

公告本

99年9月1日修(更)正本
發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93113465

※申請日期：93.5.13. ※IPC分類：C07C 51/12

壹、發明名稱：(中文/英文)

使用金屬多齒配體催化劑之羰基化方法(一)

CARBONYLATION PROCESS USING METAL-POLYDENTATE LIGAND CATALYSTS

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 化學有限公司 / BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)

戴伊 蘇珊 J./DAY, SUSAN JANET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國密德塞斯桑伯里-昂-泰晤士·查特席路

Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom

國籍：(中文/英文)

英國 / United Kingdom

參、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 蓋瑪斯 珊德/GAEMERS, SANDER

2. 桑雷 約翰 G./SUNLEY, JOHN GLENN

住居所地址：(中文/英文)

1. 英國東約克郡萊町·畢夏普柏頓·約克路/艾瑪宅

Alma House/York Road, Bishop Burton, East Riding of Yorkshire, HU17 8QF, United Kingdom

2. 英國東約克郡·柯汀罕·霍爾步道7號

7 Hall Walk, Cottingham, East Yorkshire, HU16 4RL, United Kingdom

國籍：(中文/英文) 1. 荷蘭/Dutch 2. 英國/United Kingdom

肆、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.英國; 2003/05/14; 0311092.1

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種醇及/或其反應衍生物之液相羰基化方法。特別地，本發明係關於氫氣或一種由一具有多牙配
5 位基之銻或銱所構成之催化劑存在之下，令一種醇及/或其反應衍生物進行液相羰基化之方法。

【先前技術】

以銻催化羰基化方法來製備羧酸是已知且被描述於
(例如)：EP-A-0632006及美國專利案編號：4,670,570。

10 EP-A-0632006揭露一種甲醇或其反應衍生物之液相羰基化方法，該方法包含令一液體反應組成物接觸一氧化碳，該液體反應組成物係包含：甲醇或其反應衍生物、一種鹵素促進劑、及一種銻催化劑系統，該銻催化劑系統係
15 包含：一種銻組份及一種雙牙磷硫配位基，該配位基係包含磷配位中心，該磷配位中心是以一實質不具反應性之骨架結構來連接硫配位中心(或陰離子中心)，該骨架結構係包含2個相連的碳原子或者包含1個連接碳原子與1個連接磷原子。

以銱催化羰基化方法來製備羧酸是已知，且被描述於
20 (例如)：EP-A-0786447、EP-A-0643034及EP-A-0752406。

EP-A-0643034揭露一種令甲醇或其反應衍生物進行羰基化反應來製備乙酸之方法，該方法包含：於一羰基化反應槽內令甲醇或其反應衍生物於一種液體反應組成物內接觸一氧化碳，其中該液體反應組成物包含：(a)乙酸、(b)一

種銦催化劑、(c)碘甲烷、(d)至少一微量之水、(e)乙酸甲酯、及(f)至少一種供用為促進劑之鈦及鉍。

雙牙螯合磷或砷配位基的用途可參閱(例如)：GB 2,336,154、US 4,102,920、US 4,102,921。

5 GB 2,336,154揭露一種令甲醇及/或其一反應衍生物於一具有化學式 $R^1R^2X-Z-YR^5R^6$ 之雙牙配位基存在下進行液相羰基化反應來製備一種羧酸之方法，其中X與Y係個別是氮(N)、磷(P)、砷(As)、銻(Sb)、或鉍(Bi)，且Z是一個二鍵價連接基團。

10 US 4,102,920揭露一種令醇、酯、醚、及有機鹵化物於一具有多牙磷或砷螯合配位基之銻錯合物存在下進行羰基化之方法。US 4,102,921則揭露一種進行於一具有多牙磷或砷螯合配位基之銦錯合物存在下之類似方法。

已知：令甲醇於氫氣存在下進行羰基化製備乙酸反應
 15 會產生不為所欲之副產物(例如：乙醛、乙醇、及丙酸)。丙酸必須使用一種昂貴且耗用能量之蒸餾塔，才能夠自乙酸產物分離。再者乙醛會進行一系列縮合及其他反應來產生最終之高分子量有機碘化合物。某些此等材料(特別是例如：碘己烷)將難以藉由習知蒸餾法移除，而必須使用更進
 20 一步之處理步驟來達到足夠之乙酸純度。

EP-A-0 849 251揭露一種用以令甲醇進行羰基化反應來製備乙酸之銦催化方法，該案指稱一氧化碳進料內的氫氣數量較佳是低於1莫耳%，且反應槽內的氫氣分壓較佳是低於1 bar。類似地，EP-A-0 728 727揭露一種用以令甲醇進

行羰基化製備乙酸之銻催化方法，該案指稱反應槽內的氫氣分壓較佳是低於2 bar。

亦已被發現的是：當使用某些銻催化劑來令甲醇進行羰基化反應時，該存在於一氧化碳進料之氫氣會導致產生乙醇及乙醛，而乙酸產物卻只有微量。

(例如)US 4,727,200描述一種醇衍生方法是使用一種包含銻之催化劑系統來令該醇與合成氣體進行反應。使用一合成氣體進料所形成之主要產物是乙醇，而乙酸則相對是一種微量副產物。

10 Moloy等人(Organometallic, 1989, 8, pp2883-2893)描述一種以銻催化甲醇進行還原羰基化反應之方法，該方法是於一種二膦配位基存在之下使用合成氣體來產生大量的乙醛。催化劑添加鈦會有利於進行氫化反應產生乙醇。

【發明內容】

15 因此，就一種醇及/或其反應衍生物進行催化羰基化反應製備羧酸及/或該羧酸之醇酯而言，需求一種改良的方法。特別是需求一種可容許存在之氫氣只產生少量或不產生液體氫化反應副產物之羰基化方法。

20 目前已發現一種改良之羰基化方法，此改良方法是使用一種具有多牙配位基之銻或鉍催化劑，其中該配位基具有一配位夾角是至少 145° ，或者與銻或鉍之配位是呈一種剛性之結構構形。本發明人已發現使用本發明催化劑會有利於容許該存在於羰基化製程中之氫氣只產生少量或不產生液體氫化反應副產物。此外，較諸可撓金屬配位基錯合

物或具有配位基配位夾角小於 145° 之錯合物而言，本發明多牙配位基錯合物會具有較高之羰基化製程安定性。再者，本發明方法可以進行於傳統催化劑安定劑(例如：碘化鋰)不存在之下。

5 因此，本發明係提供一種用以製備一羧酸及/或其醇酯之方法，本發明方法係包含：令一配製於液體反應組成物之醇及/或其反應衍生物於一羰基化反應槽內與一氧化碳進行羰基化反應，該液體反應組成物係包含：該醇及/或其反應衍生物、一羰基化反應催化劑、及一鹵烷共同催化劑、
10 以及可選擇之微量的水，本發明方法之特徵是該催化劑包含至少一種與多牙配位基配位鍵結之銻或銱，該多牙配位基特徵是：具有一咬合角度(bite angle)是至少 145° 、或形成一剛性之銻(Rh)或銱(Ir)金屬配位基錯合物，且該多牙配位基特徵是包含至少2個配位鍵結基團，該至少2個配位鍵結
15 基團之配位鍵結原子係個別包含：磷(P)、氮(N)、砷(As)、或銻(Sb)，且該方法之特徵是令該氫氣維持氫氣:一氧化碳(CO)莫耳比例是至少1:100，或者令飼入羰基化反應槽之一氧化碳包含至少1莫耳%之氫氣。

多牙配位基係包含至少2個配位基基團，其個別是以磷
20 (P)、氮(N)、砷(As)、或銻(Sb)做為該具有至少2個配位鍵結基團之配位原子(提供配位之原子)。該至少2個配位鍵結基團可以分別以L1及L2來表示。

當錯合物是以銻或銱做為金屬中心(原子)時，多牙配位基會形成一種由磷(P)、氮(N)、砷(As)、或銻(Sb)原子及配

位基骨架所構成之環狀結構。當被使用於本案時，「剛性之金屬配位基錯合物」係意指此環狀結構具有一剛性之構形。一熟習此項技藝人士可以依據配位基結構及預期之鍵結構形，來推測一金屬配位基錯合物之剛性程度。剛性程

5 度的定義可以是考量所形成之配位基金屬錯合物的結構，或者就一更精確之定義而言，可使用數學定義術語(例如)：配位基之「可撓範圍」。當被使用於本案時，「可撓範圍」係意指能夠形成L1-M-L2之角度範圍(其中L1-M-L2是由兩個配位基基團與金屬中心M(其中M是銻或銱)所構成之角

10 度)，例如：最低能量不超過3仟卡/莫耳(kcal/mol)。對一雙牙配位基而言，咬合角度及可撓範圍可依照Casey 等人(Journal of Chemistry, Vol. 30(1990), p.299-304)之方法以能量圖譜來進行推算，該方法以其全部內容在此併入本案作為參考資料。本發明催化劑之可撓範圍較佳是小於 40° ，更佳

15 佳是小於 30° 。可使用類似之計算來定義非雙牙配位基之可撓範圍。

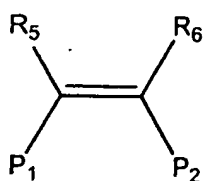
配位基基團L1與L2較佳是個別包含供用為配位鍵結原子之磷。此種包含磷之基團(以下稱為P1與P2)較佳是具有通式 R^1R^2P 及 R^3R^4P ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 係個別選自未

20 經取代或具有取代基之烯基基團、烷基基團、及芳基基團(特別是苯基基團)。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 係個別較佳是一個苯基基團。一個或數個苯基基團可以具有或不具有取代基。例如：P1與P2係個別是一個二苯磷基團(PPh_2)。一個或數個P1與P2基團之 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 苯基基團係可選擇地是具

有取代基之基團。苯基基團可適宜地具有居於一個或數個鄰位之至少一個選自烷基、芳基、及烷氧基(OR)基團取代基。鄰位取代基特佳是甲基(Me)、 CF_3 、乙基(Et)、異丙基、及甲氧基(OMe)。

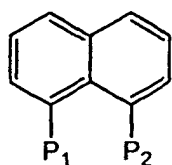
- 5 為了改善多牙配位基之安定性及藉此改善該配製於液體反應組成物內之催化劑安定性，一個或數個配位鍵結基團之 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 基團可以具有一個或數個親水性及/或極性取代基基團。此種基團實例係包含： $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Me}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、及 $-\text{NR}_2\text{H}^+$ 。
- 10 一金屬配位基錯合物之剛性構形可直接來自配位基結構。特別是當多牙配位基是一個雙牙配位基時，配位基會阻礙配位基骨架旋轉。配位基骨架於本案之定義是指金屬配位基錯合物之配位基形成環部分(此部分係包含金屬原子及配位(提供配位)原子)。例如：剛性構形是來自一居於
- 15 配位基基團L1與L2之間之乙烯或芳族骨架，此骨架會阻礙或抑制配位基骨架旋轉。可選擇或額外地，金屬配位基錯合物之剛性性是來自阻礙配位基骨架旋轉之立體效應。

- 適合之剛性雙牙含磷配位基係包含下列結構通式(1)-(3)，其中P1與P2分別是 $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}$ 及 $\text{R}^3\text{R}^4\text{P}$ ，且其中 R^1 - R^4 係
- 20 具有上文所述之定義：



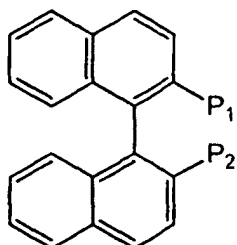
1,2-乙烯骨架

結構(1)



1,8-萘骨架

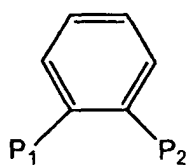
結構(2)



1,1'-二萘骨架

結構(3)

可個別形成一具有剛性構形之金屬雙牙配位基錯合物。例如：該具有結構通式(1)之配位基可形成一以金屬為中心之5-員環，此結構之剛性性是來自乙烯骨架。結構(1)之 R_5 與 R_6 係個別選自H、烷基、及芳基。 R_5 與 R_6 可連接形成一芳環，例如：一個如下列結構(1a)所顯示之苯環。



1,2-伸苯基骨架

結構(1a)

該等具有結構通式(2)與(3)之配位基可分別形成剛性之6-與7-員環。特別就該具有結構(3)之配位基環繞架橋單鍵旋轉而言，據信會受到結構內由重疊氫原子所構成之立體阻障而抑制旋轉。

該等包含 P_1 及/或 P_2 基團之上述結構(1)、(1a)、(2)及(3)可適合地具有一個或數個取代基(例如：一個或數個烷基基

團)。

特別地，該存在於上述結構(1)、(1a)、(2)及(3)內之P1與P2基團的 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 較佳是個別選自：苯基基團及具有取代基之苯基基團。一個或數個 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 基團更佳是具有取代基，且取代基較佳是居於一個或數個鄰位之位置。鄰位取代基較佳是包含：烷基、芳基、或烷氧基(OR)基團。鄰位取代基特佳是甲基(Me)、 CF_3 、乙基(Et)、異丙基、及甲氧基(OMe)。

為了改善以上述結構(1)、(1a)、(2)及(3)為代表之雙牙配位基溶解度，意即該配製於液體反應組成物之催化劑溶解度，雙牙配位基可以具有一個或數個親水性及/或極性取代基基團。雙牙配位基之一個或數個含磷基團較佳是具有取代基之含磷基團。適合之取代基實例係包含： $-CO_2H$ 、 $-CO_2Me$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH_3^+$ 、及 $-NR_2H^+$ 。

雙牙砷及銻配位基較佳是具有以砷及銻來取代其中之磷原子之上述結構(1)、(1a)、(2)、(3)、或上述變異結構。混合雙牙配位基較佳是具有上述結構(1)、(1a)、(2)、(3)、或上述變異結構，且包含一種由2個選自含磷、砷、銻基團所構成之組合。

雙牙含氮配位基較佳是以氮做為予體原子(donor atom)之芳環系統。此芳環可以具有或不具有取代基，且此環系統亦可包含其他的雜原子(例如：氧)。適合之環系統實例係包含具有或不具有取代基之吡啶。

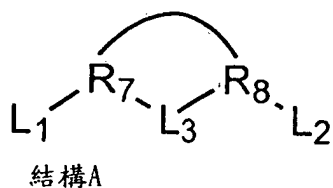
本發明多牙配位基亦可以是三牙取代基。

本發明三牙配位基具有3個配位鍵結銻或銱金屬之配位鍵結基團。這3個配位鍵結基團可以是具有上述定義之L1與L2以及一個第三配位鍵結基團L3，該第三配位鍵結基團較佳是以磷(P)、砷(As)、銻(Sb)、氧(O)、氮(N)、硫(S)或

5 碳(C)做為提供配位(配位鍵結)原子。

本發明三牙配位基較佳是具有化學式L1(R⁷)L3(R⁸)L2，其中R⁷與R⁸係分別是連接L1與L3及連接L3與L2之連接基團。連接基團R⁷與R⁸係個別選自芳基及烯基基團，較佳是乙烯或苯基基團。R⁷與R⁸二者可形成至少

10 一個包含L3之環狀結構，此環狀結構較佳是具有下列結構通式A。



本發明三牙配位基較佳是具有上述化學式L1(R⁷)L3(R⁸)L2，且呈一種架橋構形來配位鍵結催化劑金屬

15 中心銻或銱，藉此令L1與L2分別居於金屬中心之相反兩側。當被使用於本案時，該「居於金屬中心之相反兩側」係意指兩個基團與金屬之L1-M-L2角度至少145°(較佳是至少150°)[其中L1-M-L2是由2個配位基基團與金屬中心M所構成之角度，其中M是銻(Rh)或銱(Ir)]。此角度量測是使用

20 習知技術(例如:X射線結晶技術)。

本發明三牙配位基較佳是令L1、L2、及L3基團之予體原子(donor atom)呈一種經向(mer-)配位模式來配位鍵結金

屬中心。三牙配位基之配位更佳是令L1、L2、及L3之予體原子是呈一實質平面構形來配位鍵結金屬中心。

L1與L2較佳是含磷基團且L3較佳是氧，藉此三牙配位基是具有化學式P1-R⁷-O-R⁸-P2之三牙配位基，其中P1與P2
5 分別是具有通式R¹R²P及R³R⁴P之含磷基團，且其中R¹、R²、R³、及R⁴係個別選自不具有或具有取代基之烯基基團、烷基基團、芳基基團，特別是苯基基團。R¹、R²、R³、及R⁴之苯基基團可以個別是具有或不具有取代基。P1與P2可以
10 個別是一個二苯磷基團(PPh₂)。一個或數個P1與P2基團之R¹、R²、R³、及R⁴苯基基團係可選擇地是具有取代基之基團。苯基基團可適宜地具有居於一個或數個鄰位之至少一個選自烷基、芳基、及烷氧基(OR)基團取代基。特佳之鄰位取代基是甲基(Me)、CF₃、乙基(Et)、異丙基、及甲氧基(OMe)。

15 為了改善三牙配位基之安定性及藉此改善該配製於液體反應組成物內之催化劑安定性，一個或數個三牙配位基之R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、及R⁸基團可以具有一個或數個親水性及/或極性取代基基團。此種基團實例係包含：-CO₂H、-CO₂Me、-OH、-SO₃H、-SO₃Na、-NH₂、-NH₃⁺、及-NR₂H⁺。

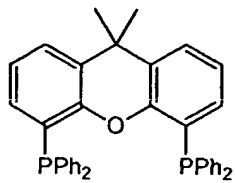
20 三牙金屬配位基錯合物之剛性構形可以直接來自配位基之結構，或者來自金屬配位基錯合物之結構。例如：剛性構形是來自配位基整體具有一種剛性結構，例如：吡啶(Xanphos) (下述結構4)。因此，三牙吡啶配位基錯合銻或銻金屬中心(原子)會形成一由金屬原子、配位磷(P)、砷(As)、

銻(Sb)原子、及配位基骨架(第三子體原子是氧)所構成之剛性構形。

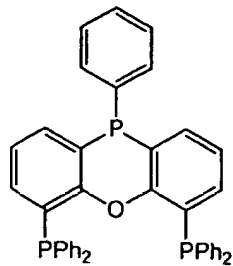
此剛性構形可選擇地是來自 R^7 與 R^8 ，此二者係藉由個別具有一個乙烯或一個芳族骨架，來分別阻礙或抑制L1與L3之間以及L3與L2之間的配位基骨架旋轉，然而配位基整體卻只有在配位鍵結一金屬中心時才會具有剛性。此種結構實例是DPEphos(下述結構5)，於此實例中，當配位基配位鍵結銻或銻金屬中心時，會形成一個剛性環狀結構，此剛性環狀結構係包含2個賦予配位基金屬錯合物具有整體剛性之剛性5-員環。

可選擇或額外地，金屬配位基錯合物之剛性可以來自如上述結構3之阻礙配位基骨架旋轉之立體效應。

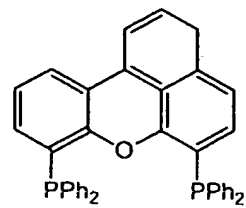
適合供用於本發明之三牙含磷配位基特例係包含下列結構4-14：吡啶(Xantphos)、硫吡啶(Thixantphos)、矽吡啶(Sixantphos)、升吡啶(Homoxantphos)、磷吡啶(Phosxantphos)、異丙吡啶(Isopropxantphos)、氮吡啶(Nixantphos)、苯并吡啶(Benzoxant phos)、DPEphos、DBFphos、及R-氮吡啶(R-Nixantphos)。R-氮吡啶(R-Nixantphos)之R基團較佳是選自烷基及芳基基團，更佳是選自甲基、乙基、丙基、及苄基。



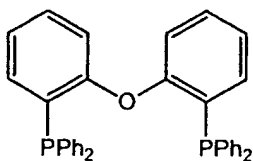
4. Xantphos



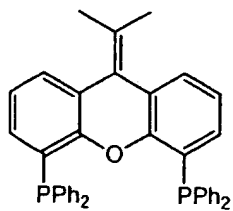
8. Phosxantphos



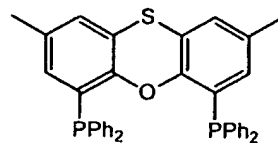
12. Benzoxantphos



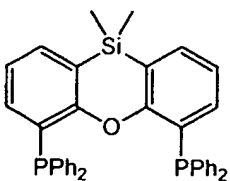
5. DPEphos



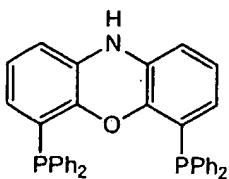
9. Isopropxantphos



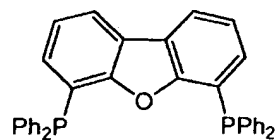
13. Thioxantphos



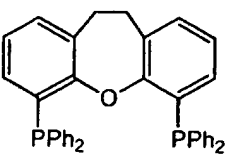
6. Sixantphos



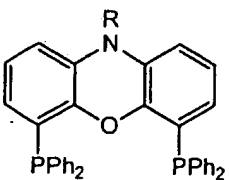
10. Nixantphos



14. DBFphos

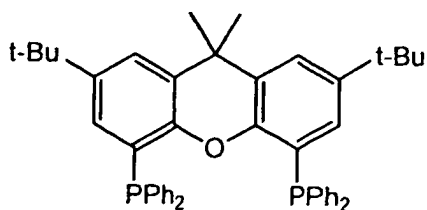


7. Homoxantphos



11. R-Nixantphos

類似地，上述結構4-14可以具有一個或數個取代基，
 例如：一個或數個烷基基團。例如：下述結構15之三級丁
 基-吡膎(*t*-Bu-xantphos)。



結構15

於該等具有結構4-15之三牙含磷配位基中，二苯磷基團可以上述定義之P1與P2來取代。P1與P2基團特佳是 R^1R^2P 及 R^3R^4P 基團，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 係個別選自苯基基團及具有取代基之苯基基團，且一個或數個 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 可以具有取代基。較佳是具有居於一個或數個鄰位之至少一個選自烷基、芳基、及烷氧基(OR)基團取代基。特佳之鄰位取代基是甲基(Me)、 CF_3 、乙基(Et)、異丙基、及甲氧基(OMe)。

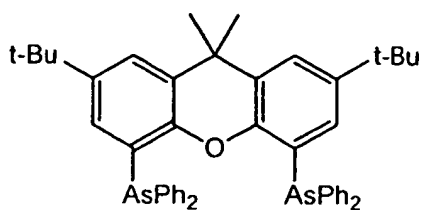
為了改善該等具有結構4-15之三牙配位基之安定性及藉此改善該配製於液體反應組成物內之催化劑安定性，該等三牙配位基(特別是三牙配位基之一個或數個磷基團)可以具有一個或數個親水性及/或極性取代基基團。適合之取代基實例係包含： $-CO_2H$ 、 $-CO_2Me$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH_3^+$ 、及 $-NR_2H^+$ 。

所有具有上述結構4-15或具有上述取代變異結構之三牙含磷配位基皆可以一硫原子或氮原子來取代L3之氧原子。

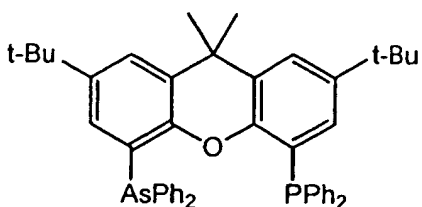
三牙含膈及脲配位基(其中磷原子被砷或銻取代)較佳是具有上述結構4-15或具有本案所述之取代變異結構。由上述結構4-15或其上述變異結構所構成之混合三牙配位基

較佳是包含：一種由2個選自含磷、砷、銻基團所構成之組合。

例如：下述結構16與17所分別顯示之砷,砷-三級丁基-吡喃 (As,As-*t*-Bu-xantphos) 以及磷,砷-三級丁基-吡喃 (P,As-*t*-Bu-xantphos)。



結構16



結構17

三牙含氮配位基較佳是以氮做為予體原子之芳環系統。此芳環可以具有或不具有取代基，且此環系統亦可包含其他的雜原子(例如：氧)。適合之環系統實例係包含：諸等具有或不具有取代基之三吡啶。

二牙或三牙配位基可商業購買或者可依照本技藝所已知之方法來予以合成。更特定而言，該具有上述結構4-17或具有上述取代變異結構之三牙配位基可依照 van der Veen et al., Chem. Commun., 2000, 333所述或類似之方法來予以合成，在此以其全部內容併入本案作為參考資料。

本發明催化劑之多牙配位基是呈一種剛性構形或具有一咬合角度(bite angle)是至少145°來配位鍵結銻或銻，已發現本發明催化劑之用途是藉由降低氫氣存在下之液體氫化

副產物(例如：醇及醛)選擇性來改善羧酸產物的選擇性。

本發明催化劑較佳是包含銻。銻催化羰基化反應及銻催化還原羰基化反應之推測機構可參閱(例如): Moloy et al., Organometallics, Vol. 8, No. 12, 1989, 在此以其全部內容併
5 入本案作為參考資料。在不欲受限於理論之下, 據信本發明金屬配位基錯合物之剛性構形可避免或至少抑制金屬配位基錯合物改變構形, 藉此可避免或至少抑制氫加成至金屬配位基錯合物, 或者避免一醛(例如: 乙醛)自一形成於羰基化反應期間之金屬醯基化合物(例如: $M-COCH_3$)脫去[此
10 種脫去反應需要氫氣(H_2)進入一個與醯基基團呈順式(*cis*)之空隙位置], 或者避免一金屬氫化物配位基(經由氫氣(H_2)加成反應所形成)與一呈順式(*cis*)之金屬醯基化合物進行還原性脫去反應。例如: 於下列金屬錯合物的情形中, 金屬錯合物具有一種由一剛性雙牙配位基所構成之方形金字塔
15 結構, 該剛性雙牙配位基具有1個頂點醯基基團(例如: $COMe$)及2個鹵素配位基(例如: 碘(I)), 此金屬錯合物之空隙位置會固定居於與醯基基團呈反式之位置, 藉此可避免或抑制氫氣加成至金屬錯合物。

此外, 再次於不欲受限於理論之下, 據信三牙配位基
20 會因為3個予體原子形成配位, 而具有一種額外之立體阻障效應, 此效應可避免三牙配位基與氫氣反應形成醛。

本發明催化劑可以一多牙配位基配位鍵結一含銻或銻之化合物來進行製備。本發明催化劑可藉由將一含銻-或銻-之化合物及一多牙配位基分別添加入液體反應組成物來

予以形成於液體反應組成物內。添加之含銱或銻之化合物可以呈任何一種適合的形態，俾以能夠溶解於液體反應組成物或可轉變成一種溶解形態。然而，該添加入液體反應組成物之本發明催化劑較佳是呈一種預先形成之多牙配位

5 基錯合物形態，此種多牙配位基錯合物之配位基係配位鍵結該含銱或銻之化合物。此種多牙配位基錯合物係於添加入液體反應組成物之前預先予以形成，且其製備可以令一多牙配位基與一適合且具有可置換基團之含銱或銻之化合物於一適合溶劑(例如：甲醇)中進行攪合。

10 預先形成之銱三牙配位基錯合物實例係包含：
 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}Ir(COMe)I_2]$ 、 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}Ir(CO)I]$ 、
 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}Ir(CO)]^+$ 、及 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}IrI(CO)Me]^+$ ，
 其中 $L1(R^7)L3(R^8)L2$ 是上文所述之三牙配位基。

該預先形成之銻三牙配位基錯合物的實例係包含：

15 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}Rh(COMe)I_2]$ 、 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}Rh(CO)I]$ 、
 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}Rh(CO)]^+$ 、及 $[\{L1(R^7)L3(R^8)L2\}RhI(CO)Me]^+$ ，
 其中 $L1(R^7)L3(R^8)L2$ 是上文所述之三牙配位基，例如：
 $[\{Xantphos\}Rh(COMe)]$ 。

該等含銱或銻之化合物較佳是一種不含氯之化合物

20 (例如：一種乙酸鹽)，此種化合物可溶解於一種或數種液體反應組成物之組份，且藉此可以呈一種組成物溶液來予以添加入反應。

適合之含銱化合物實例係包含：氯化銱($IrCl_3$)、碘化銱(IrI_3)、溴化銱($IrBr_3$)、雙[碘化二羰銱] $([Ir(CO)_2I]_2)$ 、雙[氯

化二羰銱] $([\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2)$ 、雙[溴化二羰銱] $([\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2)$ 、二
 碘四羰銱酸 $([\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+)$ 、二溴二羰銱酸 $([\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^-$
 $\text{H}^+)$ 、二碘二羰銱酸 $([\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+)$ 、三碘甲基二羰銱酸
 $([\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+)$ 、十二羰四銱 $(\text{Ir}_4(\text{CO})_{12})$ 、四水三氯銱
 5 $(\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、四水三溴銱 $(\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、十二羰三銱
 $(\text{Ir}_3(\text{CO})_{12})$ 、銱金屬、二羰乙醯丙酮酸銱 $(\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2)$ 、三
 乙醯丙酮酸銱 $(\text{Ir}(\text{acac})_3)$ 、乙酸銱、乙酸三水六乙酸氧化三
 銱 $([\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}])$ 、六氯銱酸 $(\text{H}_2[\text{IrCl}_6])$ ，不含
 氣之銱錯合物較佳是(例如)：乙酸根、草酸根、及乙醯乙酸
 10 根。

適合之含銱化合物實例係包含：雙[氯化二羰銱]
 $([\text{Rh}(\text{CO})_2 \text{Cl}]_2)$ 、雙[碘化二羰銱] $([\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2)$ 、
 $([\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2)$ 、氯化銱(III)、三水合氯化銱(III)、溴化銱
 (III)、碘化銱(III)、乙酸銱(III)、二羰基乙醯丙酮酸銱、三(三
 15 苯膦)氯銱 $(\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3)$ 、二(三苯膦)羰氯銱
 $(\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2)$ 。

液體反應組成物之銱濃度較佳是以銱重量計居於範圍
 100-6000 ppm，更佳是400-5000 ppm，例如：500-3000 ppm。

液體反應組成物之銱濃度較佳是以銱重量計居於範圍
 20 25-5000 ppm，更佳是250-3500 ppm。

特別就使用一預先形成金屬配位基錯合物之情形而
 言，反應槽內銱或銱金屬對比多牙配位基之莫耳比例較佳
 是大約1:1。特別就(例如)於液體反應組成物內形成金屬配
 位基錯合物之情形而言，液體反應組成物可選擇地具有過

量的配位基。因此，銻或銻金屬對比多牙配位基之莫耳比例可以小於1:1，或適宜地居於1:1至1:2之範圍內。

液體反應組成物亦可包含一促進劑金屬。適合之促進劑是選自：鈦、鐵、銻、錳、汞、鋅、鎳、及鎢。促進劑較佳是選自鈦及鐵，最佳是鈦。促進劑可以包含任何一種適合溶解於液體反應組成物之促進劑金屬化合物。添加之促進劑可以呈任何一種適合的形態，俾以能夠溶解於羰基化反應液體反應組成物或可轉變成一種溶解形態。

適合供用為促進劑之含鈦化合物實例係包含：氯化鈦(III)、三水合氯化鈦(III)、氯化鈦(IV)、溴化鈦(III)、鈦金屬、氧化鈦、甲酸鈦(III)、三碘三羰鈦酸($[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$)、二碘二羰鈦酸($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$)、二碘四羰鈦($[\text{Rh}(\text{CO})_4\text{I}_2]$)、雙[二碘三羰鈦酸]($[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$)、四(乙醯)鈦(II,III)、乙酸鈦(III)、丙酸鈦(III)、丁酸鈦(III)、五羰鈦、十二羰三鈦、及混合之鈦鹵羰基[例如：雙[二氯三羰鈦(II)]、雙[二溴三羰鈦(II)]、以及其他的有機鈦錯合物[例如：四氯二(4-異丙基甲苯)二鈦(II)、四氯二(苯)二鈦(II)、二氯(環辛-1,5-二烯)鈦(II)聚合物、以及三(乙醯丙酮根)鈦(III)]。

適合供用為促進劑之含鐵化合物實例係包含：水合或無水氯化鐵(III)、鐵金屬、四氧化鐵、十二羰三鐵、二碘四羰鐵($[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$)、雙[二碘三羰鐵]($[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$)、三碘三羰鐵酸($[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$)、五氯- μ -硝酸二鐵、及混合之鐵鹵羰基[例如：雙[三羰二氯鐵(II)]、以及其他的有機鐵錯合物。

適合供用為促進劑之含銻化合物實例係包含：十羰二

銻 $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ 、五羰基銻 $(\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl})$ 、五羰基溴銻 $(\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br})$ 、五羰基碘銻 $(\text{Re}(\text{CO})_5\text{I})$ 、水合三氯銻 $(\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 、雙[四羰基碘銻] $([\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2)$ 、四羰基二碘酸銻 $([\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+)$ 、及水合五氯銻 $(\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O})$ 。

- 5 適合供用為促進劑之含鎘化合物實例係包含：乙酸鎘 $(\text{Cd}(\text{OAc})_2)$ 、碘化鎘 (CdI_2) 、溴化鎘 (CdBr_2) 、氯化鎘 (CdCl_2) 、氫氧化鎘 $(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ 、及乙醯丙酮酸鎘。

- 適合供用為促進劑之含汞化合物實例係包含：乙酸汞 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 、碘化汞 (HgI_2) 、溴化汞 (HgBr_2) 、氯化汞 (HgCl_2) 、
10 碘化亞汞 (Hg_2I_2) 、氯化亞汞 (Hg_2Cl_2) 。

適合供用為促進劑之含鋅化合物實例係包含：乙酸鋅 $(\text{Zn}(\text{OAc})_2)$ 、氫氧化鋅 $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ 、碘化鋅 (ZnI_2) 、溴化鋅 (ZnBr_2) 、氯化鋅 (ZnCl_2) 、及乙醯丙酮酸鋅。

- 適合供用為促進劑之含鎔化合物實例係包含：氯化鎔
15 (GaCl_3) 、溴化鎔 (GaBr_3) 、碘化鎔 (GaI_3) 、氯化亞鎔 (Ga_2Cl_4) 、及氫氧化鎔 $(\text{Zn}(\text{OH})_3)$ 。

適合供用為促進劑之含銦化合物實例係包含：氯化銦 (InCl_3) 、溴化銦 (InBr_3) 、碘化銦 (InI_3) 、及氫氧化銦 $(\text{In}(\text{OH})_3)$ 。

- 20 適合供用為促進劑之含鎢化合物實例係包含：六羰基鎢 $(\text{W}(\text{CO})_6)$ 、四氯化鎢 (WCl_4) 、六氯化鎢 (WCl_6) 、五溴化鎢 (WBr_5) 、二碘化鎢 (WI_2) 、 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ 、以及任何一種鎢氣-、溴-、或碘-羰基化合物。

促進劑較佳是呈一不超過其溶解度之有效劑量來存在

於液體反應組成物及/或任何一種自羧酸回收階段再循環入羧基化反應槽之液體製程液流。該存在於液體反應組成物內之促進劑可適合地呈一種促進劑對比銻或銱之莫耳比例是0.1:1-20:1，較佳是0.5:1-10:1，更佳是2:1-10:1。一適合之促進劑濃度是低於8000 ppm，例如：400-700 ppm。

液體反應組成物亦可包含一有效劑量之安定劑及/或促進劑化合物是選自：鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能夠產生碘化(I-)之金屬錯合物、能夠產生碘化(I-)之鹽、以及由2種或數種此等化合物所構成之混合物。適合之鹼金屬碘化物實例係包含：碘化鋰、碘化鈉、及碘化鉀，較佳是碘化鋰。適合之鹼土金屬碘化物實例係包含：碘化鈣。適合之能夠產生碘化(I-)之金屬錯合物實例係包含：鑰系金屬錯合物，例如：鈰、釷、鈾、及其他金屬(例如：鈾、鎳、鐵、鋁、及鉻)。能夠產生碘化(I-)之鹽係包含(例如)：乙酸鹽[其本身能夠進行碘化(I-)轉變，其典型是乙酸鋰(LiOAc)]以及有機鹽[例如：碘化季銨及碘化鎘]。

所使用之安定劑化合物數量是呈適合提供一種可增加催化劑系統溶解度之有效數量，且此數量較佳是不會顯著降低羧基化反應速率。

由於銹蝕性金屬(例如：鉻、鐵、及鈾)具有不利於反應速率之作用，因此可使用適合之具有銹蝕抗性金屬來取代。就減少銹蝕性金屬及其他攙雜物而言，可使用一種適合之離子交換樹脂基床來處理液體反應組成物(或較佳是一催化劑再循環液流)。此種方法被描述於US 4007130。

適合之鹵烷共同催化劑是一種低分子量(例如： C_1-C_4)鹵烷。鹵烷較佳是一種碘烷，例如：碘甲烷。配製於液體反應組成物之鹵烷共同催化劑濃度可適宜地是1-30wt%，例如：1-20wt%。

- 5 於本發明方法中，一種選自一醇及/或其反應衍生物之反應物是以一氧化碳來予以羰基化，藉此產生一種羧酸及/或該羧酸之醇酯。

- 適合之醇反應物是一具有1-20個碳原子及至少一個羥基基團之醇。醇較佳是一單官能基脂肪醇，且此醇較佳是具有1-8個碳原子。最佳之醇是甲醇、乙醇、及/或丙醇。可
10 使用一種由超過一種醇所構成之混合物。醇之羰基化產物可以是：一具有較諸該醇增加1個碳原子數目之羧酸、及/或該醇或羧酸產物之酯。一特佳之反應物是甲醇，甲醇之羰基化產物是乙酸及/或乙酸甲酯。

- 15 適合之醇反應衍生物係包含：酯、鹵化物、及醚。

- 適合之酯反應物是任何一種醇酯及羧酸酯。酯反應物較佳是一種由一羧酸與一具有1-20個碳原子之醇所構成之
酯。酯反應物更佳是一種由一羧酸與一具有1-8個碳原子之單官能基醇所構成之酯。最佳之酯反應物是一種由一羧酸
20 與甲醇、乙醇、或丙醇所構成之酯。酯反應物較佳是一種由一醇與羧酸產物所構成之酯。酯反應物較佳是具有高達20個碳原子。可使用一種由酯反應物所構成之混合物。酯反應物之羧酸羰基化反應產物是一種具有較諸該酯反應物之醇組份增加1個碳原子數目之羧酸。一特佳之酯反應物是

乙酸甲酯，乙酸甲酯之羰基化反應產物是乙酸。

一適合之鹵化物反應物是任何一種具有高達20個碳原子之碳氫鹵化物。鹵素較佳是一個碘或一個溴。碳氫鹵化物反應物更佳是具有與鹵烷共同催化劑相同之鹵素組份。

- 5 碳氫鹵化物最佳是碳氫化碘，最佳是碘甲烷、碘乙烷、或碘丙烷。可使用一種由碳氫鹵化物反應物所構成之混合物。碳氫鹵化物反應物之羧酸產物是一具有較諸該碳氫鹵化物反應物增加1個碳原子數目之羧酸。碳氫鹵化物反應物之酯羰基化產物是一種由該碳氫鹵化物與一具有較諸該碳
- 10 氫鹵化物增加1個碳原子數目之羧酸所構成之酯。

- 一適合之醚反應物是任何一種具有高達20個碳原子之碳氫醚。醚反應物較佳是一種二烷基醚，最佳是二甲醚、二乙醚、或二丙醚。可使用一種由醚所構成之混合物。醚反應物之羰基化產物是一具有較諸個別之該醚之移除1個
- 15 氫原子之碳氫化合物基團增加1個碳原子數目之羧酸。特佳之醚反應物是二甲醚，二甲醚之羧酸產物是乙酸。

- 於本發明羰基化製程中可使用一種由一醇、酯、鹵化物、及醚反應物所構成之混合物。可使用超過1種醇、酯、鹵化物、及/或醚。一特佳之反應物是甲醇及/或乙酸甲酯，
- 20 其羰基化反應產物是乙酸。

液體反應組成物可以是無水組成物，但較佳是包含微量的水。當被使用於本案時，「無水」係意指該液體反應組成物實質不包含水，意即該液體反應組成物包含低於0.1wt%之水。當被使用於本案時，「微量的水」係意指該液

體反應組成物包含至少0.1wt%之水。水的濃度較佳是以液體反應組成物之重量計居於範圍0.1-30 wt%，例如：1-15 wt%，更佳是1-10 wt%。

若為所需可將水添加入液體反應組成物，或者令水形成於液體反應組成物內。例如：於甲醇之羰基化反應中，水可藉由甲醇反應物與乙酸產物進行酯化反應來予以形成。

水可分別或與其他反應物(例如：酯(例如：乙酸甲酯)一併被導入羰基化反應槽。就自反應槽抽取而言，水可與液體反應組成物分開進行，且呈維持液體反應組成物所需濃度之控制數量來進行再循環。

羧酸產物(例如：乙酸)可供用為一種配製於本發明液體反應組成物之溶劑。

本發明所使用(當與氫氣進料分開飼入)之一氧化碳可以實質是純的一氧化碳，或者包含惰性攙雜物(例如：二氧化碳、甲烷、氮氣、惰性氣體、水、及C₁-C₄鏈烷烴碳氫化合物)。

反應槽內之一氧化碳分壓可適宜地是1-70 barg。

氫氣可與一氧化碳進料分開飼入反應槽，但較佳是與一氧化碳形成一種飼入反應槽之混合物。由一氧化碳與氫氣所構成之混合物較佳是一種商業產品(例如：碳氫化合物之再製產物)。碳氫化合物之商業再製產物是一種由一氧化碳(CO)、氫氣、及二氧化碳(CO₂)所構成之混合物。此種混合物通常被稱為合成氣體(syngas)。合成氣體會典型地包含

一氫氣對比一氧化碳(CO)之莫耳比例是1.5:1-5:1。

攪合之氫氣/一氧化碳進料可以包含至少1莫耳%之氫氣，例如：至少2莫耳%之氫氣，更佳是至少5莫耳%之氫氣。進料之氫氣對比一氧化碳(CO)之莫耳比例最佳是
5 1:100-10:1，例如：1:20-5:1。

當氫氣與一氧化碳(CO)被同時飼入反應槽時，反應槽內一氧化碳(CO)耗用會導致反應槽具有一個較諸反應槽進料更高之氫氣對比一氧化碳(CO)莫耳比例。除了飼入反應氫氣之外，水-氣體轉移反應亦會於反應槽內產生氫氣。因此就飼入反應槽氫氣以及特別是以高度一氧化碳(CO)轉化來進行運作之羰基化製程(例如:批次製程)而言，反應槽之一氧化碳(CO)位准會下降至相當低，而導致反應槽之氫氣對比一氧化碳(CO)莫耳比例相對上升至相當高(例如：
10 100:1或更高)。然而，反應槽較佳是令氫氣維持氫氣對比一氧化碳(CO)莫耳比例是低於100:1。羰基化反應槽較佳是令氫氣維持氫氣對比一氧化碳(CO)莫耳比例是至少
15 1:100。羰基化反應槽更佳是令氫氣對比一氧化碳(CO)莫耳比例是1:10，最佳是至少1:1。反應槽之氫氣分壓較佳是高於1 bar，最佳是高於2 bar。

20 羰基化反應可進行於總壓力10-100 barg之下。溫度可適宜地是50-250°C，典型是120-200°C。

本發明方法可以進行批次運作或連續運作，較佳是連續運作。

就自液體反應組成物回收羧酸產物而言，可以自羰基

化反應槽抽取氣體及/或液體，其後自抽取材料回收羧酸。
自液體反應組成物回收羧酸產物較佳是自羧基化反應槽連續抽取液體反應組成物，且其後使用一個或數個突沸蒸餾及/或分餾步驟，俾以令酸自該抽取之液體反應組成物與其他可再循環入反應槽之組份(例如：銻或鉍催化劑、鹵烷共同催化劑、任擇之促進劑、羧酸酯、未反應之醇、水及羧酸溶劑)分離。

於一傳統製備羧酸之方法中，通常會使用一清除氣流來維持低的反應槽氫氣分壓(氫氣之增加是由於一氧化碳進料及反應槽內形成氫氣)。由於只能夠容許低的氫氣位准，因此排放之清除氣流通常會包含低的氫氣位准及顯著之一氧化碳位准。由於現在已發現本發明方法可以於反應槽內以較高的氫氣位准來進行運作，因此必需排放之清除氣流將會包含較高之氫氣位准及顯著較低之一氧化碳位准，藉此可改善一氧化碳(CO)之總產率。

本發明方法更進一步之優點對所欲之液體產物具有高選擇性，此高選擇性是在氫氣存在之下，藉由容許羧基化反應製程使用包含較多量氫氣之一氧化碳進料流來予以達成。本發明方法可顯著節省成本。特別就使用一具有高於1%氫氣(H₂)之一氧化碳進料而言，可容許使用便宜且低溫之合成氣體分離方法(例如：濾膜分離技術)。

【實施方式】

現在本發明將參照下列僅供例示之實施例來進行闡釋。

實施例

基本反應方法

甲醇、碘甲烷、水合三氯化鈦(RuCl_3)及二-1,3-二苯膦丙烷(dppp)是購自：Aldrich。二羧乙醯丙酮酸銦
5 ($\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$)、吡膦(Xantphos)、及BINAP是購自：Strem
Chemicals。三氯化鈦(RuCl_3)是購自：Johnson Matthey。

進行試驗是使用一部配備一磁驅動攪拌器、一氣體分
散驅動系統、液體催化劑注射裝置、及冷卻迴路之300毫升
鍍高壓釜(autoclave)。供應高壓釜之氣體是來自一鋼瓶，於
10 運作期間導入進料氣體，俾以令高壓釜維持一固定之壓力。

比較實施例A

本試驗操作是令甲醇與一氧化碳於氫氣、一銦催化劑、
dppp、及一鈦促進劑存在下進行歷時2小時之反應。二-1,3-
二苯膦丙烷(dppp)是一種雙牙膦配位基。使用之合成氣體係
15 包含呈一 H_2 : CO 莫耳比例是2:1之氫氣及一氧化碳(合成氣
體不包含二氧化碳)。將2.031克(dppp) $\text{Rh}(\text{COMe})\text{I}_2$ 及2.115
克三氯化鈦(RuCl_3)散浮於一部分之甲醇進料中，然後予以
餉入高壓釜。其後以氫氣、管路經由一氣體取樣系統、及
填注3次合成氣體來進行反應槽壓力測試。反應組成物之其
20 餘的液體組份(剩餘之甲醇及碘甲烷)是經由一液體添加入
口來予以導入高壓釜。其後以5 barg合成氣體及緩慢排氣來
令高壓釜進行升壓。其後以合成氣體(大約20 barg)及攪拌
(1220 rpm)加熱至反應溫度 140°C 來令高壓釜進行升壓。於
安定居於該溫度之下(歷時大約15分鐘)，令合成氣體自鋼瓶

飼入，俾使總壓力上升達到所欲之運作壓力。於試驗全程是以合成氣體自鋼瓶飼入來令反應槽壓力維持在一固定數值(± 0.5 barg)。於試驗全程使用數據採集裝置來量測耗用之來自鋼瓶的氣體。反應溫度是藉由一連接Eurotherm™控制系統之加熱器來予以維持在所欲反應溫度之 $\pm 1^\circ\text{C}$ 範圍內。於經歷一適宜之時間(T)(參閱表1b)之後，停止來自鋼瓶之進料，然後使用冷卻迴路來令反應槽進行快速冷卻。

產物分佈數據列述於表2，產物選擇性列述於表3。主要的液體產物是乙醇及其衍生物(乙基甲基醚(EtOMe)及二乙醚(Et_2O))以及其前驅物乙醛。乙酸及其衍生物(乙酸甲酯(MeOAc))之形成則呈相當少量。

比較實施例B

本試驗操作是令甲醇與一氧化碳於氫氣、一銻催化劑、二-1,3-二苯膦丙烷(dppp)、及一鈦促進劑存在下進行歷時30分鐘之反應。使用之合成氣體係包含呈一 $\text{H}_2:\text{CO}$ 莫耳比例是2:1之氫氣及一氧化碳(合成氣體不包含二氧化碳)。

於本試驗中，膦-銻錯合物是產生於反應槽內。將1.114克二-1,3-二苯膦丙烷(dppp)載入一部分之具有0.658克之二羧乙醯丙酮酸銻($(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$)的甲醇進料中，藉此形成一催化劑前驅物散浮液。將2.590克三水合三氯化鈦($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)以及大約5克甲醇一併添加入高壓釜，其後令高壓釜進行壓力測試。接續於催化劑前驅物散浮液之後，將碘甲烷(MeI)共同催化劑添加入高壓釜。於添加剩餘之甲醇之後，以合成氣體(大約20 barg)來令高壓釜進行升壓。其

後依照比較實施例A來進行本試驗。試驗條件列述於表1b。產物分佈數據列述於表2，產物選擇性則列述於表3。主要的液體產物是乙醇及其前驅物乙醛。乙酸及其其衍生物(乙酸甲酯(MeOAc))之形成則呈相當少量。

5 比較實施例C

本試驗操作是令甲醇與一氧化碳於氫氣、一銦催化劑、二-1,3-二苯膦丙烷(dppp)、但不包含一鈦促進劑存在下進行歷時2小時之反應。使用之合成氣體係包含呈一 $H_2:CO$ 莫耳比例是2:1之氫氣及一氧化碳(合成氣體不包含二氧化碳)。

本試驗是依照比較實施例B的方法來進行反應，使用之進料組成物及反應條件列述於下列表1a及1b。產物分佈數據列述於表2，產物選擇性列述於表3。在不包含鈦的情形下，主要液體產物是乙醛。本試驗亦可形成乙酸及其其衍生物(乙酸甲酯(MeOAc))。

實施例1

本試驗操作是令甲醇與一氧化碳於氫氣、一以銦吡膦(Xantphos)為主之催化劑、及一鈦促進劑存在下進行反應。使用之合成氣體係包含呈一 $H_2:CO$ 莫耳比例是2:1之氫氣及一氧化碳(合成氣體不包含二氧化碳)。

於本試驗中，膦-銦錯合物是產生於反應槽內。將1.571克吡膦(Xantphos)載入一部分之具有0.646克之二羧乙醯丙酮酸銦((acac)Rh(CO)₂)的甲醇進料(大約60克)中，藉此形成一催化劑前驅物散浮液。將碘甲烷(MeI)共同催化劑與一少

量(大約5克)之甲醇一併添加入添加入該催化劑注射系統，繼之添加剩餘之甲醇，其後以合成氣體(大約20 barg)來令高壓釜進行升壓。其後依照比較實施例A來進行本試驗，使用之進料組成物及反應條件列述於下列表1a及1b。產物分佈數據列述於表2，產物選擇性則列述於表3。

實施例2

本試驗操作是令甲醇與一氧化碳於氫氣、一以銻吡膦(Xantphos)為主之催化劑、及一鈦促進劑存在下進行反應。使用之合成氣體係包含呈 $\text{H}_2:\text{CO}$ 莫耳比例是2:1之氫氣及一氧化碳(合成氣體不包含二氧化碳)。

本試驗是依照比較實施例C的方法來進行反應，使用之進料組成物及反應條件列述於下列表1a及1b。產物分佈數據列述於表2，產物選擇性則列述於表3。

實施例3-13

實施例3-13是依照比較實施例B的方法來進行反應，使用之進料組成物及反應條件是顯示於表1a及1b。產物分佈數據列述於表2，產物選擇性則列述於表3。

表1a 供用於一300毫升銻批次高壓釜進行之銻催化劑反應

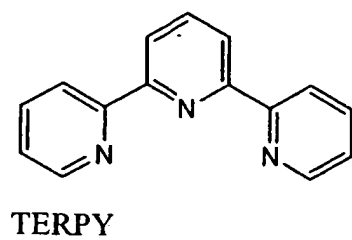
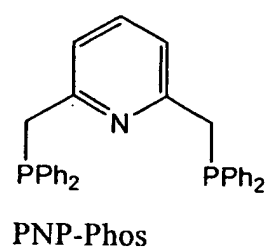
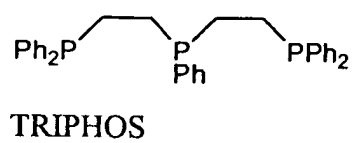
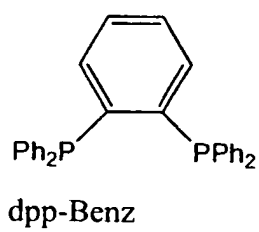
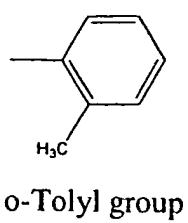
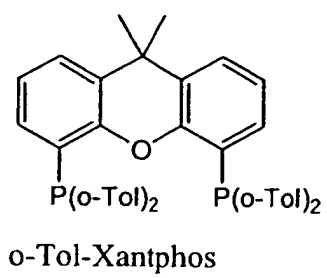
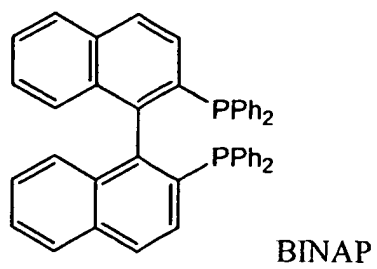
進料組成物

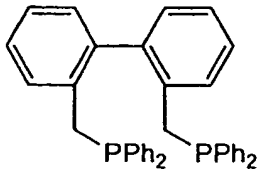
實施例	配位基	配位基(克)	錯合物(克)	二羧乙醯丙酮酸銻 ((acac)Rh(CO) ₂)	三氯化鈦 (RuCl ₃)	甲醇 (MeOH) (克)	碘甲烷 (MeI) (克)
A			2.031	0	2.115	80.05	14.50
B	Dppp	1.114		0.658	2.590(*)	79.35	14.36
C	Dppp	1.215		0.637	0	79.75	14.58
1	Xantphos	1.571		0.646	2.084	79.48	14.58
2	Xantphos	1.571		0.651	0	78.47	14.49

3	BINAP	1.692		0.651	2.032	79.62	14.40
4	OTol-Xantphos	0.711		0.267	0.860	79.42	14.87
5	Nixantphos	0.749		0.318	1.079	79.37	7.62
6	Dpp-Benz	1.215		0.650	2.079	79.99	10.13
7	TRIPHOS	1.468		0.659	2.102	80.85	14.46
8	BIPHEP	1.436		0.646	2.114	80.02	14.53
9	TERPHOS	1.742		0.656	2.135	79.36	14.46
10	PNP-Phos	1.136		0.606	1.975	81.15	15.07
11	TERPY	0.662		0.659	2.112	79.89	14.65
12	BISBI	1.153		0.652	2.109	79.90	14.46
13	Dpp-eae	1.519		0.512	1.684	80.26	14.32

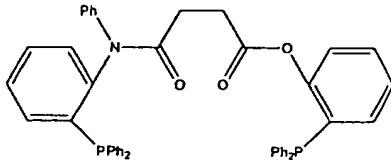
(*)是使用三水合三氯化鈦($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)來提供鈦。

實施例3-4及6-13之配位基結構如下：





BISBI



Dpp-eae

表 1b. 反應運作期間之反應條件及氣體耗用

實施例	反應溫度 T(°C)	反應壓力 P(bar)	反應時間 /分鐘	壓力下降 (bar)
A	140	67	120	61.8
B	140	67	30	13.4 (26.8*)
C	140	70	120	17.9
1	140	68.7	17	5.8
2	140	68.4	21	7.3
3	140	68.9	45	0.7
4	140	68	80	10.2
5	140	67	120	11.1
6	140	67	120	14.8
7	140	68	120	16.4
8	140	67.7	120	15.4
9	140	68	120	25.1
10	140	67	120	11.6
11	140	65.9	10.	16.1
12	140	66.8	51	9.0
13	140	66.9	33	10.0

(*)是以不同之具有容積較大鋼瓶之高壓釜來進行試驗，可以重新計算之氣體耗用數量26.8bar來與其他試驗進行比較。

5

表 2. 產物分佈

實施例	甲醇 (MeOH)	乙酸 (AcOH)	乙酸 甲酯 (MeOAc)	乙醇 (EtOH)	二乙醚 (Et ₂ O)	甲基 乙基醚 (EtOMe)	二甲醚 (MeOH)	乙醛 (AcH)
A	28.6	1.1	4.5	14.2	0.4	3.5	8.2	0.9

B	54.0	0.3	3.7	5.3	0.1	ND	7.7	1.9
C	35.1	0.4	2.8	<0.05	0.1	<0.05	10.8	3.1
1	51.7	0.9	14.15	0.1	0.0	0.8	2.9	0.1
2	50.8	1.0	15.4	0.0	0.0	0.0	4.1	0.1
3	60.2	0.1	4.3	0.1	0.1	0.7	7.4	0.1
4	40.7	0.8	9.0	1.1	0.1	ND	9.7	0.4
5	48.5	1.1	13.1	1.3	0.1	ND	7.7	0.3
6	41.7	1.7	13.4	2.5	0.2	ND	8.4	0.1
7	34.4	2.0	11.2	2.1	0.1	ND	10.0	0.7
8	35.9	1.6	10.6	1.9	0.3	ND	8.9	1.0
9	41.6	0.8	7.2	6.0	0.2	ND	9.4	0.4
10	44.7	0.5	5.9	3.2	0.1	ND	12.4	0.2
11	32.9	1.6	9.3	3.2	0.1	ND	10.8	0.7
12	40.0	2.1	13.6	0.3	0.1	ND	7.4	0.3
13	39.8	1.3	11.9	0.6	0.1	ND	7.2	0.7

ND=無檢測

表3.產物選擇性

實施例	甲醇(MeOH)轉化率% ^(a)	乙醇(EtOH)及其衍生物之選擇性% ^(b)	乙酸(AcOH)及其衍生物之選擇性% ^(c)	乙醛(AcH)之選擇性% ^(d)	甲烷(CH ₄)之選擇性
A	40.5	66.4	15.7	3.4	14.4
B	16.8	42.7	20.0	15.3	21.9
C	38.8	1.2	28.1	42.9	26.9
1	31.1	2.6	35.7	0.5	60.7
2	29.2	0	38.3	0.3	60.9
3	28.7	17.4	71.3	1.4	9.0
4	29	10.6	54.7	3.7	30.7
5	25	6.5	38.8	1.4	52.7
6	34	10.9	36.6	0.4	52.0
7	40	9.9	35.3	3.0	51.9
8	34	10.6	34.8	4.6	49.9
9	34	46.9	38.5	3.0	11.6
10	23	40.3	48.9	2.5	6.7
11	57	15.2	30.6	3.1	50.8
12	38	1.7	37.6	1.2	59.3
13	36	3.3	35.3	3.1	58.2

- 5 (a) 甲醇轉化率是以自液體產物回收之甲醇來進行計算(轉化率%=100*(最初的甲醇($\text{MeOH}_{\text{init}}$)莫耳數-回收甲醇($\text{MeOH}_{\text{recov}}$)莫耳數)/最初的甲醇($\text{MeOH}_{\text{init}}$)莫耳數)。正常的質量平衡是大約80-90%，主要損失是來自逸散離開高壓釜之揮發性二甲氧基乙烷(DME)。為了將二甲氧基乙烷(DME)列入計算，因此下列化合物之甲氧基(OMe)基團皆判定為未反應之甲醇：甲基乙基醚(MeOEt)、乙酸甲酯(MeOAc)、及二甲氧基乙烷。
- 10 (b) 乙醇及其衍生物之選擇性是以所有下列回收自液體產物之選擇性總和來計算：乙醇(EtOH)、具有乙基基團之二乙醚(Et_2O)、甲基乙基醚(MeOEt)、及乙酸乙酯(EtOAc)。
- 10 (c) 乙酸及其衍生物之選擇性是以所有下列回收自液體產物之選擇性總和來計算：乙酸、具有乙酸根基團之乙酸(AcOH)、乙酸甲酯(MeOAc)、及乙酸乙酯(EtOAc)。
- (d) 乙醛及其衍生物之選擇性是以所有下列回收自液體產物之選擇性總和來計算：乙醛及具有亞乙基基團之二甲氧基乙烷。
- 15 (e) 甲烷之選擇性是以反應結束時高壓釜頂空分析甲烷數量來計算。

檢視表2與表3可清楚瞭解：較諸比較實施例A與B所獲得結果而言，該等使用剛性金屬配位基催化劑之實施例1-11以及使用催化劑具有咬合角度至少 145° 之實施例12-13
20 皆會實質減少乙醇及乙醇衍生物。再者，實施例1-13之液體羧基化主要產物是一種由乙酸與乙酸甲酯所構成之混合物。

亦可瞭解的是：較諸該等使用吡麟(Xantphos)催化劑之
25 實施例1與2而言，該等使用BINAP與OTol-Xanphos之實施例3與4會實質減少甲醇形成。

【圖式簡單說明】

(無)

【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

伍、中文發明摘要：

一種使用一包含以多牙配位基配位鍵結銠或銱之催化劑來令一醇及/或其反應衍生物於氫氣存在下進行液相羰基化反應之方法。

陸、英文發明摘要：

A process for the liquid phase carbonylation of an alcohol and/or a reactive derivative thereof in the presence of hydrogen in which there is employed a catalyst comprising rhodium or iridium coordinated with a polydentate ligand.

公告本

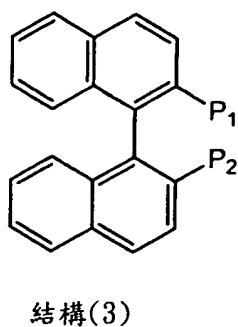
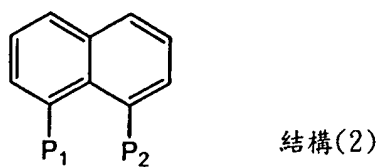
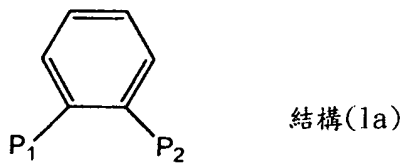
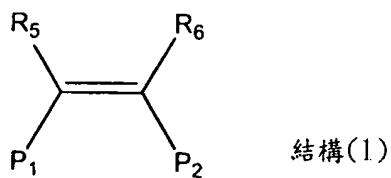
99年9月 日修(更)正本

拾、申請專利範圍：

1. 一種用以製備一羧酸及/或其醇酯之方法，該方法包含：令一配製於液體反應組成物之醇及/或其反應衍生物於一羰基化反應槽內與一氧化碳進行羰基化反應，該液體反應組成物係包含：該醇及/或其反應衍生物、一羰基化反應催化劑、及一鹵烷共同催化劑、以及可選擇之微量的水，其中該催化劑包含與多牙配位基配位鍵結之銻或銱中至少一者，其中該多牙配位基具有一至少145°之咬合角度(bite angle)、或形成一剛性之銻(Rh)或銱(Ir)金屬配位基錯合物，且其中該多牙配位基包含至少2個配位鍵結基團，其個別包含磷(P)、氮(N)、砷(As)、或銻(Sb)作為該至少2個配位鍵結基團之配位鍵結原子，其中在該方法中是將氫氣維持在氫氣:一氧化碳(CO)莫耳比例是至少1:100，且/或者令飼入羰基化反應槽之一氧化碳包含至少1莫耳%之氫氣。
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- 70
- 75
- 80
- 85
- 90
- 95
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120
- 125
- 130
- 135
- 140
- 145
- 150
- 155
- 160
- 165
- 170
- 175
- 180
- 185
- 190
- 195
- 200
- 205
- 210
- 215
- 220
- 225
- 230
- 235
- 240
- 245
- 250
- 255
- 260
- 265
- 270
- 275
- 280
- 285
- 290
- 295
- 300
- 305
- 310
- 315
- 320
- 325
- 330
- 335
- 340
- 345
- 350
- 355
- 360
- 365
- 370
- 375
- 380
- 385
- 390
- 395
- 400
- 405
- 410
- 415
- 420
- 425
- 430
- 435
- 440
- 445
- 450
- 455
- 460
- 465
- 470
- 475
- 480
- 485
- 490
- 495
- 500
- 505
- 510
- 515
- 520
- 525
- 530
- 535
- 540
- 545
- 550
- 555
- 560
- 565
- 570
- 575
- 580
- 585
- 590
- 595
- 600
- 605
- 610
- 615
- 620
- 625
- 630
- 635
- 640
- 645
- 650
- 655
- 660
- 665
- 670
- 675
- 680
- 685
- 690
- 695
- 700
- 705
- 710
- 715
- 720
- 725
- 730
- 735
- 740
- 745
- 750
- 755
- 760
- 765
- 770
- 775
- 780
- 785
- 790
- 795
- 800
- 805
- 810
- 815
- 820
- 825
- 830
- 835
- 840
- 845
- 850
- 855
- 860
- 865
- 870
- 875
- 880
- 885
- 890
- 895
- 900
- 905
- 910
- 915
- 920
- 925
- 930
- 935
- 940
- 945
- 950
- 955
- 960
- 965
- 970
- 975
- 980
- 985
- 990
- 995
- 1000
- 1005
- 1010
- 1015
- 1020
- 1025
- 1030
- 1035
- 1040
- 1045
- 1050
- 1055
- 1060
- 1065
- 1070
- 1075
- 1080
- 1085
- 1090
- 1095
- 1100
- 1105
- 1110
- 1115
- 1120
- 1125
- 1130
- 1135
- 1140
- 1145
- 1150
- 1155
- 1160
- 1165
- 1170
- 1175
- 1180
- 1185
- 1190
- 1195
- 1200
- 1205
- 1210
- 1215
- 1220
- 1225
- 1230
- 1235
- 1240
- 1245
- 1250
- 1255
- 1260
- 1265
- 1270
- 1275
- 1280
- 1285
- 1290
- 1295
- 1300
- 1305
- 1310
- 1315
- 1320
- 1325
- 1330
- 1335
- 1340
- 1345
- 1350
- 1355
- 1360
- 1365
- 1370
- 1375
- 1380
- 1385
- 1390
- 1395
- 1400
- 1405
- 1410
- 1415
- 1420
- 1425
- 1430
- 1435
- 1440
- 1445
- 1450
- 1455
- 1460
- 1465
- 1470
- 1475
- 1480
- 1485
- 1490
- 1495
- 1500
- 1505
- 1510
- 1515
- 1520
- 1525
- 1530
- 1535
- 1540
- 1545
- 1550
- 1555
- 1560
- 1565
- 1570
- 1575
- 1580
- 1585
- 1590
- 1595
- 1600
- 1605
- 1610
- 1615
- 1620
- 1625
- 1630
- 1635
- 1640
- 1645
- 1650
- 1655
- 1660
- 1665
- 1670
- 1675
- 1680
- 1685
- 1690
- 1695
- 1700
- 1705
- 1710
- 1715
- 1720
- 1725
- 1730
- 1735
- 1740
- 1745
- 1750
- 1755
- 1760
- 1765
- 1770
- 1775
- 1780
- 1785
- 1790
- 1795
- 1800
- 1805
- 1810
- 1815
- 1820
- 1825
- 1830
- 1835
- 1840
- 1845
- 1850
- 1855
- 1860
- 1865
- 1870
- 1875
- 1880
- 1885
- 1890
- 1895
- 1900
- 1905
- 1910
- 1915
- 1920
- 1925
- 1930
- 1935
- 1940
- 1945
- 1950
- 1955
- 1960
- 1965
- 1970
- 1975
- 1980
- 1985
- 1990
- 1995
- 2000
- 2005
- 2010
- 2015
- 2020
- 2025
- 2030
- 2035
- 2040
- 2045
- 2050
- 2055
- 2060
- 2065
- 2070
- 2075
- 2080
- 2085
- 2090
- 2095
- 2100
- 2105
- 2110
- 2115
- 2120
- 2125
- 2130
- 2135
- 2140
- 2145
- 2150
- 2155
- 2160
- 2165
- 2170
- 2175
- 2180
- 2185
- 2190
- 2195
- 2200
- 2205
- 2210
- 2215
- 2220
- 2225
- 2230
- 2235
- 2240
- 2245
- 2250
- 2255
- 2260
- 2265
- 2270
- 2275
- 2280
- 2285
- 2290
- 2295
- 2300
- 2305
- 2310
- 2315
- 2320
- 2325
- 2330
- 2335
- 2340
- 2345
- 2350
- 2355
- 2360
- 2365
- 2370
- 2375
- 2380
- 2385
- 2390
- 2395
- 2400
- 2405
- 2410
- 2415
- 2420
- 2425
- 2430
- 2435
- 2440
- 2445
- 2450
- 2455
- 2460
- 2465
- 2470
- 2475
- 2480
- 2485
- 2490
- 2495
- 2500
- 2505
- 2510
- 2515
- 2520
- 2525
- 2530
- 2535
- 2540
- 2545
- 2550
- 2555
- 2560
- 2565
- 2570
- 2575
- 2580
- 2585
- 2590
- 2595
- 2600
- 2605
- 2610
- 2615
- 2620
- 2625
- 2630
- 2635
- 2640
- 2645
- 2650
- 2655
- 2660
- 2665
- 2670
- 2675
- 2680
- 2685
- 2690
- 2695
- 2700
- 2705
- 2710
- 2715
- 2720
- 2725
- 2730
- 2735
- 2740
- 2745
- 2750
- 2755
- 2760
- 2765
- 2770
- 2775
- 2780
- 2785
- 2790
- 2795
- 2800
- 2805
- 2810
- 2815
- 2820
- 2825
- 2830
- 2835
- 2840
- 2845
- 2850
- 2855
- 2860
- 2865
- 2870
- 2875
- 2880
- 2885
- 2890
- 2895
- 2900
- 2905
- 2910
- 2915
- 2920
- 2925
- 2930
- 2935
- 2940
- 2945
- 2950
- 2955
- 2960
- 2965
- 2970
- 2975
- 2980
- 2985
- 2990
- 2995
- 3000
- 3005
- 3010
- 3015
- 3020
- 3025
- 3030
- 3035
- 3040
- 3045
- 3050
- 3055
- 3060
- 3065
- 3070
- 3075
- 3080
- 3085
- 3090
- 3095
- 3100
- 3105
- 3110
- 3115
- 3120
- 3125
- 3130
- 3135
- 3140
- 3145
- 3150
- 3155
- 3160
- 3165
- 3170
- 3175
- 3180
- 3185
- 3190
- 3195
- 3200
- 3205
- 3210
- 3215
- 3220
- 3225
- 3230
- 3235
- 3240
- 3245
- 3250
- 3255
- 3260
- 3265
- 3270
- 3275
- 3280
- 3285
- 3290
- 3295
- 3300
- 3305
- 3310
- 3315
- 3320
- 3325
- 3330
- 3335
- 3340
- 3345
- 3350
- 3355
- 3360
- 3365
- 3370
- 3375
- 3380
- 3385
- 3390
- 3395
- 3400
- 3405
- 3410
- 3415
- 3420
- 3425
- 3430
- 3435
- 3440
- 3445
- 3450
- 3455
- 3460
- 3465
- 3470
- 3475
- 3480
- 3485
- 3490
- 3495
- 3500
- 3505
- 3510
- 3515
- 3520
- 3525
- 3530
- 3535
- 3540
- 3545
- 3550
- 3555
- 3560
- 3565
- 3570
- 3575
- 3580
- 3585
- 3590
- 3595
- 3600
- 3605
- 3610
- 3615
- 3620
- 3625
- 3630
- 3635
- 3640
- 3645
- 3650
- 3655
- 3660
- 3665
- 3670
- 3675
- 3680
- 3685
- 3690
- 3695
- 3700
- 3705
- 3710
- 3715
- 3720
- 3725
- 3730
- 3735
- 3740
- 3745
- 3750
- 3755
- 3760
- 3765
- 3770
- 3775
- 3780
- 3785
- 3790
- 3795
- 3800
- 3805
- 3810
- 3815
- 3820
- 3825
- 3830
- 3835
- 3840
- 3845
- 3850
- 3855
- 3860
- 3865
- 3870
- 3875
- 3880
- 3885
- 3890
- 3895
- 3900
- 3905
- 3910
- 3915
- 3920
- 3925
- 3930
- 3935
- 3940
- 3945
- 3950
- 3955
- 3960
- 3965
- 3970
- 3975
- 3980
- 3985
- 3990
- 3995
- 4000
- 4005
- 4010
- 4015
- 4020
- 4025
- 4030
- 4035
- 4040
- 4045
- 4050
- 4055
- 4060
- 4065
- 4070
- 4075
- 4080
- 4085
- 4090
- 4095
- 4100
- 4105
- 4110
- 4115
- 4120
- 4125
- 4130
- 4135
- 4140
- 4145
- 4150
- 4155
- 4160
- 4165
- 4170
- 4175
- 4180
- 4185
- 4190
- 4195
- 4200
- 4205
- 4210
- 4215
- 4220
- 4225
- 4230
- 4235
- 4240
- 4245
- 4250
- 4255
- 4260
- 4265
- 4270
- 4275
- 4280
- 4285
- 4290
- 4295
- 4300
- 4305
- 4310
- 4315
- 4320
- 4325
- 4330
- 4335
- 4340
- 4345
- 4350
- 4355
- 4360
- 4365
- 4370
- 4375
- 4380
- 4385
- 4390
- 4395
- 4400
- 4405
- 4410
- 4415
- 4420
- 4425
- 4430
- 4435
- 4440
- 4445
- 4450
- 4455
- 4460
- 4465
- 4470
- 4475
- 4480
- 4485
- 4490
- 4495
- 4500
- 4505
- 4510
- 4515
- 4520
- 4525
- 4530
- 4535
- 4540
- 4545
- 4550
- 4555
- 4560
- 4565
- 4570
- 4575
- 4580
- 4585
- 4590
- 4595
- 4600
- 4605
- 4610
- 4615
- 4620
- 4625
- 4630
- 4635
- 4640
- 4645
- 4650
- 4655
- 4660
- 4665
- 4670
- 4675
- 4680
- 4685
- 4690
- 4695
- 4700
- 4705
- 4710
- 4715
- 4720
- 4725
- 4730
- 4735
- 4740
- 4745
- 4750
- 4755
- 4760
- 4765
- 4770
- 4775
- 4780
- 4785
- 4790
- 4795
- 4800
- 4805
- 4810
- 4815
- 4820
- 4825
- 4830
- 4835
- 4840
- 4845
- 4850
- 4855
- 4860
- 4865
- 4870
- 4875
- 4880
- 4885
- 4890
- 4895
- 4900
- 4905
- 4910
- 4915
- 4920
- 4925
- 4930
- 4935
- 4940
- 4945
- 4950
- 4955
- 4960
- 4965
- 4970
- 4975
- 4980
- 4985
- 4990
- 4995
- 5000
- 5005
- 5010
- 5015
- 5020
- 5025
- 5030
- 5035
- 5040
- 5045
- 5050
- 5055
- 5060
- 5065
- 5070
- 5075
- 5080
- 5085
- 5090
- 5095
- 5100
- 5105
- 5110
- 5115
- 5120
- 5125
- 5130
- 5135
- 5140
- 5145
- 5150
- 5155
- 5160
- 5165
- 5170
- 5175
- 5180
- 5185
- 5190
- 5195
- 5200
- 5205
- 5210
- 5215
- 5220
- 5225
- 5230
- 5235
- 5240
- 5245
- 5250
- 5255
- 5260
- 5265
- 5270
- 5275
- 5280
- 5285
- 5290
- 5295
- 5300
- 5305
- 5310
- 5315
- 5320
- 5325
- 5330
- 5335
- 5340
- 5345
- 5350
- 5355
- 5360
- 5365
- 5370
- 5375
- 5380
- 5385
- 5390
- 5395
- 5400
- 5405
- 5410
- 5415
- 5420
- 5425
- 5430
- 5435
- 5440
- 5445
- 5450
- 5455
- 5460
- 5465
- 5470
- 5475
- 5480
- 5485
- 5490
- 5495
- 5500
- 5505
- 5510
- 5515
- 5520
- 5525
- 5530
- 5535
- 5540
- 5545
- 5550
- 5555
- 5560
- 5565
- 5570
- 5575
- 5580
- 5585
- 5590
- 5595
- 5600
- 5605
- 5610
- 5615
- 5620
- 5625
- 5630
- 5635
- 5640
- 5645
- 5650
- 5655
- 5660
- 5665
- 5670
- 5675
- 5680
- 5685
- 5690
- 5695
- 5700
- 5705
- 5710
- 5715
- 5720
- 5725
- 5730
- 5735
- 5740
- 5745
- 5750
- 5755
- 5760
- 5765
- 5770
- 5775
- 5780
- 5785
- 5790
- 5795
- 5800
- 5805
- 5810
- 5815
- 5820
- 5825
- 5830
- 5835
- 5840
- 5845
- 5850
- 5855
- 5860
- 5865
- 5870
- 5875
- 5880
- 5885
- 5890
- 5895
- 5900
- 5905
- 5910
- 5915
- 5920
- 5925
- 5930
- 5935
- 5940
- 5945
- 5950
- 5955
- 5960
- 5965
- 5970
- 5975
- 5980
- 5985
- 5990
- 5995
- 6000
- 6005
- 6010
- 6015
- 6020
- 6025
- 6030
- 6035
- 6040
- 6045
- 6050
- 6055
- 6060
- 6065
- 6070
- 6075
- 6080
- 6085
- 6090
- 6095
- 6100
- 6105
- 6110
- 6115
- 6120
- 6125
- 6130
- 6135
- 6140
- 6145
- 6150
- 6155
- 6160
- 6165
- 6170
- 6175
- 6180
- 6185
- 6190
- 6195
- 6200
- 6205
- 6210
- 6215
- 6220
- 6225
- 6230
- 6235
- 6240
- 6245
- 6250
- 6255
- 6260
- 6265
- 6270
- 6275
- 6280
- 6285
- 6290
- 6295
- 6300
- 6305
- 6310
- 6315
- 6320
- 6325
- 6330
- 6335
- 6340
- 6345
- 6350
- 6355
- 6360
- 6365
- 6370
- 6375
- 6380
- 6385
- 6390
- 6395
- 6400
- 6405
- 6410
- 6415
- 6420
- 6425
- 6430
- 6435
- 6440
- 6445
- 6450
- 6455
- 6460
- 6465
- 6470
- 6475
- 6480
- 6485
- 6490
- 6495
- 6500
- 6505
- 6510
- 6515
- 6520
- 6525
- 6530
- 6535
- 6540
- 6545
- 6550
- 6555
- 6560
- 6565
- 6570
- 6575
- 6580
- 6585
- 6590
- 6595
- 6600
- 6605
- 6610
- 6615
- 6620
- 6625
- 6630
- 6635
- 6640
- 6645
- 6650
- 6655
- 6660
- 6665
- 6670
- 6675
- 6680
- 6685
- 6690
- 6695</

獨立地選自經取代或未經取代之烯基基團、烷基基團及芳基基團。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中一或數個芳基基團是經取代或未經取代之苯基基團。
- 5 7. 如申請專利範圍第5項或第6項之方法，其中該 R^1 至 R^4 係個別是經取代或未經取代之苯基基團。
8. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中該多牙配位基是選自該具有化學式1至3及1a之結構：



】

其中 P_1 與 P_2 分別是 R^1R^2P 及 R^3R^4P ，且其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係個別獨立地選自未經取代或經取代之烯基基團、烷基基團及芳基基團； R_5 與 R_6 係個別選自：氫、一烷基基團、一芳基基團、一芳基基團，或者可連接形成一芳環。

- 5 9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中 R^1 至 R^4 中至少一個是一經取代或未經取代之苯基基團。
10. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該多牙配位基是一個三牙配位基。
- 10 11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該配位鍵結基團之配位鍵結原子對於該銻或銻金屬中心係呈經向配位模式。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該配位鍵結基團之配位鍵結原子對於該銻或銻金屬中心是呈一實質平面構形。
- 15 13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該第三配位鍵結基團具有一選自下列之配位鍵結原子：磷(P)、砷(As)、銻(Sb)、氧、氮、硫及碳烯(carbene)。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中2個配位鍵結基團係如申請專利範圍第5至7項中任一項所定義。
- 20 15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該三牙配位基具有化學式 $L1(R^7)L3(R^8)L2$ ，其中 $L1$ 至 $L3$ 係個別是一配位鍵結基團， $L1$ 與 $L2$ 之配位鍵結原子係個別包含：磷(P)、氮(N)、砷(As)、或銻(Sb)，其中 R^7 與 R^8 係獨立地選自一芳基基團或一烯基基團，或者共同形成一環狀結構。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中 R^7 與 R^8 係獨立地選自一乙烯及一苯基基團。
17. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該三牙配位基是呈一種架橋構形來配位鍵結該銻或銻金屬中心，藉此令L1與L2居於該金屬中心之相反兩側。
18. 如申請專利範圍第15項之方法，其中L1與L2係個別包含磷(P)作為配位鍵結原子，且L3具有一選自氧、氮及硫之配位鍵結原子。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該L3之配位鍵結原子是氧。
20. 如申請專利範圍第18項或第19項之方法，其中L1與L2是分別具有化學式 R^1R^2P 與 R^3R^4P 之基團，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係個別選自未經取代或經取代之烯基基團、烷基基團及芳基基團。
21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中 R^1 至 R^4 係個別是一經取代或未經取代之苯基基團。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中 R^1 至 R^4 係個別是一未經取代之苯基基團。
23. 如申請專利範圍第15項之方法，其中L1、L2、及L3係個別是一個氮原子。
24. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該三牙配位基是選自由下列所構成群組：吡啶(Xantphos)、硫吡啶(Thixantphos)、矽吡啶(Sixantphos)、升吡啶(Homoxantphos)、磷吡啶(Phosxant phos)、異丙吡啶

(Isopropoxantphos)、氮吡膦(Nixantphos)、苯并吡膦(Benzoxantphos)、DPEphos、DBFphos、及此等之烷基及芳基衍生物。

- 5 25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該三牙配位基之氧原子被氮或硫取代。
26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中至少一磷配位鍵結原子被一砷或銻原子取代。
27. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該三牙配位基是一經取代或未經取代之三吡啶。
- 10 28. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該催化劑包含銻。
29. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該催化劑是以一預先形成之金屬多牙配位基錯合物形式加入該液體反應組成物，或者是原位(in-situ)形成於該液體
- 15 反應組成物內。
30. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該銻或銻金屬對多牙配位基之莫耳比例係在1:1至1:2之範圍內。
31. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該液體
- 20 反應組成物又包含一催化劑促進劑。
32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該促進劑是選自該由下列所構成之群組：鈉、鐵、銻、錳、汞、鋅、鎳、銻、及鎢。
33. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該液體

反應組成物亦包含一有效劑量之選自由下列所構成群組之化合物：鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能夠產生碘基(I-)之金屬錯合物、能夠產生碘基(I-)之鹽、以及此等之混合物。

- 5 34. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該鹵烷共同催化劑是一C₁至C₄鹵烷。
35. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該醇是一C₁至C₈脂肪醇。
- 10 36. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該醇是選自甲醇、乙醇、丙醇類及此等之混合物。
37. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該醇之反應衍生物是選自酯、鹵化物、醚、及此等之混合物。
38. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該液體反應組成物包含濃度範圍落在0.1-30 wt%之水。
- 15 39. 如申請專利範圍第38項之方法，其中該水濃度是在1-10wt%範圍內。
40. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該一氧化碳及氫氣是被分別地或以一混合物形式飼入該反應槽。
- 20 41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中一氧化碳及氫氣係以一混合物形式被飼入該反應槽。
42. 如申請專利範圍第41項之方法，其中該氫氣及一氧化碳之混合物係自碳氫化合物之重組而獲得。
43. 如申請專利範圍第42項之方法，其中該氫氣對比一氧化碳的比例係落在1.5:1至5:1的範圍內。

44. 如申請專利範圍第41項或第42項之方法，其中該混合物包含至少2莫耳%之氫氣。
45. 如申請專利範圍第41項之方法，其中該氫氣對一氧化碳莫耳比例係落在1:100至10:1範圍內。
- 5 46. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中在該方法中令該氫氣維持在一至少1:10之氫氣一氧化碳的莫耳比例。
47. 如申請專利範圍第46項之方法，其中氫氣對一氧化碳的莫耳比例是至少1:1。
- 10 48. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之方法，其中該氫氣分壓是高於1 bar。
49. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該咬合角度是至少150°。
50. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該羰基化反應方法之產物是選自乙酸、乙酸甲酯、及此等之混合物。
- 15 51. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該多牙配位基是一種雙牙配位基或一種三牙配位基。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：