



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I537283 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：103104267 (22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : C07F9/6584 (2006.01) C07F9/6587 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/11 歐洲專利局 13154780.4

(71)申請人：沙烏地基礎工業公司(沙烏地阿拉伯) SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(SA)

沙烏地阿拉伯

林德公司(德國) LINDE AG (DE)

德國

(72)發明人：霍爾 艾妮娜 WOEHL, ANINA (DE)；梅斯 安德莉亞 MEISWINKEL, ANDREAS (DE)；伯特 漢斯 BOELT, HEINZ (DE)；穆勒 班德 MUELLER, BERND (DE)；穆勒 沃夫根 MUELLER, WOLFGANG (DE)；葡雷克 諾曼 PEULECKE, NORMEN (DE)；羅森桑爾 烏維 ROSENTHAL, UWE (DE)；哈夫 馬可 HARFF, MARCO (DE)；艾哈茲米 墨漢梅德 AL-HAZMI, MOHAMMED H. (SA)；阿夸坦尼 阿布度拉 ALQAHTANI, ABDULLAH (SA)；亞山 賽喜德 AZAM, SHAHID (IN)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

Stephan Peitz et. al., "Metalation and Transmetalation Studies on Ph₂PN(iPr)P(Ph)N(iPr)H for Selective Ethene Trimerization to 1-Hexene", *Organometallics*, 2010, 29 (21), pp 5263-5268.Arminsterjit Dulai et. al., "N,N'-Bis(diphenylphosphino) diaminophenylphosphine Ligands for Chromium-Catalyzed Selective Ethylene Oligomerization Reactions", *Organometallics*, 2011, 30 (5), pp 935-941.Bhaskar Reddy Aluri et. al., "Coordination chemistry of new selective ethylene trimerisation ligand Ph₂PN(iPr)P(Ph)NH(R) (R = iPr, Et) and tests in catalysis", *Dalton Trans.*, 2010, 39, 7911-7920.

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

純化粗製 P N P N H 化合物之方法

METHOD FOR PURIFYING A CRUDE PNP NH COMPOUND

(57)摘要

本發明關於一種藉由金屬化與再質子化而純化粗製 PNP NH 化合物的方法。

The present invention relates to a method for purifying a crude PNP NH compound by metalation and re-protonation.

公告本

發明摘要

※申請案號：103104267

※申請日：103年02月10日

※IPC分類：C07F9/6584(2006.01)
C07F9/6587(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

純化粗製 PNPNH 化合物之方法

Method for purifying a crude PNPNH compound

【中文】

本發明關於一種藉由金屬化與再質子化而純化粗製 PNPNH 化合物的方法。

【英文】

The present invention relates to a method for purifying a crude PNPNH compound by metalation and re-protonation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【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】：無

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)

純化粗製 PNPNH 化合物之方法

Method for purifying a crude PNPNH compound

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種用於純化粗製 PNPNH-化合物的方法。

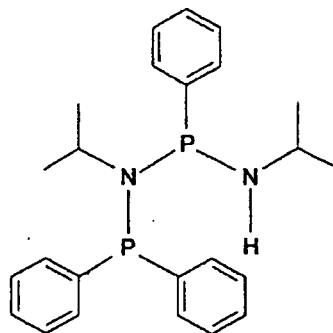
【先前技術】

[0002] 具有一般結構 PNPNH 之化合物已知可成功地用於催化乙烯寡聚合的配位基系統。於此，它作為配位基較佳地和鉻催化劑反應。與合適的共催化劑一起，此系統在乙烯二-、三-及/或四聚合為有效的。

[0003] 例如，EP 2 239 056 B1 描述一種催化劑組成物及用於乙烯二-、三-及/或四聚合的方法。該催化劑組成物包含鉻化合物、一種通式 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 的配位基以及一種作為活化劑的共催化劑。配位基的取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 獨立地選自一些功能性基團，包含(還有其它的) C_1 - C_{10} -烷基、芳基及經取代的芳基。鉻來源係選自 $CrCl_3(THF)_3$ 、Cr(III)乙醯丙酮酸鹽、Cr(III)辛酸、Cr-六羰基、Cr(III)-2-乙基己酸及(苯)三羰基-鉻(THF=四氫呋喃)。共催化劑或活化劑為三甲基鋁、三乙基

鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、乙基半氯化鋁、二乙基氯化鋁、乙基二氯化鋁、甲基鋁氧烷或包含前述至少一種的組合。

催化劑成分的較佳選擇包含 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 作為鋁源、三乙基鋁作為活化劑以及 $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{P}(\text{Ph})-\text{N}(\text{i-Pr})-\text{H}$ 作為如下用於催化活化複合物的配位基。



其中 Ph 為苯基基團且 i-Pr 為異丙基基團。此配位基特徵為典型的 PNP-N-H-骨架，其正是為何此類化合物通常被稱為“PNPNH-配位基”，儘管其為明確本質取代基。

[0004] WO 2009/006979 A2 描述一種已揭露於 EP 2 239 056 B1 之通用形式之實質上經修飾的催化劑系統。此經修飾的催化劑系統具有來自相同之 PNP-NH-種類配位基的優點。然而，現在加入一種“改質劑”於該系統。例如，形式 $[\text{H}_4\text{E}]\text{X}$ 、 $[\text{H}_3\text{ER}]\text{X}$ 、 $[\text{H}_2\text{ER}_2]\text{X}$ 、 $[\text{HER}_3]\text{X}$ 或 $[\text{ER}_4]\text{X}$ (其中 $\text{E}=\text{N}$ 或 P ， $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 或 I 及 $\text{R}=\text{烷基}$ 、 環烷基 、 醯基 、 芳基 、 烯基 、 炔基 等)的銨或磷鹽。

[0005] 該發明較佳的實施例揭露於 WO 2009/006979 A2，其涉及了例如，改質劑如四苯基氯化磷、四乙基氯化銨-單水合物，三乙基胺-氫氯化物等。而且，作為一種“形

式 $[ER_4]X^-$ -改質劑，基於其低價位、足量供應以及在反應溶液的良好溶解度，可有助地使用十二基三甲基氯化銨。

[0006] 事實上，PNPNH 配位基之特定地經設計的協調特性主要來自於催化活性鉻複合物的高度選擇性。顯然地，高產物選擇性對於技術方法的經濟可行性具有相當重要性。

[0007] 當然，高選擇性直接地導致在技術寡聚合方法中非所欲副產物的最低化。因此，在技術規模中，明顯的需要以盡可能最高品質生產催化劑的“關鍵成分”。

[0008] 用於製備 PNPNH 配位基的實驗室程序，如下方實例 1 所示，產生了良好品質的材料。

[0009] 使用來自實驗室工作台規模所合成、用於乙烯三聚合至 1-己烯之標準化催化測試中的配位基，很可能容易地得到整體 1-己烯 91-93 產率重量百分比，99.0-99.3% 的 1-己烯純度，且幾乎無任何可偵測的蠟/聚合物形成。

[0010] 然而當轉換至技術規模時，實驗室程序一般需要一些修飾以符合在技術環境中由邊界條件所加入的需求。例如，為了避免反應質量的熱點，可能建議改變某些成分的用劑順序及/或用劑速度。此外，反應溫度低至 -40°C 時，最可能變成不利於或甚至不可行於技術規模。而且，溶劑可能需要被回收，導致有改變溶劑本質或使用溶劑混合物的需求。即使在技術規模中最佳化配位基生產方法後，似乎不可能達到可比擬於使用實驗室程序所合成之

產物的配位基品質，即純度。

[0011] 最嚴重的一個問題為所有已知技術-規模的寡聚合方法會形成長鏈副產物如蠟與聚乙烯。明顯地，此經常導致儀器如反應器內表面、熱交換器等的污垢。此外，蠟或聚合物形成可導致管路、閥、幫浦及其他儀器的阻塞，為了清除/清洗及維持必要儀器，經常使工廠關閉。

[0012] 量測蠟/聚合物產生的速度必須在設計商業化聚乙烯寡聚合工廠時考慮到。用於此種非所欲副產物的適當最小化量測及處理程序乃不可避免，為了提供商業成功工廠的操作。

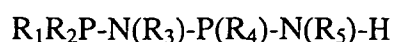
[0013] 需記住的是，如上文已指出，高選擇性直接地導致在此技術方法中非所欲副產物的最小化，“關鍵成分”尤其即是配位基，須以盡可能最高品質在技術規模中被生產。

[0014] 試圖以真空蒸餾使用薄-膜蒸發器純化粗製 PNPNH 化合物變得相當不成功，因為在配位基與雜質之間幾乎沒有任何分離作用。

[0015] 因此在本技術領域中，仍有一種用於純化粗製 PNPNH 化合物(配位基)的需求。

摘要

[0016] 一種用於純化具下列通式結構之粗製 PNPNH 化合物的方法，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 獨立地為鹵素、胺基、三甲基矽基、 C_1 - C_{10} -烷基、經取代之 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{20} -芳基及經取代之 C_6 - C_{20} -芳基，或任何環狀衍生物，其中 PNP-NH 結構的至少一個 P 或 N 原子為環系統的成員，該環系統藉由取代 PNP-NH-結構中之一或多個成分單元 (constituent compound) 而形成，

包含下列步驟：

- a) 將 PNP-NH-化合物溶解於第一溶劑；
- b) 將 PNP-NH-化合物金屬化，
- c) 分離由步驟 b) 獲得的金屬化化合物，較佳為藉由沉澱由步驟 b) 所得的金屬化化合物，分離金屬化化合物與溶劑並視情況地以溶劑沖洗分離的金屬化化合物；
- d) 將金屬化化合物於第二溶劑中再質子化，及
- e) 隨意地移除溶劑並且隨意地再結晶該再質子化之 PNP-NH 配位基。

【發明內容】

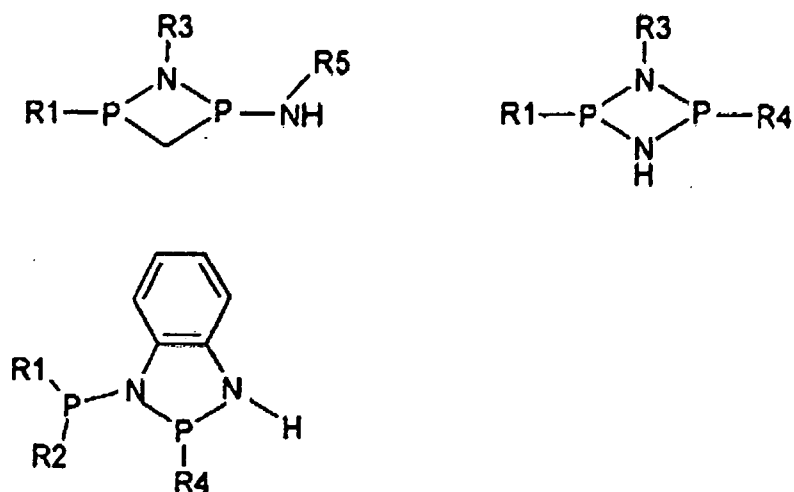
[0017] 在此文中，術語 PNP-NH 被理解為代表通式結構 $R_1R_2P-N(R_3)-P(R_4)-N(R_5)-H$ 。

[0018] 本發明關於純化粗製 PNP-NH 化合物。術語“粗製 (crude)”可稍微開放與不清楚，本發明的方法可被理解成經由發明方法處理後獲得的 PNP-NH 化合物比起起始材料具較高純度。此代表“粗製”起始材料之純度的程度並

不重要，只要獲得的最終產物比起起始材料具較高純度。

[0019] 如可理解地，PNPNH 化合物的任何環狀衍生物可被使用，其中 PNP-N 單元的至少一個 P 或 N 原子為環成員，或任何環狀衍生物，其中 PNP-N-H 結構的至少一個 P 或 N 原子為環系統的成員，該環系統藉由取代該 PNP-NH-結構中之一或多成分單元而形成，即正式地消去每個成分單元中的兩個整個基團 R_1-R_5 (如上所定義)或 H、兩基團 R_1-R_5 (如上所定義)中之每一者的一個原子或整個基團 R_1-R_5 (如上所定義)或 H 及另一個基團 R_1-R_5 (如上所定義)的原子，且藉由每個成分單元的一個共價鍵而使正式這樣創建的原子價-不飽和位區域連接以提供與最初地存在於特定區域的相同原子價。在一實施例中，該環藉由取代一個 PNP-NH 分子的一或多個(較佳為兩個)單元而形成。換言之，該環狀衍生物可包括藉由移除一個 PNP-NH 分子的基團 R_1-R_5 (如上所定義)中之兩者或 H 而形成的環系統，以共價鍵的形成取代該基團。環狀衍生物可包括藉由移除一個 PNP-NH 分子的基團 R_1-R_5 (如上所定義)中之兩者的原子或氫而形成的環系統，以共價鍵的形成取代該原子。或者，環狀衍生物可藉由移除一個 PNP-NH 分子的基團 R_1-R_5 (如上所定義)中之一者或氫，及相同 PNP-NH 分子的基團 R_1-R_5 (如上所定義)中之一者的原子或氫而形成，以共價鍵的形成取代該移除之基團及原子。

[0020] 適當的環狀衍生物可為下列：



[0021] 用於溶解步驟 a) 中粗製 PNPNH 化合物的較佳溶劑可選自於甲苯、正己烷、環己烷、1-己烯或包含至少一種前述之組合，較佳為甲苯。

[0022] 步驟 c) 的分離較佳地可藉由過濾或離心而達成。隨意可使用純溶劑清洗。

[0023] 於隨意的步驟 e) 中，再結晶藉由使用適當的芳香族或脂肪族溶劑，較佳地藉由芳香族或脂肪族溶劑的混合物而達成。最佳為甲苯或正己烷或其混合物。

[0024] 發明方法產生白色結晶粉末具有 58°C 的熔點與超過 99.9 重量百分比的純度。該純化的配位基可直接地被使用於篩選之乙烯-寡聚合步驟。

[0025] 或者，含有由步驟 d) 獲得之再-質子化化合物的溶液亦可被直接地用來催化寡聚合，因而略過移除溶劑與隨後於步驟 e) 的再結晶。無論加入於步驟 d) 之鹼的對應酸不干擾寡聚合反應時，此特別地總是可行。此例如，當氯化銨被用於再質子化時。

[0026] 較佳地，第一溶劑與第二溶劑為相同。

[0027] 一般較佳地為第一及/或第二溶劑為非-極性溶劑，較佳地選自芳香族及/或脂肪族溶劑，較佳地為甲苯、正己烷、環己烷及 1-己烯。

[0028] 再者，步驟 b)的金屬化較佳地係藉由加入相當於或超過 PNPNH 配位基莫耳濃度之量的有機金屬化合物、鹼、鈉或鉀金屬至由步驟 a)得到的溶液。

[0029] 而且，金屬化較佳地藉由加入正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、環戊二烯化鈉 (sodium cyclopentadienide)、氫化鈉、胺化鈉、烷基-或芳基鹵化鎂 (Grignard 試劑)、雙(三甲基矽基)胺化鈉、二烷基鎂、二芳基鎂、三烷基鋁、二烷基鋅、鈉或鉀金屬，較佳地正丁基鋰而達成。

[0030] 此外，步驟 d)的再-質子化較佳地藉由加入酸而達成，較佳為弱酸。

[0031] 最後，酸較佳地為鹵化銨、較佳地為鹵化銨、較佳地為氯化銨、磷酸、亞硫酸氫及硼酸。驚訝地發現用於乙烯寡聚合程序之配位基系統的品质/純度對於避免蠟/聚乙烯形成為必要的。基於在此程序中獲得之寡聚合物/聚合物的全部重量，可達成低於 0.10 重量百分比的 PE/蠟形成，然而根據技藝而製備的配位基系統則導致顯著地較高量的 PE/蠟形成。

[0032] 使用根據本發明而獲得之純化 PNPNH 配位基於乙烯寡聚合強烈降低副產物蠟以及聚乙烯形成、延長投入生產中寡聚合設備的時間、較不常為了清除、清洗及維

持而關閉、減少設備污垢、基於阻塞設施之操作打亂情形的較低機會以及簡言之，普遍的改善工廠的可操作性。

[0033] 更驚人事實為，已發現沒有其它顯示出對聚合物形成有任何顯著或可辨別之效果之“關鍵因子”的可能候選物，即影響蠟/聚乙烯形成的關鍵因子。作為此進一步的關鍵因子可以是，例如，連結至金屬循環機制的固有機械因素，其被認為是導向較佳寡聚合物的高選擇性、伴隨催化劑引入微量 Fe、Ni、Ti、Zr 等的金屬雜質、在反應器內表面上的表面-誘導的不勻相反應、氫化鉻類，自由基聚合機制或不利的鉻氧化態的原因。

[0034] 作為有效純化 PNPNH 化合物方法的起點，已投入相當多的努力於研究雜質的化學本質。這些雜質的某些結構，在合成後的粗製材料中藉由 ^{31}P -NMR 及/或質譜分析被鑑定，如下方實例 1 所示。

[0035] 在實驗室方法放大至技術規模(每批次大約 20-100 kg)中，藉由使用 ^{31}P -NMR 及/或質譜分析偵測及特徵化這些雜質。在粗製配位基材料中每一雜質的量根據粗製配位基的由來而不同。某些雜質來自於合成本身、其它則為反應產物與微量的氧或水。事實上該配位基易受水及空氣/氧影響且對於純化步驟亦為重要的，因為較佳地必須避免與水及氧的任何接觸。

[0036] 如同上文已指出，已驚訝地發現藉由金屬化 PNPNH 化合物，該金屬化 PNPNH 化合物可容易地自雜質中分離，因為金屬化類通常在典型地用於 PNPNH 化合物

及/或寡聚合反應之生產過程之溶劑中展現差溶解度。較佳金屬化類 PNP-N-M 為具有 $M=Li, Mg, Na, K, Cr, Al$ 及 Zn 的此類。雖然金屬化試劑的特定實例已述於上文，PNP-Cr 化合物較佳地可使用 $CrCl_2(THF)_2$ (釋放 $MgCl_2$ 及 2 THF) 經由移轉金屬化相對應的 Mg-化合物而獲得。Mg-金屬化化合物，依次可藉由反應 PNP-NH 配位基與任何金屬化鎂化合物如 Mg-烷基或烷基鹵化鎂，如丁基乙基鎂或異丁基氯化鎂而獲得。

[0037] 本發明另外的優點及特點現說明於以下章節。

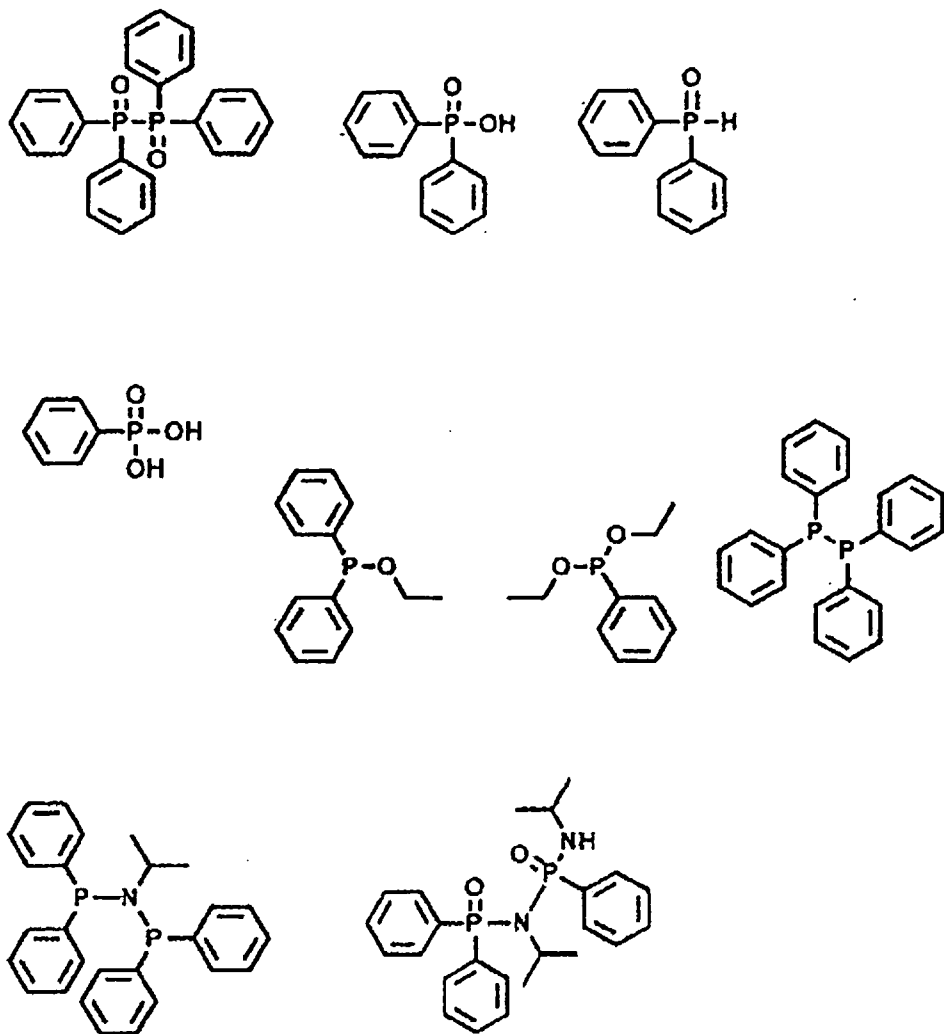
【實施方式】

實例 1：配位基製備，實驗室規模

製備雙(異丙基-胺基-)苯基膦(NPN)

[0038] 對於異丙胺(30 ml, 352 mmol)於二乙基醚(250 ml)的攪拌溶液，二氯苯膦(9.63 ml, 71 mmol 溶於 50 ml 的二乙基醚)於 $0^{\circ}C$ 中加入，歷時 30 分鐘。攪拌共 72 小時後過濾溶液，將殘留物用二乙基醚洗滌並在真空中除去溶劑，剩餘的油以 0.2 托/ $76-78^{\circ}C$ 蒸餾得到產率 33% (5.3 g) 的無色液體。 $^{31}P\{H\}$ NMR: 49.0 ppm。

[0039] 在合成之後，於粗製 $Ph_2P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H$ -配位基發現如下所示的某些雜質。



製備 $(\text{Ph})_2\text{PN}(\text{i-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(\text{i-Pr})$ (PNPN-H)

[0040] 在 -40°C 下，NPN-物種 (2.4g, 10.7 mmol) 於四氫呋喃 (10 ml) 的溶液逐滴加入至三乙胺 (6 ml) 和苯基氯化磷 (2.36g, 10.7 mmol) 在 THF 中攪拌的溶液 (40 ml)。在室溫下額外地攪拌 24 小時後，將三乙基銨鹽濾出，將殘餘物溶於正己烷，再次過濾並將溶液保持在 -30°C 下進行結晶。產率 52% (2.3g, 5.6 mmol)。 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR: 41.2, 68.4 (broad)。

實例 2：

製備 $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{i-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{i-Pr})\text{-Li}]_2$

[0041] $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{i-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{i-Pr})\text{-H}$ (8.70g, 21.35 mmol) 溶於 15 ml 的甲苯。冷卻降至 -78°C 後，正丁基鋰 (12.8 ml, 2.5 M $n\text{-BuLi}$ 於正庚烷, 32.0 mmol) 加入至溶液，使顏色立即改變至橘/黃。溶液在室溫下額外地攪拌兩小時，沉澱出無色固體。沉澱物以 5 ml 甲苯過濾及洗滌三次。在真空下移除剩餘的溶劑以產生無色粉末。產率：6.73g (76%)。分子量：414.39 g/mol $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{LiN}_2\text{P}_2]$ 。元素分析：計算值：C 69.56%，H 7.05 %，N 6.76%；發現值：C 69.25%，H 7.06%，N 6.87%。熔點： $187\text{-}189^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR (THF- d_8) $\delta=7.50\text{-}7.57$ (m, 6H, 芳基-H), $7.20\text{-}7.34$ (m, 6H, 芳基-H), 7.02 (m, 2H, 芳香族), 6.93 (m, 1H, 芳基-H), 3.70 (m, 1H, CHCH_3), 3.58 (m, 1H, CHCH_3), 1.39 (d, $J=6.47$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.25 (d, $J=6.23$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.22 (d, $J=6.24$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.04 (d, $J=6.55$ Hz, 3H, CHCH_3); ^{13}C -NMR (THF- d_8): $\delta=143.4, 142.0, 134.9, 133.4, 132.5, 131.5, 129.4, 128.6, 128.0, 127.9, 127.1, 125.2$ (芳香族), $54.6, 54.0$ (CHCH_3), $31.0, 26.7$ (CHCH_3); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): $\delta=40.6$ (br), 100.1 pp, (d, $^2J_{\text{P-P}}=24.6$ Hz)。

實例 3：經由金屬化 PNP-N-H 配位基隨後再-質子化的配位基純化

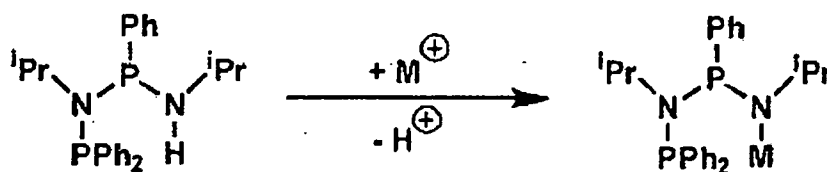
[0042] 將粗製配位體 (8.70g, 21.35 mmol) 溶解在 15

ml 甲苯中。在冷卻下，正丁基鋰(12.8 ml, 2.5 M 正丁基鋰於正庚烷, 32.0 mmol)加入到溶液中，使顏色立即變為橘/黃。在室溫下將溶液額外地攪拌 2 小時，無色固體析出。將沉澱物過濾並用 5 ml 甲苯清洗。將殘餘物和氯化銨(1.70g, 32 mmol)懸浮於甲苯。此懸浮液攪拌 10 小時。過濾的結果中純化之配位物的甲苯溶液可使用，無須進一步在催化反應中處理。或者，可在真空中移除溶劑以產生 5.41g (62%)。分子量：408.19 g/mol [C₂₄H₃₀N₂P₂]。元素分析：計算值 C 70.57%, H 7.40%, N 6.86%; 發現值; C 70.50%, H 7.35%, N 6.87%。

而且鋰化合物可給予足夠的分析結果：

[Ph₂PN(i-Pr)P(Ph)N(i-Pr)-Li]₂，分子量：414.39 g/mol [C₂₄H₂₉LiN₂P₂]。元素分析：計算值 C 69.56%, H 7.05%, N 6.76%; 發現值：C 69.25%, H 7.06%, N 6.87%。

[0043] 特定 PNPNH 化合物的金屬化顯示於下方反應式，其中 M 為金屬，ⁱPr 為異丙基及 Ph 為苯基。



實例 4：

[0044] 實施標準乙烯寡聚合(三聚合至 1-己烯)並藉由實施不同純化技術製備配位基。測量 PE/蠟形成。結果顯示於表 1。

[0045] 表 1 顯示在乙烯三聚合至 1-己烯的過程中，

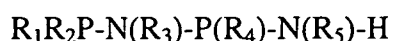
(Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H-配位基純度與聚乙烯/蠟形成的相關性，係以標準效能測試所量測。標準反應條件為：p_{乙 烯} = 30 巴，T = 50°C，共催化劑 = 三乙基鋁，改質劑 = 十二基三甲基氯化銨，滯留時間 = 60 分鐘，[Cr] = 0.3 mmol/l，[配位基]/[Cr] = 1.75，[Al]/[Cr] = 25，[Cl]/[Cr] = 8 (所有比例以莫耳單位)。

表 1

	配位基純化技術	外觀	純度 (³¹ P-NMR, GC), wt%*	催化乙烯三聚合中的 PE/蠟形成 (標準反應條件), wt%*
1	直接來自技術規模中合成的粗製 PNP-N-H	黃色，高黏度液體(“類似蜂蜜”)	75-80	1.0-1.5
2	蒸餾的 PNP-N-H (低壓薄膜蒸發器)	黃色，高黏度液體(“類似蜂蜜”)	86-87	0.8-1.0
3	從己烷-溶液而來的 PNP-N-H 再結晶	白色結晶粉末	98.6	< 0.55
4	使用金屬化與丁基鋰隨後再-質子化純化 PNP-N-H	白色結晶粉末，m.p. 58°C	99.9	< 0.10

*wt%，基於獲得之寡聚合物/聚合物的總量

[0046] 綜上所述，用於純化具下列通式結構之粗製 PNP-N-H 化合物的方法



其中 R₁、R₂、R₃、R₄及 R₅獨立地為鹵素、胺基、三甲基矽基、C₁-C₁₀-烷基、經取代之 C₁-C₁₀-烷基、C₆-C₂₀-芳基及

經取代之 C₆-C₂₀-芳基，或任何環狀衍生物，其中 PNP-NH 結構的至少一個 P 或 N 原子為環系統的成員，該環系統藉由取代 PNP-NH-結構中之一或多個成分單元而形成，較佳地該環系統藉由取代相同 PNP-NH-結構的兩個成分而形成，更佳地其中 PNP-NH 化合物為 (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(i-Pr)-H, (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(Ph)-H, (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(第三丁基)-H, (Ph)₂P-N(i-Pr)-P(Ph)-N(CH(CH₃)(Ph))-H，包含

● (a) 將 PNP-NH-化合物溶解於第一溶劑；(b) 將 PNP-NH-化合物金屬化，較佳地其中於步驟 b) 的金屬化為藉由將有機金屬化合物、鹼、鈉金屬或鉀金屬，較佳為正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、環戊二烯化鈉 (sodium cyclopentadienide)、氫化鈉、胺化鈉、烷基-或芳基鹵化鎂、雙(三甲基矽基)胺化鈉、二烷基鎂、二芳基鎂、三烷基鋁、二烷基鋅、鈉金屬或鉀金屬，最佳為正丁基鋰，以相當於或超過 PNP-NH 配位基莫耳濃度之量加至由步驟 a) 得到的溶液，分離由步驟 b) 獲得的金屬化化合物，較佳藉由沉澱由步驟 b) 獲得的金屬化化合物，自溶劑中分離並且隨意地以溶劑清洗；(c) 將金屬化化合物於第二溶劑中再質子化，較佳地其中步驟 c) 的再-質子化較佳地藉由加入酸而達成，較佳為弱酸，最佳為鹵化銨，較佳為氯化銨、磷酸、亞硫酸氫及硼酸，及 (d) 隨意地移除溶劑並且隨意地再結晶該再質子化之 PNP-NH 配位基，較佳地其中第一溶劑與第二溶劑為相同，且為非-極性溶劑，較佳為芳香族及/或脂肪族溶劑，較佳為甲苯、正己烷、環己烷、1-己烯或

包含前述至少一個的組合。

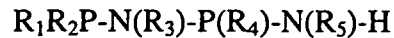
[0047] 單數形式“一(a)”、“一(an)”及“該(the)”包含複數的指示對象，除非上下文清楚地指出不同。“或”代表“及/或”。除非另有定義，本文所使用的技術及科學用語與本發明所屬之技術者普遍理解的相同。“組合物”為混合、混合、合金、反應產物及其類似物的總括。

[0048] 所有引用的專利，專利申請案，和其它參考文獻都藉由引用其整體併入本文。但是，如果在本申請中的術語與併入的參考文獻的術語矛盾或衝突，本申請案的術語優先於併入之參考文獻的衝突術語。

[0049] 於上述說明、申請專利範圍和圖式中所揭露的特徵，可單獨和以其任何組合而實現本發明之不同形式的材料。

公告本 申請專利範圍

1. 一種用於純化具下列通式結構之粗製 PNPNH 化合物之方法，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 獨立地為三甲基矽基、 C_1 - C_{10} -烷基、經取代之 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{20} -芳基及經取代之 C_6 - C_{20} -芳基，或任何環狀衍生物，其中 PNPNH-H 結構的至少一個 P 或 N 原子為環系統的成員，該環系統藉由取代而自 PNPNH-結構中之一或多個成分單元（constituent compound）予以形成，其中該取代為藉由正式地消去每個成分單元中的兩個整個基團 R_1 - R_5 或 H、兩基團 R_1 - R_5 中之每一者的一個原子或整個基團 R_1 - R_5 或 H 及另一個基團 R_1 - R_5 的原子，和藉由每個成分單元的一個共價鍵而使該正式這樣創建的原子價-不飽和位區域連接以提供與最初地存在於特定區域的相同原子價，

包含：

- a) 將該 PNPNH-化合物溶解於第一溶劑；
- b) 將該 PNPNH-化合物金屬化，
- c) 分離由步驟 b) 獲得的該金屬化化合物，
- d) 將該金屬化化合物於第二溶劑中再質子化，及
- e) 隨意地移除該第二溶劑並且隨意地再結晶該再質子化之 PNPNH 配位基。

2. 如請求項 1 之方法，其中該第一溶劑與該第二溶劑相同。

3.如請求項 1 之方法，其中該第一及/或第二溶劑為非-極性溶劑。

4.如請求項 1 之方法，其中步驟 b)的金屬化係藉由將相當於或超過 PNPNH 配位基莫耳濃度之量的有機金屬化合物、鹼、鈉金屬或鉀金屬加至由步驟 a)得到的溶液。

5.如請求項 4 之方法，其中金屬化係藉由加入正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、環戊二烯化鈉(sodium cyclopentadienide)、氫化鈉、胺化鈉、烷基-或芳基鹵化鎂、雙(三甲基矽基)胺化鈉、二烷基鎂、二芳基鎂、三烷基鋁、二烷基鋅、鈉金屬或鉀金屬。

6.如請求項 1 之方法，其中步驟 d)的再質子化係藉由加入酸而予以達成。

7.如請求項 6 之方法，其中該酸為鹵化銨、磷酸、硫化氫或硼酸。