX_2 ($\text{X}=\text{鹵素}$)、配位基、及烘乾的 (oven-dried) 攪拌棒。然後用隔膜 (經 PTFE 塗覆之苯乙烯-丁二烯橡膠) 及酚樹脂蓋來密封小瓶。將小瓶抽真空並用氬氣重新填充三次。使用注射器將甲苯及 1-辛烯添加至小瓶中。將小瓶置於合金板中，將其在氬氣氣氛下轉移至來自 Parr Instruments 的 4560 系列之高壓釜。用 CO/H_2 吹掃高壓釜三次後，在室溫下將合成氣壓力增加至 40 巴。反應在 80°C 下進行 18 小時。反應結束時，將高壓釜冷卻至室溫並小心減壓。產率及選擇性係藉由 GC 分析來判定。

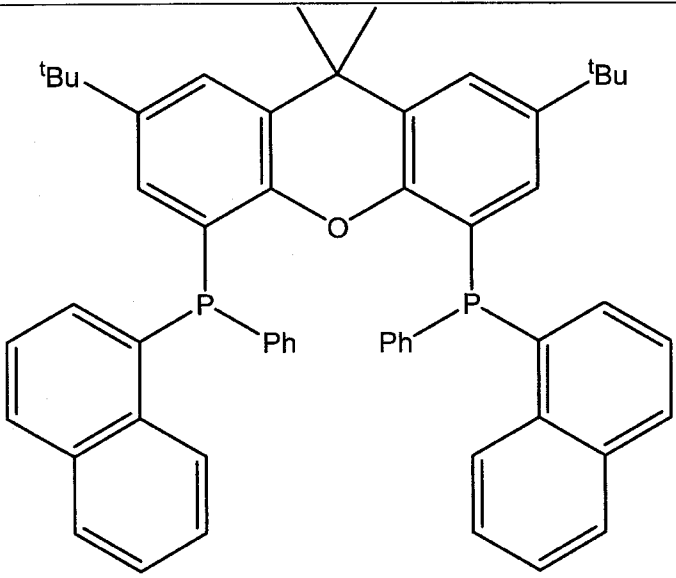
鹵素之變化



【0028】反應條件：

1.0 mmol 的 1-辛烯、0.5 mol% 的 PtX_2 、2.0 當量的配位基 (1)，溶劑：甲苯， $p(\text{CO}/\text{H}_2)$ ：40 巴， T ： 80°C ， t ：18 小時。

【0029】產率：

配位基	鹵素	產率 [%]
 <p style="text-align: right;">(1)</p>	I / Br / Cl	96 / 24 / 0

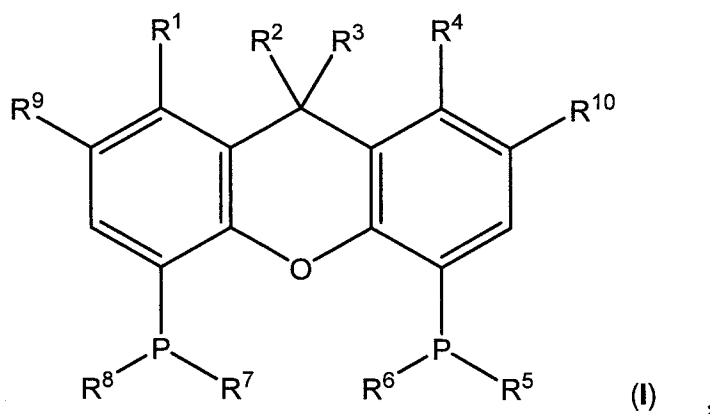
【0030】如實驗結果所示，該目的係藉由根據本發明之錯合物來達到。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種錯合物用於催化氫甲醯化反應之用途，其中該錯合物包含：

a)Pt；

b)符合式(I)之配位基：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 係選自： $-H$ 、 $-(C_1-C_{12})$ -烷基、 $-(C_6-C_{20})$ -芳基，及

R^9 、 R^{10} 係選自： $-(C_1-C_{12})$ -烷基、 $-(C_6-C_{20})$ -芳基，

且若 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 係 $-(C_6-C_{20})$ -芳基，則該芳基環可具有選自下列之取代基： $-(C_1-C_{12})$ -烷基、 $-O-(C_1-C_{12})$ -烷基；

c)碘配位基或溴配位基。