



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1639177 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 03805425.6

(22) 申请日 2003.03.04

(30) 优先权数据

60/363,725 2002.03.11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.09.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2003/006456 2003.03.04

(87) PCT申请的公布数据

W02003/078444 EN 2003.09.25

(73) 专利权人 陶氏技术投资有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 彭为骏 D·R·布赖恩特

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C07F 9/6574 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

(56) 对比文件

CN -A-1142224, 1997.02.05, 全文.

US -A-5874641, 1999.02.23, 全文.

审查员 刘文霞

权利要求书 9 页 说明书 31 页

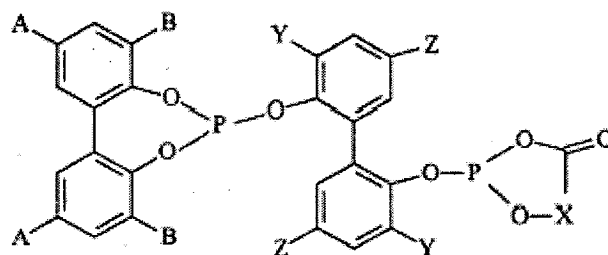
(54) 发明名称

用于羰基化过程的双亚磷酸酯

(57) 摘要

一种新型有机磷组合物及其合成,该组合物的特征在于一个亚磷酸盐部分,一个phosoxophite部分和大量空间位阻很大的取代基。该新型组合物可以用作VIII族过渡金属的phosoxophite配合物催化剂和配合物催化剂母体中用作配体,这些催化剂和催化剂母体可用在羰基化过程中,优选为加氢甲酰基化过程。此外,其公开了一种新的制备一氯化偶磷(phosphoromonochloridite)组合物的方法,此组合物可用作新型phosoxophite组合物的母体。

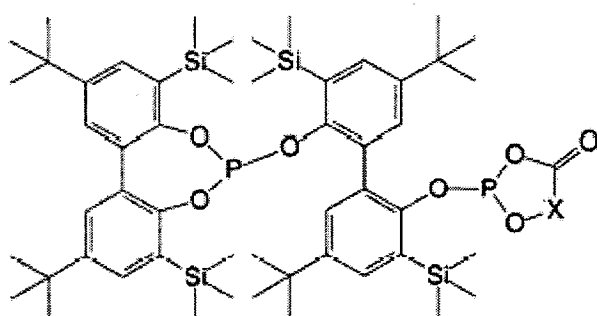
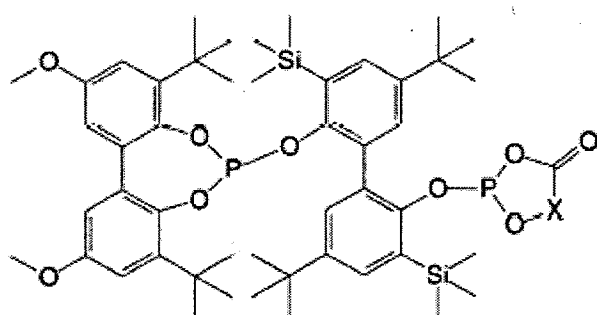
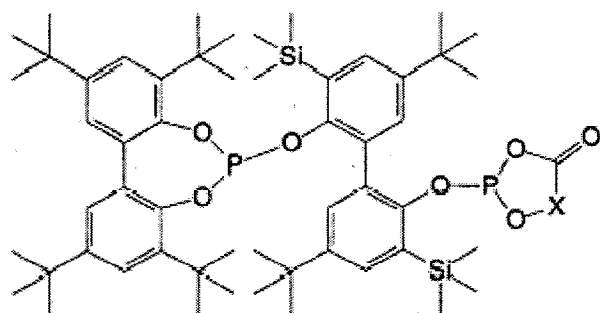
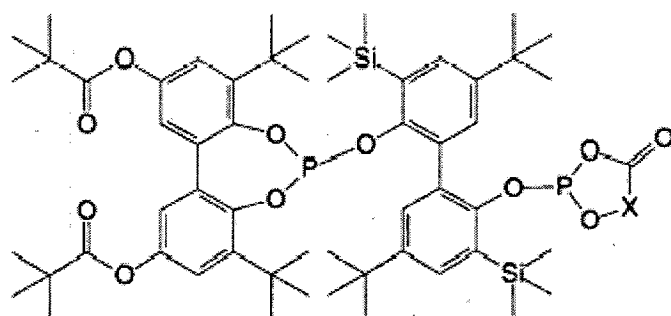
1. 一种具有以下通式的 phosoxophite 组合物：

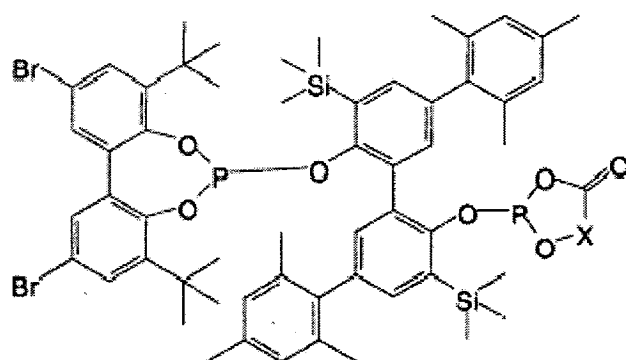
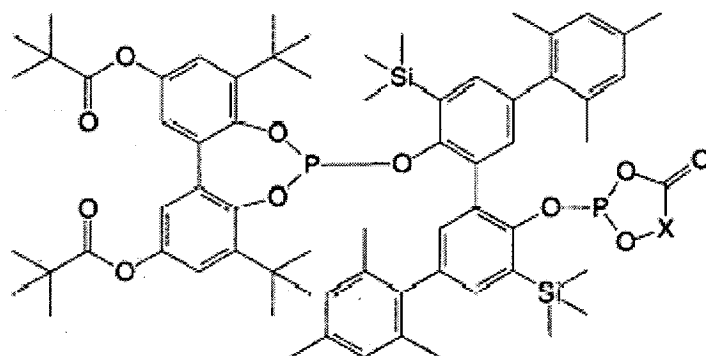
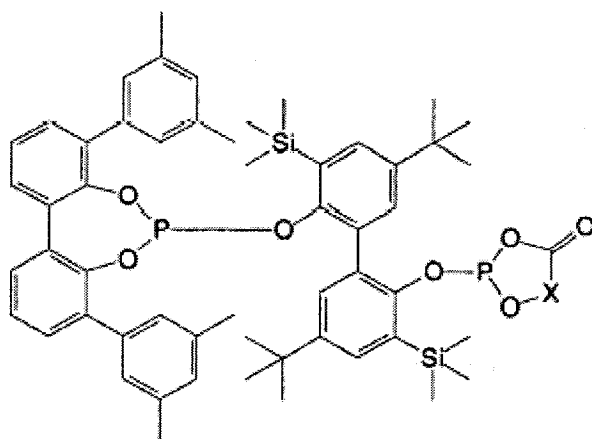
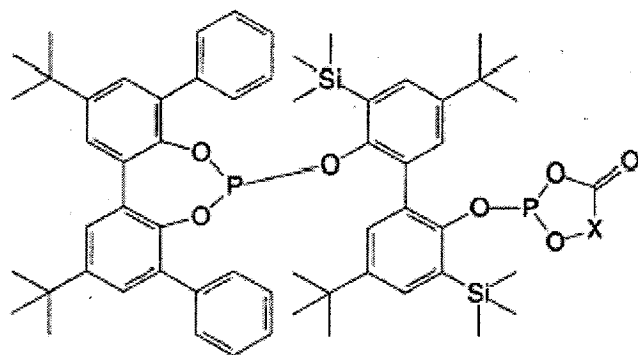


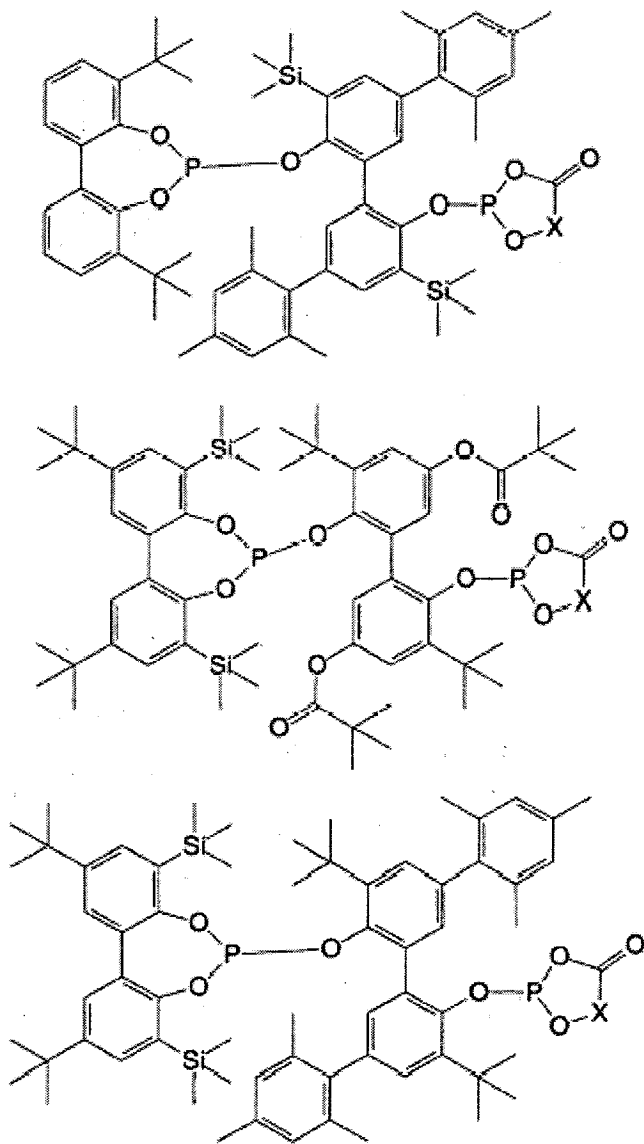
其中每个 A 独立地选自氢、氯、溴、碘、甲基、乙基、叔丁基、异戊基、叔戊基、叔辛基、甲氧基、乙酰基、丙酰基或三甲基乙酸基，每个 Z 独立地选自叔丁基、叔戊基、叔辛基、三（甲基）甲硅烷基、三（乙基）甲硅烷基、甲苄基、二甲基苯基、二乙基苯基、三甲基苯基或三甲基乙酸基，每个 B 独立地选自叔丁基、三甲基甲硅烷基、苯基、3,5-二甲基苯基或 3,4,5-三甲基苯基；每个 Y 独立地选自叔丁基或三甲基甲硅烷基，附带条件是至少一个 B 或至少一个 Y 是三（甲基）甲硅烷基，X 是烷基或芳基双基，选自亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚苯基、1,2-亚萘基、2,3-亚萘基、3,5-二氯-1,2-亚苯基、3,5-二溴-1,2-亚苯基、3-碘-5-甲基-1,2-亚苯基、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基、3,5,6-三氯-1,2-亚苯基、3-苯基-1,2-亚苯基、1,1-二乙基-1,1-亚甲基、1,1-亚环己基、1,1-亚环庚基或 3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基。

2. 根据权利要求 1 所述的 phosoxophite 组合物，其中两个 B 和两个 Y 均是三甲基甲硅烷基。

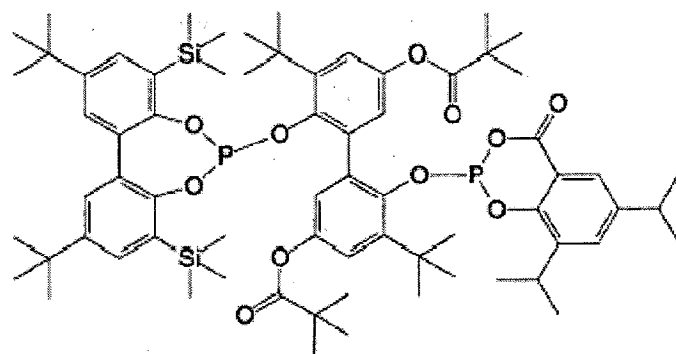
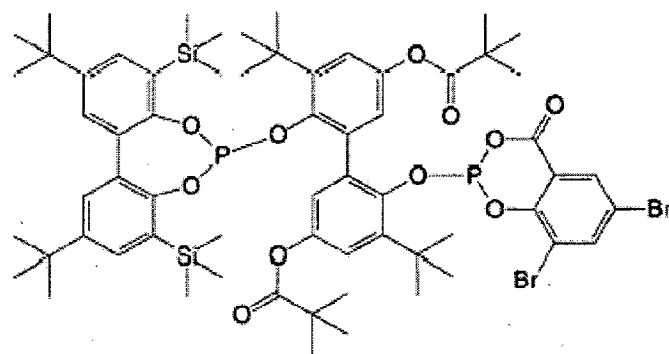
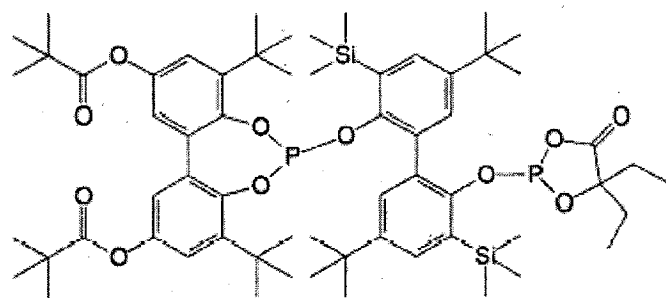
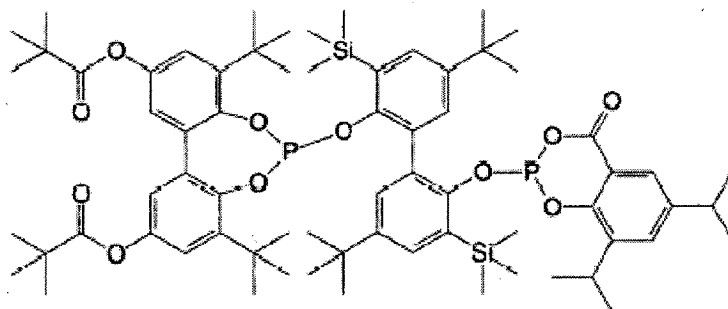
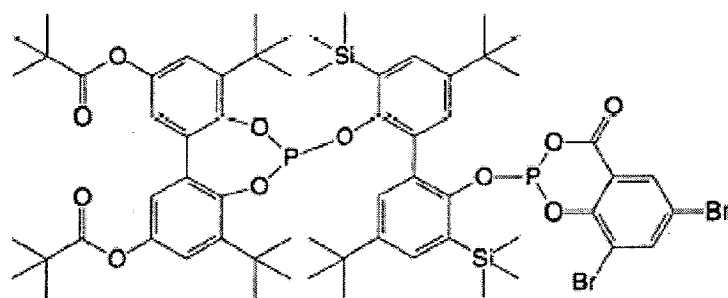
3. 根据权利要求 1 所述的 phosoxophite 组合物，选自下列结构式，其中 X 是烷基或芳基双基，选自亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚苯基、1,2-亚萘基、2,3-亚萘基、3,5-二氯-1,2-亚苯基、3,5-二溴-1,2-亚苯基、3-碘-5-甲基-1,2-亚苯基、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基、3,5,6-三氯-1,2-亚苯基、3-苯基-1,2-亚苯基、1,1-二乙基-1,1-亚甲基、1,1-亚环己基、1,1-亚环庚基或 3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基：

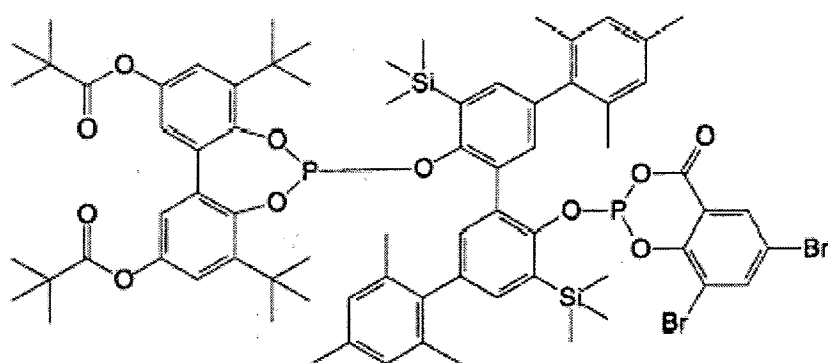
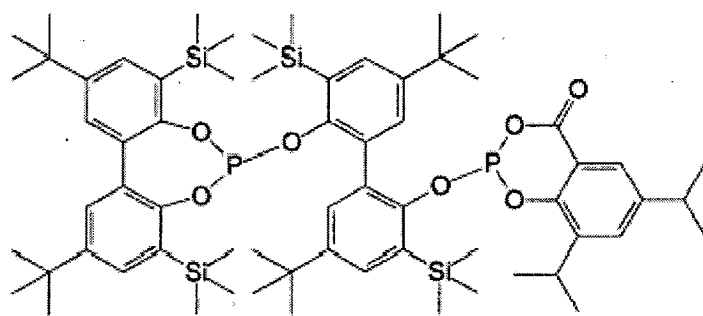
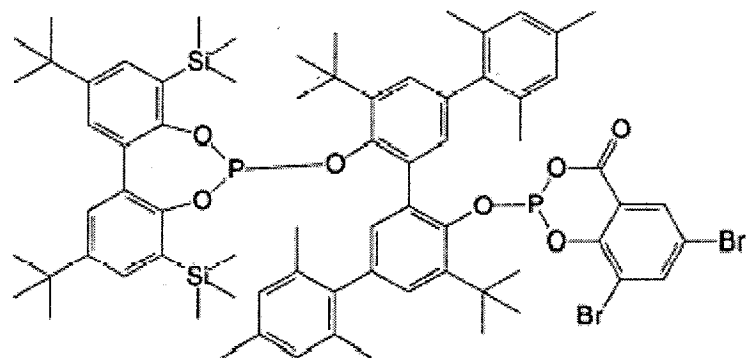
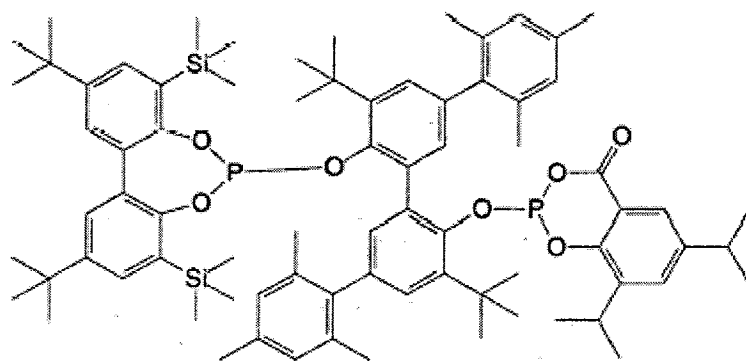


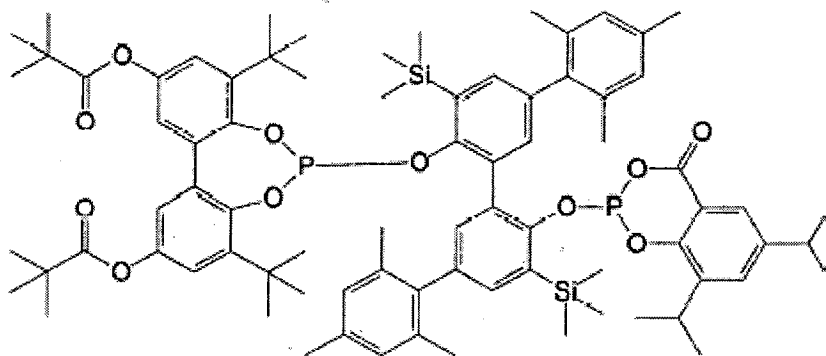




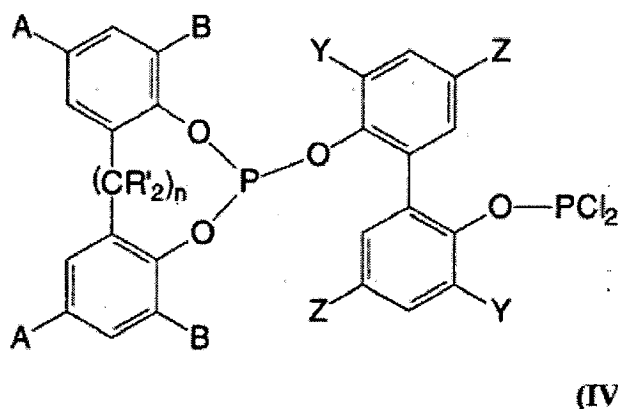
4. 根据权利要求1所述的phosoxophite组合物,选自:



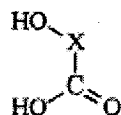




5. 一种制备权利要求1所述的phosoxophite组合物的方法,包括将如下列结构式表示的化合物:



其中A、B、Y和Z如权利要求1中定义的那样,且 $n = 0$,与一种如下列结构式表示的羧酸接触:



其中X如上文权利要求1中定义的那样,在碱的存在下,在足以制备权利要求1的phosoxophite组合物的反应条件下,进行接触。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述化合物对羟基酸的摩尔比为大于0.7/1,小于1.3/1。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中碱选自三烷基胺和N-杂环。

8. 根据权利要求5所述的方法,其中碱对所述化合物的摩尔比为大于2.2/1,小于2.7/1。

9. 根据权利要求5所述的方法,其中反应条件的温度高于 -35°C ,低于 60°C 。

10. 一种过渡金属配合物催化剂或配合物催化剂前体,其中含有连接到至少一分子根据权利要求1的phosoxophite组合物上的VIII族过渡金属,任选地,进一步连接到一氧化碳、氢、或同时连接到一氧化碳和氢上。

11. 根据权利要求10所述的过渡金属配合物催化剂或配合物催化剂前体,其中VIII族过渡金属选自钨、铪、钴和铈。

12. 根据权利要求10所述的过渡金属配合物催化剂或配合物催化剂前体,其中VIII族过渡金属为铪。

13. 根据权利要求12所述的过渡金属配合物催化剂或配合物催化剂前体,其中

phosoxophite 组合物选自权利要求 4 所述的 phosoxophite 组合物。

14. 一种含有一种有机溶剂、游离的作为 phosoxophite 配体的 phosoxophite 组合物和一种过渡金属配合物催化剂或配合物催化剂前体组合物的溶液,所述溶液含有连接到至少一个分子 phosoxophite 组合物上的 VIII 族过渡金属,其中游离的和成键的 phosoxophite 组合物选自权利要求 1 的通式。

15. 根据权利要求 14 所述的溶液,其中 VIII 族过渡金属选自钨、铼、钴和铱。

16. 根据权利要求 14 所述的溶液,其中 VIII 族过渡金属为铼。

17. 根据权利要求 14 所述的溶液,其中游离的和成键的 phosoxophite 组合物独立地选自在权利要求 4 中列示的 phosoxophite 组合物。

18. 一种羰基合成方法,包括在含有连接到至少一个分子 phosoxophite 组合物上的 VIII 族过渡金属的过渡金属配合物催化剂的存在下,任选地在游离的 phosoxophite 组合物的存在下,使烯属不饱和反应物与一氧化碳接触,其中烯属不饱和脂肪族烃具有 2 至 60 个碳原子和一种或多种不饱和基团且选自 α 烯烃、内烯烃、烷基链烯酸酯、链烯基链烷酸酯、链烯基烷基醚或链烯醇;其中,成键的和游离的 phosoxophite 组合物独立地选自在权利要求 1 中列示的通式,在足以制备相应的羰基合成有机化合物的羰基合成条件下进行化学接触。

19. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中 VIII 族过渡金属选自钨、铼、钴和铱。

20. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中游离的和成键的 phosoxophite 组合物独立的选自在权利要求 4 中列示的 phosoxophite 组合物。

21. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中烯属不饱和脂肪族烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十八烯、2-丁烯、2-甲基丙烯、异戊烯、2-戊烯、2-己烯、3-己烯、2-庚烯、环己烯、丙烯二聚物、丙烯三聚物、丙烯四聚物、2-乙基己烯、苯乙烯、3-苯基-1-丙烯、丁二烯、1,3-环己二烯、1,4-环己二烯、1,7-辛二烯、3-环己基-丁烯、烯丙醇、己-1-烯-4-醇、辛-1-烯-4-醇、乙烯基乙酸酯、乙酸烯丙酯、3-丁烯基乙酸酯、乙烯基丙酸酯、1-乙烯基-3-环己烯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲酯、3-丁烯基乙酸酯、乙烯基醚、乙烯基甲基醚、乙基烯丙基醚、n-丙基-7-辛烯酸酯、甲基-1-癸烯酸酯、3-丁烯腈、5-己烯酰胺、油酸甲酯、豆油、蓖麻油或 3-戊烯醇。

22. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中羰基合成过程在溶剂存在的条件下进行,溶剂选自饱和烃、芳香烃、醚、醛、酮、腈和缩醛产物。

23. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中所述羰基合成方法在游离 phosoxophite 组合物存在的条件下进行,此组合物选自权利要求 1 中的通式所表示的 phosoxophite 组合物。

24. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中 phosoxophite 组合物对 VIII 族过渡金属的摩尔比大于 1.2/1,小于 100/1。

25. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中一氧化碳部分的压力高于 7 千帕,低于 6895 千帕;并且其中在加氢甲酰基化过程中,氢部分的压力高于 35 千帕,低于 6895 千帕。

26. 根据权利要求 25 所述的羰基合成方法,其中气态氢对一氧化碳的 H_2/CO 的摩尔比高于 1/10,低于 100/1。

27. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中所述羰基合成方法是一个加氢甲酰基

化过程,其中过程温度高于 30℃,低于 150℃。

28. 根据权利要求 18 所述的羰基合成方法,其中过渡金属的浓度高于 10ppm,低于 1000ppm。

用于羰基化过程的双亚磷酸酯

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型有机磷组合物,其制备方法,及其在过渡金属配合物催化反应中的应用。优选地,本发明涉及一种新型有机磷组合物,及其在过渡金属磷配体配合物催化的羰基化过程,优选为加氢甲酰基化过程中的应用。

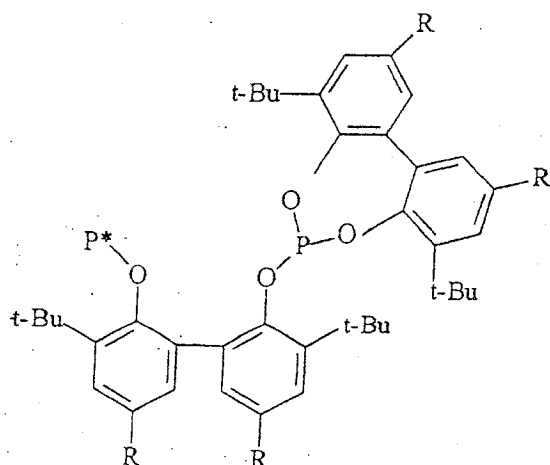
背景技术

[0002] 用于制造氧化产品的羰基化过程是公知的,而且通常包括有机化合物与一氧化碳和常见的第三种反应物,优选为氢气的反应。例如,参见 J.Falbe,“New Syntheses With Carbon Monoxide”,Springer Verlag,New York,1980。这种过程可以包括有机化合物,例如烯烃、炔烃、醇和活性氯化物,与一氧化碳,以及任选的氢、醇、胺或水的羰基化反应,还有不饱和功能化合物如不饱和酰胺与一氧化碳的环合反应。已知的羰基化反应的一个主要类别包括烯烃化合物与一氧化碳和氢一起加氢甲酰基化生成例如醛类的氧化产品,随后(如果需要)通过还原的方法,将醛还原为醇;或将醛还原性胺化成胺;或将醛氧化成羧酸;或缩醛反应后氧化为羟基酸。例如醇、羧酸和羟基酸的胺和氧化产品有多种用途,包括作为溶剂、表面活性剂、用于制备聚合物的单体、以及在药物和其它工业化学的合成中用作中间体。

[0003] 已经知道,可以通过金属配体配合物催化剂,特别是 VIII 族过渡金属-磷配体配合物催化剂促进羰基化过程。在以下参考资料中公开了各种三有机膦、三有机亚磷酸盐、二有机亚磷酸盐和双亚磷酸配体的大量加氢甲酰基化催化剂的典型工艺:US 3527809;US 4599206;US4748261;和 WO-A1-02/00670。不利的是,大量已公开的用于羰基化过程的过渡金属-磷配体配合物对于内烯烃仅显示出适中或较低的活性,并显示出不希望的长链 α -烯烃到内烯烃的异构化。此外,在本领域内公开的配合物不能轻易地微调,以便对期望的加氢甲酰基化产物提供高选择性。

[0004] 最近,D.Selent 等人在 Angewandte Chemie Int.Ed.,2001,40, No. 9.,1696-1698 中,公开了下文中显示的结构式 I 的不对称二配位磷配体,可用在内烯烃的加氢甲酰基化反应中。

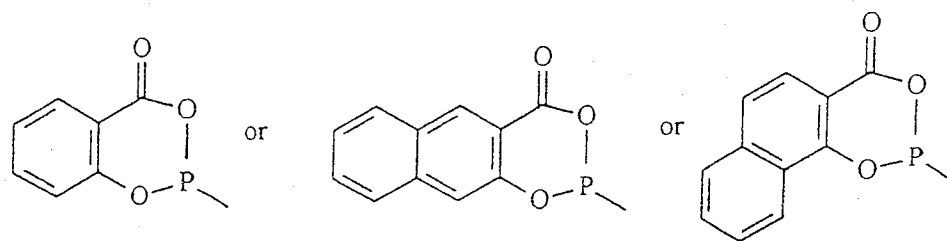
[0005]



(I)

[0006] 在结构式 I 中,每个“t-Bu”代表叔丁基部分;每个 R 是相同的,都是叔丁基或甲氧基(-OCH₃)取代基;P* 是选自下列三种结构式之一的含磷部分:

[0007]

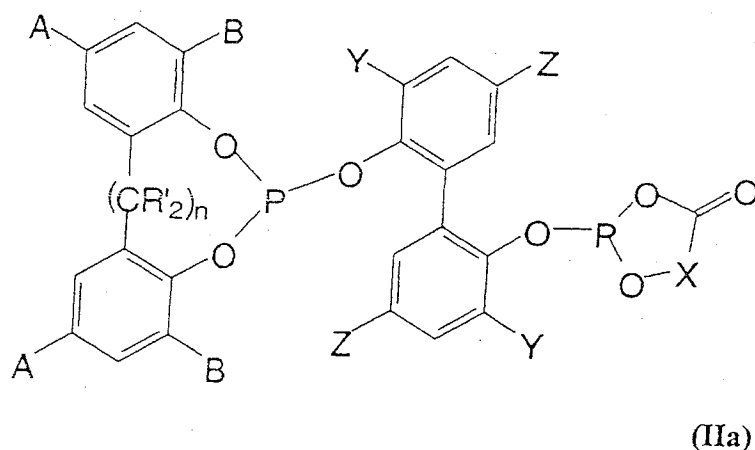


[0008] 虽然这些现有工艺的配体对于端烯烃和内烯烃的加氢甲酰基化是具有足够活性的,但是它们仅达到难以接受的低的正构(N)产物对异构(I)产物的低选择性,当正构醛类为合意的产物时,如测量的 N:I 摩尔比通常仅为 2/1 到 4/1。具有这样的低 N:I 选择性,合意的正构产物的收率也低得不可接受,当端烯烃和内烯烃均用作基质时,为小于大约 75mol%。当 3-戊烯-1-醇用作基质时,这些现有工艺的配体也缺乏异构化选择性,以低于大约 70mol% 的收率制得 6-羟基己醛。6-羟基乙醛是一种制备己内酰胺的母体,其自身可用在尼龙-6 的制造中。

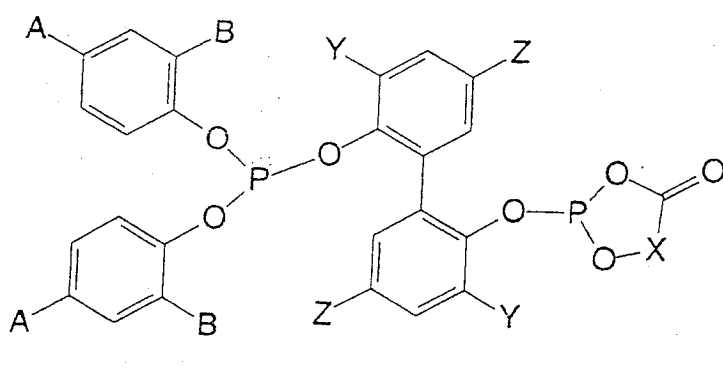
[0009] 考虑到以上问题,在本领域内继续进行研究以发现能够提供在羰基化过程中,优选在加氢甲酰基化过程中,能够提供改善的活性、改善的异构化选择性、改善的微调选择性,以及改善的稳定性的新型磷配体。

发明内容

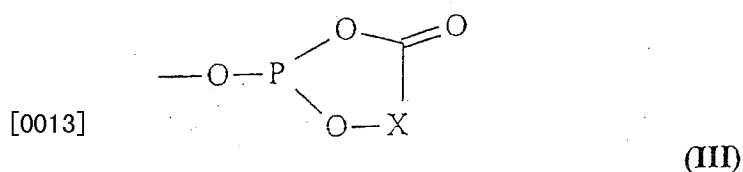
[0010] 在第一方面,本发明提供一种新型有机磷组合物,选自由这里的通式 IIa 和 IIb 表示的组合物:



[0011]



[0012] 其中每个 A 和 Z 独立地选自氢、卤素、一价烃基,和三(烷基)甲硅烷基;每个 B 和 Y 独立地选自芳基、叔烷基和三(烷基)甲硅烷基,附带条件是至少一个 B 或至少一个 Y 是三(烷基)甲硅烷基;每一个 R^1 独立地选自氢、一价烷基和一价芳基; n 是一个 0 到 2 之间的整数; X 选自烷基和芳基双基及其取代衍生物。为了本发明的目的,具有结构 III 的结构式 IIa 或 IIb 的部分,显示如下:



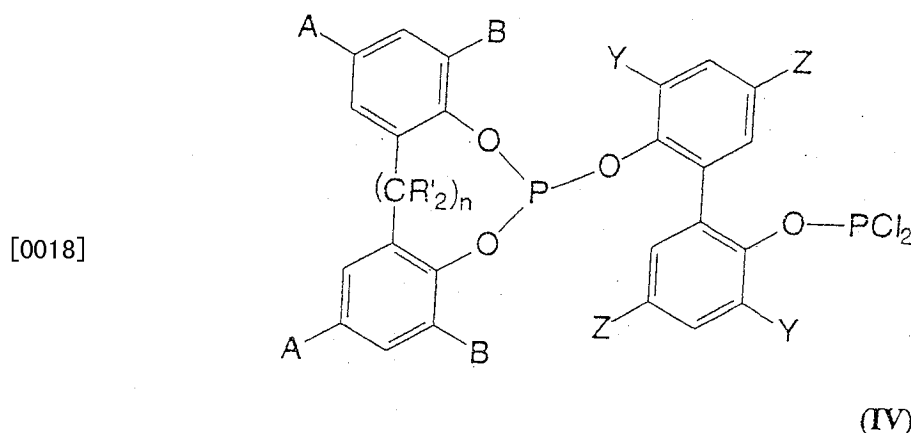
[0014] 可以被称作“phosoxophite”部分,其特征在于,在传统亚磷酸酯构造中的磷原子与一个氧原子进一步键合到羰基部分。因此,本发明的新型磷化合物应在下文中被称作“phosoxophite”组合物。

[0015] 本发明的新型 phosoxophite 组合物能够用作在羰基化过程中,优选在加氢甲酰基化过程中使用的催化剂和催化剂母体组合物中的配体。与在先工艺的羰基化反应催化剂相比,新型 phosoxophite 组合物有利地为羰基化反应提供一种具有更高活性、提高的异构化选择性和提高的微调选择性。在本发明的优选实施例中,在 3-戊烯-1-醇的加氢甲酰基化过程中可以达到超过大约 80mol% 的 6-羟基己醛的收率。此外,与在先工艺的配体相比,

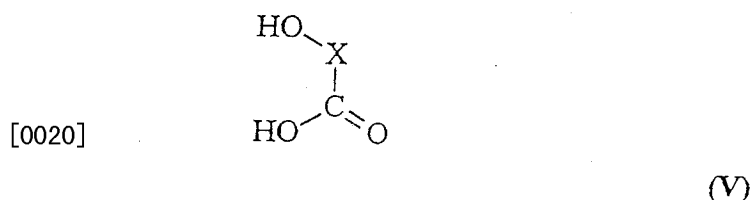
通过使用本发明的新型组合物作为配体,明显提高了在内烯烃和端烯烃的加氢甲酰基化中得到的正构产物与异构产物的摩尔比 $N : I$ 。在端烯烃的加氢甲酰基化中作为进一步的有利条件在于,可以通过使用本发明的新型组合物配体,以显著降低端烯烃到内烯烃的不可取的异构化。

[0016] 下面,说明书将详细描述关于结构式 IIa 所述的某种合成过程;但是此说明书不能具体地限定在这个范围内。因此,除了在结构式 IIa 中连接两个含有取代基 A 和 B 的苯环的桥联原子或化学键在与结构式 IIb 相关的工艺操作应用中均不存在之外,所述用于结构式 IIa 的此类工艺操作条件,应同样完全适用于结构式 IIb。

[0017] 在第二方面,本发明是一种制备具有结构式 IIa 的 phosoxophite 组合物的新型合成工艺,包括接触由结构式 IV 表达的二氯-二磷酸盐组合物:



[0019] 其中 A、B、 R^1 、Z、Y 和 n 如上面与结构式 IIa 相关联的定义,与结构式 V 表达的羧基酸:



[0021] 其中 X, 如上文所述,选自烷基和芳基双基及其取代的衍生物;在足以制备结构式 IIa 的 phosoxophite 组合物的反应条件下进行组合物 V 与组合物 IV 的接触。前文所述的本发明的合成工艺,有利并有效地制备新型 phosoxophite 组合物 IIa, 如上文所示。IIb 的组合物可以以相似的方法制备。

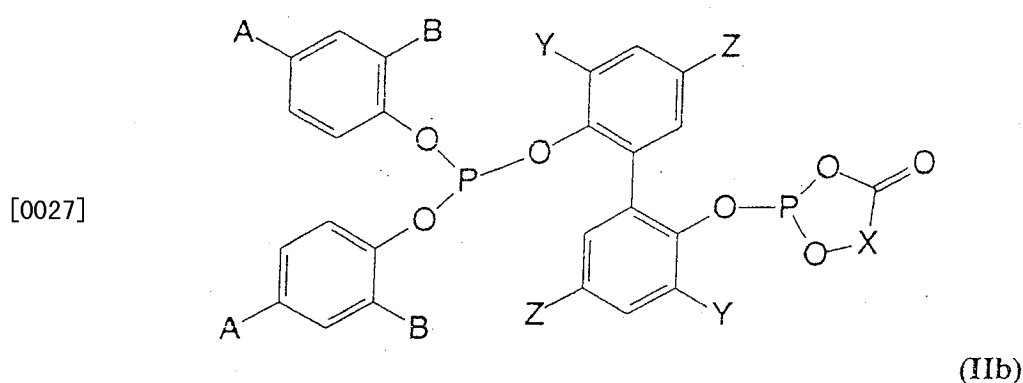
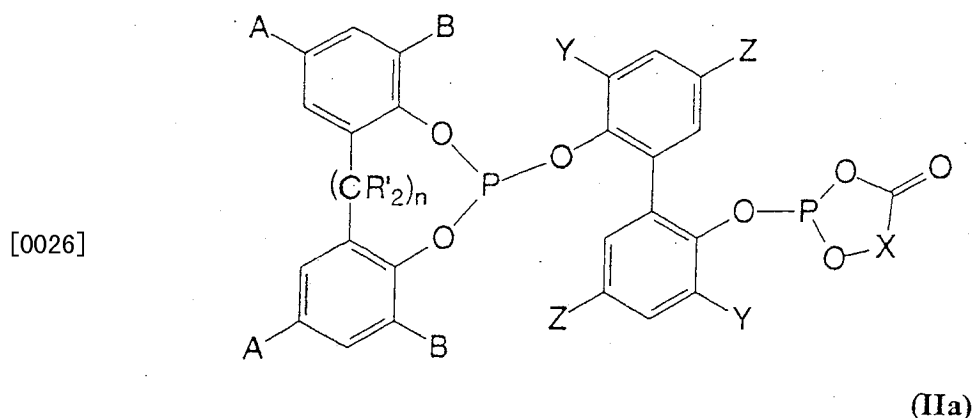
[0022] 在第三方面,本发明提供一种新型配合物催化剂和配合物催化剂母体组合物,其含有联接到至少一个上述结构式 IIa 和 IIb 的 phosoxophite 配体上的 VIII 族过渡金属,过渡金属任选地进一步连接到一氧化碳、氢、或同时连接到一氧化碳和氢上。在第四及相关方面,本发明提供一种配合物催化剂溶液或配合物催化剂母体溶液,其含有一种溶剂,一种配合物催化剂或催化剂母体组合物,其中含有连接到至少一个 phosoxophite 配体上以及任选的游离 phosoxophite 配体上 VIII 族过渡金属;其中,在上文中成键的和游离的 phosoxophite 配体由上文的结构式 IIa 和 IIb 表示;其中任选地, VIII 族过渡金属可以进

一步连接到一氧化碳、氢、或同时连接到一氧化碳和氢上。新型催化剂和催化剂母体组合物和其新型溶液特别可用于羰基化过程,优选为加氢甲酰基化过程。出乎意料的是,与现有工艺的羰基化催化剂相比,本发明的新型羰基化催化剂提供了更具活性和更具选择性的羰基化催化剂。

[0023] 在第五方面,本发明提供一种新型羰基化方法,包括在 VIII 族过渡金属-phosoxophite 配体配合物催化剂的存在下,将一种能够被羰基化的有机化合物与一氧化碳相接触,其中 phosoxophite 配体在上文中由结构式 IIa 和 IIb 表示,在足以制备相应的羰基化有机化合物的羰基化条件下进行接触。包括一个本发明的优选的加氢甲酰基化方法的本发明的新型羰基化方法可以用于制备有用的有机中间体、溶剂和单体中。可以在尼龙-6 的制备过程中使用的己内酰胺是这样一种有用的有机单体,它可以利用羰基化催化剂和优选的本发明的加氢甲酰基化方法来制备。

[0024] 发明的详细说明

[0025] 在一个主要方面,这里描述的本发明属于一种全新类别的有机磷组合物,以下称为“phosoxophite”组合物,其由下文中所附通式 IIa 和 IIb 来表示:



[0028] 其中每个 A 和 Z 独立地选自氢、卤素、一价烃基,和三(烷基)甲硅烷基;每个 B 和 Y 独立地选自芳基、叔烷基和三(烷基)甲硅烷基,附带条件是至少一个 B 或至少一个 Y 是三(烷基)甲硅烷基;X 选自烷基和芳基双基及其取代衍生物;每一个 R¹ 独立地选自氢、一价烷基和一价芳基;以及, n 是一个 0 到 2 之间的整数。优选地,每个 A 和 Z 独立地选自氢、卤素、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、脂环基、烷氧基、芳氧基、烃基羰基 [-C(O)R²]、和烃基

羧基 $[-OC(O)R^2]$ (其中 R^2 为一价烃基)、和三(烃基)甲硅烷基,该有机的烃基和三(烃基)甲硅烷基,优选含有 1 到大约 20 个碳原子;更优选选自氯、溴、碘、以及烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、脂环基、烃基羰基、烃基羧基、和三(烃基)甲硅烷基、前述的含有 1 到大约 20 个碳原子的烃基和三(烃基)甲硅烷基。A 和 Z 所代表的特殊的说明性的一价基团包括但不限于,如烷基基团:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、仲戊基、叔戊基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、异壬基、异癸基、十八烷基等等;芳基包括苯基、萘基、蒽基等等;芳烷基包括苄基、苯乙基等等;烷芳基包括甲基苯基、甲基苄基、二甲基苯基、二乙基苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、p-烷基苯基等等;脂环基包括环戊基、环己基、环辛基、环己基乙基、1-甲基环己基等等;烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基等等;芳氧基包括苯氧基、萘氧基等等;烃基羰基包括甲基羰基、乙基羰基等等;烃基羧基包括三(甲基)乙酸基、三(乙基)乙酸基、三(苯基)乙酸基等等;以及三(烃基)甲硅烷基包括三(甲基)甲硅烷基、三(乙基)甲硅烷基、三(苯基)甲硅烷基等等。最优选地,每个 A 独立地选自氢、氯、溴、碘、甲基、乙基、叔丁基、异戊基、叔戊基、叔辛基、甲氧基、乙酰基 $[CH_3C(O)-]$ 、丙酰基 $[CH_3CH_2C(O)-]$ 和三甲基乙酸基 $[(CH_3)_3C-C(O)O-]$ 。最优选地、每个 Z 独立地选自叔丁基、叔戊基、叔辛基、三(甲基)甲硅烷基、三(乙基)甲硅烷基、甲基苄基、二甲基苯基(更优选为 2,6-二甲基苯基)、二乙基苯基、三甲基苯基(更优选为 2,4,6-三甲基苯基)和三甲基乙酸基。

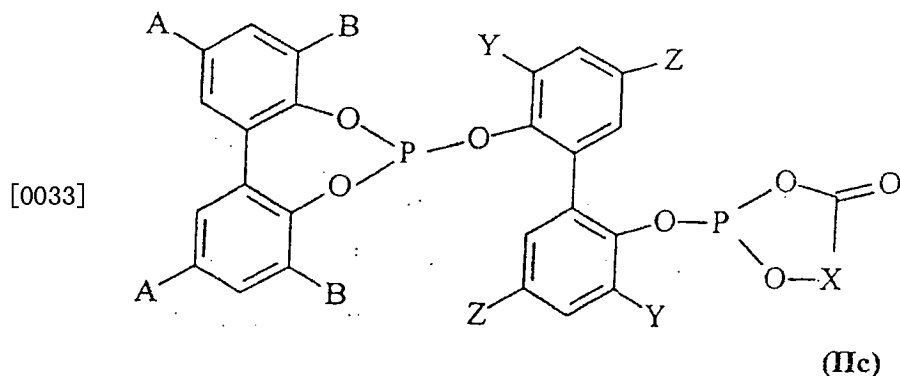
[0029] 结构式 IIa 和 IIb 的 B 和 Y 取代基各自独立地选自芳基、叔烷基和三(烃基)甲硅烷基,附带条件是至少一个 B 或至少一个 Y 是三(烃基)甲硅烷基。优选地,每个 B 和 Y 独立地选自叔烷基、在芳基的邻位没有取代基的芳基和烷芳基、和三(烃基)甲硅烷基、前述基团具有 3 到大约 30 个碳原子,附带条件是至少一个 B 或至少一个 Y 为三(烃基)甲硅烷基。叔烷基合适的例子包括但不限于叔丁基、叔戊基、叔辛基等等;芳基包括苯基、萘基、蒽基等等;烷芳基包括甲基苯基、甲基苄基、二乙基苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、对烷基苯基等等;以及,三(烃基)甲硅烷基包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基等等。更优选地,每个 B 独立地选自叔丁基、三甲基甲硅烷基、苯基、二甲基苯基(优选为 3,5-二甲基苯基)和三甲基苯基(优选为 3,4,5-三甲基苯基),与前述附加条件一致。更优选地,每个 Y 独立地选自叔丁基和三甲基甲硅烷基、与前述附加条件一致。作为优选的附加条件,优选地,至少两种组合的 B's 和 Y's 为三(烃基)甲硅烷基。最为更优选的附加条件,两个 B's 都是三(烃基)甲硅烷基或两个 Y's 均是三(烃基)甲硅烷基。

[0030] 任选地,任何与 A、B、Y 和 Z 相关联的前述基团可以是取代的,术语“取代的”包括任何取代基,也就是说,卤素、硝基、氨基、氰基、三氟甲基、羟基、磺酰基、亚磺酰基、以及与结构式或其催化性能与稳定性能互不干扰的任何种类的有机取代基(例如烷基、芳基、烷氧基、酰氨基、酰基、羰氧基、氧羰基、三(烃基)甲硅烷基、醚基、膦酰基(phosphonyl)和亚硫酰基)。

[0031] 进一步对于结构式来说, X 可以是任何能在 III 和结构式 IIa 和 IIb 中显示的 phosoxophite 片段中形成环状系统的烷基或芳基双基。典型的, X 包括任何具有两个相邻的成键位点(例如 1,2-芳基或 2,3-芳基等等)的芳基双基,以便形成 6 元 phosoxophite 环。可供选择地, X 可以是一个 1 到 3 个碳原子(不包括在附属的取代基中的碳原子,这个附

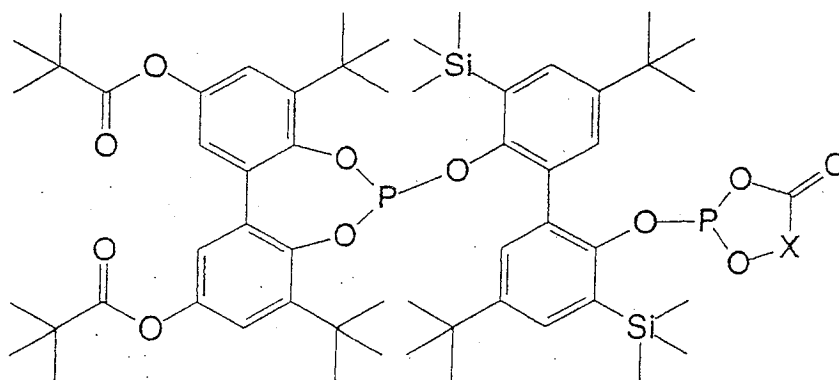
属取代基包括 1 到 20 个碳原子) 的烷基双基, 以便形成 5、6 或 7 元环。只要取代基不会妨碍 phosoxophite 组合物的所需性质, 附属取代基包括, 例如, 卤素、硝基、氰基、烷氧基、 C_{1-20} 烷基和 $-C(O)R^3$, 其中 R^3 是氢或 C_{1-20} 烷基。X 表示的说明性烷基和芳基双基包括但不限于亚甲基 ($-\text{CH}_2-$)、1,2-亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、1,3-亚丙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、1,2-亚苯基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、1,2-亚萘基 ($-\text{C}_{10}\text{H}_6-$)、2,3-亚萘基 ($-\text{C}_{10}\text{H}_6-$)、3,5-二氯-1,2-亚苯基、3,5-二溴-1,2-亚苯基、3-碘-5-甲基-1,2-亚苯基、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基、3,5,6-三氯-1,2-亚苯基、3-苯基-1,2-亚苯基、1,1-二乙基-1,1-亚甲基、1,1-亚环己基、1,1-亚环庚基、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基等等。更优选地, X 选自 1,1-烷基、1,2-烷基、1,2-亚苯基、1,2-亚萘基和 2,3-亚萘基双基, 及其取代衍生物, 更优选为卤素和其烷基取代的衍生物。

[0032] 至于结构式 IIa, 每个 R^1 可以独立地选自氢、一价烷基、一价芳基, 优选为氢、一价 C_{1-6} 烷基和苯基。最优选地, 每个 R^1 选自氢、甲基和乙基; 以及, n 是 0、1 或 2。当 n 为 0 时, 没有桥联两个带有取代基 A 和 B 的苯环的碳原子, 由此通过一个单独的 C-C 键连接苯环以生成联苯环系统。更优选地, n 为 0, 组合物由结构式 IIc 表示:



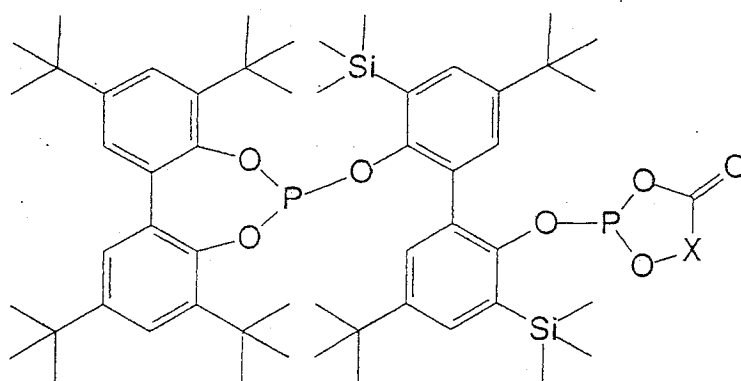
[0034] 其中 A、B、Y、Z 和 X 如前文所述。

[0035] 更优选地, 本发明的 phosoxophite 组合物选自下述物种:

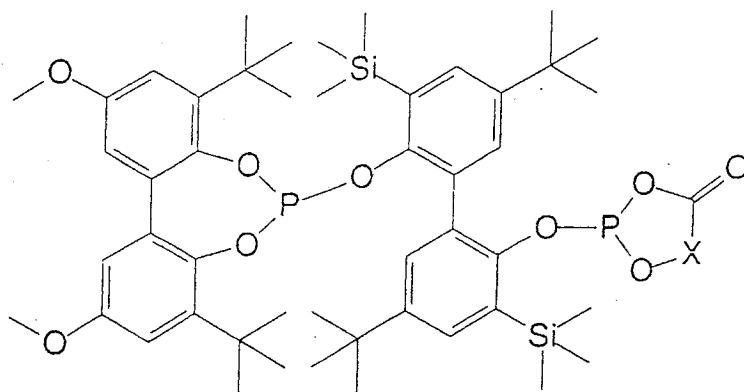


Phosoxophite A

[0036]

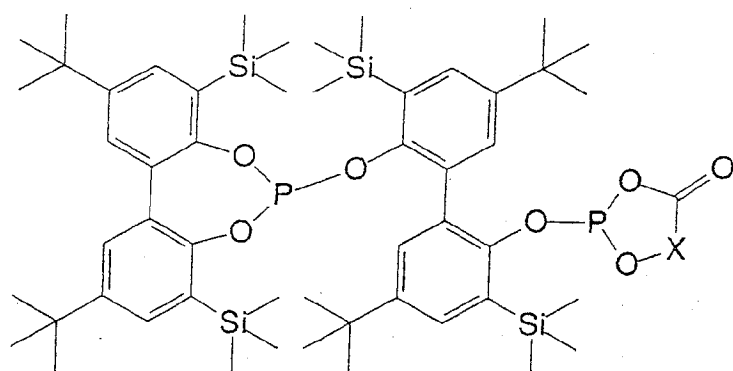


Phosoxophite B

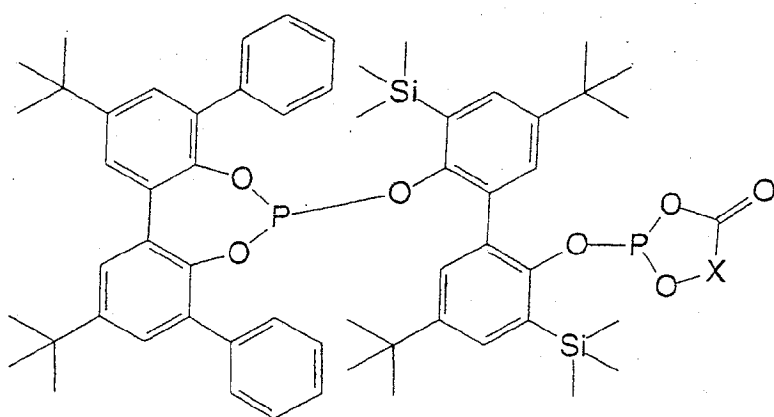


Phosoxophite C

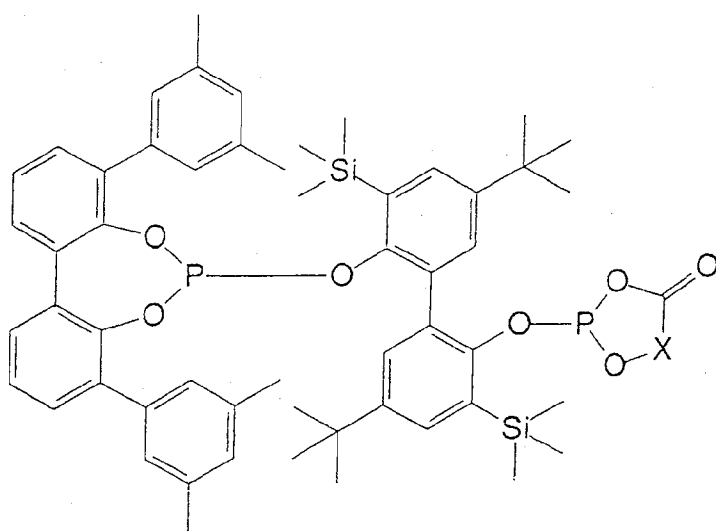
[0037]



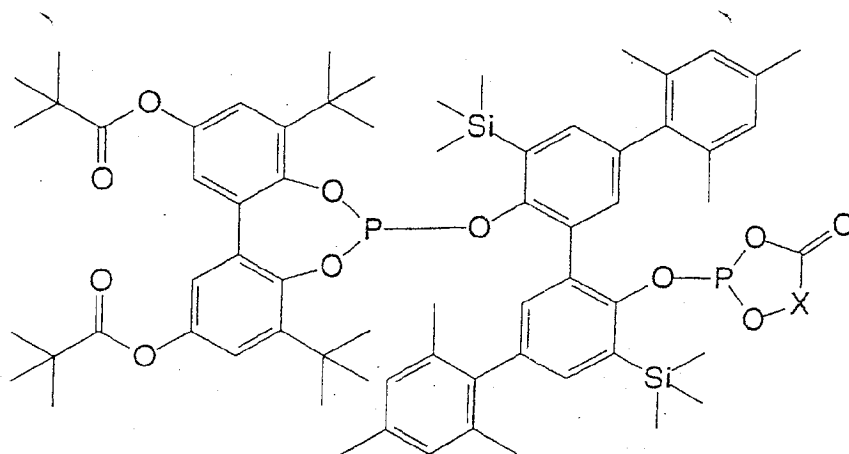
Phosoxophite D



Phosoxophite E

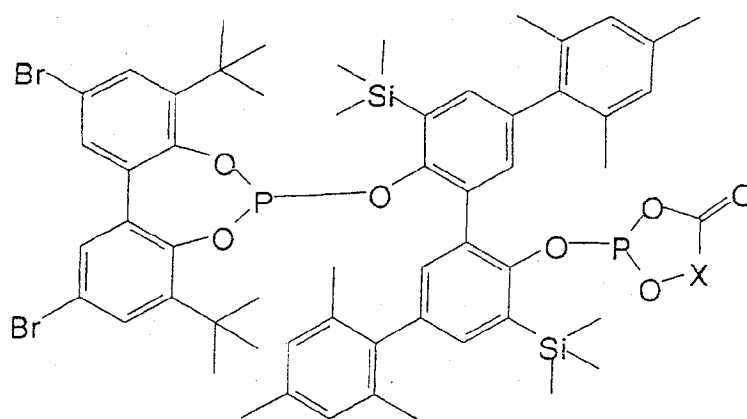


Phosoxophite F

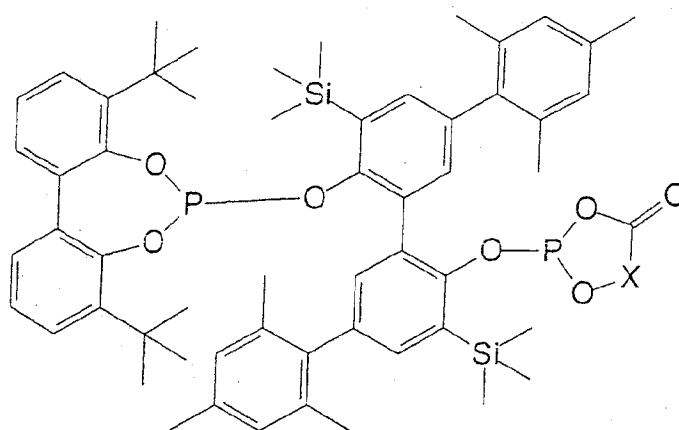


Phosoxophite G

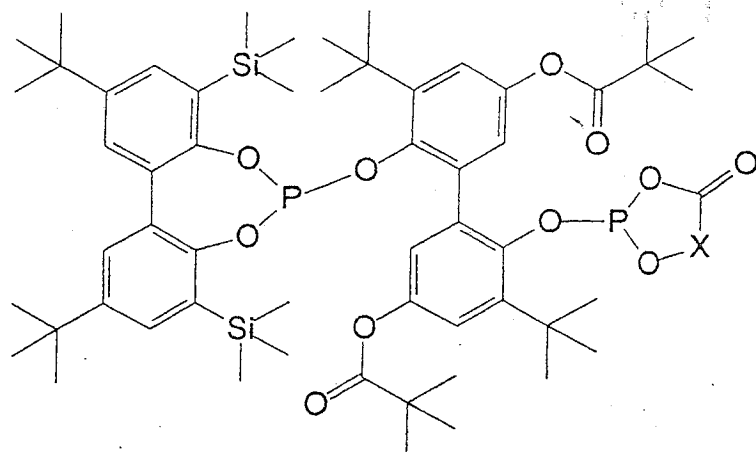
[0038]



Phosoxophite H

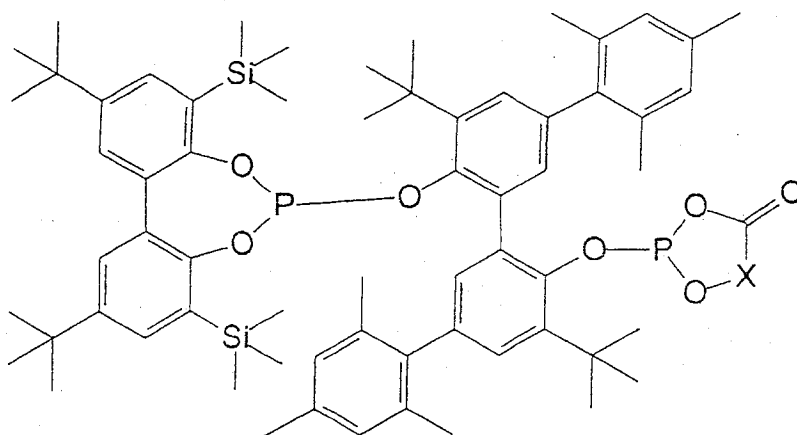


Phosoxophite I



Phosoxophite J

[0039]

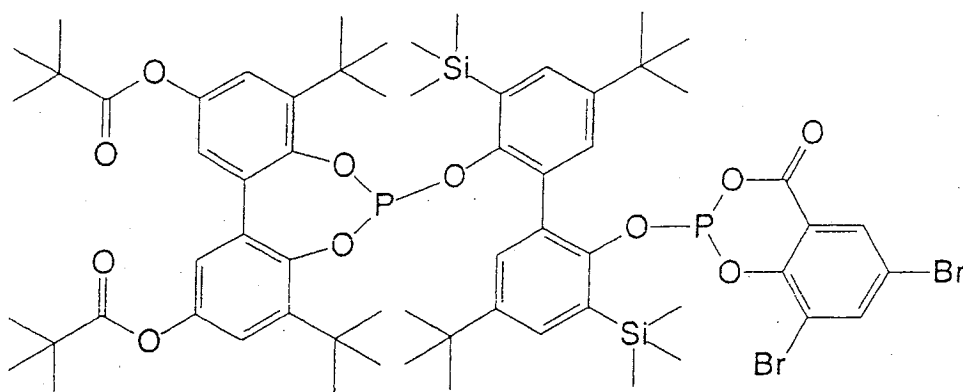


Phosoxophite K

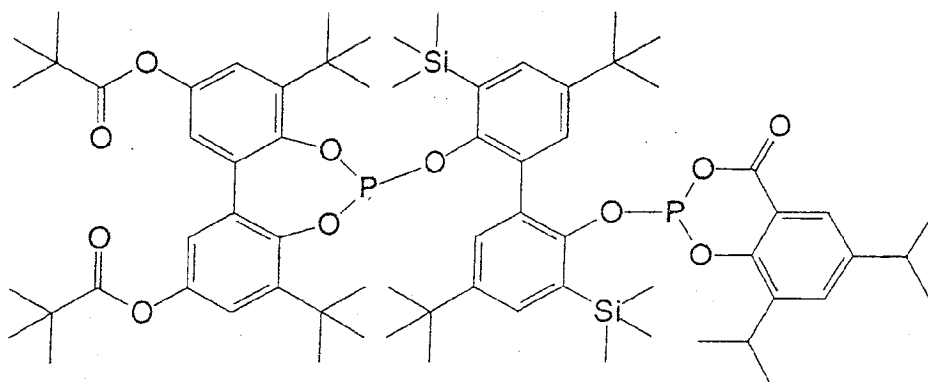
[0040] 其中,在上述结构式 A 到结构式 K 的物种中, X 是如在前文中定义的那样,为任意的烷基或芳基双基;更优选为 1,2-亚苯基、3,5-二溴-1,2-亚苯基、3,5-二(异丙基)-1,2-亚苯基、1,1-二乙基亚甲基、1,1-亚环己基和 1,1-亚环庚基。

[0041] 最优选地,本发明的 phosoxophite 组合物选自如下物种:

[0042]

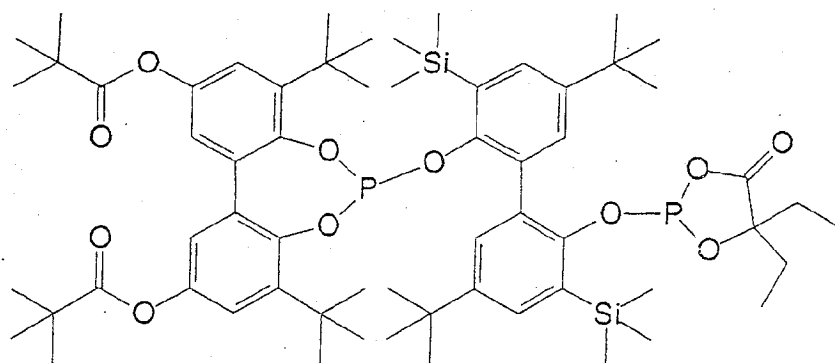


Phosoxophite M

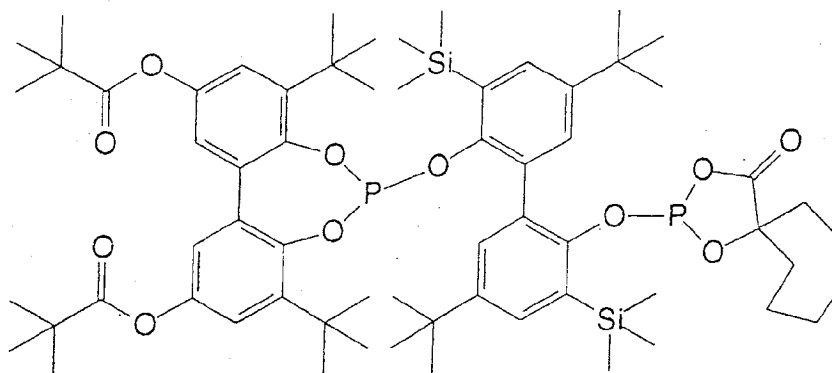


Phosoxophite N

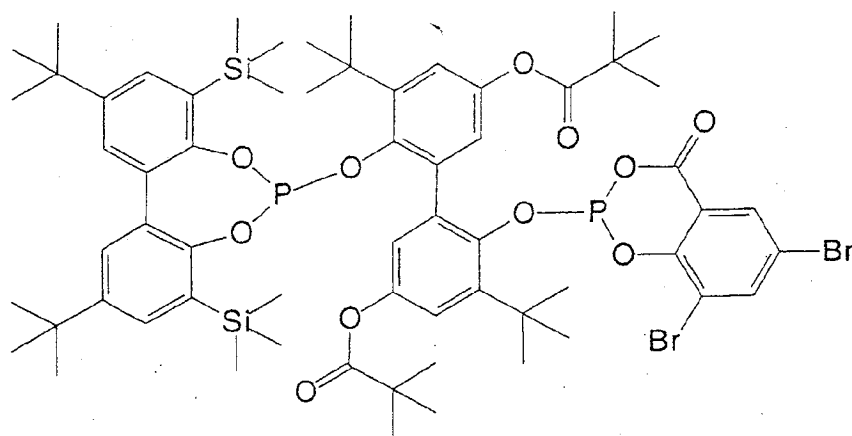
[0043]



Phosoxophite O

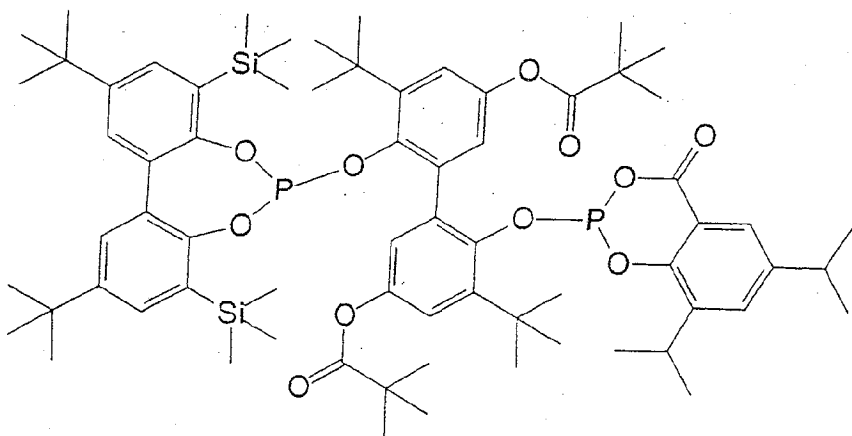


Phosoxophite P

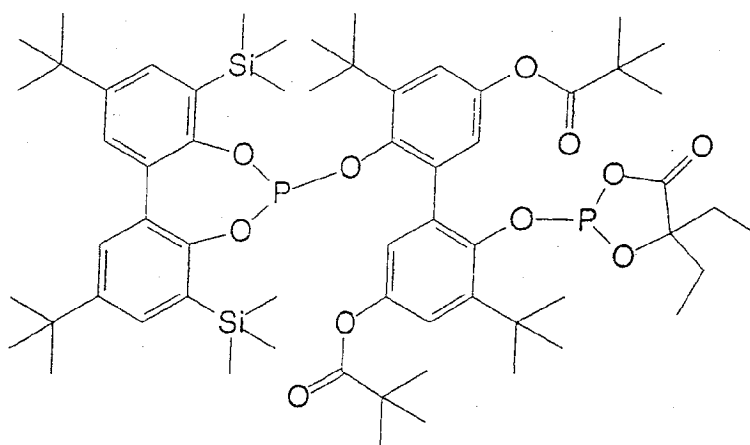


Phosoxophite Q

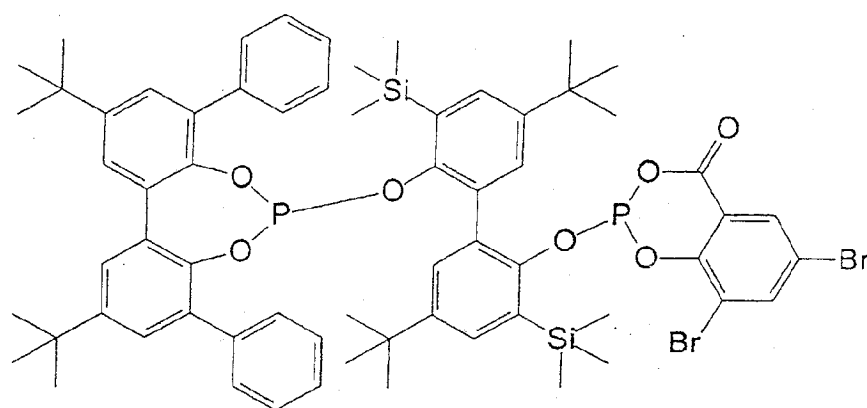
[0044]



Phosoxophite R

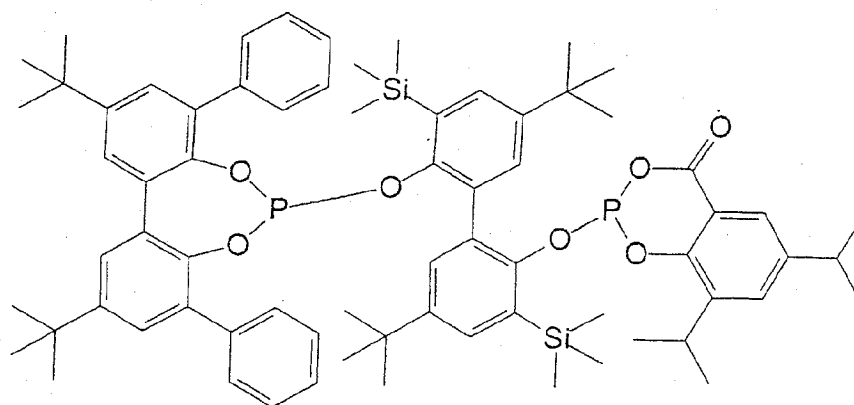


Phosoxophite S

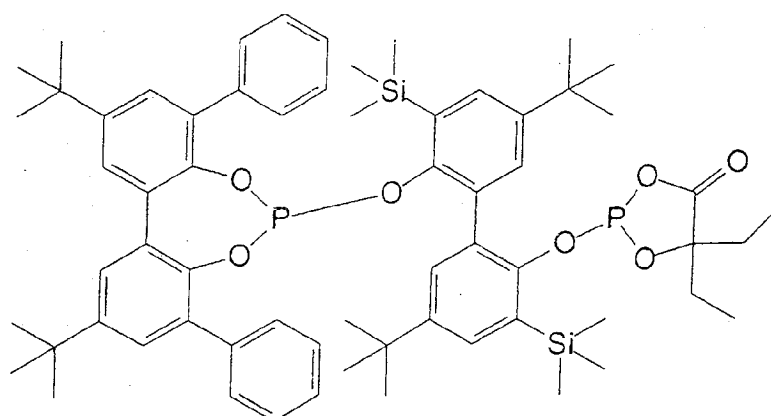


Phosoxophite T

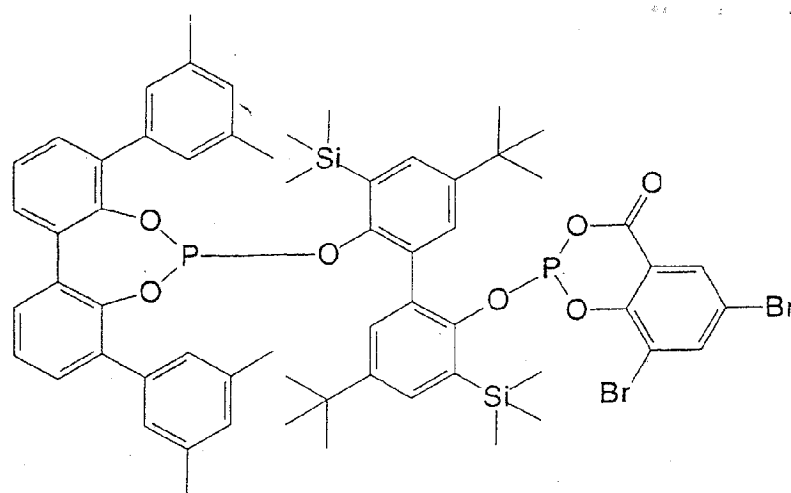
[0045]



Phosoxophite U

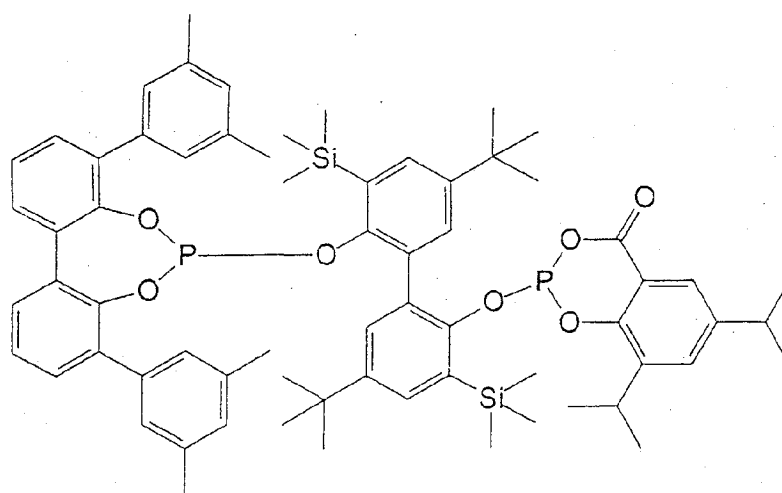


Phosoxophite V

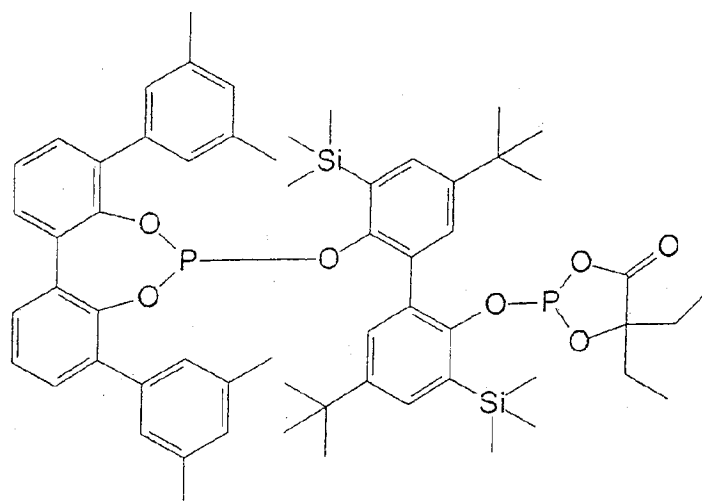


Phosoxophite W

[0046]

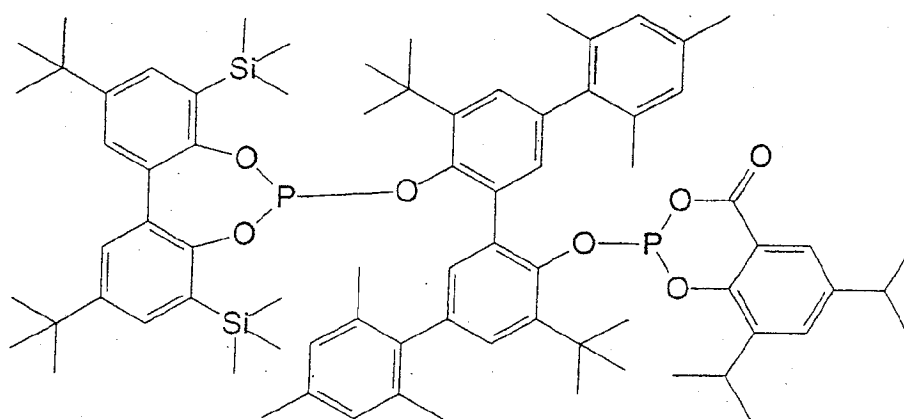


Phosoxophite X

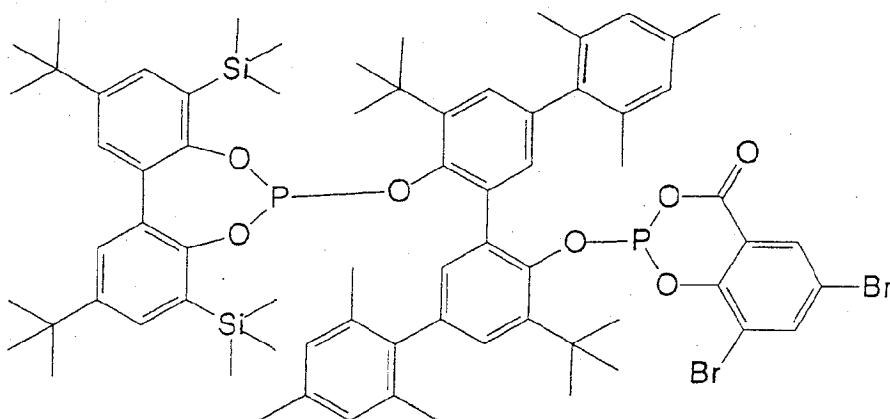


Phosoxophite Y

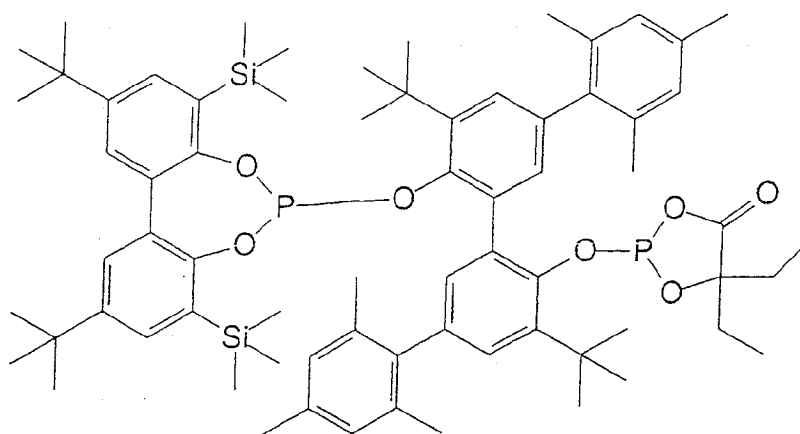
[0047]



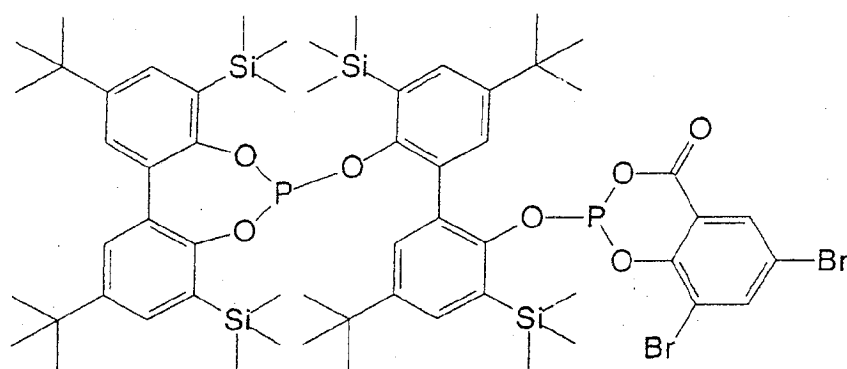
Phosoxophite Z



Phosoxophite AA

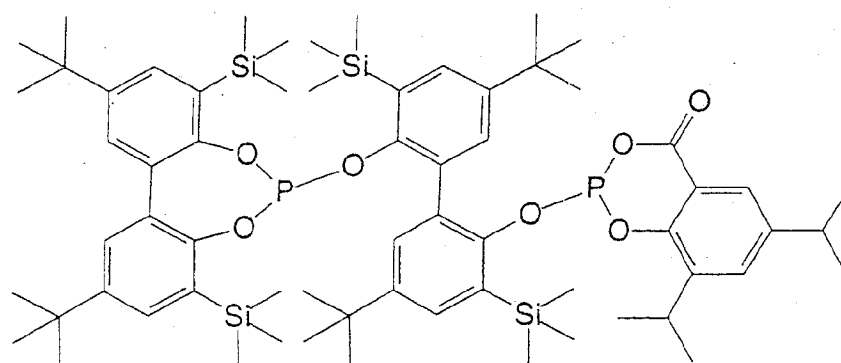


Phosoxophite BB

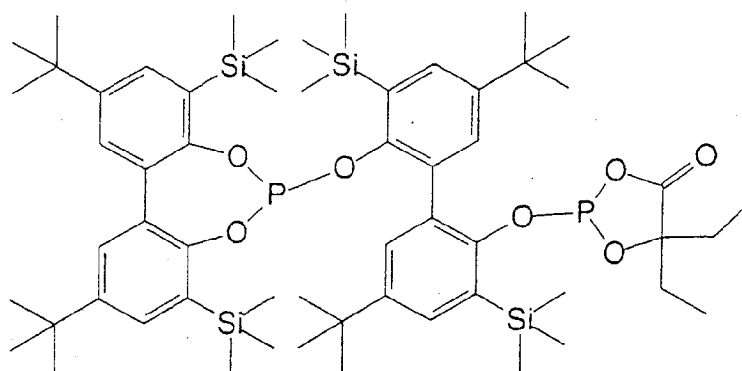


Phosoxophite CC

[0048]

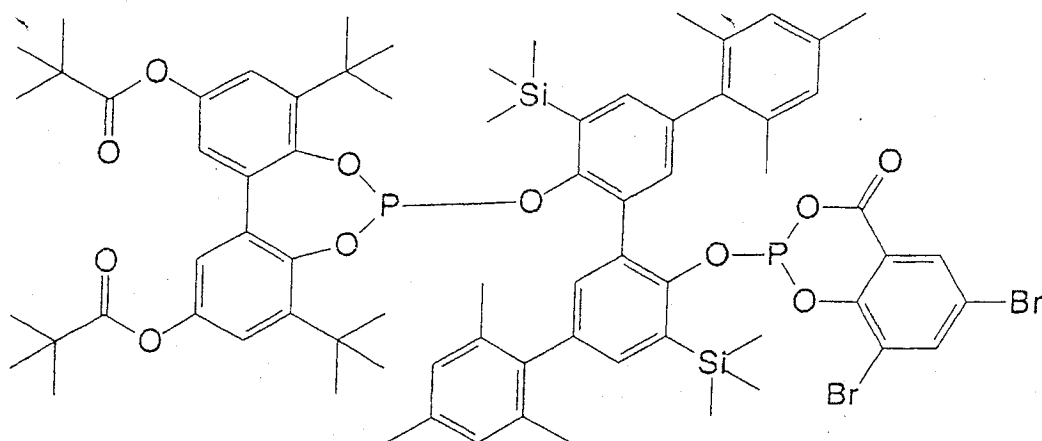


Phosoxophite DD

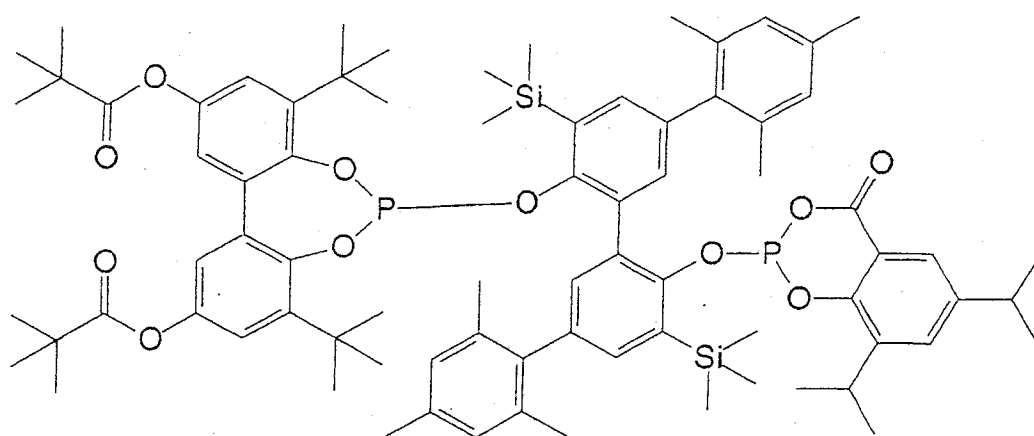


Phosoxophite EE

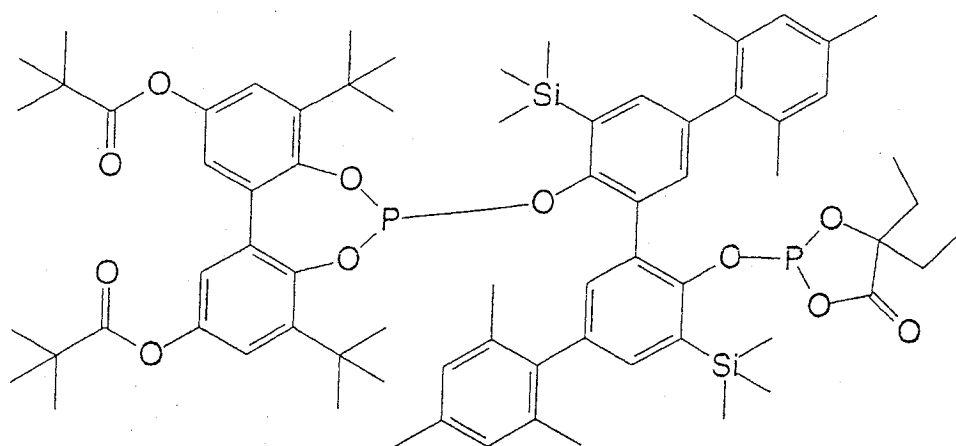
[0049]



Phosoxophite FF



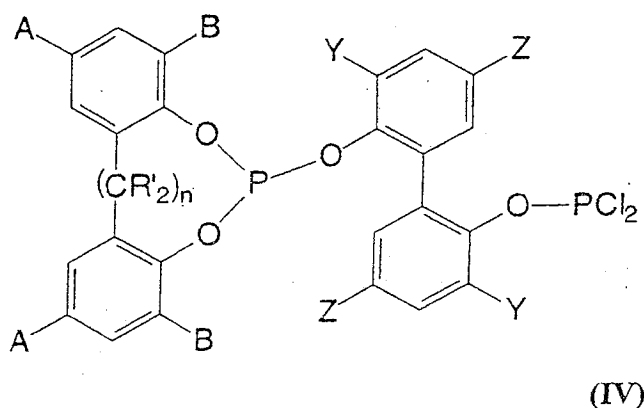
Phosoxophite GG



Phosoxophite HH

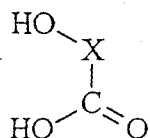
[0050] 在本文的第二方面,可以通过新型的过程轻易地合成本发明的新型 phosoxophite 组合物 IIa,其包括将结构式 IV 所表示的二氯-二亚磷酸盐组合物:

[0051]



[0052] 与结构式 V 表示的羟基酸接触：

[0053]



[0054] 其中每个 A、B、R、n、Y、Z 和 X 如上文中结构式 IIa 中定义的那样。通常，组合物 IV 与组合物 V 的接触是在足以制备结构式 IIa 的 phosoxophite 组合物的反应条件下进行的。结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐原材料的制备在本领域内是公知的，如在 EP-A1-569328、EP-A1-353770、EP-A1-213639 中说明的那样，以及如 Stephen D. Pastor 等人在 *Inorganic Chemistry* (1996), 35 (4), 949-958 中公开的那样，前述参考资料经此引用并入本文。羟基酸是公知的，且容易获得。

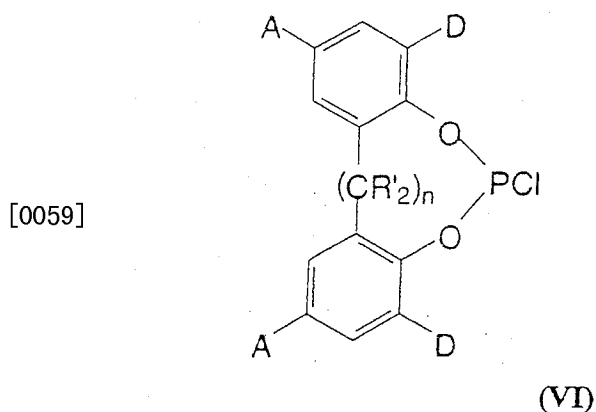
[0055] 在合成反应中可以使用任何量的具有结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐化合物和结构式 V 的羟基酸，条件是制得了具有结构式 IIa 的新型 phosoxophite 组合物。典型地，结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐化合物和结构式 V 的羟基酸的摩尔比大于大约 0.7/1。典型地，结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐化合物和结构式 V 的羟基酸的摩尔比小于大约 1.3/1。结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐化合物和结构式 V 的羟基酸的摩尔比优选为大约 1.0/1.0 (在 ±15% 范围内)。缩合反应典型地在有任意一种可使用的溶剂存在的条件下进行，只要能够获得具有结构式 IIa 的所需 phosoxophite 产物。优选地，选择溶剂以溶解二亚磷酸盐和羟基酸反应物，特别是羟基酸。通常应该采取的注意在于选择与反应物不发生反应，且在合成条件下稳定的溶剂。醚，更优选为四氢呋喃是优选的溶剂。一个熟悉本领域的技术人员可以轻易确定溶剂的使用量。通常，使用足够的溶剂以使结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐化合物和结构式 V 的羟基酸的每一个在所得溶液或反应混合物中的浓度均不超过大约 20wt%，优选不超过大约 10wt%。典型地，结构式 IV 的二氯-二亚磷酸盐化合物和结构式 V 的羟基酸的每一个在反应混合物中的浓度均大于大约 0.01wt%，优选均大于大约 0.1wt%。

[0056] 为了合成结构式 IIa 的 phosoxophite 组合物还需要一种碱。此碱可以是任何能够结合盐酸的碱。适宜的碱的非限制性实施例包括胺类，例如烷基胺，优选为 C₁₋₂₀ 三烷基胺，

以及碱性 N- 杂环。适宜的碱的非限制性实施例包括三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺和吡啶。可以使用任何量的碱,条件是在合成反应中获得结构式 IIa 的 phosoxophite 配体。由于每当量的反应的二氯 - 二亚磷酸盐生成二当量的盐酸,相对于使用的二氯 - 二亚磷酸盐摩尔数,典型地以二倍或更高摩尔数过量使用碱。优选地,碱对二氯 - 二亚磷酸盐化合物 IV 的摩尔比大约为 2.2/1,但小于大约 2.7/1。

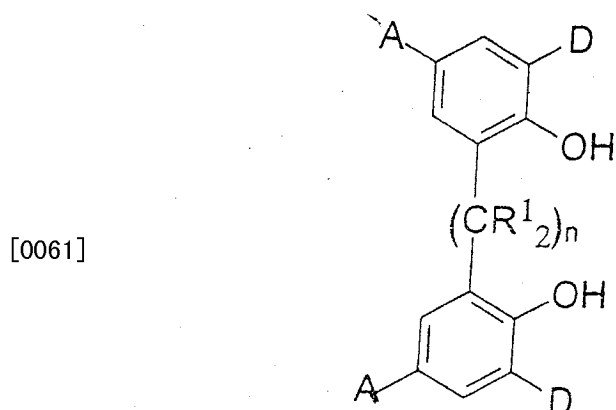
[0057] 为了合成可以采用任何适宜的反应条件,只要制得合意的结构式 IIa 的 phosoxophite 组合物。例如,可以适宜地使用间歇式反应器和连续搅拌釜式反应器 (CSTR)。反应温度通常高于大约 -35°C , 低于大约 60°C 。通常,合成混合物最初在大约 -30°C 下制备,随即将反应温度升高至环境温度,在此温度下合成可基本上进行完全。如果反应不完全,可以接着略微升温至大约 60°C 。在环境压力下可以方便地进行合成;但是如果需要,也可以采用较高和较低地压力。通常在惰性气氛下进行合成,例如氮气、氩气、氦气等等。反应物在反应器中的停留时间通常大于大约 15 分钟,优选大于大约 30 分钟。反应物在反应器中的停留时间通常小于大约 10 小时,优选小于大约 5 小时,更优选小于大约 3 小时,最优选小于大约 2 小时。合成反应完全时,通过本领域内技术人员公知的方法,将结构式 IIa 的 phosoxophite 组合物从合成混合物中分离或隔离出来。通常,过滤除去由碱与共产物盐酸反应得到的胺盐;通过标准方法处理所得产物的流体,包括例如蒸发、蒸馏、结晶、萃取和研制 (tituration) 以制得基本纯净的结构式 IIa 的 phosoxophite 产品。通常,phosoxophite 产物的原位 (未离析) 收率高于大约 85mol%, 优选高于大约 95mol%。Phosoxophite 产物的离析收率通常高于大约 70mol%, 优选高于大约 80mol%, 更优选高于大约 90mol%。

[0058] 在一个相关方面,本发明也提供制备一种具有结构式 VI 的 2,2'- 一氯化磷酸盐的新型合成过程:



[0060] 其中每个 D 独立地选自氢、卤素、 R^4 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2^4$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ 和 B, 其中在任意的前述结构式中的每个 R^4 为一价的 C_{1-20} 伯烷基,其中每个 A、B、 R^1 和 n 是与那些与结构式 IIa 相关的在前文中定义的相同的取代基。组合物 VI 的一氯化磷酸盐可以在结构式 IV 的二氯 - 二亚磷酸盐组合物 (其本身可以用于合成在结构式 IIa 的新型 phosoxophite 组合物) 的制备中用作原料。结构式 VI 的一氯化磷酸盐的合成,尤其是带有大的和体积较大的取代基的其物种的合成,可以在本领域内发现。然而通常,现有工艺的方法不适于合成带有例如氢、卤素、低级直链烷基 (例如甲基和乙基) 部分的小的和体积不太大的取代基的物种。由此,在这里提供一种新型合成方法,用于结构式 VI 的一氯化磷酸盐组合物,该方法

基本上可以用于所有物种,尤其可用于那些带有例如氢、卤素、和 C_{1-10} 伯烷基的较小或体积不太大的取代基的物种。优选的方法包括将相应的 2,2'-联苯酚 VII:



[0062] 其中 A、D、 R^1 和 n 如前文定义的那样,与化学计算量或过量的三氯化磷 (PCl_3) 在 N,N-二甲基苯胺的存在下,在足以制备结构式 VI 的一氯化磷酸盐组合物的反应条件下接触。通常使用大约化学计算量的联苯酚 VII、 PCl_3 和碱 (1 : 1 : 2);但也可以使用高于化学计算量的 PCl_3 和碱。可以采用自身不会干扰反应,并能溶解反应物的任何溶剂,包括例如醚、烷和芳香烃。溶剂优选地选自四氢呋喃、二乙醚、甲苯和其混合物。在每一实例中,反应物在溶剂中的浓度在大于大约 0.01wt%,优选大于大约 0.1wt%到小于大约 20wt%,优选小于大约 10wt%的范围内。通常在高于大约 -78°C ,优选高于大约 -40°C 的温度下进行此过程。通常在低于大约 60°C ,优选低于大约 40°C 的温度下进行此过程。通常,在环境压力下,但如果需要也可以采用较高或较低的压力。优选在惰性气氛保护下进行反应,例如氮气、氩气或氦气的。

[0063] 除了连接两个在结构式 IIa 中含有取代基 A 和 B 的苯环的桥联原子或键在与结构式 IIb 相关的工艺操作应用中均不存在之外,上述涉及结构式 IIa、二亚磷酸盐 IV 和一氯化磷酸盐 VI 的合成过程的说明,可以相同和相似地用于结构式 IIb。因此,应针对这些差异调整合成过程。

[0064] 本发明的 phosoxophite 组合物 (IIa 和 IIb) 可用于多种用途,包括例如,在用于羰基化过程,优选为加氢甲酰基化过程中的过渡金属配合物催化剂和催化剂母体中用作配体。因此,在本发明的第三方面,提供了一种全新类别的配合物催化剂和配合物催化剂母体组合物,其中包括连接到至少一种由结构式 IIa 或 IIb 表示的 phosoxophite 配体上的 VIII 族过渡金属。任选地, VIII 族过渡金属也可以连接到一氧化碳、氢、或同时连接到一氧化碳和氢上。构成本发明的配合物催化剂或催化剂母体组合物的 VIII 族过渡金属包括那些选自铑 (Rh)、钴 (Co)、铱 (Ir)、钌 (Ru)、铁 (Fe)、镍 (Ni)、钯 (Pd)、铂 (Pt) 和锇 (Os) 及其混合物的过渡金属,优选的金属为钌、铑、钴和铱,更优选为铑和钴,最优选为铑。这里所用的术语“配合物”应被理解为通过一种或多种配体单元,在这里是一种或多种结构式 IIa 或 IIb 的 phosoxophite 配体与 VIII 族过渡金属结合形成的配位化合物。固有地,phosoxophite 配体是富电子的,因为每个配体含有两个磷配位原子,每个均带有一个能够独立地或与 VIII

族过渡金属一起（例如，通过螯合作用）形成配位共价键的可用的或未共享的电子对。VIII 族金属的氧化态可以是任何可用的氧化态，电中性（零电荷）或能够连接到 phosoxophite 配体的缺电子态均可。此外，在用于羰基化方法的过程中，VIII 族过渡金属的氧化态以及配位配合物或配合物母体的总氧化态可以改变。在 VIII 族过渡金属上可用的配位点的数目在本领域内是公知的，而且通常在大约 4 到大约 6 的范围内。任选地，VIII 族过渡金属还可连接到一氧化碳、氢或同时连接到一氧化碳和氢上。

[0065] 在第四及相关方面，本发明可以描述为一种含有一种有机溶剂、一种溶解的 VIII 族过渡金属 -phosoxophite 配体配合物、和游离的 phosoxophite 配体的新型过渡金属配合物催化剂和催化剂母体溶液，其中 phosoxophite 配体在上文中由结构式 IIa 或 IIb 来表示。可以通过形成一种在下文中说明的含有一种有机溶剂、游离 phosoxophite 配体和一种 VIII 族过渡金属源材料的溶液，这些 VIII 族过渡金属源材料例如相关过渡金属氧化物、氢化物、羰基化物、盐或有机过渡金属配合物；并随后将这种溶液置于足以将 phosoxophite 配体的至少一部分连接到 VIII 族过渡金属上的反应条件下，以制备此类新型溶液。任选地，可以将一氧化碳和氢溶解在溶液中并连接到 VIII 族过渡金属上。

[0066] 如现有工艺的 VIII 族过渡金属 - 磷配合物催化剂那样，可以通过本领域内已知的方法生成本发明的 VIII 族过渡金属 -phosoxophite 配合物催化剂。例如，可以预先生成 VIII 族过渡金属氢化羰基（phosoxophite）催化剂，然后加入到羰基化过程的反应介质中。可以采用标准的鉴别方法鉴别此配合物催化剂和催化剂母体组合物，包括例如元素分析、质谱法、红外光谱法、和 H^1 、 P^{31} 、和 / 或 C^{13} NMR 谱图法等等。

[0067] 优选地，本发明的 VIII 族过渡金属 -phosoxophite 配合物催化剂可以由 VIII 族过渡金属源材料衍生得到，为原位生成活性催化剂将此源材料加入到羰基化反应介质中。举例来说，例如乙酰丙酮铑、二羰基乙酰丙酮铑、 Rh_2O_3 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $[RhCl(CO)_2]_2$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Rh(NO_3)_3$ 等等的铑源材料，可以与用于原位生成活性催化剂的 phosoxophite 配体一起添加到羰基化反应介质中。在一个优选实施例中，二羰基乙酰丙酮铑可以被用作铑源材料，并在溶剂的存在下与 phosoxophite 反应以生成催化用的铑 -phosoxophite 配合物母体组合物，将其与过量的游离 phosoxophite 配体一起加入到反应器中用于原位生成活性催化剂。无论怎样，对于本发明的目的而言，理解下列内容是足够的：一氧化碳、氢和 phosoxophite 都是能与例如铑的 VIII 族过渡金属配合的配体，而且在羰基化，优选为加氢甲酰基化过程的条件下，活性的 VIII 族过渡金属 -phosoxophite 催化剂存在于反应介质中。足以在大多数实例中生成配合物催化剂或催化剂母体的反应条件与在下文中描述的羰基化反应条件相类似。

[0068] 在一个优选实施例中，本发明的 VIII 族过渡金属 -phosoxophite 配合物催化剂组合物可以定义为含有与一氧化碳和至少一个 phosoxophite 配体配合的 VIII 族过渡金属，所述配体以螯合或非螯合的方式连接（例如，配合）到金属上。此外，术语“含有”也意味着包括与金属配合的氢，特别是在铑催化加氢甲酰基化过程的情况中，其中氢也存在于反应混合物中。如上文中指出的那样，活性铑 phosoxophite 配合物催化剂的羰基和 / 或氢配体的存在可以是下列原因的结果：配体连接到 VIII 族过渡金属原材料上，或配体连接到 VIII 族过渡金属配合物母体组合物上，和 / 或由于在加氢甲酰基化过程中使用氢和一氧化碳的原位生成。

[0069] 在第五方面,本发明提供一种羰基化过程,其包括将一种能够羰基化的有机化合物在上述 VIII 族过渡金属-phosoxophite 配体配合物催化剂的存在下与一氧化碳接触,其中 phosoxophite 配体由结构式 IIa 或 IIb 所表示。此过程可以包括例如烯烃、乙炔、醇和活性氯化物的有机化合物与一氧化碳,以及任选的氢、醇、胺或水的羰基化,以及官能化的不饱和化合物例如不饱和酰胺与一氧化碳的环合反应。代表性的羰基化过程包括,例如,简单的羰基化(在没有其它反应物存在下羰基的插入)、加氢甲酰基化、加氢酰化(分子间的和分子内的)、氢氰化、加氢酰胺化、加氢酯化和氢羧基化过程。在足以制备相应的羰基化有机化合物的羰基化条件下进行此过程中的接触。在优选实施例中,除了连接到 VIII 族过渡金属上的 phosoxophite 配体外,羰基化过程还含有游离的 phosoxophite 配体。优选地,羰基化过程包括加氢甲酰基化过程,更优选地,烯烃与一氧化碳在有氢的存在下加氢甲酰基化以制备醛。更优选的制备醛的羰基化过程在工业中以各种名称为人所知,包括“氧合”方法,“氧合”反应、“羰化反应”、“Roelen 反应”或更普通的,简单叫做“加氢甲酰基化反应”。如在下文中详细描述的那样,在本发明的羰基化过程中使用的工艺技术与任何用在传统羰基化过程中,或加氢甲酰基化过程中的任何已知工艺技术相似。

[0070] 应当注意,本羰基化过程发明的成功实践不依赖于催化活性金属配合物物种的精确结构式,也不以此为基础,其可以以单核、两核或多核的形式存在。当然,催化活性金属配体配合物的精确结构式难于分析测定。尽管不打算受任何理论或机械论断的束缚,似乎总体形式的活性催化剂物种包括与一种或多种具有结构式 IIa 或 IIb 的 phosoxophite 配体配位结合的 VIII 族过渡金属,进一步还包括与一氧化碳结合的 VIII 族过渡金属,这是因为一氧化碳也存在,并且能够与 VIII 族过渡金属配合。如前面提到的那样,活性配合物的最终组合物可以含有一种或多种附加的配体,例如氢,或能够满足 VIII 族过渡金属的配位点或核电荷的阴离子,这种情况通常可以从起始的过渡金属材料得到。说明性的附加的配体包括卤素(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、烷基、芳基、取代芳基、 CF_3^- 、 C_2F_5^- 、 CN^- 、 $\text{R}'_2\text{PO}^-$ 、 $\text{R}'\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ (其中每个 R' 为烷基或芳基)、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 、乙酰丙酮化物、 SO_4^{2-} 、 PF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 CH_3O^- 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ 、 NO 、 NH_3 、吡啶、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、单烯烃、二烯烃、三烯烃、四氢呋喃等等。当然,应当理解,活性配合物优选不含有任何能够毒害催化剂并对催化性能产生不适当的负面影响的附加的有机配体或阴离子。例如,在传统的铑催化加氢甲酰基化过程中,卤原子金和硫原子通常会使催化剂中毒。因此,优选在本发明的铑催化的加氢甲酰基化反应中,活性催化剂不含直接连接到铑上的卤素和硫,尽管这个要求并非绝对必要。

[0071] 在羰基化反应介质中可以使用任何量的配合物催化剂,只要其量足以催化期望的羰基化过程。总体来讲,配合物催化剂的浓度可提供大于大约 10ppm,优选大于大约 25ppm 的 VIII 族过渡金属的浓度(以游离金属计算的重量)。通常,配合物催化剂的浓度可给出低于大约 1000ppm,优选低于大约 800ppm,更优选低于大约 600ppm 的 VIII 族过渡金属的浓度,以游离金属计算的重量。

[0072] 用在本发明的优选羰基化过程中的烯烃反应物可以是任何末端或中段烯属不饱和和脂肪族烃,包括支链、支链或环结构。此类烯烃优选地含有 2 到 20 个碳原子和一个或多个不饱和基团。此外,此类烯烃可以含有基本上不会不利地阻碍加氢甲酰基化过程的取代基,包括例如羰基、羰氧基、羟基、氧代羰基、卤素、烷氧基、芳基、卤烷基等等。适宜的烯属不饱和反应物包括例如 α -烯烃、内烯烃、烷基链烯酸酯、链烯基链烷酸酯、链烯基烷基醚、链

烯醇等等；更具体的是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十八烯、2-丁烯、2-甲基丙烯（异丁烯）、异戊烯、2-戊烯、2-己烯、3-己烯、2-庚烯、环己烯、丙烯二聚物、丙烯三聚物、丙烯四聚物、2-乙基己烯、苯乙烯、3-苯基-1-丙烯、丁二烯、1,3-环己二烯、1,4-环己二烯、1,7-辛二烯、3-环己基-1-丁烯、烯丙醇、己-1-烯-4-醇、辛-1-烯-4-醇、乙烯基乙酸酯、乙酸烯丙酯、3-丁烯基乙酸酯、乙烯基丙酸酯、1-乙烯基-3-环己烯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲酯、3-丁烯基乙酸酯、乙烯基醚、乙烯基甲基醚、乙基烯丙基醚、n-丙基-7-辛烯酸酯、甲基-1-癸烯酸酯、3-丁烯腈、5-己烯酰胺（hexenamide）、油酸甲酯、蓖麻油、豆油等等。如果需要的话也可以使用烯属原材料的混合物。优选地，羰基化过程尤其可用于醛类的制备，通过含有2到大约60个碳原子的 α -烯烃的和含有4到大约60个碳原子的内烯烃以及此类 α -烯烃和内烯烃的混合物的加氢甲酰基化反应。

[0073] 本发明的羰基化过程，优选为加氢甲酰基化过程，也可以优选地在VIII族过渡金属配合物催化剂的有机溶剂存在下进行。可以使用任何不会不利妨碍羰基化过程的适宜的溶剂，包括在现有工艺的羰基化过程中经常使用的那些类型的溶剂。举例来说，用于铑催化加氢甲酰基化方法的适宜的溶剂包括那些例如在US 3527809、US 4148830和US5929289中公开的溶剂，上述内容经此引用并入本文。适宜溶剂的非限制性实施例包括饱和烃、芳香烃、醚、醛、酮、腈和缩醛产物。举例来说，更具体的溶剂包括下列溶剂：tetraglyme、戊烷、环己烷、苯、二甲苯、甲苯、二乙醚、四氢呋喃、丁醛和苕腈。也可以使用两种或两种以上溶剂的混合物。在铑催化的加氢甲酰基化过程中，可优选采用对应于想要生产的醛类产品和/或较高沸点的液体醛类缩合副产物的醛类化合物作为主要溶剂，例如，如在加氢甲酰基化过程中原位制得的那样，如在US 4148380和US 4247486中描述的那样，其内容在此引入作为参考。实际上，尽管如果需要，人们可以在连续过程启动时使用任何合适的溶剂，但是由于这种连续过程本身的性质，主要的溶剂通常最终包括醛产物和较高沸点的液体醛缩合副产物。溶剂的量不是特别关键，仅需要足以提供所需量的VIII族过渡金属浓度的反应介质即可。通常，溶剂的量为反应介质总重量的大约5wt%至大约95wt%。

[0074] 本发明的羰基化工艺优选在存在游离phosoxophite配体，即没有与VIII族过渡金属络合的配体的条件下进行。然而，并非绝对需要使用游离Phosoxophite配体。游离phosoxophite配体可以对应于上述任何类型的phosoxophite配体。尽管优选使用的游离配体与络合成VIII族过渡金属-phosoxophite络合物催化剂的phosoxophite配体相同，但是并不是绝对要求游离的和络合的phosoxophite配体相同。如果需要，游离的和络合的phosoxophite配体可以不同。尽管本发明的羰基化过程可以在存在任意过量的游离phosoxophite配体的条件下进行，但是通常在反应介质中，每摩尔VIII族过渡金属对应至少一摩尔游离phosoxophite配体。对于多数用途，优选地，每摩尔VIII族过渡金属对应的phosoxophite配体量大于大约为1.2/1，更优选地，大于大约1.5/1。优选地，每摩尔VIII族过渡金属对应的phosoxophite配体量低于大约100/1，更优选地，低于大约50/1。上述比率基于游离的和络合的phosoxophite配体的总量。可以在羰基化过程中的任何时间以任何方式加入补充的phosoxophite配体，从而保持游离配体在反应介质中的预定浓度。

[0075] 实现羰基化的反应条件可以选自任何传统使用的条件和这种工艺已知的条件。通常，羰基化工艺温度高于大约30℃，优选地，高于大约40℃。通常，羰基化工艺温度低

于大约 200℃, 优选地, 低于大约 120℃。通常采用高于大约 1psia(7kPa) 至低于大约 10,000psia(68,948kPa) 的压力。该羰基化过程可以作为单程、连续过程进行。或者, 该羰基化过程可以包括将任何未反应的烯烃试剂循环至多程、连续处理过程。

[0076] 如本文指出, 优选的羰基化过程包括使烯烃与一氧化碳和氢在足以制备醛的反应条件下接触。氢、一氧化碳和烯烃不饱和反应物在加氢甲酰基化过程中的总气压为高于大约 1psia(7kPa) 至低于大约 10,000psia(68,948kPa)。优选地, 氢、一氧化碳和烯烃不饱和反应物的总气压为低于大约 2000psia(13,790kPa), 更优选地, 低于大约 1500psia(10,343kPa)。更具体地, 本发明的加氢甲酰基化过程的一氧化碳分压通常高于大约 1psia(7kPa), 优选地, 高于大约 3psia(21kPa)。本发明的加氢甲酰基化过程的一氧化碳分压通常低于大约 1000psia(6,895kPa), 优选地, 低于大约 750psia(5171kPa)。氢分压通常高于大约 5psia(35kPa), 优选地, 高于大约 10psia(69kPa)。氢分压通常低于大约 1000psia(6,895kPa), 优选地, 低于大约 750psia(5171kPa)。总的来说, 氢气和一氧化碳的 H_2/CO 摩尔比率高于大约 1/10, 优选地, 等于或高于大约 1/1。 H_2/CO 摩尔比率低于大约 100/1, 优选地, 等于或低于大约 10/1。

[0077] 对于本发明的加氢甲酰基化工艺, 进一步而言, 反应温度取决于所用的具体的烯烃试剂和金属催化剂, 以及所需的效率。通常, 适宜在高于大约 30℃, 优选高于大约 40℃ 的反应温度下进行加氢甲酰基化。通常, 适宜在低于大约 150℃, 优选低于大约 120℃ 的反应温度下进行加氢甲酰基化。 α -烯烃更优选在高于大约 40℃ 且低于大约 80℃ 的温度下进行加氢甲酰基化; 而反应性较低的烯烃, 例如异丁烯和内烯烃, 更优选在高于大约 50℃ 和低于大约 120℃ 的温度下进行加氢甲酰基化。

[0078] 本发明的羰基化工艺, 和优选的加氢甲酰基化工艺可以在液相或气相中进行, 或者优选在液气混合相中进行, 其更优选包括一个连续的液相和一个气相循环系统或循环系统的组合。在优选实施方案中, 该工艺包括一个连续的均相催化过程, 其中如上文所述, 羰基化在存在游离 phosphinite 配体和任何传统溶剂的条件下进行。

[0079] 在本发明的优选加氢甲酰基化工艺中, 烯烃转化率通常高于大约 70mol%。对本发明而言, “烯烃转化率” 应该是指转化成所有产物的烯烃进料量的摩尔百分比。烯烃转化率根据所用的具体烯烃反应物、具体的催化剂形式和采用的具体工艺条件的不同而不同。优选地, 烯烃转化率高于大约 80mol%, 更优选地, 高于大约 90mol%, 最优选地, 高于大约 95mol%。

[0080] 同样地, 在本发明的优选加氢甲酰基化工艺中, 得到的醛产物, 例如 6- 羟己醛的收率通常高于大约 70mol%。对本发明而言, “收率” 是指生成的醛产物占加入工艺的烯烃总摩尔数的百分比。此外, 生成的醛的收率根据所用的具体烯烃反应物、具体的催化剂形式和采用的具体工艺条件的不同而不同。优选地, 醛的收率高于大约 75mol%, 更优选地, 高于大约 80mol%, 最优选地, 高于大约 85mol%。

[0081] 本发明的方法的又一个优点在于当正构醛是所需的产物时, 得到的正构 (线性) 与异构 (支链) ($N : I$) 醛产物的高摩尔比率。通常, $N : I$ 摩尔比率高于大约 10 : 1, 优选地, 高于大约 20 : 1, 更优选地, 高于大约 30 : 1, 最优选地, 高于大约 50 : 1。在一些例子中, 观察到高于 100 : 1 的 $N : I$ 摩尔比率。本发明的方法还表现出可接受的反应速率和理想的对异构产物和加氢产物的低选择性。

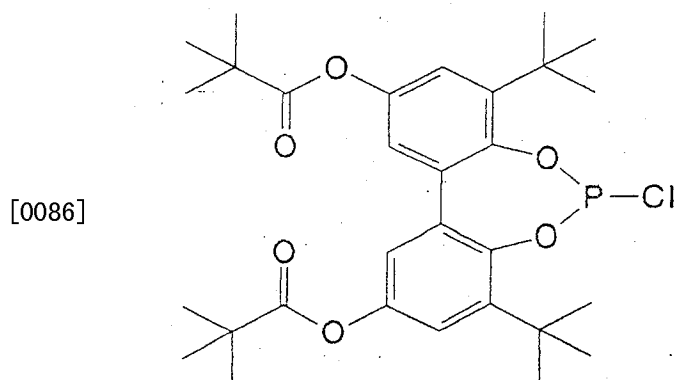
[0082] 最后,加氢甲酰基化工艺的醛产物拥有广泛的在现有技术中公知和已记载的用途,例如,它们特别适合作醇和酸的起始原料。

[0083] 下列实施例是对本发明的说明,而不能被视为对本发明的限制。对本领域技术人员而言,根据本文中的说明和实施例,落在权利要求书范围内的诸如反应物、工艺操作条件、过渡金属配体络合物催化剂的形式和 phosoxophite 配体物种之类的操作参数的变动是显而易见的。除非另外说明,本文提及的所有的份数、百分比和比例都是以重量为基准的。

具体实施方式

[0084] 实施例 1- 一氯化磷酸盐的制备

[0085] 如下所述制备具有如下结构式的 3,3'-二-叔丁基-5,5'-二-叔-新戊酰氧基-2,2'-联苯一氯化磷酸盐 (biphenylphosphoromonochloridite) (PIV-PCl)。

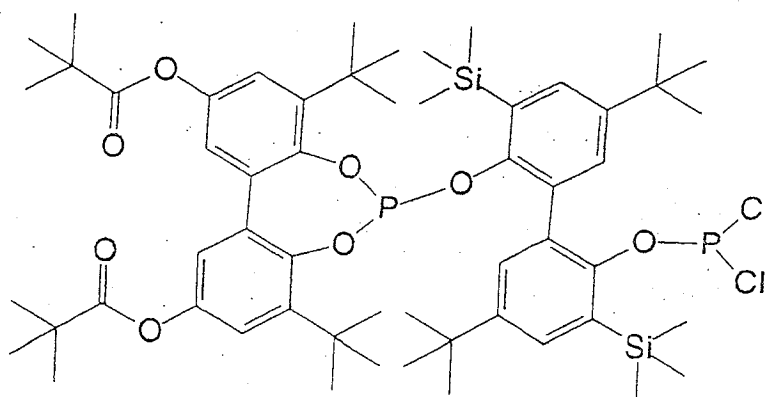


[0087] 在一个 250 毫升的圆底烧瓶中加入 3,3'-二-叔丁基-5,5'-二-叔-新戊酰氧基-2,2'-联苯酚 (PIV-二醇) (7.63 克, 15.3 毫摩尔)、二乙醚 (80 毫升)、四氢呋喃 (40 毫升)、和 N,N-二甲基苯胺 (DMA, 3.90 克, 32.2 毫摩尔)。将三氯化磷 (2.20 克, 16.0 毫摩尔) 加入独立的烧瓶中,并用二乙醚 (10 毫升) 稀释。将两种溶液都冷却至 -30°C ,然后将含三氯化磷的醚溶液迅速加入到含 PIV-二醇和 DMA 的 THF-醚溶液中。搅拌 1 小时,在此期间使溶液温热至室温,然后提取 ^{31}P NMR 样品。即刻获取的 NMR 数据表明反应完全。过滤出一种含 N,N-二甲基苯胺的盐酸盐的固体产物,并用醚清洗。将滤液蒸发至基本上干燥,得到第二固体产物。在第二固体产物中加入甲苯 (15 毫升),然后蒸发去除 PCl_3 ,得到一种白色固体粗制品。将该粗制品在乙腈中研制 (trituated) 30 分钟;过滤收集精制产品。从滤液中还得到两种晶体产品。精制 PIV-PCl 产品的总体收率 (6.26 克, 73%; ^{31}P NMR $\{^1\text{H}\}$ (122MHz, CDCl_3 , δ): 172ppm)。

[0088] 实施例 2- 结构式为 M 的 phosoxophite 组合物的制备

[0089] 如下制备具有下列结构式的二氯-双亚磷酸盐 (PIV-TMS- PCl_2) 组合物:

[0090]



[0091] 在含四氢呋喃 (10 毫升)、三乙胺 (0.537 克, 5.062 毫摩尔) 和实施例 1 制得的一氯化磷酸盐 (phosphoromonochloridite) PIV-PCl (3.00 克, 5.38 毫摩尔) 的低温 (-30°C) 溶液中迅速加入含四氢呋喃 (10 毫升) 和 3,3'-二(三甲基甲硅烷基)-5,5'-二-叔丁基-2,2'-联苯酚 (TMS-二醇) (2.358 克, 5.325 毫摩尔) 的低温 (-30°C) 溶液。将制得的反应混合物在室温下搅拌 30 分钟后, 过滤去除三乙胺盐酸盐。将滤液冷却至 -30°C 后, 加入 PCl_3 (1.08 克, 7.86 毫摩尔), 然后加入三乙胺 (0.75 克, 7.86 毫摩尔)。将反应混合物在室温下搅拌 1 小时。然后, 过滤去除第二批三乙胺盐酸盐。将滤液蒸发至干, 并将固体残余物在乙腈中研制 (trituated), 得到精制 PIV-TMS- PCl_2 。两个步骤结合的收率: 4.79 克, 88%。PIV-TMS- PCl_2 的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.66 MHz, THF, δ): 主要非对映体 (90%): 139.64 和 203.57 ppm (d, $J_{\text{P-P}} = 3.8\text{ Hz}$, 0.9P 每个); 次要非对映体 (10%): 142.08 和 202.88 ppm (s, 0.1P 每个)。

[0092] 如下制备一种新型的具有上述通式 A 和具体结构式 M 的 phosphoxophite 组合物。将 3,5-二溴水杨酸 (1.40 克, 4.59 毫摩尔) 和三乙胺 (1.20 克, 11.9 毫摩尔) 溶于四氢呋喃 (10 毫升), 由此制备第一溶液。将上文制得的 PIV-TMS- PCl_2 溶于四氢呋喃 (50 毫升), 由此制备第二溶液。将两种溶液都冷却至 -30°C , 并将第一溶液加入第二溶液中。将得到的溶液搅拌, 使其温热至室温, 然后过滤去除三乙胺盐酸盐。将滤液蒸发, 然后将获得的固体残余物在乙腈中研制。过滤乙腈混合物, 并干燥制得结构式为 M 的 phosphoxophite 组合物 (5.34 克, 90% 单独收率)。在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 光谱中观察到比率接近于 61 : 23 : 13 : 3 的四种非对映体。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.66 MHz, THF, δ): 非对映体 1 (61%): 121.39 和 140.50 ppm (d, $J_{\text{P-P}} = 4.1\text{ Hz}$); 非对映体 2 (23%): 116.53 和 140.74 ppm (d, $J_{\text{P-P}} = 10.1\text{ Hz}$); 非对映体 3 (13%): 120.89 和 143.09 ppm (s); 非对映体 4 (3%): 116.06 和 140.50 ppm (s)。

[0093] 实施例 3- 有机 phosphoxophite 配体和加氢甲酰基化方法

[0094] 按照与实施例 2 中给出的 phosphoxophite 组合物 M 制备的相似方法合成如上文所列的最优选实施例所示的 phosphoxophite 配体 N、O、Q、R、FF 和 GG。使用下列具体反应物。

[0095] 将实施例 2 制得的 PIV-TMS- PCl_2 与 3,5-二异丙基水杨酸反应, 以制备 phosphoxophite N。提纯收率: 80%。在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 光谱中观察到比率接近 56 : 26 : 15 : 3 的四种非对映体。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.66 MHz, CDCl_3 , δ): 非对映体 1 (56%): 120.84 和

140.26ppm(s) ; 非对映体 2(26 %) :117.48 和 141.05ppm(d, $J_{P-P} = 9.5\text{Hz}$) ; 非对映体 3(15%) :121.30 和 143.11ppm(s) ;非对映体 4(3%) :117.35 和 140.82ppm(s)。

[0096] 将实施例 2 制得的 PIV-TMS-PCl₂ 与 2-乙基-2-羟基丁酸反应,以制备 phosoxophite O。提纯收率:95%。在 ³¹P{¹H}NMR 光谱中观察到四种比率接近 45 : 33 : 12 : 10 的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz, THF, δ) :非对映体 1(45%) : 135.65 和 140.74ppm(d, $J_{P-P} = 8.1\text{Hz}$) ;非对映体 2(33%) :134.98 和 140.54ppm(d, $J_{P-P} = 3.6\text{Hz}$) ;非对映体 3(12%) :136.79 和 142.43ppm(s) ;非对映体 4(10%) :136.24 和 141.85ppm(s)。

[0097] 将 3,3'-二(三甲基甲硅烷基)-5,5'-二-叔丁基-2,2'-联苯酚与三氯化磷反应,制得相应的一氯化磷酸盐(phosphoromonochloridite)TMS-PCl,它与 3,3'-二-叔丁基-5,5'-二-叔-新戊酰氧基-2,2'-联苯酚(PIV-二醇)和三氯化磷反应,制得相应的二氯-双亚磷酸盐产物 TMS-PIV-PCl₂,它与 3,5-二溴水杨酸反应,制得 phosoxphite Q。提纯收率:90%。在 ³¹P{¹H}NMR 光谱中观察到三种比率接近 77 : 20 : 3 的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz, CDCl₃, δ) :非对映体 1(77%) :119.88 和 143.38ppm(d, $J_{P-P} = 3.5\text{Hz}$) ;非对映体 2(20%) :116.52 和 142.16ppm(d, $J_{P-P} = 25.7\text{Hz}$) ;非对映体 3(3%) :117.22 和 141.55ppm(s)。

[0098] 将上文制得的 TMS-PIV-PCl₂ 与 3,5-二异丙基水杨酸反应,以制备 phosoxophite R。收率:85%。在 ³¹P{¹H}NMR 光谱中观察到两种比率接近 82 : 18 的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz, CDCl₃, δ) :非对映体 1(82%) :120.35 和 143.30ppm(d, $J_{P-P} = 5.4\text{Hz}$) ;非对映体 2(18%) :117.46 和 143.15ppm(d, $J_{P-P} = 25.3\text{Hz}$)。

[0099] 将实施例 1 制得的一氯化 PIV-PCl 和 3,3'-二(三甲基甲硅烷基)-5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-2,2'-联苯酚和三氯化磷反应,制得相应的二氯-双亚磷酸盐产物 PIV-TMP-PCl₂,它与 3,5-二溴水杨酸反应,制得 phosoxphite FF。提纯收率:79%。在 ³¹P{¹H}NMR 光谱中观察到三种比率接近 78 : 13 : 9 的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz, CDCl₃, δ) :非对映体 1(78%) :120.67 和 139.37ppm(d, $J_{P-P} = 3.3\text{Hz}$) ;非对映体 2(13%) : 114.80 和 138.91ppm(d, $J_{P-P} = 6.8\text{Hz}$) ;非对映体 3(9%) :121.62 和 140.54ppm(s)。

[0100] 将上文制得的二氯-双亚磷酸盐 PIV-TMP-PCl₂ 与 3,5-二(异丙基)水杨酸反应,以制备 phosoxophite GG。收率:78%。在 ³¹P{¹H}NMR 光谱中观察到三种比率接近 73 : 18 : 9 的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz, CDCl₃, δ) :非对映体 1(73%) :118.80 和 139.29ppm(d, $J_{P-P} = 4.4\text{Hz}$) ;非对映体 2(18%) :115.04 和 139.96ppm(d, $J_{P-P} = 9.4\text{Hz}$) ;非对映体 3(9%) :121.01 和 140.79ppm(s)。

[0101] 在帕尔加压反应器中进行 3-戊烯醇的加氢甲酰基化,评定在此过程中作为配体的 phosoxophite 组合物。每个反应的通用程序如下。将反应器清洁、装配、脱气、置于氮气下,然后用氮气在反应压力下进行渗漏试验。在四氢呋喃(5克)和四甘醇二甲醚(20克)中制备含 phosoxophite 配体、Rh(CO)₂acac 和一种碱性的(N,N-二甲基苯胺或 N,N-二异丙基乙胺)的催化剂溶液。制备含 3-戊烯醇和内标物的含烯烃溶液。从该 3-戊烯醇溶液(0.10毫升)中取出一份原始样品,并用大约 0.2 毫升四氢呋喃和大约 0.8 毫升四甘醇二甲醚稀释以进行气相色谱(GC)分析。在氮气下,将该催化剂溶液加入反应器内,并将该含烯烃溶液加入一个与反应器相连的烯烃注入圆筒内。将这两种溶液都用一氧化碳和氢气在反

应分压下吹扫三次。然后将反应器在一氧化碳和氢气的分压低于指定反应分压 5psi 的分压下密封、搅拌并加热。当反应溶液达到目标温度时,烯烃溶液与一氧化碳和氢气在高于指定反应分压高 10psi 的分压下压入反应器内。一加入烯烃,立即将反应器的压力调节至一氧化碳和氢气的指定分压和指定总反应压力。然后以反应压力向反应器加入 11 体积比的 H_2/CO 合成气。在反应过程中提取二至四份样品用于 GC 分析。在每份 GC 样品中加入异戊二烯以使钨催化剂失活。在反应最后提取一份 ^{31}P NMR 样品。反应条件和结果列在表 1 中。

[0102] 表 1:使用 Rh(Phosoxophite) 催化剂的 3-戊烯醇加氢甲酰基化

[0103]

Phosoxophite	[Rh]	CO/ H_2	L/Rh 摩尔 比	温 度 ℃	烯烃 Conv ¹ mol%	6HH ² mol%	N : 1 ³ mol	速率 ⁴ M/h
	ppm	psia						
M	303	15/15	2.4	53	98	87	14	1.3(19%)
N	301	15/15	2.4	60	100	78	9.6	1.2(28%)
O	300	33/67	3	75	99	74	6.7	0.94(29%)
Q	151	15/15	3.0	53	100	89	28	0.44(45%)
R	315	15/15	2.4	60	100	79	15	1.02(26%)
FF	308	16/16	2.4	52	100	85	38	0.59(23%)
GG	305	26/32	2.4	63	97	80	34	0.53(15%)

[0104] 1. 烯烃 Conv(mol%) = 转化成所有产物的烯烃进料量的摩尔百分比

[0105] 2. 6HH(mol%) = 6-羟己醛的收率,以原始烯烃进料量为基准的摩尔百分比

[0106] 3. N : 1(mol) = 正构产物与异构产物的摩尔比率

[0107] 4. 速率 (M/h) = 平均初始反应速率,即每小时每升生成的 g-摩尔加氢甲酰基化产物

[0108] 表 1 中的数据表明本发明的 phosoxophite 组合物适合在 VIII 族过渡金属络合物催化剂中用作配体,该催化剂对内烯烃的加氢甲酰基化具有活性。该催化剂在反应条件下原位生成,实现内 C_5 烯烃的高转化率、对具有高异构化选择性的正构醛产物的高选择性和可接受的反应速率。

[0109] 实施例 4

[0110] 按照与实施例 2 的合成相似的方法制备 phosoxophite 组合物 DD 和 Z。使用的具体反应物如下。

[0111] 将 3,3'-二(三甲基甲硅烷基)-5,5'-二-叔丁基-2,2'-联苯酚与三氯化磷

反应,制得相应的一氯化磷酸盐(phosphoromonochloridite)TMS-PCl,它与3,3'-三甲基甲硅烷基-5,5'-二-叔丁基-2,2'-联苯酚和三氯化磷反应,制得相应的二氯-双亚磷酸盐TMS-TMS-PCl₂,它与3,5-二(异丙基)水杨酸反应,制得phosoxphite配体DD。提纯收率:83%。在³¹P{¹H}NMR光谱中观察到四种比率接近62:30:6:2的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz,THF,δ):非对映体1(62%):120.39和143.14ppm(s);非对映体2(30%):117.17和143.90ppm(s);非对映体3(6%):121.81和143.34ppm(s);非对映体4(2%):116.32和141.65(s)。

[0112] 将3,3'-二(三甲基甲硅烷基)-5,5'-二-叔丁基-2,2'-联苯酚与三氯化磷反应,制得相应的一氯化磷酸盐(phosphoromonochloridite)TMS-PCl,它与3,3'-二-叔丁基-5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-2,2'-联苯酚和三氯化磷反应,制得相应的二氯-双亚磷酸盐,它与3,5-二(异丙基)水杨酸反应,制得phosoxphite配体Z。提纯收率:83%。在³¹P{¹H}NMR光谱中观察到三种比率接近84:14:2的非对映体。³¹P{¹H}NMR(121.66MHz,CDC1₃,δ):非对映体1(84%):114.94和140.32ppm(d, J_{p-p} = 3.2Hz);非对映体2(14%):110.68和139.00ppm(d, J_{p-p} = 9.6Hz);非对映体3(2%):116.39和140.96ppm(s)。

[0113] 按照与实施例3描述的程序相似的下列程序在1-辛烯和2-辛烯的加氢甲酰基化中测试组合物DD和Z。使用300ppm的铑、2/1的配体对铑的摩尔比在四氢呋喃(大约10克)和四甘醇二甲醚(大约10克)的溶液中、在50psia的一氧化碳和50psia的氢气下进行反应。其它反应条件和结果列在下表2中。

[0114] 表2:使用Rh(Phosoxophite)催化剂¹的辛烯的加氢甲酰基化

[0115]

Phosoxophite	基质	温度 ℃	烯烃 Conv ² mol%	选择性 线性 ³ mol%	选择性 Br ³ mol%	选择性 Isom ³ mol%	选择性 辛烷 ³ mol%	速率 ⁴ M/hr (%Conv)
DD	1-辛烯	45	100	93.6	1.9	4.5	4	1.37(22%)
	2-辛烯	70	96	76.9	6.1	17.1	1.2	0.51(18%)
Z	1-辛烯	45	100	92.9	0.8	5.7	0.5	2.05(23%)
	2-辛烯	70	67	88.1	3.4	8.4	1	0.18(50%)

[0116] 1. Rxn. 条件:300ppm Rh,2/1 配体对铑摩尔比率,50psi CO,50psi H₂。

[0117] 2. 烯烃 Conv(mol%) = 转化成所有产物的烯烃进料量的摩尔百分比。

[0118] 3. 对产物的选择性:线性 C9 产物(1-壬醛)、支链 C9 产物(Br)、异构化 C8 烯烃(Isom),和辛烷。

[0119] 4. 速率(M/h) = 平均初始反应速率,即每小时每升生成的 g-摩尔加氢甲酰基化产物(以特定转化率)。

[0120] 表2中的数据表明本发明的phosoxophite组合物DD和Z适合用于在内烯烃和端烯烃的加氢甲酰基化反应中的VIII族过渡金属络合物中用作配体。该催化剂表现出良好的活性和良好的对线性产物的选择性。几乎没有发现异构化成内烯烃产物和氢化成饱和产物。

[0121] 实施例 5

[0122] 按照与实施例 2 所述方法相似的方法合成上文表示的 phosoxophite 组合物 AA。具体而言,将 3,3'-甲基甲硅烷基)-5,5'-二-叔丁基-2,2'-联苯酚与三氯化磷反应,制得相应的 TMS-PCl 一氯化磷酸盐(phosphoromonochloridite),它与 3,3'-二-叔丁基-5,5'-二(2,4,6-三甲基苯基)-2,2'-联苯酚和三氯化磷反应,制得相应的二氯-双亚磷酸盐,它与 3,5-二溴水杨酸反应,制得 phosoxophite 组合物 AA。提纯收率:83%。在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 光谱中观察到两种比率接近 87 : 13 的非对映体。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(121.66MHz, CDCl_3 , δ): 非对映体 1(87%):119.88 和 145.15ppm(d, $J_{\text{P-P}} = 4.5\text{Hz}$);非对映体 2(13%):115.00 和 143.49ppm(d, $J_{\text{P-P}} = 8.5\text{Hz}$)。

[0123] 使用与实施例 3 中描述的方法相似的方法,评定在由络合物催化的苯乙烯、丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯的加氢甲酰基化反应中作为配体的组合物 AA。在 60°C 下、使用 1.5/1 的配体对铑的摩尔比在四氢呋喃(大约 10 克)和四甘醇二甲醚(大约 10 克)的溶液中、在 15psia 的一氧化碳和 15psia 的氢气下进行反应。其它反应条件和结果列在下表 3 中。

[0124] 表 3:使用 Rh(Phosoxophite AA) 络合物催化剂¹的加氢甲酰基化(HF)

[0125]

Phosoxophite	基质	[Rh] ppm	Conv ² %	线性 产物 % ³	Br 产物 % ³	Hydrog %	N:I	速率 ^a M/hr (Conv) ⁴
AA	苯乙烯	250	99	91.6	6.4	1.9	14	2.03(23%)
	丙烯酸甲酯	100	100	91.1	0.9	8.0	101	2.23(22%)
	醋酸乙烯酯	100	96	10.2	88.2	1.6	0.12	2.58(28%)

[0126] 1. Rxn. 条件:1.5/1 配体对铑摩尔比,60°C,15psi CO,15psi H₂。

[0127] 2. 烯烃 Conv(mol%) = 转化成所有产物的烯烃进料量的摩尔百分比。

[0128] 3. 对产物的选择性:线性 HF 产物、支链(Br)HF 产物、加氢产物(Hydrog)产物。

[0129] 4. 速率(M/h) = 平均初始反应速率,即每小时每升生成的 g-摩尔加氢甲酰基化产物(以特定转化率)。

[0130] 表 3 中的数据表明 phosoxophite 组合物 AA 适合在由络合物催化的诸如苯乙烯、丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯之类的取代烯烃的加氢甲酰基化反应中用作配体,其中,特别是苯乙烯和醋酸乙烯酯具有产生更多支链醛的倾向。该催化剂能得到烯烃的高转化率、相当高的由苯乙烯到线性加氢甲酰基化产物的选择性,和有利的低氢化活性。