公告本

296987

申請日期	84.10.24.
案號	84111245
類別	~~B01J 23/84, C07C 5/00~~

A4
C4

296987

Int.Cl[6]（以上各欄由本局填註） B01J 23/803 23/847, C07C 5/00

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	以銖及鋁化合物爲主成份之觸媒組合物，其製法及用於烯烴置換反應之用途
	法文	COMPOSITIONS CATALYTIQUES A BASE DE COMPOSES DU RHENIUM ET DE L'ALUMINIUM, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA METATHESE DES OLEFINES
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	多米尼各·康米雷
	國籍	法國
	住、居所	法國梅登市魯亞伯維其路32號
三、申請人	姓名（名稱）	法國石油協會
	國籍	法國
	住、居所（事務所）	法國洛埃馬美生市保士普勞大道4號
	代表人姓名	法蘭柯斯·安德瑞夫

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

法國（地區）　申請專利，申請日期 1994.4.11 案號：94/13.347，☐有　☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1 ）

本發明係關於含有至少一種錸與鋁化合物之新穎觸媒組合物，其製法及其在均相之烯烴置換程序中作爲觸媒之用途。

能夠在均相中催化烯烴置換反應之可溶性錸化合物並不多。再者，爲促進其活性，必須使其與助觸媒結合，於大部份情況下，該助觸媒係爲具有烷基化及/或路易士酸性質之鋁或錫化合物。舉例而言，可指出者係爲五氯化錸$ReCl_5$，其係與四丁基錫結合(J. A. Moulijn等人，J. Chem. SOC. Chem. Comm, 1971, 第1170頁)或於氧存在下與三乙基鋁結合(Y. Uchida等人，Bull. Chem. Soc, Japan, 第45卷，1972，第1158頁)，其衍生物例如$ReCl_4(PPh_3)$與$ReOCl_3(PPh_3)_2$，其係與二氯乙基鋁結合(法國專利1 561 025)，與二氯乙基鋁結合之五羰基氯化錸$Re(CO)_5Cl$(M. F. Farona等人，Inorg. Chem., 第15卷，1976, 第2129頁)，於作爲助觸煤之二氯異丁基鋁存在下之十羰基二錸$Re_2(CO)_{10}$(S. Warwel等人，Makromol. Chem. Rapid Comm., 第4卷，1983，第423頁)，與氯烷基鋁或與氯化鋁及四甲基錫之混合物結合之甲基三氧錸CH_3ReO_3(W. A. Herrmann等人，Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 第30卷，1991，第1636頁，及第27卷，1988，第394頁)。

本發明之目的係爲描述含有至少一種錸與鋁化合物之新穎觸媒組合物。該化合物可溶於烴媒質中，且本身對於催化該置換反應具有活性，而無在其中添加助觸媒之任何必要性(在大部份情況下)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 2 ）

此等銖與鋁化合物係相應於下列通式：

$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$ (A)

其中R爲烴殘基，例如烷基、環烷基、烯基、芳基及被至少一個烷基取代之芳基或環烷基，R含有1至40個碳原子，較佳爲具有2至30個碳原子之烴殘基，該殘基可被至少一個烷氧基或至少一個鹵素取代，L爲合成溶劑，x係等於0或1，且n爲1至10之整數。舉例而言，且下列清單並非是限制性的，R可爲乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、第三-丁基、環己基、苄基、二苯甲基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-甲氧苯基、4-甲氧苯基、2，6-二甲基苯基、2，6-二異丙基苯基、2-第三-丁基苯基、2-第三-丁基-4-甲基苯基、2，6-二-第三-丁基苯基、2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯基、2，4，6-三-丁基苯基、2-苯基苯基、2，6-二苯基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基及五氟苯基殘基。

溶劑L將在後文製備方法說明中定義。

此等銖與鋁化合物催化活性之結果(特別是在烯烴置換作用上)，當企圖將其分離時，係爲不安定性。爲對其作特徵鑒定，必須將其安定化，其方式是在其合成結束時，添加適當配位體。經安定化之化合物，對於催化作用是不活性的，其係相應於下列通式：

$O_3Re(L')\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3(L')$ (B)

其中L'係爲一種安定化配位體，選自包含至少一個氧、硫、氮、磷或砷原子之化合物，例如醚類，譬如乙醚、1，2-二甲氧基乙烷或四氫呋喃，硫化物類，譬如四氫噻吩、胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 3 ）

類，譬如三乙胺、吡啶、2，2'-聯吡啶或N，N，N'，N'-四甲基乙二胺，膦類，譬如三苯膦或1，2-雙-(二苯基膦基)乙烷。R、L、x及n已被定義在化合物A之表示式中。

經安定化之化合物B之確認，使得能夠在後來鑒定化合物A之特徵：式A係推演自式B，其方式是抽除該安定化配位體L'。再者，藉由L'之脫除配位，則化合物A可得自化合物B。

本發明亦關於該組合物之製法。

於本發明中所使用之銖與鋁化合物，係經由七氧化二銖Re_2O_7與至少一種具有式$(RO)_qAlR'_r$之鋁化合物間之反應合成而得，其中R係如上文定義，R'爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，例如1至6個碳原子，例如甲基、乙基或異丁基、q與r係等於1或2，其方式係致使q+r總和等於3。

此反應係在被稱爲合成溶劑之溶劑L中達成，其較佳爲無水，且係選自藉下列物質所形成之族群，脂族或芳族烴類，譬如戊烷、己烷、苯、甲苯，鹵化烴類，譬如二氯甲烷、氯苯，醚類，譬如乙醚、二異丙基醚、1，2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃，或硫化物，譬如四氫噻吩。較佳係使用醚類。該溶劑L，正如定義，可包含在化合物A之通式中。

於鋁化合物與銖間之莫耳比，可選擇在0.2:1至10:1。較佳係使用0.5:1至5:1之比例。引進反應物之順序並不重要，但較佳係將鋁化合物引進七氧化二銖之溶液或懸浮液中。

化合物$(RO)_qAlR'_r$之製備，係爲熟諳此藝者所已知的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
衣
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 4 ）

製備該化合物之任何方法均適合，例如經由化合物AlR'_3與化合物ROH之反應。R與R'如上文定義。將以該方式製成之化合物與七氧化二錸接觸。一般而言，係將以該方式製成之化合物單離，然後與七氧化二錸於本發明所述之條件下接觸。

於另一具體實施例中，係將用以形成化合物$(RO)_qAlR'_r$之反應物，同時與七氧化二錸接觸。

因此，此觸媒組合物可經由七氧化二錸與至少一種化合物AlR'3及至與至少一種式ROH化合物反應而獲得，R與R'均如上文定義，此反應可有利地發生在溶劑L中。

反應溫度可從-80至+100℃，較佳爲-30至+80℃。當反應結束時，可有利地將溶劑至少部份脫除(例如在眞空中蒸發溶劑)，並藉溶劑L_1萃取(蒸發)殘留物，例如較佳爲脂族、芳族或環脂族烴，或再一次爲鹵化烴或硝基衍生物，例如可有利地爲戊烷、庚烷、苯或甲苯。萃取溶液可直接使用於置換催化作用。

在一替代形式中，係將所得之含有化合物A之溶液，直接作爲觸媒組合物使用。前述溶劑之分離在該情況中亦是可行的。

若期望分離安定化合物B，這使其能夠在後來鑒定存在於萃取溶液中之化合物A之特徵，則將如上文定義之配位體L'加至其中，並將已安定化之化合物B藉任何常用方法分離，例如藉沉澱作用或結晶化作用。

可將含有一或多種化合物A之觸媒組合物，使用在其製備

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

所形成之溶劑中，因其特別是作爲均相中之觸媒。亦可藉蒸發脫除該溶劑，以藉至少一種其他更有利之溶劑取代之。因此，可將化合物A使用在下述溶劑中，其係選自藉由例如脂族、環脂族或芳族烴類、鹵化烴類或硝基衍生物所形成之族群。較佳係使用烴或鹵化烴。

可將至少一種具有烷基化作用及/或路易士酸性質之助觸媒添加至化合物A中，特別是對置換反應而言，惟其並非是絕對必要的。此助觸媒可爲鋁、硼、鎵、錫或鉛之化合物。舉例言之，且此清單並非是限制性的，可指出者爲三氯化鋁、三溴化鋁、二氯乙基鋁、氯二乙基鋁、三乙基鋁、甲基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、三氟化硼、三氯化鎵、三溴化鎵、四甲基錫、四乙基錫、四丁基錫及四乙基鉛。亦可使用其互相混合之各種化合物。

本發明亦關於在上文所定義之觸媒存在下進行烯烴置換反應之方法，其溫度從-20至+200℃，較佳爲0至+100℃，在關於壓力之條件下，係致使反應物以其至少大部份(超過50%)保持在液相中或在凝結相中。

可進行置換反應之烯烴，係爲具有2至30個碳原子之單烯烴，例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯，具有3至20個碳原子之環烯烴類，例如環戊烯、環辛烯、原冰片烯，具有4至30個碳原子之多烯烴，例如已-1，4-二烯、辛-1，7-二烯，具有5至30個碳原子之環多烯烴類，例如環辛-1，5-二烯、原冰片二烯及二環戊二烯。

可進行置換反應之其他烯烴，係爲具有2至30個碳原子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 6）

之單烯烴，或具有4至30個碳原子之多烯烴，其係爲環狀或直鏈，帶有官能基，譬如鹵素或酯基，譬如油酸甲酯。此方法亦可以共置換模式使用在前述烯烴之混合物中。

下述實例係說明本發明，而非限制其範圍。

實例1

雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁之製備：

於氬大氣下，使用250毫升球狀燒瓶，並提供磁力攪拌棒，引進2毫升三異丁基鋁在30毫升戊烷中之溶液，然後將3.49克2，6-二-第三-丁基-4-甲基酚在40毫升戊烷中之溶液，逐滴注入並攪拌且於環境溫度下進行。於反應約30小時後，在眞空中蒸發戊烷，殘留白色固體之分析顯示，其基本上係藉雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)異丁基鋁所形成。

觸媒(化合物A1)之製備：

於氬大氣下，使用250毫升球狀燒瓶，並提供磁力攪拌棒，此程序係涉及引進2.75克七氧化二錸Re_2O_7，其係溶解於40毫升四氫呋喃(THF)中。將此溶液在固態二氧化碳丙酮浴中冷卻，並將2.97克雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)異丁基鋁在50毫升四氫呋喃中之溶液，加至其中，歷經30分鐘。其係相應於莫耳比Al:Re爲0.5:1。於添加操作結束時，使溫度上升至環境溫度，並再持續攪拌2小時。然後，將溶劑在眞空下蒸發，而獲得固態灰黑色團塊，再將其使用30毫升戊烷萃取五次。此戊烷萃取溶液爲褐紅色，使其蒸乾而獲得3.32克含有化合物A1之褐色粉末。使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7）

該粉末再次溶解於30毫升庚烷中。

觸媒(化合物B1)之特徵鑒定:

取出4.5毫升上文所製成化合物A1在庚烷中之溶液。使溶劑蒸發至乾燥，並添加10毫升甲苯以產生溶液。於該溶液中添加已溶解於3毫升甲苯中之0.11克2，2'-聯吡啶(bipy)。藉冷卻至-20℃，獲得0.1克化合物B1，呈黑色微結晶形式。藉NMR $^{1}H(CD_2Cl_2)$分析：δ [$C(CH_3)_3$]=1.40(s)，δ (對-CH_3)=2.23，δ (C_6H_2)=6.95，δ (配位bipy)=7.32-7.81-8.41-8.64 ppm。元素分析:C=47.46;H=5.66;N=3.17;Al=4.33; Re=26.4%重量比；對B1:$O_3Re(bipy)$-O-[$Al(OC_6H_2$-CH_3-(t-$C_4H_9)_2$)(THF)-O]$_2$-ReO_3(bipy)之計算值:C=47.54; H=5.33; N=3.82; Al=3.69; Re=25.4%重量比。自其推演出上文製成之化合物A1，係相應於下式:

O_3Re-O-[$Al(OC_6H_2$-CH_3-(t-$C_4H_9)_2$)(THF)-O]$_2$-ReO_3。

實例2

化合物A1在催化戊-2-烯置換反應之用途:

取出6.3毫升在實例1中製成之化合物A1在庚烷中之溶液，並轉移至100毫升球狀燒瓶中，其係置於氬大氣中並裝有磁力攪拌棒。將14毫升庚烷加至其中，並將燒瓶浸沒在25℃下恆溫控制浴中。然後，將5毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)注入該溶液中。於反應1小時後，戊-2-烯之轉化率爲50%。因此反應已完成，因爲在熱力學平衡下之最大轉化率係爲50%。產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式己-3-烯所構成，丁烯:己烯莫耳比爲1:1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 8 ）

實例3

觸媒(化合物A2)之製備：

使用實例1中所述之操作模式製備雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁。使用250毫升球狀燒瓶，其係置於氬大氣中，並具有磁力攪拌棒，此程序係涉及引進已溶解於25毫升四氫呋喃中之1.5克七氧化二銖Re_2O_7。將此溶液在固態二氧化碳-丙酮浴中冷卻，並在30分鐘期間內，於其中添加3.24克雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁與45毫升四氫呋喃之溶液。其係相應於Al:Re莫耳比爲1:1。在添加操作結束時，使溫度上升至環境溫度，並再持續攪拌2小時。然後，在眞空下蒸發溶劑，而得固態灰黑色團塊，然後使用30毫升戊烷萃取五次。自戊烷萃取之溶液係爲褐紅色，並將其蒸發至乾燥，獲得3.57克含有化合物A2之深褐色粉末。將該粉末再次溶解在30毫升庚烷中。

觸媒(化合物B2)之特徵鑒定：

取出11毫升上文所製成化合物A2在庚烷中之溶液。使溶劑蒸發至乾燥，並使用5毫升甲苯以產生溶液。於該溶液中添加已溶解於5毫升甲苯中之0.41克2，2'-聯吡啶。藉冷卻至-20℃，獲得0.2克化合物B2，呈黑色微結晶形式。藉NMR $^1H(CD_2Cl_2)$分析：δ [$C(CH_3)_3$]=1.46(s)，δ(對-CH_3)=2.29，δ(C_6H_2)=7.01，δ(配位bipy)=7.85-8.46-8.68 ppm。元素分析：C=51.57; H=6.22; N=3.52%重量比；對B2:$O_3Re(bipy)$-O-[$Al(OC_6H_2$-CH_3-(t-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

$C_4H_9)_2)(THF)-O]_3$-ReO_3(bipy) 之計算值：C=51.39; H=6.06; N=3.11%重量比。自其推演出上文製成之化合物A2，係相應於下式：O_3Re-O-[$Al(OC_6H_2$-CH_3-$(t$-$C_4H_9)_2)(THF)$-O]$_3$-ReO_3。

實例4

化合物A2在催化戊-2-烯置換反應之用途：

取出3毫升在實例3中所製成之化合物A2在庚烷中之溶液，並轉移至100毫升球狀燒瓶中，其係置於氬大氣中並裝有磁力攪拌棒。將20毫升庚烷加至其中，並將燒瓶浸沒在25℃下恆溫控制浴中。然後，將5毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)注入該溶液中。於反應1小時後，戊-2-烯之轉化率爲38%(在熱力學平衡下之最大轉化率爲50%)。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式己-3-烯所構成，丁烯:己烯莫耳比爲1:1。

實例5

化合物A2在催化戊-2-烯置換反應之用途：

取出3.7毫升在實例3中所製成之化合物A2在庚烷中之溶液，並轉移至100毫升球狀燒瓶中，其係置於氬大氣中並裝有磁力攪拌棒。將庚烷於真空下蒸發至乾燥，並將殘留固體再溶解於20毫升氯苯中。將球狀燒瓶浸沒在25℃下恆溫控制浴中。然後，將5毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)注入該溶液中。於反應1小時後，戊-2-烯之轉化率爲50%(在熱力學平衡下之最大轉化率爲50%)。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式己-3-烯所構成，丁烯:己烯莫耳比

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 10）

爲1:1。

實例6

化合物A2在催化油酸甲酯置換反應之用途:

取出3毫升在實例3中所製成之化合物A2在庚烷中之溶液，並轉移至100毫升球狀燒瓶中，其係置於氫大氣中並裝有磁力攪拌棒。將20毫升庚烷加至其中，並將燒瓶浸沒在25℃下恆溫控制浴中。然後，將5毫升油酸甲酯注入該溶液中。於反應1小時後，油酸酯之轉化率爲16%。

實例7

化合物A2在催化環戊烯開環聚合(藉置換之聚合)之用途:

將20毫升庚烷引進100毫升球狀燒瓶中，其係置於氫大氣下並裝有磁力攪拌棒，將燒瓶浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。然後，注入5毫升環戊烯，然後是3毫升在實例3中所製成之化合物A2在庚烷中之溶液。於反應4分鐘後，反應媒質之黏度已大爲增加。於1.5小時後，在眞空下蒸發庚烷，然後將產物以苯再溶解，並使用甲醇使聚合體沉澱。收集2.14克聚合體。

實例8

化合物A2在催化原冰片烯開環聚合之用途:

將5毫升庚烷引進100毫升球狀燒瓶中，其係置於氫大氣下並裝有磁力攪拌棒，將燒瓶浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。然後，注入0.97克原冰片烯，然後是3.5毫升在實例3中所製成之化合物A2在庚烷中之溶液。於反應30秒後，反應媒質固化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 11）

實例9

使用250毫升球狀燒瓶，並係置於氬大氣並具有磁力攪拌棒，引進2毫升三異丁基鋁與15毫升戊烷之溶液，然後將1.95克2，6-二苯基酚在15毫升戊烷與20毫升甲苯混合物中之溶液，逐滴注入並攪拌，且於環境溫度下進行。於反應約30小時後，在眞空下蒸發溶劑，並將殘留白色固體自甲苯再結晶。獲得1.32克產物，係呈白色結晶形式，其分析顯示其係由雙-(2，6-二苯基苯氧基)-異丁基鋁所形成。

使用250毫升球狀燒瓶，其係置於氬大氣中並具有磁力攪拌棒，引進0.556克七氧化二錸Re_2O_7，其係溶解於10毫升四氫呋喃中。將此溶液在固態二氧化碳-丙酮浴中冷卻，並將1.32克雙-(2，6-二苯基苯氧基)-異丁基鋁在15毫升四氫呋喃中之溶液，加至其中，歷經30分鐘。於添加操作結束時，使溫度上升至環境溫度，並再持續攪拌5小時。然後，將溶劑在眞空下蒸發，而產生固態灰黑色團塊，再將其使用15毫升甲苯萃取。此萃取溶液爲深褐色，並將其直接用以催化戊-2-烯之置換反應。

將含有萃取溶液之燒瓶，浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。然後，將3毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)注入該溶液中。於反應1小時後，戊-2-烯之轉化率係爲3%。於反應4天後，戊-2-烯之轉化率係爲29%。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式己-3-烯所形成，丁烯：己烯莫耳比爲1:1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度通用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 12）

實例10

觸媒之製備：

使用實例1中所述之操作模式，製備雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁。使用250毫升球狀燒瓶，其係置於氬大氣中並具有磁力攪拌棒，引進1克七氧化二錸Re_2O_7與30毫升乙醚。將此溶液在固態二氧化碳-丙酮浴中冷卻，並於其中添加2.16克雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁在30毫升乙醚中之溶液，歷經5分鐘。於添加操作結束時，使溫度上升至環境溫度，並再持續攪拌2小時。然後，在眞空下蒸發溶劑，而得深褐色固體團塊，再將其使用30毫升戊烷萃取三次。此戊烷萃取溶液係爲褐紅色並將其蒸發至乾燥，獲得2.66克深紅色粉末。將該粉末再次溶解於20毫升庚烷中。

在催化戊-2-烯置換反應上之用途：

取出3毫升上文製成之化合物在庚烷中之溶液，並轉移至100毫升球狀燒瓶中，其係置於氬大氣中，裝有磁力攪拌棒，並將其浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。然後，於此燒瓶中引進5毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)。於反應5分鐘後，戊-2-烯之轉化率爲50%(其表示在熱力學平衡下之最大轉化率)。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式己-3-烯所形成。

實例11

觸媒之製備：

使用實例1中所述之操作模式，製備雙-(2，6-二-第三-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 13）

丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁。將1克七氧化二錸Re_2O_7與15毫升二異丙基醚引進250毫升球狀燒瓶中，其係置於氬大氣中並具有磁力攪拌棒。將此溶液在固態二氧化碳-丙酮浴中冷卻，並於其中添加2.16克雙-(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯氧基)-異丁基鋁在30毫升二異丙基醚中之溶液，歷經5分鐘。於添加操作結束時，使溫度上升至環境溫度，並再持續攪拌2小時。然後，在眞空下蒸發溶劑，而得深褐色固體團塊，再將其使用20毫升戊烷萃取四次。此戊烷萃取溶液係爲褐紅色並將其蒸發至乾燥，獲得2.48克深紅色粉末。將該粉末再次溶解於20毫升庚烷中。

在催化戊-2-烯置換反應上之用途：

取出3毫升上文製成之化合物在庚烷中之溶液，並轉移至100毫升球狀燒瓶中，其係置於氬大氣中，裝有磁力攪拌棒，並將其浸沒在25℃下之恆溫控制浴中。然後，於此燒瓶中引進5毫升戊-2-烯(順式+反式混合物)。於反應2分鐘後，戊-2-烯之轉化率爲47%(在熱力學平衡下之最大轉化率爲50%)。此產物僅由順式與反式丁-2-烯及順式與反式己-3-烯所形成。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：　以銖及鋁化合物爲主成份之觸媒組合物，其製法及用於烯烴置換反應之用途）

本發明係關於新穎觸媒組合物，其含有至少一種相應於以下通式之銖與鋁化合物：$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$，其中R爲含有1至40個碳原子之烴殘基，例如烷基、環烷基、烯基、芳基及經取代之芳基或環烷基，該殘基可被烷氧基或鹵素取代，L爲合成溶劑，x係等於0或1，且n爲1至10之整數。本發明亦關於此種組合物之製備，及其使烯烴在均相中進行置換反應之用途。

法文發明摘要（發明之名稱：　COMPOSITIONS CATALYTIQUES A BASE DE COMPOSES DU RHENIUM ET DE L'ALUMINIUM, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA METATHESE DES OLEFINES）

La présente invention concerne de nouvelles compositions catalytiques contenant au moins un composé du rhénium et de l'aluminium répondant à la formule générale : $O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$ où R est un reste hydrocarbyle, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle et aryle ou cycloalkyle substitués, contenant de 1 à 40 atomes de carbone, ce reste pouvant être substitué par des groupes alkoxy ou par des halogènes, L est le solvant de synthèse, x est égal à 0 ou 1 et n est un nombre entier de 1 à 10. L'invention a aussi pour objet la préparation de ces compositions et leur utilisation pour la métathèse des oléfines en phase homogène.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A8
B8
C8
D8

85.10.21

公告本

六、申請專利範圍

1.一種觸媒組合物，其含有至少一種具下列通式之銖與鋁化合物：

$$O_3Re\text{-}O\text{-}[Al(OR)(L)_x\text{-}O]_n\text{-}ReO_3$$

其中R爲含有1至20個碳原子之烴殘基，n爲1至5之整數，x係等於0或1，且L表示合成溶劑。

2.根據申請專利範圍第1項之組合物，其中R係選自藉下列殘基所形成之族群：烷基、環烷基、烯基、芳基，及被至少一個烷基所取代之芳基或環烷基。

3.根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中R係選自藉下列殘基所形成之族群：烷基、環烷基、烯基及芳基，被至少一個烷基所取代之芳基或環烷基，該殘基係被至少一個烷氧基或至少一個鹵素所取代。

4.根據申請專利範圍第1項之組合物，其中R含有2至20個碳原子。

5.根據申請專利範圍第1項之組合物，其中R係選自藉下列殘基所形成之族群：乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、第三-丁基、環己基、苄基、二苯甲基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-甲氧苯基、4-甲氧苯基、2，6-二甲基苯基、2，6-二異丙基苯基、2-第三-丁基苯基、2-第三-丁基-4-甲基苯基、2，6-二-第三-丁基苯基、2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯基、2，4，6-三-第三-丁基苯基、2-苯基苯基、2，6-二苯基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基及五氟苯基。

6.根據申請專利範圍第1項之組合物，其中L係選自藉脂族

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

烴類、芳族烴類、鹵化烴類、醚類及硫化物類所形成之族群。

7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係使用於溶劑L_1中。

8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中溶劑L_1係選自藉脂族烴類、環脂族烴類、芳族烴類、鹵化烴類及硝基衍生物所形成之族群。

9. 一種製備根據申請專利範圍第1項之觸媒組合物之方法，其中係將七氧化二錸與至少一種式$(RO)_qAlR'_r$之鋁化合物反應，其中R爲含有1至20個碳原子之烴殘基，R'爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，且q與r係等於1或2，其方式係致使總和q+r係等於3，鋁化合物與錸之莫耳比係在0.2:1與10:1之間，且此反應係發生在溶劑L中，該溶劑係選自藉脂族烴類、芳族烴類、鹵化烴類、醚類及硫化物類所形成之族群，其反應溫度係在-80與+100℃之間。

10. 一種製備根據申請專利範圍第1項之觸媒組合物之方法，其中係將七氧化二錸與至少一種式AlR'_3化合物反應，其中R'爲含有1至20個碳原子之烷基殘基，以及與至少一種式ROH化合物反應，R係爲含有1至20個碳原子之烴殘基，反應係發生在溶劑L中。

11. 根據申請專利範圍第9或10項之製備方法，其中溶劑L係爲無水。

12. 根據申請專利範圍第9或10項之製備方法，其中在反應結

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

束時，係將溶劑至少部份移除，並將殘留物藉另一種溶劑L_1萃取。

13. 根據申請專利範圍第12項之製備方法，其中溶劑L_1係選自藉脂族烴類、環脂族烴類、芳族烴類、鹵化烴類及硝基衍生物所形成之族群。

14. 一種置換烯烴之方法，其特徵在於其係在-20與+200℃之溫度下操作，其壓力係致使反應物，至少對其大部份而言，係保持在液相中，且在根據申請專利範圍第1項所獲得之觸媒組合物存在下進行。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其特徵在於其係在0與100℃之溫度下操作。

16. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其特徵在於該烯烴類係選自藉下列烯烴所形成之族群，具有2至30個碳原子之單烯烴類，具有3至20個碳原子之環烯烴類，具有4至30個碳原子之多烯烴類，具有5至30個碳原子之環多烯烴類，具有2至30個碳原子之單烯烴類，且其帶有官能基，選自藉鹵素與酯基團所形成之族群，具有4至30個碳原子之多烯烴類，且其帶有官能基，選自藉鹵素與酯基團所形成之族群。

17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其特徵在於該烯烴類係選自藉乙烯、丙烯、丁烯類、戊烯類、環戊烯、環辛烯、原冰片烯、己-1-4-二烯、辛-1-7-二烯、環辛-1，5-二烯、原冰片二烯、二環戊二烯及油酸甲酯所形成之族群。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第14項之方法，其特徵在於其係在至少一種具有烷基化作用及/或路易士酸性質之助觸媒存在下進行。

19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其特徵在於該觸媒係選自藉鋁化合物、硼化合物、鎵化合物、錫化合物及鉛化合物所形成之族群。

20 根據申請專利範圍第19項之方法，其特徵在於該助觸媒係選自藉三氯化鋁、三溴化鋁、二氯乙基鋁、氯二乙基鋁、三乙基鋁、甲基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、三氟化硼、三氯化鎵、三溴化鎵、四甲基錫、四乙基錫、四丁基錫及四乙基鋁所形成之族群。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）