

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1998年05月29日 60/087,151 ☒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

五、發明說明(2)

酸配體可用於一烯烴和二烯烴化合物的氰化反應，及用於非共軛的2-烷基-3-一鏈烯腈轉化成3-和/或4-一鏈烯直鏈腈之轉化反應。此請參考美國專利案第5,512,695、5,512,696號和WO 9514659號。已經知道二配位亞磷酸配體在活化的乙烯系不飽和化合物之氰化反應中是特別有用的配體。此請參考，如：Baker, M.J., and Pringle, P. G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1292, 1991；Baker等人，J. Chem. Soc., Chem. Commun. 803, 1991；WO 93,03839。二配位的亞磷酸配體亦可用於鏈烯烴醛化反應。例如，美國專利案第5,235,113描述一種烯烴醛化反應，其中，用於均相烯烴醛化反應觸媒系統中之有兩個磷原子與有機二羥基橋連基團連接之有機二配位的配體亦含有銻。此專利案描述一種使用前述觸媒系統，藉由烯類不飽和有機化合物(如：1-辛烯或二聚合的丁二烯)之烯烴醛化反應而製備醛類的方法。同樣地，曾有人提出亞磷酸配體與銻用於官能化的乙烯系不飽和化合物之烯烴醛化反應：Cuny等人，J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2066。這些以前的技藝是證實雙亞磷酸配體可用於催化作用的例子。

這些已前的技藝系統提出商業上可用的觸媒的同時，它們也因為顯著的缺點而困擾。首先，必須自反應產物中分離出由配體和金屬構成的觸媒。基本上，此藉由自反應區中移出產物和觸媒混合物並施行分離過程而完成。基本上，分離程序含括以不互溶的溶劑萃取，蒸餾和相分離。所有的這些實例中，會損失一些含括配體和/或金屬的觸媒。

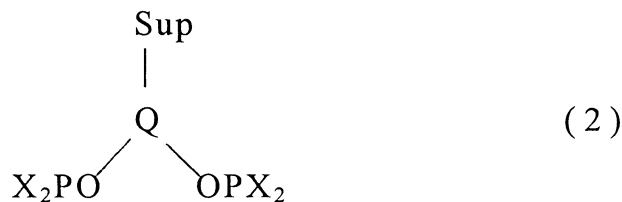
五、發明說明(4)

烯烴醛化效果不足情況之經負載的雙(磷)配體系統。嫻於此技藝者參考下列描述之後會瞭解本發明的其他目的和優點。

發明概述

本發明提出利用經負載的二醇和以共價方式與載體結合之配位性雙(磷)配體來進行烯烴醛化反應。較佳情況中，此載體是不溶性聚合物，如：交聯的聚苯乙烯樹脂或他種有機聚合物樹脂。

經負載的雙(磷)配體具結構(2)：



其中，

Q是任何有機裂片，其與OPX₂部分與載體(Sup)結合；而

X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基。

較佳情況中，X是芳氧基或芳基。

經負載的觸媒成份具結構(3)：



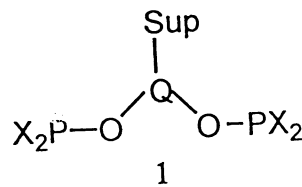
五、發明說明(6)

X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基；而

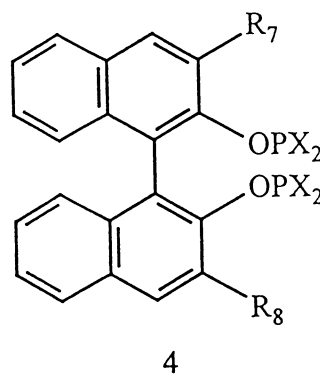
M是銦。

此方法可於液或蒸汽相中進行。

亦提出一種經負載的銦雙亞磷酸烯烴醛化反應觸媒之製法，包含：使CO和H₂與銦化合物在式1表示之經負載的雙(磷)配體存在的情況下反應：



其中，Q是任何有機裂片，其與兩個磷與載體結合，X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基，或者，PX₂部分形成環，X₂是二(烷氧基)、二(芳氧基)、二(烷基)或二(芳基)。較佳實施例中，式(1)之經負載的配體另一特徵為其根據式(4)：



其中：

連接的Q是2,2'-二羥基-1,1'-二萘橋連基團；

五、發明說明(7)

二萼橋連基團的3,3'-位置上的取代基 R_7 和 R_8 選自含2至10個碳原子的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、羰基烷氧基、羰基芳氧基、腈基、三芳基甲矽烷基或三烷基甲矽烷基；

基團 R_7 和 R_8 中的至少一者與載體(Sup)共價連接；

X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基，或者， PX_2 部分形成環而 X_2 是二(烷氧基)、二(芳氧基)、二(烷基)或二(芳基)。

較佳實施例之詳述

本發明的主要目的是要提出一種經改良的醛化反應，其利用以共價力附著於不溶性載體上的觸媒，此觸媒述於1997年7月29日提出申請、現正審理中的申請案第60/054,003號中。此方法的優點為：

- 這些觸媒不溶解且不揮發，因此容易藉過濾或他種方式自反應介質中分離，或用於固定床流通反應器中，使用液或氣相載流。
- 授與原子的配位排列使得觸媒具有商業上可利用的活性和選擇性。特別地，此處所述鉗合劑係以雙亞磷酸配體為基礎，其中，已經知道可溶性衍生物比單亞磷酸配體更能明顯改善觸媒的反應速率和選擇性。
- 授與原子的配位排列使得配體一金屬交互作用強得多，因此能夠大幅降低金屬滲出的可能性。
- 可以利用方法改變鉗合原子之間的間隔、這些原子的立體環境及授與原子的電性，藉此精確地控制配體配位性質；此同時使得觸媒擁有最佳效能的機會大增。
- 整個固態載體基質中，催化活性位置近旁的化學環境均

五、發明說明(8)

勻。因此，觸媒作為"單位址"型觸媒，此與由不同觸媒組成者不同。

此處所描述之此經負載的雙(磷)配體通常在與催化活性合併時成形觸媒。所得之經負載的觸媒與反應介質、反應基質和產物形成分離相。此反應介質可由不會干擾感興趣之催化反應的液態溶劑構成，或者可以是氣體，如：惰性載氣和氣相反應物和產物。

載體之描述

實際上，任何固體材料可作為本發明中之載體，只要它符合下列標準即可：

- 此材不溶解於有機、水性或無機溶劑。此處可接受有機聚合物載體，但它們通常必須先行交聯。無機載體(如：金屬氧化物(二氧化矽...等)通常不溶解於這些溶劑，也可以作為載體之用。
- 此載體含有反應性位址可供含有二醇基團(如下文中所述者)或受到保護之二醇基團的有機裂片共價附著。
- 隔絕反應性位址以免在進一步的化學轉化期間內有進一步交聯的情況發生。
- 此反應性位址暴露於反應介質中。使用聚合物樹脂載體時，藉由使用在反應溶劑中溶脹的樹脂或者其多孔性足以使反應介質進入聚合物介質中的樹脂。

所謂的"固態載體"或"載體(sup)"是指材料具有堅硬或半堅硬表面，其含有或可經衍生而含有能夠使化合物以共價力與其表面連接的官能性。此技藝熟知這樣的材料，其例

五、發明說明(9)

子包括，聚苯乙烯載體、聚丙烯醯胺載體、聚乙二醇載體、金屬氧化物(如：二氧化矽)之類。這樣的載體以小丸、粒、圓片或他種傳統形式為佳，但也可以使用他種形式。

此申請專利說明書中所述的載體是官能化的聚(苯乙烯)樹脂。他種適用的聚合物包括聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚異丁烯酸酯及它們能夠符合前述一般標準的共聚物。特定言之，曾使用常用於固相合成的聚(苯乙烯)樹脂。這些特別的樹脂與1至10重量%的二乙烯基苯交聯。這些苯乙烯部分的對或間位經取代。僅一部分的苯乙烯部分經取代，基本上使得官能基載量約0.2至2.0毫莫耳/克樹脂，但此值可更高或更低。

經負載的二醇之描述和製備

藉由使鉗合用的雙(磷)配體與不溶性載體(Sup)(以聚合物載體(Pol)為佳)以共價力結合而達到本發明之目的。此程序的第一個步驟包含製備以共價力附著於不溶性載體上的二醇基團，其結構例如下：



其中，Sup代表不溶性載體。此處所謂的Q代表任何有機裂片，其與載體的二醇部分接合。例如，Q除雜原子(如：氮、氧之類)以外，可以含有2至50個碳原子。Q可另含有官

五、發明說明 (10)

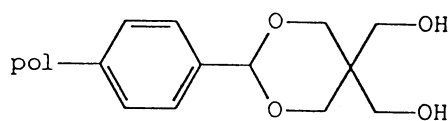
能基，如：醚、縮醛、縮酮、酯、醯胺、胺、亞胺..等及它們的組合。Q也可以含有飽和或不飽和碳-碳鍵。Q以對稱或不對稱。

雖然對於最終能夠形成環的原子數和排列沒有限制，但存在於Q中及用以隔開二醇之兩個OH部分的原子數通常限定於2至10。較佳數目的2至5個原子。這些原子可以是碳或雜原子(如：氧和氮)。此原子可以另包含鏈或環狀結構，後者是飽和或不飽和的(如：芳族)。

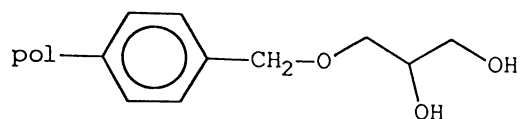
製備依循嫻於此技藝者已知的方法製備式1材料。此程序可以包含一個反應步驟或多個反應步驟。較佳方法是那些可以高產率、高選擇性、不昂貴且容易操作者。例如，Can. J. Chem. 1973, 51, 3756，描述式SD6的材料之合成。此合成法以兩個反應步驟進行，其使用不昂貴的材料且產率高。他種述於此發明的材料之前未被文獻報導過，但已經知道下列反應步驟可用於可溶性、未經聚合物負載的類似物。例如，經聚合物負載的苯甲醛 pol-CHO(其製法述於J. Polym. Sci. 1975, 13 1951和J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965, 3, 505)與季戊四醇反應，得到經聚合物負載的二醇SD1。可溶性、未經聚合物負載的苯甲醛與季戊四醇之類似反應述於Org. Syn. Vol 38, 65。或者，經聚合物負載的醛 pol-CHO與酒石酸二乙酯反應，之後還原，形成經聚合物負載的二醇SD2、3、4類型，SD3此述於J. Org. Chem., 1997, 62, 3126。可溶性、未經聚合物負載的化合物的類似反應述於Helv. Chim. Acta 1983, 66, 2308和J. Org. Chem. 1993, 58, 6182。經負

五、發明說明 (11)

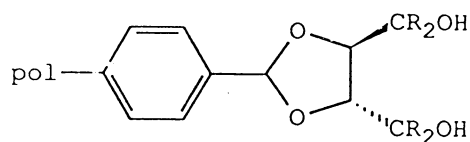
載的伸烷基橋連的雙芳基醇可藉 J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 1078-1985; Indian J. Chem. 1995, 34B, 6-11 和 Chem. Ber. 1985, 118, 3588-3619 所述的方法製得。可以藉已知的有機轉化反應製得的其他例子及代表性結構如下。



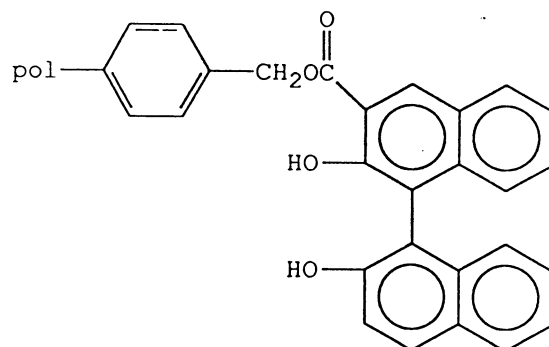
SD1



SD6

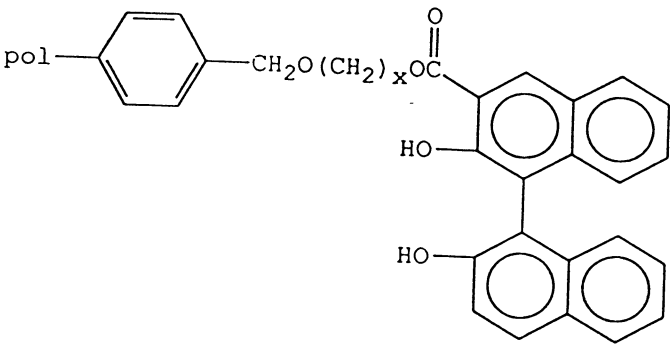


SD2, 3, 4

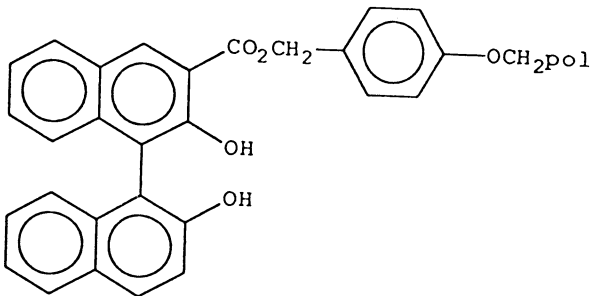


SD5, 12

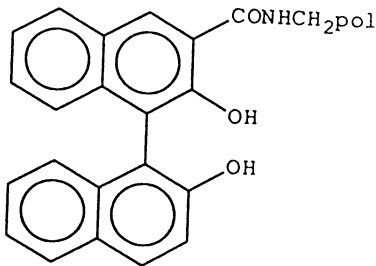
五、發明說明 (12)



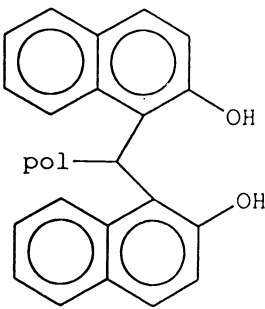
SD7, 8, 9



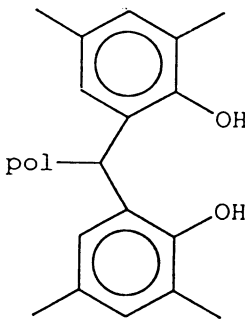
SD11



SD10



SD13



SD14

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

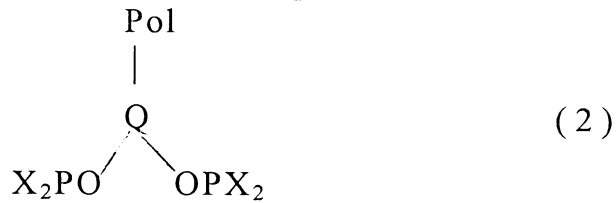
五、發明說明 (13)

經聚合物負載的雙(磷)配體之描述和製備

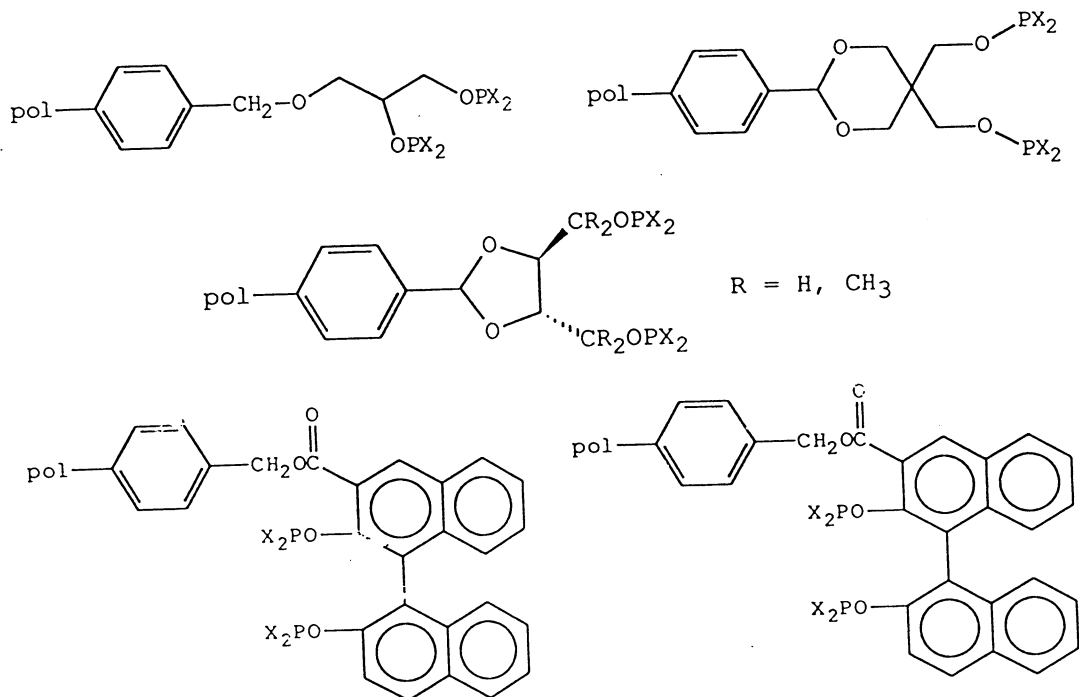
經聚合物負載的雙(磷)配體可藉此技藝習知的多種方法製得，如，參考國際專利案第 93,03839 號、美國專利案第 4,769,498 和 4,668,651 號。通常，此轉化包含鹵化磷與二醇形成 P-O 鍵的反應(此鹵化物基本上是氯，但不在其限)。此鹵化磷可以是任何 PY_nX_{3-n} 類型的化合物(其中，Y=鹵基，X=烷氧基、芳氧基、烷基、芳基，而 n=3、2 或 1。對本發明而言，最有用的鹵化磷是 Y=Cl，X=烷氧基、芳氧基、烷基或芳基且 n=1 者。此基團 X 可以含有 1 至 50 個碳原子。其亦可視情況地含有雜原子(如：氧、氮、鹵素之類)及官能基(如：醚類、醇類、酯類、醯胺類及他者)。基團 X 連接而形成環狀結構或不連接。PX₂ 部分可以形成環，X₂ 可以是二(烷氧化物)、二(芳氧化物)、二(烷基)或二(芳基)。許多二烷基氯膦和二芳基氯膦可購自市面上，或者可藉此技藝已經知道的方法(如：J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 9869)製得。磷化氯可藉此技藝已知的許多方法製得，如，參考 Polymer 1992, 33, 161; Inorg. Syn. 1966, 8, 68; U.S. 5,210,260; Z. Anorg. Allg. Chem. 1986, 535, 221 所述者。例如，2,2'-二酚與三氯化磷反應得到 1,1'-二苯基-2,2'-二基磷化氯。

這些氯磷物劑與式 1 化合物在有鹼存在時反應，得到經聚合物負載的雙(磷)配體，其結構如下：

五、發明說明 (14)



其中，X和Q如前面所定義者。可以類似轉化法製得其他例子，其結構如下列者。

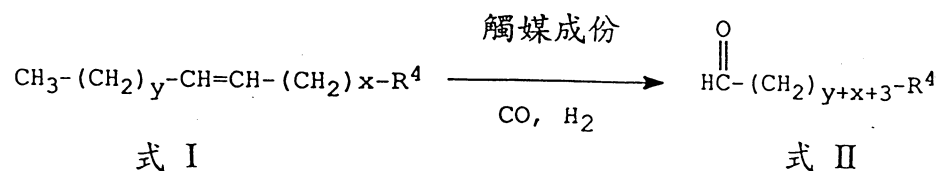


經聚合物負載的過渡金屬觸媒之描述和製備

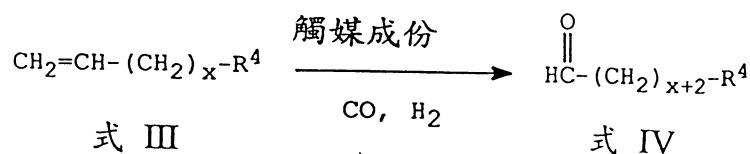
為本發明之標的物的過渡金屬觸媒以下列式子表示：



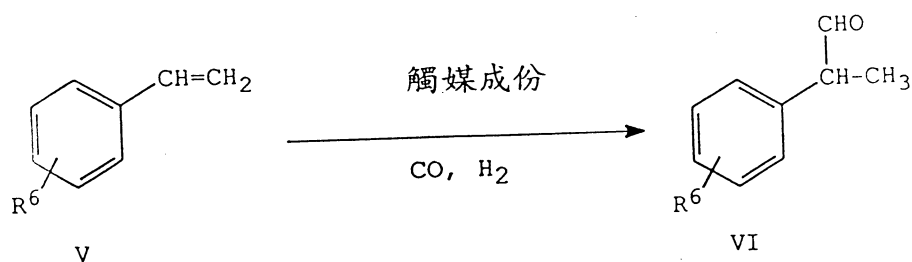
五、發明說明 (16)



或



其中，

 R^4 是 H、CN、 CO_2R^5 或全氟烷基； y 是 0 至 12 的整數； x 是 0 至 12 的整數，當 R^4 是 H、 CO_2R^5 或全氟烷基時； x 是 1 至 12 的整數，當 R^4 是 CN 時；而 R^5 是烷基。

R^6 是烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或高至 20 個碳原子的稠合芳基； R^6 可帶有支鏈或為直鏈； R^6 亦可含有雜原子（如：O、N 和 F）。

五、發明說明(18)

所用者相同(傳統方法述於，如：美國專利案第4,769,498號，茲將其中所述者併入本文中以資參考)且將視特別的起始乙烯系不飽和有機化合物而定。例如，溫度可由室溫至200℃，以50-120℃為佳。壓力可由大氣壓至20 MPa，以0.15至10 MPa為佳，0.2至1 MPa更佳。此壓力通常等於氫和一氧化碳的分壓和。但可以有額外的惰性氣體存在。氫和一氧化碳的莫耳比通常介於10：1至1：10之間，以介於6：1和1：2之間為佳。

未特別限定銻化合物的量，但視情況地依觸媒活性和經濟效益選擇，以得到有利結果。通常，反應介質中的銻濃度(以自由金屬計)介於10和10,000 ppm之間，介於50-500 ppm之間更佳。

未特別限定多配位磷配體與銻的莫耳比，但視情況地依觸媒活性和醛選擇性選擇，以得到有利結果。此比例(配體莫耳數/金屬莫耳數與)通常，由約0.5至100，以1至10為佳。

對於溶劑之選擇沒有嚴格的要求，只要溶劑不會損及觸媒、反應物和產物即可。此溶劑可以是反應物(如：起始的不飽和化合物、醛產物和/或副產物)之混合物。適當的溶劑包括不飽和烴(如：煤油、礦油或環己烷)、醚類(如：二苯基醚四氫呋喃或聚二醇)、酮類(如：丁酮和環己酮)、腈類(如：甲基戊二腈和苯甲腈)、芳族物(如：甲苯、苯和二甲苯)、酯類(如：戊酸甲酯和己內酯)、二甲替甲醯胺和亞砒(如：仲丁基亞砒)。此反應亦可於反應物和產物於氣相中時進行。

五、發明說明 (19)

較佳情況中，使用液態反應介質時，攪動此反應混合物(例如攪拌或振盪)。

用於蒸汽相烯烴醛化反應時，較佳溫度範圍由約50°C至約180°C，最佳溫度是80°C至130°C。必須選擇溫度，以使所有的反應物和產物維持於蒸汽相，且低至足以避免觸媒受損。特別佳的溫度在某些程度上視所用觸媒、反應的烯烴化合物及所欲反應速率而定。未特別限定操作壓力且可便利地由約101.3至1013 kPa。必須要選擇壓力和溫度組合，使得所有的反應物和產物留在蒸汽相中。

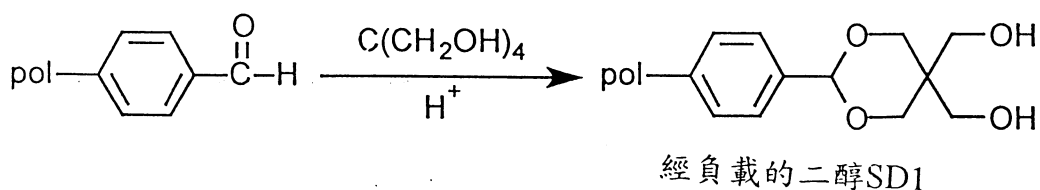
經負載之式3的銻觸媒基本上填入管狀反應器中，氣相烯烴化合物(如：丙烯)、CO和H₂持續通過溫度高至足以使起始物和反應產物維持於蒸汽相的固態觸媒。

一氧化碳，H₂及/或烯烴起始物可以乾淨蒸汽或以溶於溶劑之預熱溶液遞送，如乙烯腈或甲苯。在大氣壓力下，使用氮氣或他種惰性氣體作為載體。氮氣因成本較低，所以較佳。反應產物在室溫下是液體，可藉冷卻而便利地回收。

實例

下列非限制性實例進一步說明本發明。除非特別聲明，否則所有的百分比以重量計。

實例 1

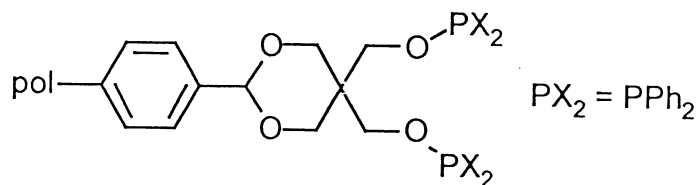


五、發明說明 (20)

10.2克季戊四醇溶解於最少量的二甲亞碲中，之後，添加甲苯直到溶液變得略呈霧狀。之後添加18.9克載於聚合物的苯甲醛樹脂(由 Merrifield's 樹脂之氧化反應製得，Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 或 Polymer Laboratories, Ltd., Shropshire, England 的市售品)和少量對甲苯磺酸晶體。迴餾此懸浮液，冷凝物通過在 Soxhlet 中的分子篩床，之後回到反應瓶。經過12小時之後，將懸浮液冷卻至室溫，以過濾法分離樹脂。以溫熱的0.5%碳酸氫鈉水溶液、甲醇和己烷清洗之後，樹脂於真空中乾燥。

IR : O-H 於 3400 cm^{-1} 處；於 1701 cm^{-1} 處的 C=O 完全消失。MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta 102.7$ (縮醛碳) ; 70.7 (環 OCH_2) ; 65.3 , 63.7 (軸向、水平向 CH_2OH) ; 39.6 (四級碳) 及聚合物主鏈和環共振吸收。

實例 2



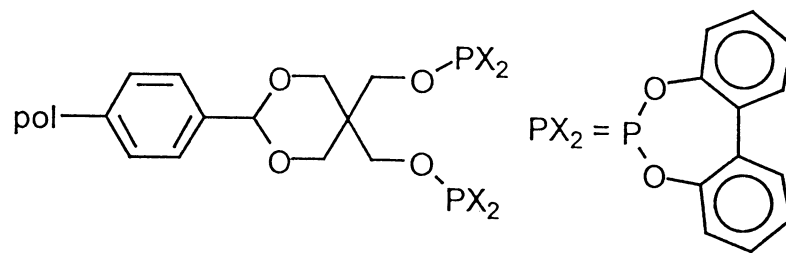
經負載的配體 SL1

1.0克載於樹脂上的二醇SD1懸浮於15毫升吡啶中。0.97克 PPh_2Cl 於攪拌時逐滴添加。2.5天之後，濾出樹脂，以 5×10 毫升戊烷清洗，之後於真空中乾燥。MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta 102.7$ (縮醛碳) ; 70.3 (環 OCH_2) ;

五、發明說明 (21)

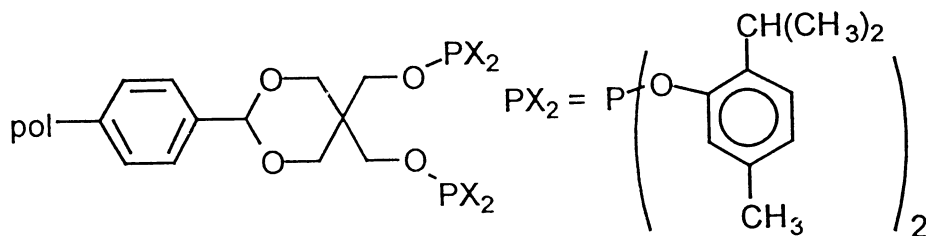
70.0, 68.3(軸向、水平向 $\underline{\text{CH}_2\text{OP}}$) ; 及聚合物主鏈和環共振吸收。

MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) : 114, 116 ppm。

實例 3

經負載的配體 SL2

以類似於實例 2 的方法，2.0 克 SD1 懸浮於 15 毫升吡啶中。逐滴添加 4.4 克 1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯(於甲苯中之 50 重量%溶液)。所得糊狀物攪拌一夜。濾出樹脂，先後以 2x15 毫升 50/50% CH_2Cl_2 /戊烷和 3x15 毫升戊烷清洗，之後於真空中乾燥。

實例 4

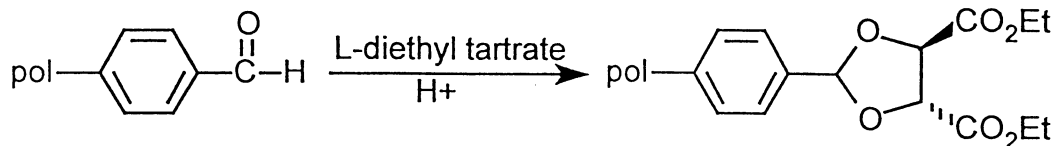
經負載的配體 SL3-1

五、發明說明(22)

以類似於實例2的方法，2.0克SD1懸浮於15毫升吡啶中。逐滴添加44毫升雙(2-異丙基-5-甲基苯基)磷化氯於甲苯中之0.2M溶液。攪拌一夜之後，濾出樹脂，先後以3×10毫升50/50吡啶/戊烷和2×10毫升戊烷清洗，之後於真空中乾燥。

使用2%二乙烯基苯交聯的樹脂載體進行相同實驗，得到經負載的配體SL3-2。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$: 134 ppm。

實例5

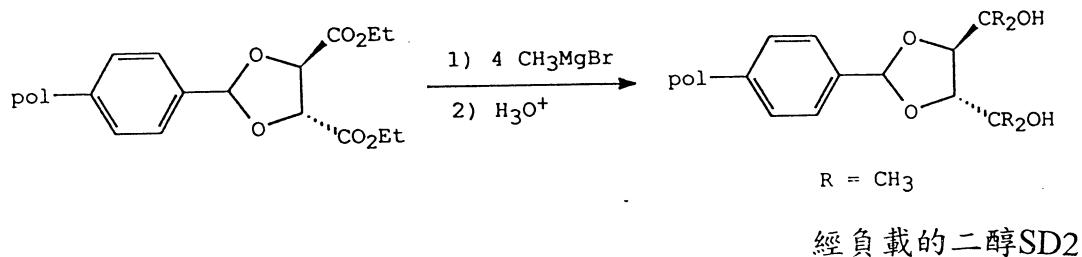
8.0克以聚合物負載的苯甲醛樹脂(經1%二乙烯基苯交聯)、3.3克酒石酸二乙酯和少量對-甲苯磺酸晶體併於50毫升甲苯中。此混合物迴餾18小時，冷凝的蒸汽通過分子篩床之後回到反應瓶。以過濾法收集此樹脂，以丙酮(4×15毫升)、 CH_2Cl_2 (4×15毫升)、己烷(2×15毫升)和 CH_2Cl_2 清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR : $-\text{CO}_2\text{Et}$ 於 1730公分^{-1} 處；於 1701公分^{-1} 處的 $\text{C}=\text{O}$ 完全消失。

使用2%交聯樹脂進行相同實驗，得到IR光譜相同之經衍生化的樹脂。

五、發明說明 (23)

實例 6

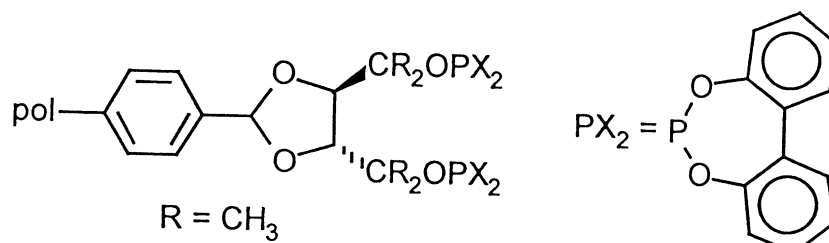


7.3克載於聚合物之實例5的二酯懸浮於100毫升無水THF中，之後冷卻至0℃。逐滴添加11.4毫升CH₃MgBr於二乙醚中之3.0M溶液。混合物溫熱至室溫，之後加熱至60℃。3.5小時之後，混合物冷卻至0℃，之後以含水的HCl冷卻。以過濾法收集產物，以H₂O(3x15毫升)、丙酮(3x15毫升)和二乙醚(2x15毫升)清洗，最後真空乾燥。

IR：O-H於3400公分⁻¹處；於1730公分⁻¹處的酯吸收完全消失。

使用2%交聯樹脂進行相同實驗，得到IR光譜相同之經衍生化的樹脂。

實例 7



經負載的配體SL6

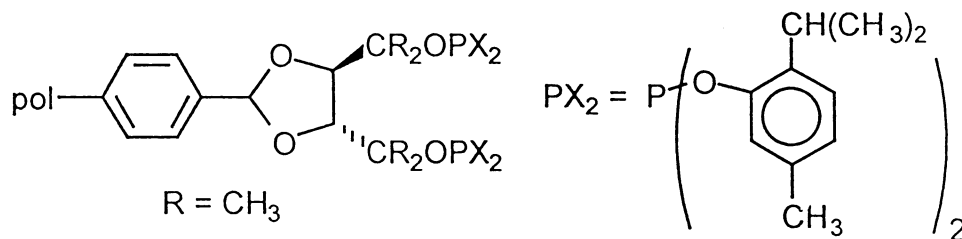
五、發明說明 (24)

5.374克經負載的二醇SD2懸浮於50毫升甲苯和15毫升吡啶中。逐滴添加8.04克1,1'-聯苯基-2,2'-二基磷化氯(在甲苯中的50重量%溶液)。混合物於60°C加熱一夜。過濾此產物，以吡啶(2x15毫升)、二乙醚(3x15毫升)和己烷(15毫升)清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR：於3400公分⁻¹處的O-H吸收完全消失。

³¹P NMR(CDCl₃)：153 ppm。

實例 8



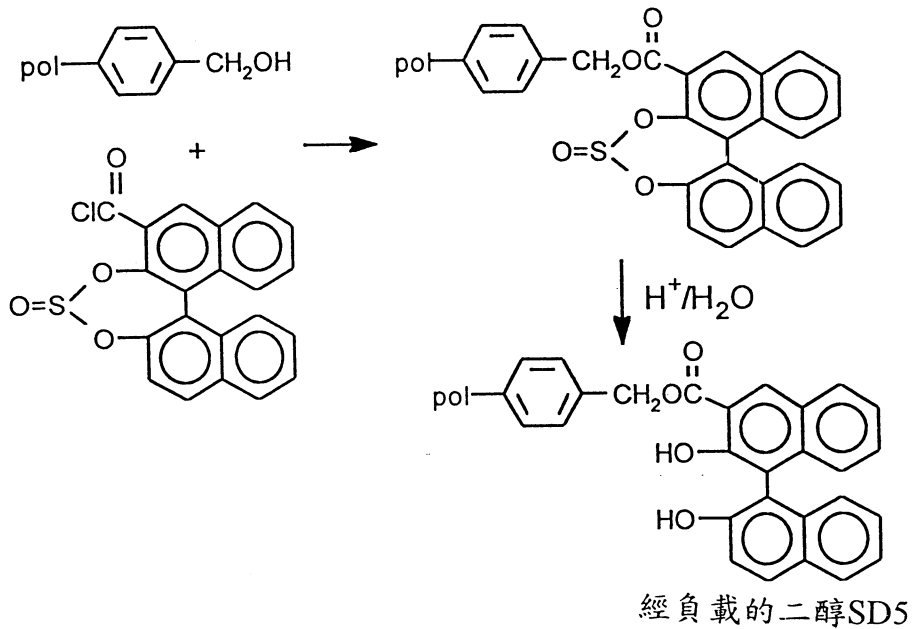
經負載的配體SL7

經負載的二醇樹脂SD2(5.0克)懸浮於吡啶/甲苯(3/1)混合物中。之後，於在室溫攪拌的情況下，逐滴添加3.82克雙(2-異丙基-5-甲基苯基)磷化氯。數小時之後，濾出樹脂，以吡啶(4x25毫升)、二乙醚(2x25毫升)和己烷(2x25毫升)清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR：O-H吸收完全消失。

五、發明說明 (25)

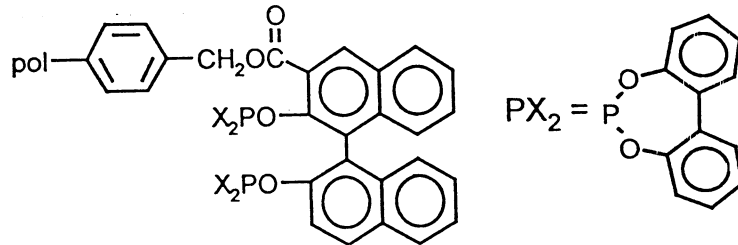
實例 9



0.525克載於樹脂上的苯甲醇懸浮於15毫升THF中，之後以0.236克所示之亞砷基受到保護的聯萘酚酸醯氯處理。亞砷基受到保護的聯萘酚酸醯氯製自2-萘酚與2-羥基-3-萘酸之氧化偶合反應及後續的硫醯氯處理。這些轉化是此技藝中習知者。此混合物於室溫攪拌一天，之後於45℃攪拌一天。反應以H₂O/甲醇冷卻，過濾，樹脂以甲苯、丙酮、甲醇、水、丙酮和己烷清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR：O-H於3430公分⁻¹處；酯C=O於1729公分⁻¹處。

五、發明說明 (26)

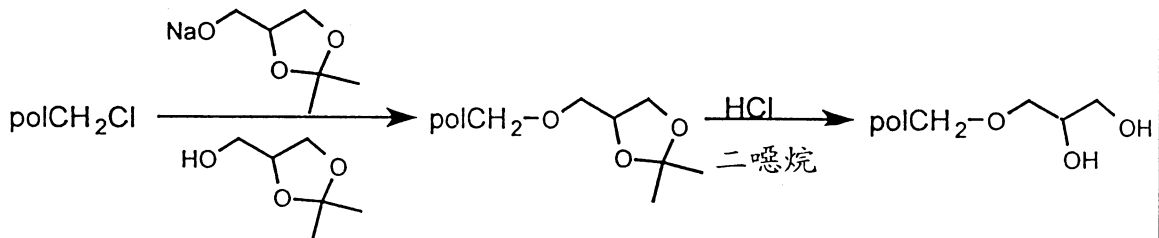
實例 10

經負載的配體 SL12

經負載的二醇 SD5(1.80 克)和 1 毫升吡啶及 2.70 克 1,1'-聯苯基-2,2'-二基磷化氯(在甲苯中的 50 重量%溶液)懸浮於 15 毫升 THF 中。此混合物於 50°C 攪拌一夜，之後過濾。產物以二氯甲烷(3x5 毫升)、THF(3x5 毫升)、甲苯(3x5 毫升)和戊烷(2x5 毫升)清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR 顯示於約 3400 公分⁻¹處的 O-H 幾乎完全消失。

³¹P{¹H}MAS NMR(CDCl₃) : δ144.2 和 137.8 ppm 處寬吸收，及於 δ12.8 處未能辨認的成份。

實例 11

經負載的二醇 SD6

五、發明說明 (27)

此經負載的二醇以文獻上的程序 (Can. J.Chem., 1973, 51, 3756) 製得。18.8克 Merrifield樹脂懸浮於50毫升含有4.70克 solketal鈉鹽的 solketal中。此混合物於80°C攪拌一夜。藉過濾收集中間產物(縮醛), 之後以水(3x20毫升)、丙酮(3x20毫升)和己烷(3x20毫升)清洗。

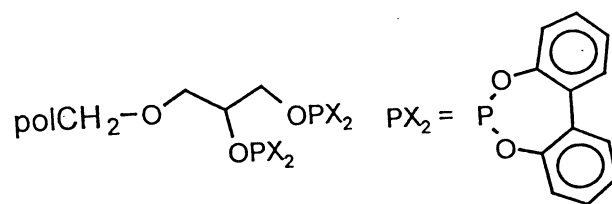
IR(KBr): C-O-C於1151, 1211, 1249公分⁻¹處。

¹³C{¹H}MAS NMR(CDCl₃): δ110.1, 75.5, 74.6, 71.6, 67.7。

經負載的縮醛藉由懸浮於含有少量10%HCl水溶液的200毫升二噁烷中而達到去保護的目的。此混合物室溫攪拌一夜。過濾之後以水、丙酮和THF清洗, 之後於真空下乾燥。

IR(KBr): 於1156-1249公分⁻¹處的C-O-C消失; 於3430公分⁻¹處形成O-H。

¹³C{¹H}MAS NMR(CDCl₃): δ74.2, 72.2, 71.6, 64.8及聚合物的共振吸收。

實例 12

經負載的配體 SL14

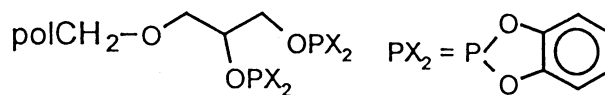
1.185克經負載的二醇SD6懸浮於15毫升THF中。1.8克 1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯(在甲苯中的50重量%溶液)和1.0毫升吡啶先後逐滴添加。所得混合物於室溫攪拌3天。

五、發明說明 (28)

以過濾方式分離產物，之後先後以 CH_3CN 、 CH_2Cl_2 和 戊烷 清洗。之後，此產物於真空條件下乾燥。

IR(KBr)：於 3430公分^{-1} 處的 O-H 消失。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{MAS NMR}(\text{CDCl}_3)$ ： $\delta 144.4$ 和 138.3 ppm 及 介於 $\delta 25-7$ 之間的次要成份。

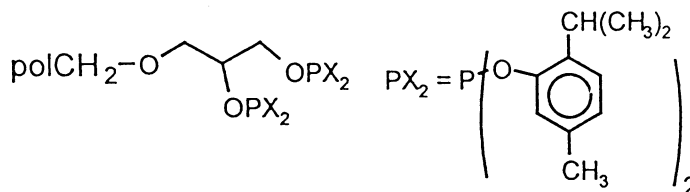
實例 13

經負載的配體 SL15

1.40 克經樹脂負載的二醇 SD6 懸浮於 15 毫升 THF 中，然後以 0.75 克 1,2-苯磷化氯和 1 毫升吡啶處理。所得混合物於室溫攪拌 3 天。濾出產物，以 CH_2Cl_2 、甲苯和 戊烷 清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR(KBr)：於 3430公分^{-1} 處的 O-H 消失。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{MAS NMR}(\text{CDCl}_3)$ ： $\delta 144.2$ 和 138.2 ppm 。

實例 14

經負載的配體 SL16

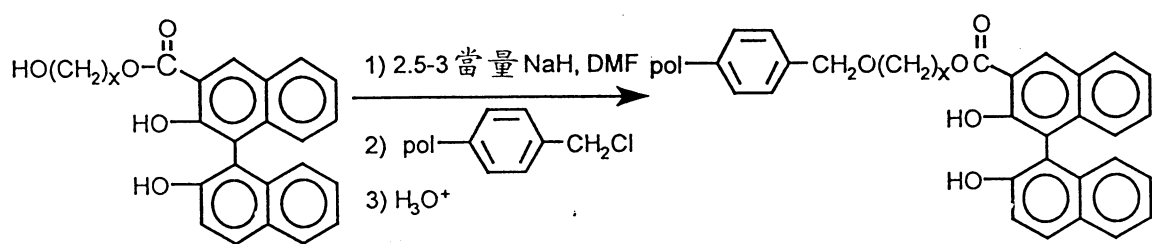
五、發明說明 (29)

1.40克經負載的二醇樹脂SD6懸浮於15毫升THF中，然後以1.53克雙(2-異丙基-5-甲基苯基)磷化氯(甲苯溶液)和1毫升吡啶處理。所得混合物於室溫攪拌3天。濾出產物，以CH₂Cl₂、CH₃CN和戊烷清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR(KBr)：於3430公分⁻¹處的O-H消失。

³¹P{¹H}MAS NMR(CDCl₃)：δ131.0，128.6，及在δ134-127和δ25-0範圍內的次要成份。

元素分析：81.44%C，7.83%H，3.09%P。

實例 15實例 15-1，x=3，經負載的二醇SD7

2.33克所示的聯苯酚酯(x=3)溶解於DMF中。添加0.39克(2.7當量)NaH以產生氣體和橘色溶液。於室溫20分鐘之後，溶液以4.0克 Merrifield's樹脂(4.8毫莫耳CH₂Cl)處理。此混合物於98°C攪拌一夜。所得樹脂以過濾法分離，之後以95%乙醇、丙酮、THF、甲苯和己烷清洗，之後於真空條件下乾燥。

IR(KBr，公分⁻¹)：3441和3223(O-H)，1685(C=O)。

實例 15-2，x=4，經負載的二醇SD8

五、發明說明 (30)

以類似方式，5.83克聯苯酚一酯($x=4$)、0.94克NaH和9.6克Merrifield's樹脂在30毫升DMF中反應。於80°C加熱一夜之後，以前述方法分離及清洗樹脂。

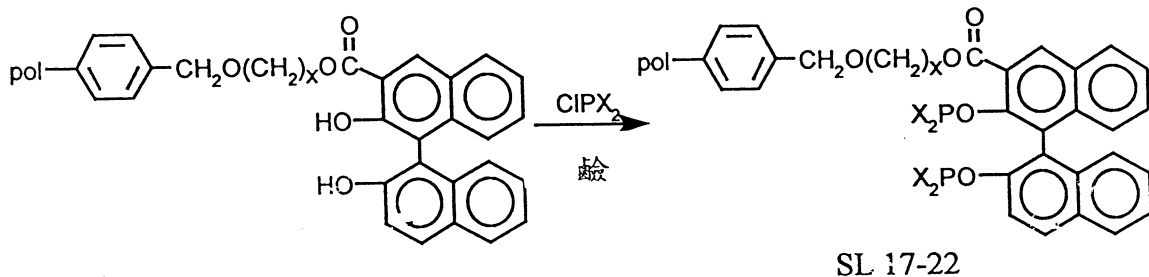
IR(KBr, 公分^{-1}) : 3583、3419和3223(O-H), 1674(C=O)。

實例 15-3, $x=2$, 經負載的二醇SD9

使用1.20克聯苯酚一酯($x=2$)、0.22克NaH和2.4克Merrifield's樹脂製得此樹脂。

IR(KBr, 公分^{-1}) : 3451, 1690(C=O)。

實例 16



下列者是合成此類型經負載的雙(磷)配體和觸媒的一般實例。以此一般途徑製得之經負載的配體和觸媒例子列於附表1。

實例 16-1, $x=4$, $X_2=1,1'$ -二苯氧基

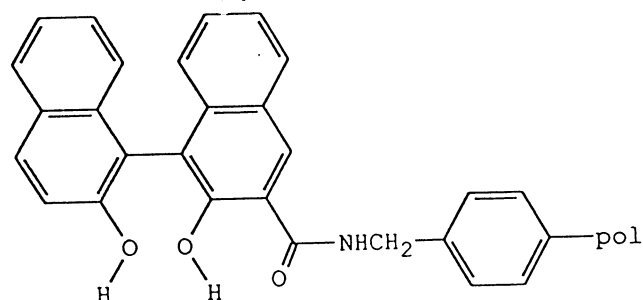
得自實例15-2之經聯苯酚負載的樹脂SD8(2.0克)懸浮於10毫升THF中；添加3毫升吡啶和2.5克1,1'-聯苯基-2,2'-二基磷化氯於甲苯中之50重量%溶液。此混合物於室溫攪拌一夜，之後過濾，以吡啶、THF和戊烷清洗。蛋黃色經負載的配體SL17於真空條件下乾燥。

五、發明說明 (31)

附表 1

實例	x	X2	載經負載的配體編碼
18-2	x=2	1,1'-二苯氧基	SL18
18-3	x=3	1,2-苯二氧基	SL19
18-4	x=4	1,2-苯二氧基	SL20

實例 17



SD10

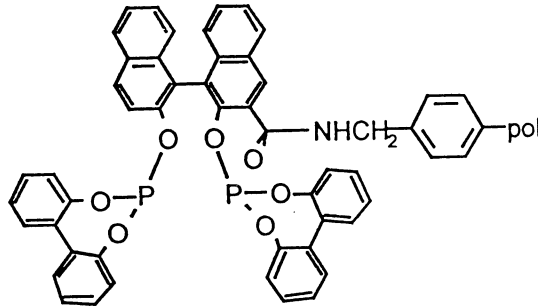
載經負載的二醇SD10

實例30所示之次硫酸基受到保護的聯苯酚酸鹽氯(5.9克，15毫莫耳)溶解於150毫升無水DMF中。先後添加購自市面上的苯甲胺樹脂(6.1克，6毫莫耳)和二異丙基乙胺(DIEA)(26毫升，150毫莫耳)。此混合物於Rotovap與空氣攪動一夜。在反應混合物中添加水(4毫升，220毫莫耳)，懸浮液再攪動3小時。濾出樹脂，以DMF徹底清洗，之後以二氯甲烷和己烷清洗，之後於真空條件下乾燥。IR(KBr)：OH和NH位於 3422公分^{-1} 處(br)和 3535公分^{-1} 處(肩峰)，鹽

五、發明說明 (32)

胺位於 1652公分^{-1} 處。

實例 18



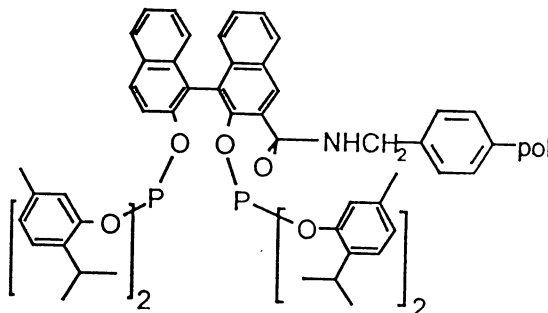
經負載的配體 SL23

DIEA(1.7毫升，10毫莫耳)加至含有經樹脂負載的二醇SD10(1.33克，1.0毫莫耳)、2.0克(40毫莫耳)1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯(在甲苯中的50重量%溶液)和10毫升無水甲苯中。所得混合物於室溫下處於渦流中一夜。濾得棕色產物，以甲苯、DMF、二氯甲烷、己烷清洗，於真空條件下乾燥，得到鬆鬆的固體。

IR(KBr): NH位於 3433公分^{-1} 處(m)，醯胺位於 1659公分^{-1} 處(s)。

元素分析: C%83.27, H%6.61, N%1.06, P%2.12。

實例 19



五、發明說明 (33)

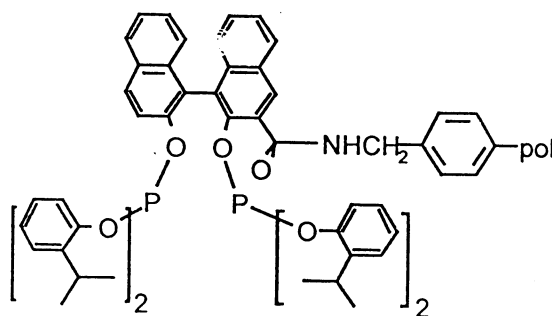
經負載的配體 SL24

根據與實例 18 相同的程序，使用 1.46 克 (4.0 毫莫耳) 雙 (2-異丙基-5-甲基苯基) 磷化氯製得此配體。

IR(KBr) : NH 位於 3431 公分^{-1} 處 (m)，醯胺位於 1666 公分^{-1} 處 (s)。

元素分析 : C % 84.01, H % 7.07, N % 1.25, P % 1.53。

實例 20



經負載的配體 SL25

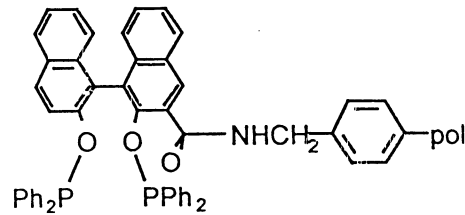
根據與實例 18 相同的程序，使用 1.34 克雙 (2-異丙基-5-甲基苯基) 磷化氯和相同量的樹脂、DIEA 和甲苯製得此產物。

IR(KBr) : NH 位於 3432 公分^{-1} 處 (s)，醯胺位於 1656 公分^{-1} 處。

元素分析 : C % 83.25, H % 6.97, N % 1.30, P % 1.56。

實例 21

五、發明說明 (34)

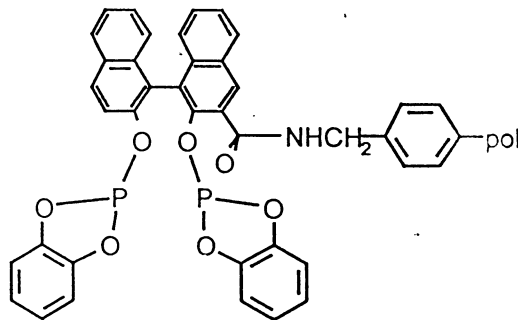


經負載的配體 SL26

根據與實例 18 相同的程序，使用 0.718 毫升 (4 毫莫耳) 氯二苯基磷。

IR(KBr)：NH 位於 3422公分^{-1} 處 (s)，醯胺位於 1656公分^{-1} 處 (s)。

元素分析：C%85.94，H%6.57，N%1.28，P%2.01。

實例 22

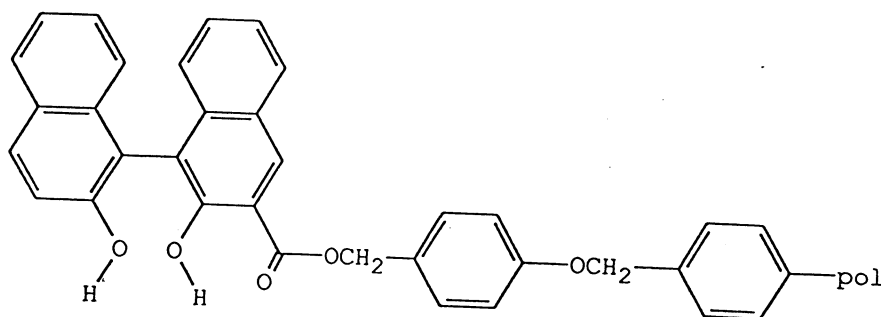
經負載的配體 SL27

根據與實例 18 相同的程序，使用 698 毫克 (4.0 毫莫耳) 1,2-苯磷酸氯合成得到此配體。

IR(KBr)：NH 位於 3437公分^{-1} 處 (m)，醯胺位於 1667公分^{-1} 處 (s)。

五、發明說明 (35)

元素分析：C%82.24，H%6.26，N%1.19，P%2.54。

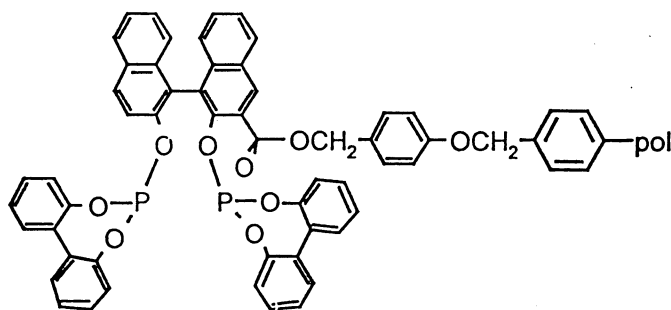
實例 23

SD11

經負載的二醇SD11

使用與實例44所述的相同程序，使用市售之10克(6.9毫莫耳)Wang樹脂，8.2克(20.7毫莫耳)次硫酸基受到保護的聯萘酚酸鹽氯(示於實例30)和36毫升DIEA。

IR(KBr)：OH位於3443公分⁻¹處(br)，鹽胺位於1678公分⁻¹處(s)。

實例 24

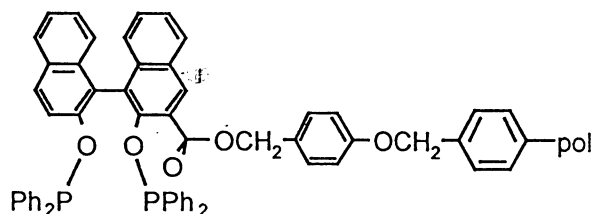
經負載的配體SL28

五、發明說明 (36)

以與實例18所述之相同程序，使用2.17克(1.0毫莫耳)經樹脂負載的二醇SD11、2克1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯(在甲苯中的50重量%溶液，4.0毫莫耳)、1.7毫升(10毫莫耳)DIEA和15毫升無水甲苯，得到此產物。

IR(KBr)：1743公分⁻¹(vs)，1680公分⁻¹(m)。

元素分析：C%86.34，H%7.00，P%0.77。

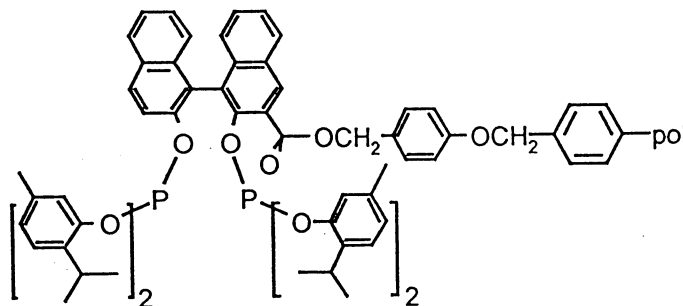
實例25

經負載的配體SL29

根據實例18所述的程序，使用2.17克(1.0毫莫耳)經負載的二醇SD11、884毫克(4.0毫莫耳)氯二苯基磷、1.7毫升(10毫莫耳)DIEA和15毫升甲苯製得此化合物。

IR(KBr)：1744公分⁻¹(m)，1680公分⁻¹(s)。

元素分析：C%86.55，H%6.85，P%0.59。

實例26

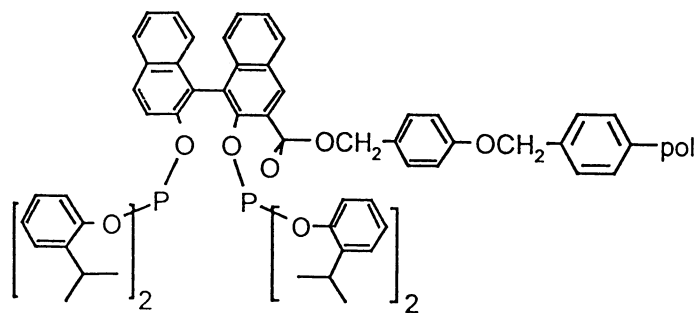
五、發明說明 (37)

經負載的配體 SL30

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (1.0 毫莫耳) 樹脂 SD11、1.46 克 (4.0 毫莫耳) 雙 (2-異丙基-5-甲基苯基) 磷化氯、1.7 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 15 毫升甲苯。

IR(KBr) : 1744 公分⁻¹ (vs), 1680 公分⁻¹ (m)。

元素分析 : C%85.49, H%7.04, P%0.64。

實例 27

經負載的配體 SL31

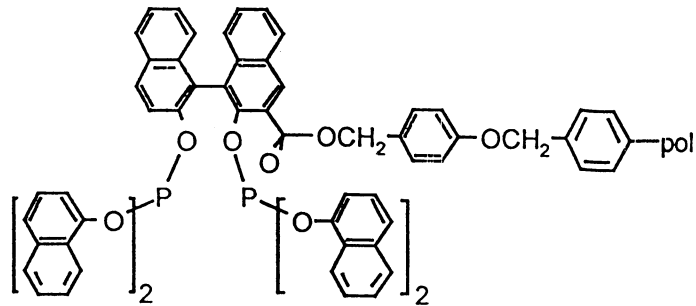
根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (1.0 毫莫耳) 經負載的二醇 SD11、1.34 克 (4.0 毫莫耳) 雙 (2-異丙基苯基) 磷化氯、1.7 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 15 毫升甲苯。

IR(KBr) : 1722 公分⁻¹ (w), 1678 公分⁻¹ (m)。

元素分析 : C%86.51, H%7.12, P%0.42。

實例 28

五、發明說明 (38)



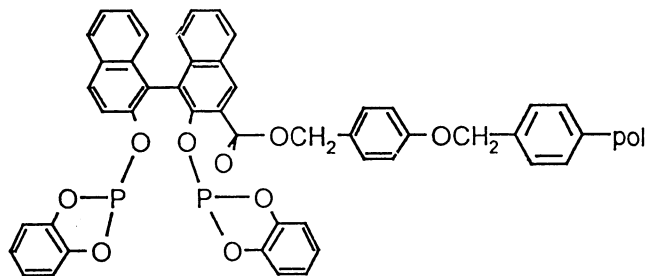
經負載的配體 SL32

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (1.0 毫莫耳) 經負載的二醇 SD11、1.41 克 (4.0 毫莫耳) 雙 (1-萘基) 磷化氯、1.7 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 14 毫升甲苯，製得此配體。

IR(KBr) : $1726 \text{ 公分}^{-1}(\text{m})$, $1674 \text{ 公分}^{-1}(\text{w})$ 。

元素分析 : C%84.97, H%8.23, P%0.55。

實例 29



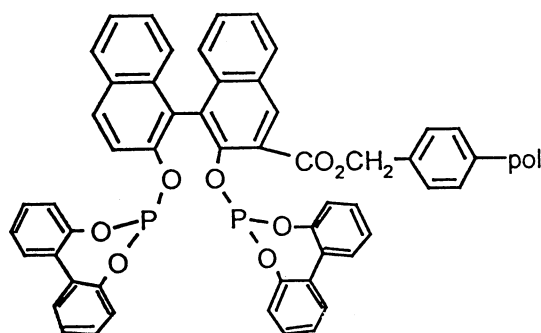
經負載的配體 SL33

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (1.0 毫莫耳) 經樹脂負載的二醇 SD11、884 毫克 (4.0 毫莫耳) 1,2-萘基磷化氯、1.7 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 14 毫升甲苯。

五、發明說明 (39)

IR(KBr) : 1726公分^{-1} (m), 1674公分^{-1} (w)。

元素分析 : C%85.35, H%6.57, P%0.51。

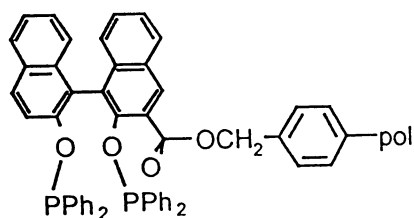
實例 30

經負載的配體 SL34

根據實例 18 所述的程序，使用 1.17 克 (1.0 毫莫耳) 經負載的二醇 SD5、2 克 (於甲苯中之 50 重量 % 溶液) (4.0 毫莫耳) 1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯、1.7 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 10 毫升甲苯，製得配體。

IR(KBr) : 1742公分^{-1} (vs), 1680公分^{-1} (m)。

元素分析 : C%84.69, H%6.51, P%1.03。

實例 31

經負載的配體 SL35

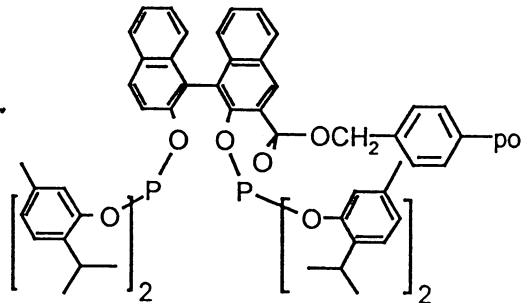
五、發明說明 (40)

根據實例18所述的程序，使用1.17克(1.0毫莫耳)經負載的二醇SD5、884毫克(4.0毫莫耳)ClPPh₂、1.7毫升(10毫莫耳)DIEA和10毫升甲苯。

IR(KBr)：1741公分⁻¹(vs)

元素分析：C%85.45，H%6.74，P%1.14。

實例32



經負載的配體SL36

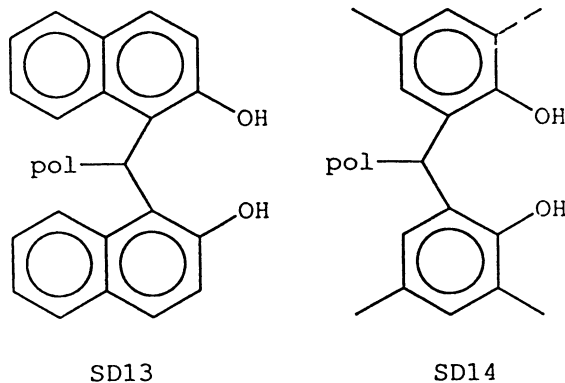
根據實例18所述的程序，使用2.35克(2.0毫莫耳)經樹脂負載的二醇SD5、2.91克(8.0毫莫耳)雙(2-異丙基-5-甲基苯基)磷化氯、3.4毫升(10毫莫耳)DIEA和20毫升甲苯，合成此產物。

IR(KBr)：1741公分⁻¹(vs)，1684公分⁻¹(w)。

元素分析：C%84.62，H%6.92，P%0.79。

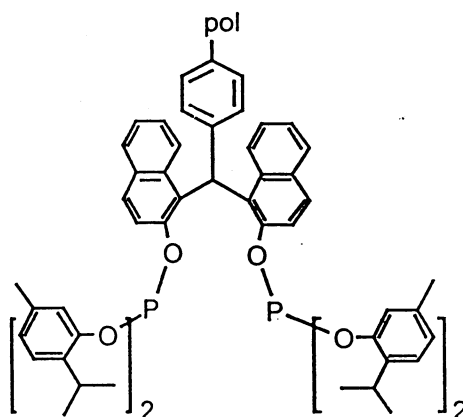
實例33

五、發明說明 (41)



經負載的配體 SD13

實例 1 所述之經樹脂負載的苯甲醛(407毫克，0.5毫莫耳)、2-萘酚(576毫克，2毫莫耳)、冰醋酸(5毫升)、氯仿(1毫升)和氫氯酸(0.5毫升)以渦流機混合5天。濾出產物，先後以含水 THF 和 THF 徹底清洗，之後於真空條件下乾燥。

實例 3 4

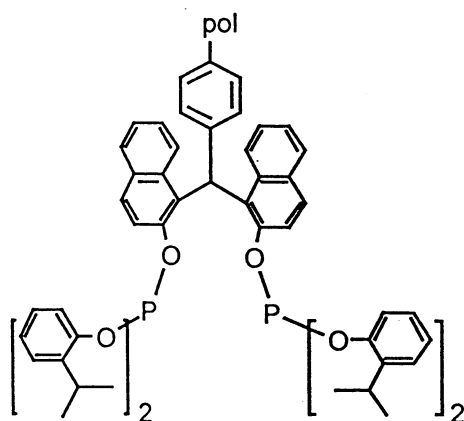
經負載的配體 SD37

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克(2.0毫莫耳)經負載

五、發明說明 (42)

的二醇SD13、2.91克(8.0毫莫耳)雙(2-異丙基-5-甲基苯基)磷化氯、3.4毫升(10毫莫耳)DIEA和10毫升甲苯。

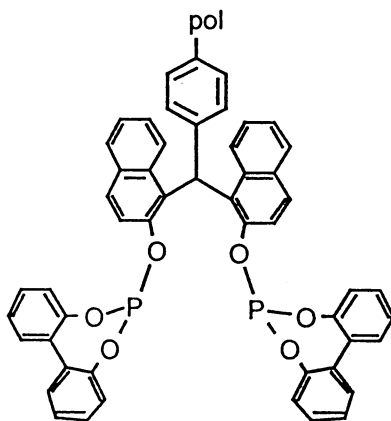
元素分析：C%90.40，H%7.26，P%0.61。

實例 3 5

經負載的配體SL38

根據實例18所述的程序，使用2.17克(2.0毫莫耳)樹脂SD13、2.69克(8.0毫莫耳)雙(2-異丙基苯基)磷化氯、3.4毫升(10毫莫耳)DIEA和10毫升甲苯。

元素分析：C%90.10，H%7.15，P%0.48。

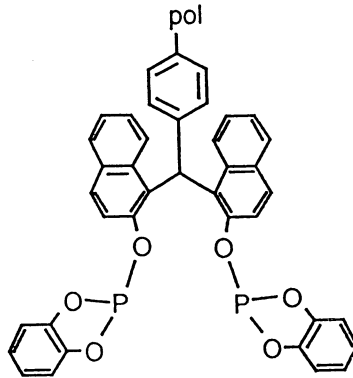
實例 3 6

五、發明說明 (43)

經負載的配體 SL39

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (2.0 毫莫耳) 樹脂 SD13、2 克 1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯 (在甲苯中的 50 重量 % 溶液，8.0 毫莫耳)、3.4 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 20 毫升甲苯，藉此製得配體。

元素分析：C%90.28，H%6.97，P%0.54。

實例 37

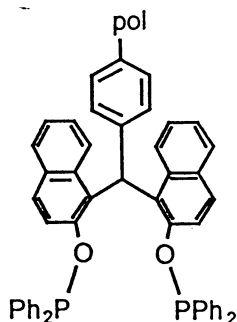
經負載的配體 SL40

根據實例 18 所述的程序，使用 1.09 克 (1.0 毫莫耳) 樹脂 SD13、0.7 克 (4.0 毫莫耳) 1,2-苯磷化氯、1.7 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 10 毫升甲苯。

元素分析：C%89.82，H%6.35，P%1.19。

實例 38

五、發明說明 (44)

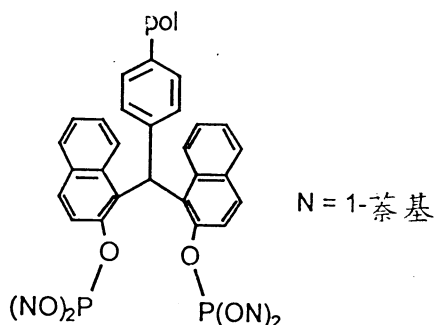


經負載的配體 SL41

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (2.0 毫莫耳) 樹脂 SD13、1.77 克 (8.0 毫莫耳) PPh_2Cl 、3.4 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 10 毫升甲苯，藉此製得此產物。

元素分析：C%89.90，H%7.46，P%0.81。

實例 39



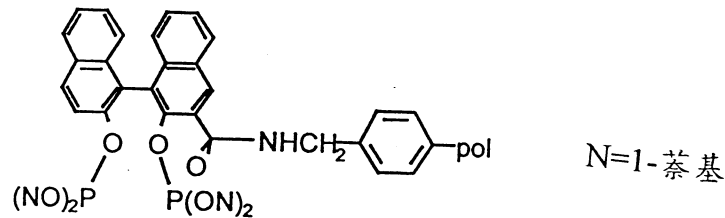
經負載的配體 SL42

根據實例 18 所述的程序，使用 2.17 克 (2.0 毫莫耳) 樹脂 SD13、2.82 克雙 (1-萘基) 磷化氯、3.4 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 20 毫升甲苯。

元素分析：C%90.34，H%7.38，P%0.43。

五、發明說明 (45)

實例 40



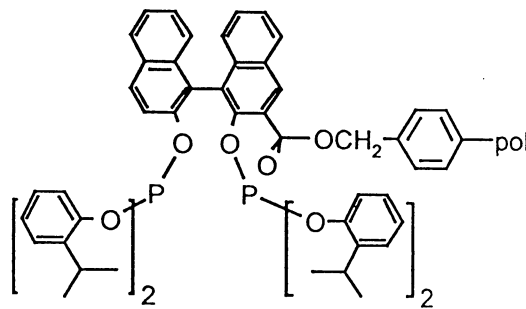
經負載的配體 SL43

根據實例 18 所述的程序，使用 1.79 克 (1.35 毫莫耳) 經負載的二醇樹脂 SD10、1.9 克 (5.4 毫莫耳) 雙 (1-萘基) 磷化氯、2.3 毫升 (10 毫莫耳) DIEA 和 15 毫升 甲苯。

IR(KBr)：NH 於 3436 cm^{-1} (m)，鹽胺於 1668 cm^{-1} (s)

元素分析：C%83.99，H%6.65，N%1.22，P%1.60

實例 41



經負載的配體 SL44

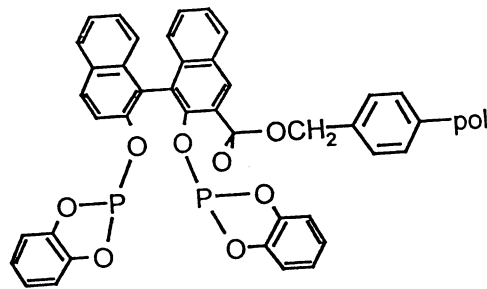
根據實例 18 所述的程序，使用 2.35 克 (2.0 毫莫耳) 經負載的二醇樹脂 SD5、2.69 克 (8.0 毫莫耳) 雙 (2-異丙基苯基) 磷化

五、發明說明 (46)

氯、3.4毫升(10毫莫耳)DIEA和20毫升甲苯。

IR(KBr): 1738公分⁻¹(s), 1676公分⁻¹(s)

元素分析: C%83.78, H%6.49, P%1.00。

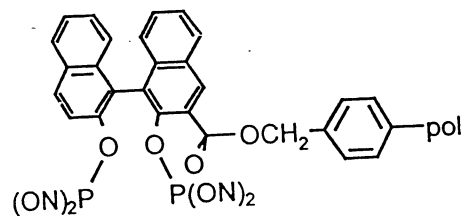
實例 42

經負載的配體 SL45

根據實例18所述的程序，使用2.35克(2.0毫莫耳)樹脂SD5、2.69克(8.0毫莫耳)1,2-苯磷化氯、3.4毫升(10毫莫耳)DIEA和20毫升甲苯。

IR(KBr): 1739公分⁻¹(s), 1656公分⁻¹(s)

元素分析: C%83.00, H%6.26, P%1.70。

實例 43

N=1-萘基

經負載的配體 SL46

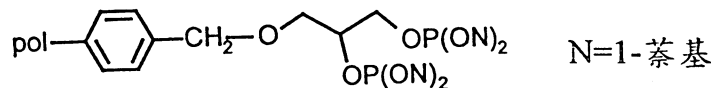
五、發明說明 (47)

根據實例18所述的程序，使用2.35克(2.0毫莫耳)樹脂SD5、2.82克(8.0毫莫耳)雙(1-萘)磷化氯、3.4毫升(10毫莫耳)DIEA和20毫升甲苯。

IR(KBr)：1739公分⁻¹(vs)，1681公分⁻¹(m)

元素分析：C%84.38，H%6.94，P%1.25。

實例 4 4



經負載的配體 SL48

依照實例12所述程序，使用雙(1-萘)磷化氯和經負載的二醇SD6製得此經負載的雙(亞磷酸物)。

元素分析：C%85.81，85.99；H%7.16；7.39；P%0.96。

實例 4 5

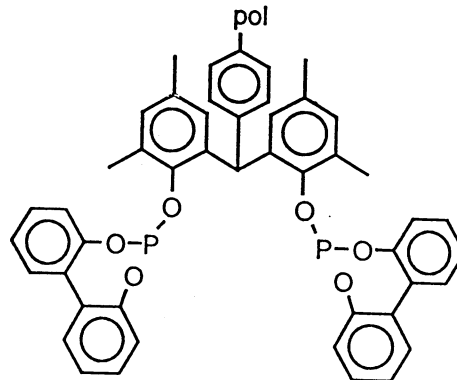
經負載的二醇 SD14

2,4-二甲基酚(6.95毫升，57.6毫莫耳)和實例1中所述之經樹脂負載的苯甲醛(5.85克，7.2毫莫耳)加至冰冷卻的含水硫酸溶液(H₂SO₄：15毫升，H₂O 12毫升)中。振動此反應混合物直到在IR光譜中不在見到有起始物為止(數天)。以過濾方式收集此樹脂，以含水丙酮、含水THF清洗，以THF徹底清洗，於真空條件下乾燥。

IR(KBr)：OH於3444公分⁻¹(br，s)

實例 4 6

五、發明說明 (48)

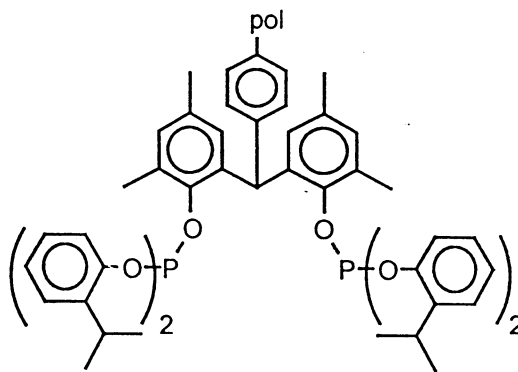


經負載的配體 SL51

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 經負載的二醇 SD14、6.3 克 (於甲苯中之 50 重量 % 溶液，12.6 毫莫耳) 的 1,1'-聯苯-2,2'-二基磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此配體。

元素分析：C%85.33，H%7.11，P%1.94。

實例 47



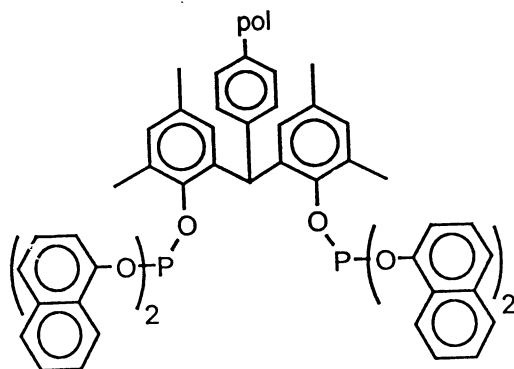
經負載的配體 SD52

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 經負載的二醇 SD14、4.2 克 (12.6 毫莫耳) 雙 (2-異丙基苯基) 磷化氯、

五、發明說明 (49)

5.5毫升DIEA和15毫升無水甲苯，製得此經負載的配體。

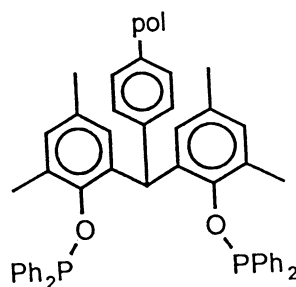
元素分析：C%85.80，H%7.67，P%2.56。

實例 48

經負載的配體 SL54

根據實例18所述程序，使用1.5克(3.15毫莫耳)樹脂SD14、4.4克(12.6毫莫耳)雙(1-萘基)磷化氯、5.5毫升DIEA和15毫升無水甲苯，製得此配體。

元素分析：C%85.94，H%7.25，P%1.91。

實例 49

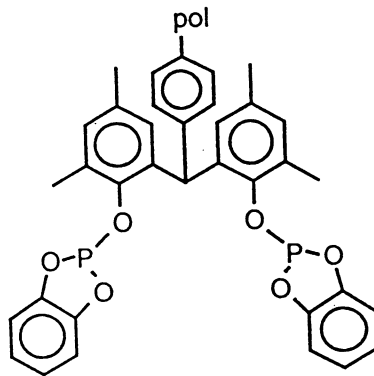
經負載的配體 SL55

根據實例18所述程序，使用1.5克(3.15毫莫耳)樹脂SD14

五、發明說明 (50)

、2.8克(12.6毫莫耳)ClPPh₂、5.5毫升DIEA和15毫升無水甲苯，製得此經負載的配體。

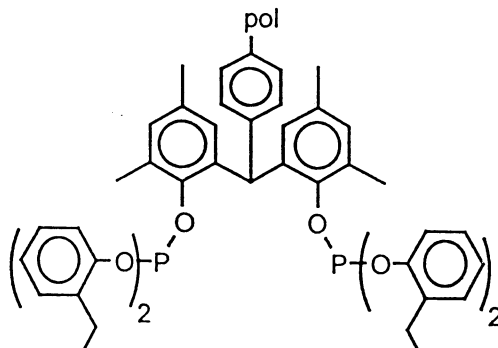
元素分析：C%87.65，H%7.57，P%2.17。

實例 50

經負載的配體 SL56

根實例 18 所述程序，使用 1.5 克(3.15 毫莫耳)樹脂 SD14、2.2 克(12.6 毫莫耳)1,2-苯磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此經負載的配體。

元素分析：C%84.16，H%7.24，P%2.41。

實例 51

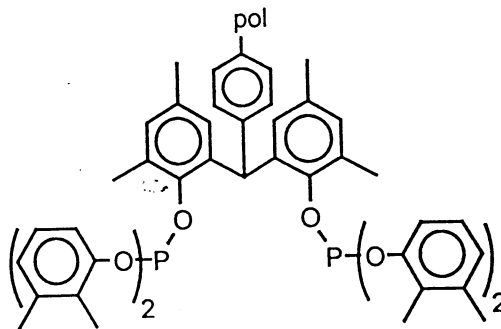
經負載的配體 SL57

五、發明說明 (51)

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 樹脂、3.88 克 (12.6 毫莫耳) 雙 (2-乙基苯基) 磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此配體。

元素分析：C % 84.45，H % 7.09，P % 3.09。

實例 52

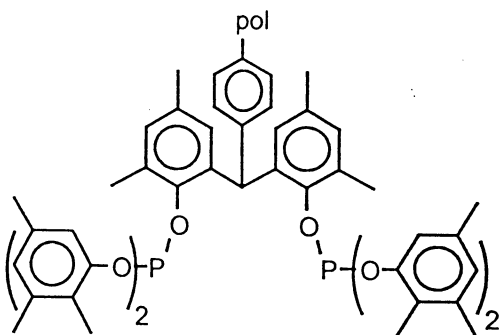


經負載的配體 SL58

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 經負載的二醇 SD14、3.88 克 (12.6 毫莫耳) 雙 (2,3-二甲基苯基) 磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此配體。

元素分析：C % 84.97，H % 7.16，P % 2.98。

實例 53



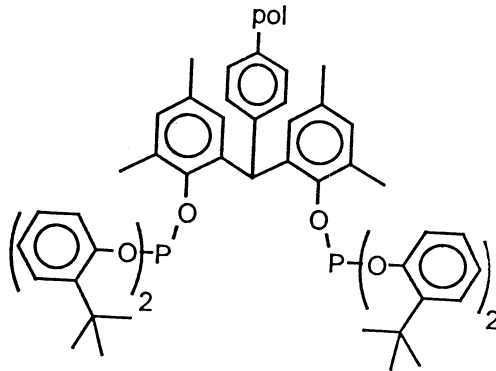
經負載的配體 SL59

五、發明說明 (52)

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 樹脂 SD 14、4.23 克 (12.6 毫莫耳) 雙 (2,3,5-三甲基苯基) 磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此配體。

元素分析：C%84.65，H%7.62，P%2.70。

實例 54

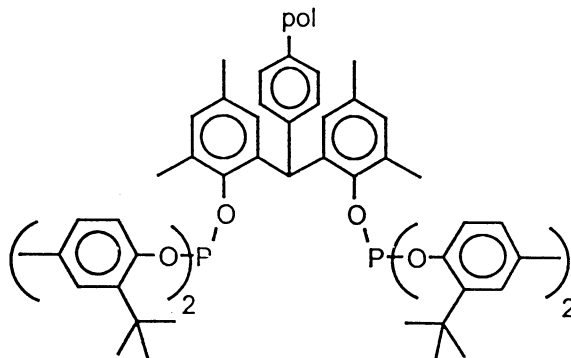


經負載的配體 SL60

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 樹脂 SD 14、4.60 克 (12.6 毫莫耳) 雙 (2-第三丁基苯基) 磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此配體。

元素分析：C%85.83，H%7.68，P%2.40。

實例 55



五、發明說明 (53)

經負載的配體 SL61

根據實例 18 所述程序，使用 1.5 克 (3.15 毫莫耳) 樹脂 SD 14、4.95 克 (12.6 毫莫耳) 相關的雙 (2-第三丁基-4-甲基苯基) 磷化氯、5.5 毫升 DIEA 和 15 毫升無水甲苯，製得此配體。
元素分析：C%86.19，H%7.80，P%2.19。

實例 56

下列者是使用前面實例所示之經負載的配體製備經負載的銻觸媒的一般程序。附表 2 的資料顯示此程序的通則。
適當之經負載的配體 (其量相當於雙 (亞磷酸) 基團含量為 0.116-0.0116 毫莫耳) 在 5 毫升無水、經脫氧處理的甲苯中糊化。添加 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (3 毫克，0.0116 毫莫耳， $\text{P/Rh}=2\text{-}20$)，因為 CO 置換而產生氣體。在 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 載於載體珠上時，浮在表面上的甲苯變成無色。所得糊狀物可以此形式用於催化反應。
下列附表中，列出與 Manzer 烯烴醛化反應例有關的所有配體，各個銻配體可以適當置於其上。

附表 2

由實例 54 製得之經負載的 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 觸媒

實例	所用之經負載的配件	經負載的觸媒
56-1	SL2	SC1
56-2	SL3	SC2
56-3	SL6	SC3
56-4	SL12	SC4
56-5	SL14	SC5

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (54)

56-6	SL15	SC6
56-7	SL16	SC7
56-8	SL17	SC8
56-9	SL18	SC9
56-10	SL19	SC10
56-11	SL20	SC11
56-12	SL23	SC12
56-13	SL24	SC13
56-14	SL25	SC14
56-15	SL26	SC15
56-16	SL27	SC16
56-17	SL28	SC17
56-18	SL29	SC18
56-19	SL30	SC19
56-20	SL31	SC20
56-21	SL32	SC21
56-22	SL33	SC22
56-23	SL34	SC23
56-24	SL35	SC24
56-25	SL36	SC25
56-26	SL37	SC26
56-27	SL38	SC27
56-28	SL39	SC28
56-29	SL40	SC29

(請先閱讀背面之注意事項
再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (55)

56-30	SL41	SC30
56-31	SL42	SC31
56-32	SL43	SC32
56-33	SL44	SC33
56-34	SL45	SC34
56-35	SL46	SC35
56-36	SL48	SC36
56-37	SL51	SC37
56-38	SL52	SC38
56-39	SL54	SC39
56-40	SL55	SC40
56-41	SL56	SC41
56-42	SL57	SC42
56-43	SL58	SC43
56-44	SL59	SC44
56-45	SL60	SC45
56-46	SL61	SC46

acac = 乙 醯 基 丙 酮

實例 57

以經負載的銻觸媒進行之丙烯的烯烴醛化反應

經樹脂負載的配體和銻以如實例 56 所述方式製得之 Rh(CO)₂(acac)填充材料形式引入。Rh(CO)₂(acac)的添加量是 3 毫克。希望所引入之經負載的配體量使得配位的配體與銻為 1 : 1。在反應槽中引入比例為 1 : 1 之壓力分別為 40psi

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項
再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

($2.75 \times 10^5 \text{ Pa}$) 丙烯和 60psi($4.13 \times 10^5 \text{ Pa}$) 的 H_2 和 CO ，使得壓力為 100psi($6.89 \times 10^5 \text{ Pa}$)。基本上，反應進行時間為 1 小時。反應終了之後，反應器卸壓，添加一部分的二丁醚作為內標準物。此液體以氣相層析術分析，以得知產物產率。如下面的附表 3 所示者，比較例以字母表示， $\text{Ph}_3\text{P}=\text{亞磷酸三苯酯}$ ，DD1=

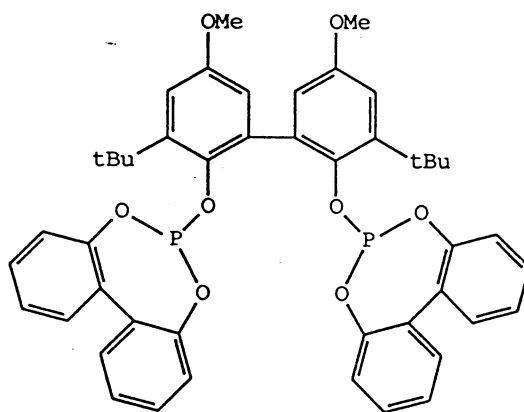
(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)



i-BA或IBA=異丁醛

n-BAL或BAL=正丁醛

TON=轉變數，即，產物莫耳數/鉍莫耳數小時

附表 3

丙烯之烯烴醛化反應

實例	配體	觸媒	i-BA 選擇率 %	n-BAL 選擇率 %	TON (IBA+BAL)
A	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$		56.3	43.7	6.7
B	DP1		19.6	80.4	3711.4
C	DP1		5.2	94.8	2586.5
D	DP1		14.9	85.1	1770.4
E	DP1		2.8	97.2	130.8
F	Ph_3P		39.7	60.3	397.1
G	Ph_3P		48.2	51.8	292.4
H	Ph_3P		46.3	53.7	2.4
57-1	SL55	SC40	63.5	36.5	75.4
57-2	SL54	SC39	21.4	78.6	433.6
57-3	SL43	SC32	15.8	84.2	1082.7
57-4	SL61	SC46	53.7	46.3	100.7
57-5	SL60	SC45	59.6	40.4	71.7
57-6	SL59	SC44	62.2	37.8	102.5
57-7	SL58	SC43	36.2	63.8	203.7
57-8	SL58	SC43	49.7	50.3	90.6
57-9	SL57	SC42	39.0	61.0	153.0
57-10	SL57	SC42	42.7	57.3	129.6
57-11	SL52	SC38	74.7	25.3	69.4
57-12	SL51	SC37	68.1	31.9	126.6
57-13	SL56	SC41	42.6	57.4	560.5

五、發明說明 (58)

實例	配體	觸媒	i-BA選擇率 %	n-BAL 選擇率 %	TON (IBA+BAL)
57-14	SL43	SC32	40.5	59.5	1058.7
57-15	SL45	SC34	30.4	69.6	984.6
57-16	SL44	SC33	58.1	41.9	322.7
57-17	SL41	SC30	33.2	66.8	481.9
57-18	SL40	SC29	62.3	37.7	114.7
57-19	SL39	SC28	54.4	45.6	952.1
57-20	SL37	SC26	19.1	80.9	1206.6
57-21	SL38	SC27	31.9	68.1	1604.2
57-22	SL36	SC25	20.4	79.6	2158.7
57-23	SL35	SC24	28.1	71.9	1066.7
57-24	SL34	SC23	72.0	28.0	20.8
57-25	SL28	SC17	69.0	31.0	13.1
57-26	SL31	SC20	50.4	49.6	42.8
57-27	SL30	SC19	61.3	38.7	30.4
57-28	SL29	SC18	60.0	40.0	45.0
57-29	SL33	SC22	18.6	81.4	225.2
57-30	SL32	SC21	49.5	50.5	51.7
57-31	SL25	SC14	54.0	46.0	10.9
57-32	SL24	SC13	52.5	47.5	7.5
57-33	SL27	SC16	98.1	1.9	16.5
57-34	SL26	SC15	100.0	0.0	15.1
57-35	SL23	SC12	100.0	0.0	11.3
57-36	SL42	SC31	50.6	49.4	153.2
57-37	SL46	SC35	44.3	55.7	283.8
57-38	SL48	SC36	45.1	54.9	129.7
57-39	SL16	SC7	31.3	68.7	2080.2
57-40	SL14	SC5	52.2	47.8	3.6
57-41	SL20	SC11	46.4	53.6	98.8
57-42	SL19	SC10	64.5	35.5	72.1
57-43	SL17	SC8	33.5	66.5	387.1
57-44	SL18	SC9	55.0	45.0	57.9
57-56	SL6	SC3	36.5	63.5	111.4
SL3	SL3	SC2	26.9	73.1	264.8
57-58	SL2	SC1	34.2	65.8	131.6
57-59	SL15	SC6	56.8	43.2	8.3
57-60	SL12	SC4	7.9	92.1	1450.3

五、發明說明 (59)

實例 58丙烯之烯烴醛化反應-蒸汽相

將直徑 0.64 公分、長 37.5 公分的空的不銹鋼管狀反應器置於充滿氮的盒中。將玻璃絨置於此反應器底端，觸媒的類型和量示於附表 4。各例中的觸媒事先與玻璃珠混合以便稀釋於反應器中的量。熱偶插入反應器頂端。反應器兩端以金屬接頭封住，自盒中移出反應器與不銹鋼反應器之通以氮氣的進料線連接。此反應器配備有補助管，以便於開啓反應器內側之前使得 CO 和 H₂ 流通以輸入氣體。以環繞反應器的分流管爐使反應器達到所欲溫度 (100°C)。達到 CO 和 H₂ 進料氣體所欲流率時，打開開關以使 CO 和 H₂ 通過觸媒。週期性地 (時間列於附表 4) 比氣相層析術分析流出樣品中之未反應的丙烯、直鏈和帶有支鏈的丁醛的量。

實例 58-1 至 58-6 皆於 100°C 進行，除非特別聲明，否則各通入 4 立方公分的 CO、H₂ 和丙烯，總壓力是 100psig。附表 4 列出觸媒克數和磷在所用觸媒中之百分比。附表 4 中的 Rh/P 莫耳比是在以甲苯清洗數次以移除未錯合的 Rh 之前，用以使 Rh 與含磷配位基錯合的比例。最終的 Rh/P 比例應接近 0.5。附表 4 中所列的 TON/小時計算用以顯示反應的丙烯莫耳/Rh 莫耳/小時。實例 58-6 使用分散於碳中的 DP1。

裝訂線
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

附表 4

氣相丙烯 CO/H₂ 反應

實例	配體	觸媒		丙烯/CO/H ₂	時間(小時)	丙烯轉在 %	直鏈/克鏈	TON/小時
		克, %P, Rh/P	二氧化矽, 克					
58-1	SL24	0.25, 1.52, 1.26	0.27	4/4/04	1	5.1	1.5	3.5
					4	7.1	3.1	4.9
					10	10.8	2.5	7.5
					16	7.9	3.0	5.5
					21	9.4	3.4	6.5
					24	8.6	3.8	5.9
58-2	SL25	0.25, 1.56, 1.22	0.53	4/4/04	1	7.3	2.0	5.1
					4	8.2	2.5	5.7
					10	7.8	2.6	5.5
					16	8.7	3.3	6.1
					21	5.2	3.8	3.6
					23	4.6	4.1	3.2

五、發明說明 (60)

裝訂線
(請先閱讀背面之注意事項
以寫本頁)

五、發明說明 (61)

實例	配體	觸媒 克,%P,Rh/P	二氧化矽,克	丙烯/CO/H ₂ 立方公分/分鐘	時間(小時)	丙烯轉在%	直鏈/克鏈	TON/小時
58-3	SL52	0.28, 2.56, 0.88	0.50	4/4/04	1	9.7	3.0	6.1
					10	20.6	4.5	13.0
					20	70.0	8.4	44.1
					29	52.9	9.5	33.4
					41	64.4	10.0	40.6
					50	68.8	9.8	43.4
					59	72.6	9.9	45.8
					71	77.3	10.3	48.7
					82	81.0	12.5	51.0
					91	78.7	10.6	49.6
					100	79.0	10.5	49.8
					109	79.7	10.8	50.2
					118	71.5	10.0	45.1

(請先閱讀背面之注意事項
為本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (62)

實例	配體	觸媒 克,%P,Rh/P	二氧化矽,克	丙烯/CO/H ₂ 立方公分/分鐘	時間(小時)	丙烯轉在%	直鏈/克鏈	TON/小時
58-5	SL51	0.21, 1.94, 0.81	0.51	4/4/04	1	1.6	2.0	2.0
					10	12.9	2.6	15.6
					19	15.3	3.3	18.5
					31	12.1	3.2	14.7
					40	13.7	3.3	16.6
					49	12.2	3.3	14.7
					61	14.0	3.3	16.9
					70	12.7	3.4	15.4
					79	12.5	3.4	15.1
					91	14.7	3.4	17.8
					100	14.9	3.5	18.0
					109	15.6	3.5	18.9
					121	16.3	3.5	19.8
					127	13.2	3.5	16.0

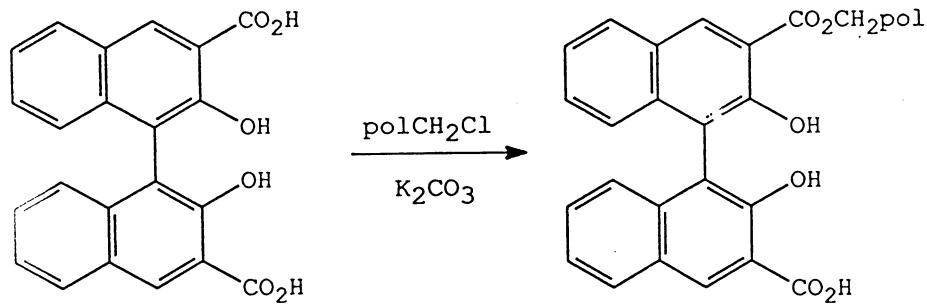
裝訂線
(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

五、發明說明 (63)

實例	配體	觸媒 克,%P,Rh/P	二氧化矽,克	丙烯/CO/H ₂ 立方公分/分鐘	時間(小時)	丙烯轉在%	直鏈/克鏈	TON/小時
58-6	DP1	0.10, 0.33, 0.26	0.50	4/4/04	1	21.1	20.6	795
					2	20.4	23.1	768
					3	17.4	24.5	653
					4	16.3	24.7	613
					5	14.7	24.9	553
					6	14.4	24.7	541
					9	15.0	24.6	564
					12	12.1	24.3	457
					15	10.0	24.3	376
					18	9.5	24.3	356
					21	7.2	24.2	272
					24	8.1	24.2	306

五、發明說明 (64)

實例 59

經負載之二取代的聯萘酚之製備

經負載的二醇SD14

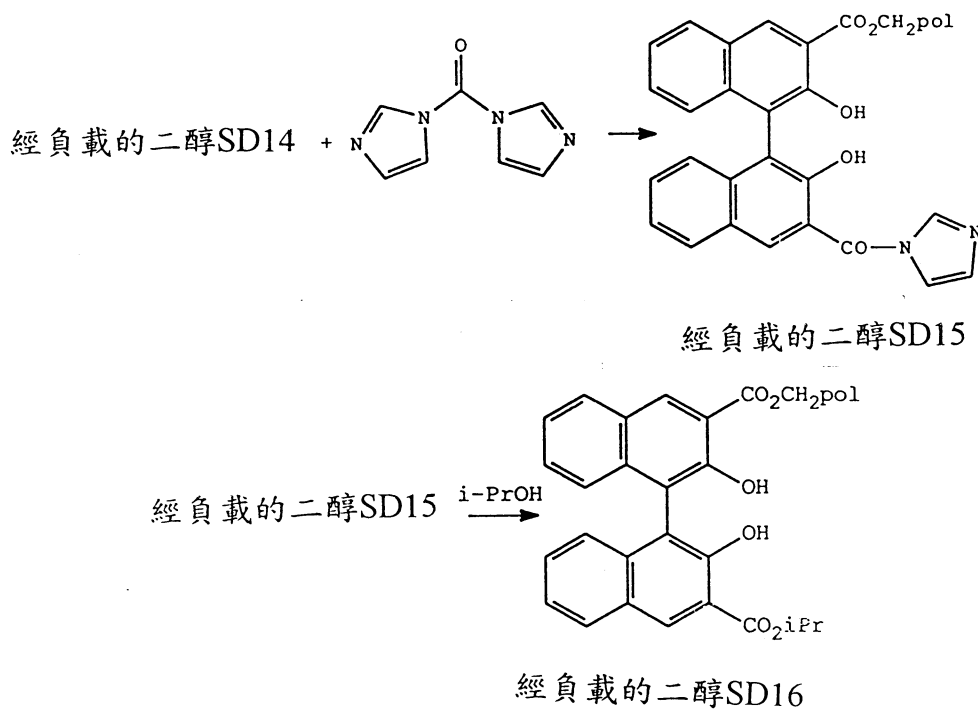
50 克 (60 毫莫耳) Merrifield 樹脂 (polCH_2Cl) 2,2'-二羥基-1,1'-連萘-3,3'-二羧酸 (33.7 克)、碳酸鉀 (12.4 克) 和 DMF (350 毫升) 於 90°C 攪拌加熱 8 小時。樹脂顏色由白色變為綠黃色。此混合物以水稀釋，過濾，以 H_2O 、DMF 和丙酮清洗，之後在空氣中充分乾燥，得到所欲產物：

IR(KBr, 公分^{-1}) : 1712(vs), 1676(vs)

此合成的參考資料：

1. Hetet, C.L., David, M., Czrreaux, F., Carboni, B. and Sauleau, A., Tetrahedron Lett., 1977, 38(29), 5153-5156。
2. Gisin, B.F. Helv. Chim. Acta 1973, 56, 1476-1482。

五、發明說明 (65)



經負載的二醇SD15和SD16之製備。經負載的二醇SD14(5克)溶脹於50毫升無水DMF中。添加1,1'-羰基二咪唑(689毫克)。此混合物振盪一夜。濾出樹脂並以DMF(3x)清洗，得到二醇SD15。IR(KBr, 公分^{-1}) : 1772(s), 1720(s)。之後。添加DMF(25毫升)和i-PrOH(1.6毫升)。此混合物振盪一夜，之後過濾，以DMF(3x)、丙酮(3x)清洗，在空氣中乾燥，得到經負載的二醇SD16，其為所欲之經負載的不對

五、發明說明 (66)

稱二酯二醇。IR(KBr, 公分^{-1}) : 1762(s), 1713(vs), 1676(vs)。

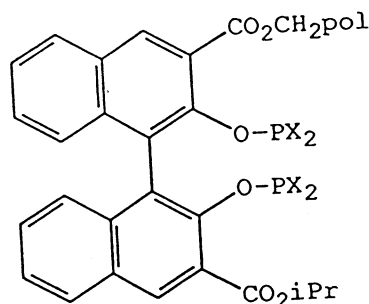
參考文獻：

Bodanszky, M., Bodanszky, A. in "The Practice of Peptide Synthesis" Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, p. 122。

實例 60使用經負載的二醇SD16製備經負載的雙(亞磷酸)

經負載的二醇SD16(1.8克)溶脹於15毫升無水甲苯中。添加雙(2-異丙基苯基)磷化氯(1.48克)和DIEA(1.1毫升)。此懸浮液振盪一夜。以過濾法收集樹脂，以甲苯(3x)、DMF(3x)、THF(3x)、己烷清洗，之後在空氣中乾燥得到經負載的雙(亞磷酸)(SL62)，其為白色珠。元素分析：P=0.99重量%。

以類似方式製備示於下列附表中之經負載的雙(亞磷酸)體。

附表 5衍生自 SP16之經負載的雙(磷)配體

五、發明說明 (67)

實例	X	經負載的配體	分析 P 重量%
60-1	O-2-iPr-5-MeC ₆ H ₃	SL63	0.72
60-2	O-2-OMe-4-MeC ₆ H ₃	SL64	1.49
60-3	O-2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	SL65	1.40
60-4	O-2,3,5-Me ₃ C ₆ H ₂	SL66	1.03
60-5	O-2-EtC ₆ H ₄	SL67	1.31
60-6	O-2,3-Me ₂ C ₆ H ₃	SL68	1.0
60-7	O-1-naphthyl	SL69	1.07
60-8	OC ₆ H ₅	SL70	1.20
60-9	1,2-phenylenedioxy	SL71	1.64
60-10	O-3-MeC ₆ H ₄	SL72	1.29
60-11	C ₆ H ₅	SL73	1.67
60-12	O-2-MeC ₆ H ₄	SL74	0.81
60-13	O-2-tBuC ₆ H ₄	SL75	0.88
60-14	O-2-tBu-4-MeC ₆ H ₃	SL76	1.02
60-15	1,1'-biphenyl-2,2'-dioxy	SL77	1.02

實例 613-戊烯酸甲酯之烯烴醛化反應

25 毫升視有玻璃的壓力容器中引入 5 毫升含有 11.4 克 (100 毫莫耳) 3-戊烯酸甲酯、0.068 克 (0.2 毫莫耳) Rh(CO)₂(acac) 和

五、發明說明 (68)

1.00克十四烷(內部GC標準)於100毫升甲苯中之溶液。1.0當量(0.2毫莫耳)經聚合物負載的雙亞磷酸物亦加至容器中。配體與Rh比例是1(P:Rh=2)。壓力槽藉由先後以氮(兩次)和1:1 CO/H₂(兩次)滌氣而排除空氣。容器以0.5Mpa CO加壓並於攪拌時加熱至100°C達2小時。停止加熱並使壓力槽冷卻至室溫。排除過量氣體，以氣相層析術在30M DB-Wax[®]毛細管GC管柱分析產物。其結果列於下表中。

附表6

3-戊烯酸甲酯之烯烴醛化反應

實例	經負載的配體	M3P轉化	直鏈%	% MV	% M2P
比較例	未使用P配體	41.7	39.3	0.6	26.1
61-1	SL62	95.8	52.9	8.5	15.8
61-2	SL63	97.0	88.9	10.6	7.2
61-3	SL67	97.4	86.2	11.1	5.5
61-4	SL68	98.0	85.4	10.2	8.3
61-5	SL69	93.5	88.0	7.5	8.5
61-6	SL71	17.9	53.1	0.5	4.6
61-7	SL72	97.5	62.1	7.4	5.6
61-8	SL74	96.5	60.3	8.7	10.6
61-9	SL75	67.0	54.3	3.7	14.7
61-10	SL76	40.9	63.0	2.2	10.7
61-11	SL64	96.7	57.2	4.7	3.7
61-12	SL65	97.3	62.3	8.7	5.5
61-13	SL66	99.5	75.1	12.5	2.3
61-14	SL70	92.8	65.2	6.5	9.9

MV=戊酸甲酯；M2P=2-戊烯酸甲酯

五、發明說明 (69)

實例 62

3-戊烯腈和4-戊烯酸甲酯之烯烴醛化反應

以 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 處理經負載的配體於甲苯中之懸浮液，使得 P/Rh 比例是 10 : 1，藉此製得經負載的銠觸媒。之後，所得載有銠的載體藉由於 95°C 、75psi $\text{H}_2/\text{CO}(1:1)$ 處理 1 小時而活化，之後冷卻至室溫。藉此而得之經活化的觸媒適用於催化性烯烴醛化反應。

根據此程序製得之經負載的銠觸媒以下列方式用於 3PN 烯烴醛化催化反應。在經負載的觸媒於甲苯中之懸浮液中 (5 毫升，200ppm Rh，10/1 P/Rh) 添加足量 3PN 以得到 1 M 溶液。之後於 75psi CO/H_2 將反應器加熱至 95°C 。2 小時之後，將反應冷卻至室溫，排氣，倒出上層清液，以氣相層析法在 Quadrex-23 毛細管柱上分析。這些結果列於附表 A，顯示本發明之觸媒在 3PN 烯烴醛化反應上具有活性。

前段中所述之來自 3PN 烯烴醛化反應的觸媒以過濾法分離，以甲苯清洗後，懸浮於另 5 毫升甲苯中。在此懸浮液中添加足量 M4P 以得到 1 M 溶液 (200ppm Rh，10/1 P/Rh)。之後，此反應器於 95°C 、75psi CO/H_2 加熱。2 小時之後，將反應器冷卻至室溫，排氣，倒出上層清液，以氣相層析法在 Quadrex-23 毛細管柱上分析。這些結果列於附表 B，顯示回收之本發明之經負載的觸媒仍維持高度活性且對於 M4P 之烯烴醛化反應具有選擇性。

五、發明說明 (70)

附表 A

3 - 丙烯腈之醛化反應

實例	經負載的配體	轉化%	選擇%	直鏈%	還原%
62-1	SL51	21.1	29.0	36.9	21.3
62-2	SL52	25.8	14.6	20.9	11.2
62-3	SL39	69.6	22.5	26.3	5.9
62-4	SL54	1.0	29.6	34.0	13.1
62-5	SL43	22.1	37.3	61.1	6.6
62-6	SL44	22.9	28.1	46.4	9.2
62-7	SL53	2.8	28.3	34.9	19.0
62-8	SL59	14.5	17.3	19.7	12.1
62-9	SL32	49.2	38.7	58.3	0.0
62-10	SL36	26.8	23.3	53.7	0.0
62-11	SL60	25.1	22.2	28.2	11.2
62-12	SL55	18.1	21.8	43.8	8.1
62-13	SL63	71.9	47.0	63.0	17.3
62-14	SL62	59.7	37.8	49.7	12.4
62-15	SL35	20.2	6.9	57.7	0.0
62-16	SL46	31.6	35.2	54.0	5.6
62-17	SL36	26.8	23.3	53.7	0.0
62-18	SL58	8.2	13.3	47.3	0.0
62-19	SL38	51.4	30.5	47.1	0.0
62-20	SL57	10.1	44.1	45.9	3.8
62-21	SL55	18.1	21.8	43.8	8.1
62-22	SL77	11.4	32.8	42.9	23.5
62-23	SL40	21.3	8.9	37.9	0.0
62-24	SL51	5.6	9.3	22.4	0.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (71)

附表 B

4 - 戊 烯 酸 甲 酯 之 醛 化 反 應

實例	經負載的配體	轉化%	選擇%	直鏈%	還原%
62-25	SL51	100	74.5	82.9	1.7
62-26	SL52	99.3	90.6	92.9	2.1
62-27	SL39	98.9	74.9	78.2	2.2
62-28	SL54	96.1	90.5	93.7	3.5
62-29	SL43	88.0	95.7	98.3	2.6
62-30	SL44	74.5	94.6	97.6	3.0
62-31	SL53	73.9	86.3	87.8	1.7
62-32	SL59	67.5	95.3	98.0	2.7
62-33	SL32	36.7	96.6	98.9	2.4
62-34	SL36	19.7	96.4	100.0	3.6
62-35	SL60	15.3	100.0	100.0	0
62-36	SL55	15.2	61.7	61.7	0

實例 63

苯 乙 烯 之 烯 烴 醛 化 反 應

在 25 毫升襯有玻璃的壓力器中引入 5 毫升含有 0.068 克 (0.2 毫莫耳) Rh(CO)₂(acac)、6.0 重量 % 苯 乙 烯 和 1.00 克 十 四 烷 (內 部 GC 標 準) 於 100 毫 升 甲 苯 中 之 溶 液。1.0 當 量 (0.2 毫 莫 耳) 經 聚 合 物 負 載 的 雙 磷 酸 鹽 亦 加 至 容 器 中。配 體 與 Rh 比 例 是 1(P : Rh=2)。壓 力 槽 藉 由 先 後 以 氮 (兩 次) 和 1 : 1 CO/H₂ (兩 次) 滌 氣 而 排 除 空 氣。容 器 以 100psi CO/H₂ (1 : 1) 加 壓 並 於 攪

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 72 ）

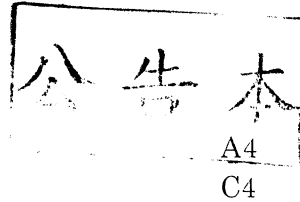
拌時加熱至100℃達2小時。停止加熱並使壓力槽冷卻至室溫。排除過量氣體，以氣相層析術在30M DB-Wax[®]毛細管GC管柱分析產物。其結果列於下表中。

附表C

以經負載之雙(磷)/銨觸媒進行之苯乙烯的烯烴化反應

實例	經負載的配體	轉化(%)	直鏈(%)
63-1	SL70	100	84
63-2	SL71	100	85
63-3	SL72	100	73
63-4	SL67	100	75
63-5	SL66	50	69

雖然前文中已描述本發明的特別實施例，但嫻於此技藝者應瞭解：在不違背本發明之精神或基本特質的情況下，本發明可以有許多修飾、替代和重組方式。可以將所附中請專利範圍(非以前述說明)列入參考用以顯現本發明之範圍。



申請日期	88.8.27
案 號	88108921
類 別	C07C 47/00

94.11.30

(以上各欄由本局填註)

中文說明書替換頁(94年11月)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 新 型 名 稱	中 文	醛化方法及製備經負載之銻雙亞磷酸鹽烯烴醛化反應觸媒的方法
	英 文	HYDROFORMYLATION PROCESS AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF A SUPPORTED RHODIUM BISPHOSPHITE HYDROFORMYLATION CATALYST
二、發明 創 作 人	姓 名	1.艾密利歐 E. 巴納爾 3.喬 道格拉斯 杜利尼 5.肯尼斯 吉恩 摩洛伊 2.派翠克 麥可 柏克 4.李歐 爾尼特 曼生 6.王曼雪
	國 籍	均美國
	住、居所	1.美國德來懷州威明頓市安杜維路521號 2.美國德來懷州威明頓市塔利希爾巷4613 3.美國德來懷州紐瓦克市布萊特夏爾路33號 4.美國德來懷州威明頓市伯利路714號 5.美國德來懷州紐瓦克市安迪伯格路13號 6.美國德來懷州威明頓市瑞特路1-D號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	盧森堡商伊唯斯科技公司 INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.
	國 籍	盧森堡 LUXEMBOURG
	住、居所 (事務所)	瑞士蘇黎士省8001塔爾斯翠斯街80號 TALSTRASSE 80, 8001 ZURICH, SWITZERLAND
	代 表 人 姓 名	查爾斯 E 庫凱 KRUKIEL, CHARLES E

94.12.13

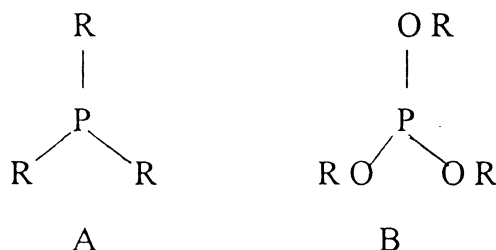
五、發明說明(1)

發明範圍

本發明一般係關於利用經負載的雙(磷)配體進行之不飽和有機化合物之烯烴醛化反應。特別地，本發明係關於利用經負載的雙(磷)配體進行之烯烴的烯烴醛化反應。

發明背景

磷配體常見於催化作用中，其用於多種商業上重要的化學轉化反應中。催化件用中常見的磷配體包括下面所示的膦(A)和亞磷酸鹽(B)。這些表示式中，R可以是任何有機基團。單膦和單亞磷酸鹽配體是含有一個磷原子作為金屬之授予者的化合物。雙膦、雙亞磷酸和雙(磷)配體通常含有兩個磷授與原子，且通常與過渡金屬形成環狀配位結構。



商業上使用磷配體之特別重要的兩個反應是烯烴氫化反應和烯烴醛化反應。就這兩種轉化而言，亞磷酸配體是特別佳的配體。例如，此技藝中已有關於使用具單配位亞磷酸配體之過渡金屬錯合物進行之乙烯類不飽和化合物之氫化反應見諸於文獻中。請參考，如：美國專利案第3,496,215、3,631,191、3,655,723和3,766,237號及Tolman等人，Advances in Catalysis, 33, 1, 1985。已經知道二配位的雙亞磷

五、發明說明 (3)

例如，自非揮發性觸媒中蒸餾出揮發性產物，會導致觸媒的熱分解。類似地，萃取或相分離會使得一些觸媒留在產物相中，因而造成損耗。這些配體和金屬通常非常昂貴，因此儘量減少商業可用程序中的此損耗是很重要的。

一個解決觸媒和產物分離問題的方法是使觸媒附著在不溶解的載體上。前文已描述此研究的例子，此標題的一般參考資料可見於"Supported Metal Complexes(經負載的金屬錯合物)"，D. Reidel Publishing, 1985, Acta Polymer. 1996, 47, 1和Comprehensive Organometallic Chemistry(範圍廣泛的有機金屬化學)，Pergamon Press, 1982, Chapter 55。特定言之，附著在固態載體上的單膦和單亞磷酸配體述於Macromol. Symp. 1994, 80, 241。曾使雙膦配體附著在固態載體上並用於催化反應，此述於如美國專利案第5,432,289號、J. Mol. Catal. A 1996, 112, 217及J. Chem. Soc., Chem Commun. 1996, 653。這些以前的技藝中的此固態載體例子可以是有機物(如：聚合物樹脂)或無機物。

1997年7月29日提出申請、現正審理中的申請案第60/054,003號克服了许多與使用於烯烴之烯烴醛化反應之與鎳配位之經負載的雙(磷)配體來進行催化性氰化反應有關的問題。

這些以前的技藝目前有數個缺點而未能達到商業潛力。文獻中所提的缺點是金屬滲出和反應速率欠佳。此外，以前技藝的系統通常不容易準確地控制配體配位性質，如：電性和立體尺寸。希望能發展出克服問題及以前技藝中之

五、發明說明(5)

其中，

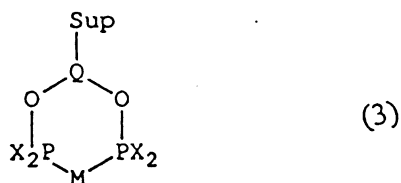
Q是任何有機裂片，其與 OPX_2 部分與載體(Sup)結合；

X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基；而

M是能夠進行催化性轉化的過渡金屬。

X以芳氧基或芳基為佳，M以Ni、Rh、Co、Ir、Pd、Pt或Ru為佳。

特別地，本發明提出一種烯烴醛化法，包含使非環單乙
烯系不飽和化合物與CO和 H_2 在式(3)之經負載的觸媒成份
存在的情況下反應：

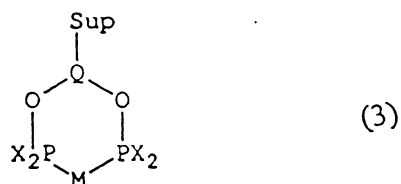


Q是任何有機裂片，其與 OPX_2 部分與載體(Sup)結合；

X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基；而

M選自銻和鉍。

本發明另提出用於芳族烴的烯烴醛化法，包含使非環芳
族烯烴化合物與CO和 H_2 在式(3)之經負載的觸媒成份存在
的情況下反應：



Q是任何有機裂片，其與 OPX_2 部分與載體(Sup)結合；

五、發明說明 (15)

其中的Q和X如前文所定義者。M是能夠進行催化性轉化的過渡金屬。M可以另含有不穩定的配體。此配體在催化反應期間內被置換或者在催化性轉化時參與反應。此處可使用任何過渡金屬。較佳的是那些包含週期表第8、9和10族者。用於烯烴醛化反應的較佳金屬是銻、鈷、鎳、鈹和鉑，最佳者是銻。

適用於烯烴醛化反應的零價銻化合物可根據此技藝中習知的技巧製得或生成，這樣的技巧述於，如：國際專利案第95 30680號、美國專利案第3,907,847號和J. Amer. Chem. Soc., 115, 2066, 1993。含有可以被有機磷配體置換之配體的零價銻化合物的較佳來源是零價銻。此較佳零價銻化合物的例子有 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{乙醯基丙酮酸})$ 和 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCHCO-t-C}_4\text{H}_9)$ 、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 和 $\text{Rh}(\text{2-乙基己酸根})$ 。載於碳上的銻亦可用於此處。

催化法之描述-單烯化合物之烯烴醛化反應

本發明亦提出一種烯烴醛化反應，包含使丙烯系單乙烯系不飽和化合物與CO和H₂來源在有前述以式3表示之經負載的銻觸媒成份存在的情況下反應。

可用於本發明之方法之代表性的乙烯系不飽和化合物示於式I、III或V，製得之相對應之末端為醛的化合物分別示於式II、IV或VI，其中，類似的字元具有相同的意義。

五、發明說明 (17)

可用於本發明之共軛的非環、脂族、單烯不飽和起始物包括含有2至約30個碳原子的不飽和有機化合物。此單烯烴中，特別佳者是丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-戊烯酸甲酯、4-戊烯酸甲酯、3-戊烯腈和4-戊烯腈。就實施上而言，當非共軛非環脂族單乙烯不飽和化合物根據本發明而使用時，高至約10重量%的單乙烯系不飽和化合物可以本身會趨使烯烴醛化反應的共軛異構物形式存在。此處所謂的"戊烯腈"意指與"氰基丁烯"相同者。適當的不飽和化合物包括未經取代的烴及經不會附著於觸媒上的基團(如：氰基)取代的烴。這些不飽和化合物包括含有2至30個碳原子的單乙烯不飽和化合物(如：乙烯、1-丁烯、2-戊烯、2-己烯..等)；非共軛二乙烯系不飽和化合物(如：丙二烯)；和經取代的化合物(如：3-戊烯腈、4-戊烯腈、戊-3-烯酸甲酯)；及具有全氟烷基取代基的乙烯系不飽和化合物(如： C_zF_{2z+1} ，其中， z 是高至20的整數)。此單乙烯系不飽和化合物也可以與酯基共軛(如：戊-2-烯酸甲酯)。

較佳者是非共軛的直鏈烯、非共軛的直鏈烯腈、非共軛的直鏈烯酸酯、直鏈烷-2-烯酸酯和全氟烷基乙烯。最佳的基質包括3-和4-戊烯腈、2-、3-和4-戊烯酸烷基酯及 $C_zF_{2z+1}CH=CH_2$ (其中， z 是1至12的整數)。

較佳產物是末端烷醛、直鏈二醛鏈烯、直鏈脂族醛酯和3-(全氟烷基)丙醛。更佳的化合物是正-丁醛、5-甲醯基戊酸甲酯、2-苯基-丙醛和5-氰基戊醛。

根據本發明之烯烴醛化反應的反應條件通常與傳統方法

四、中文發明摘要(發明之名稱： 醛化方法及製備經負載之銻雙亞磷酸鹽烯烴)
 醛化反應觸媒的方法

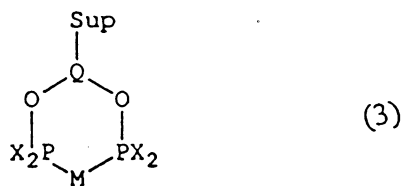
揭示用於烯烴醛化反應(包括烯烴之烯烴醛化反應)之經負載的雙(磷)配體。配體與催化性活性金屬(如：銻或鉕)錯合時，形成觸媒。

英文發明摘要(發明之名稱： HYDROFORMYLATION PROCESS AND PROCESS)
 FOR THE PREPARATION OF A SUPPORTED
 RHODIUM BISPHOSPHITE
 HYDROFORMYLATION CATALYST

Supported bis(phosphorus) ligands are disclosed for use in hydroformylation reactions, including the hydroformylation of olefins. Catalysts are formed when the ligands are complexed with a catalytically active metal (e.g., rhodium or iridium).

六、申請專利範圍

1. 一種烯烴醛化方法，包含使非環狀單乙烯系不飽和化合物與CO和H₂在根據式(3)之經負載的觸媒成份存在的情況下反應：



其中：

Q是任何有機裂片，其結合OPX₂部分至官能化有機聚合物樹脂之載體(Sup)上；

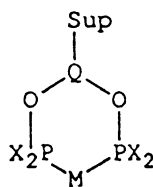
X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基；而

M是銻。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，X是具高至20個碳原子的芳氧基或芳基。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，PX₂部分形成環，且X₂是二(烷氧基)、二(芳氧基)、二(烷基)或二(芳基)。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，該反應物處於液相。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，該反應物處於蒸汽相。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，該非環單乙烯系不飽和化合物具有2至30個碳原子。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中，該非環單乙烯系不飽和化合物是丙烯。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，該非環單乙烯系不飽和化合物是具4至20個碳原子之內部乙烯系不飽和化合物。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中，該非環單乙烯系不飽和化合物是3-戊烯腈、3-戊烯酸、 C_1 - C_6 烷基3-戊烯酸酯化合物或 C_1 - C_6 烷基4-戊烯酸酯化合物。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中，該戊烯酸烷基酯化合物是3-戊烯酸甲酯或4-戊烯酸甲酯。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該銻濃度介於10至10,000重量ppm之間，磷與銻的莫耳比介於1至20之間，溫度介於50°C和150°C之間，總壓力介於0.1至10MPa之間，且一氧化碳和氫的莫耳比介於0.1至10之間。
12. 一種烯烴醛化方法，包含使非環芳族烯化合物與CO和 H_2 在根據式(3)之經負載的觸媒成份存在的情況下反應：



其中：

Q是任何有機裂片，其結合OPX₂部分至載體(Sup)上；

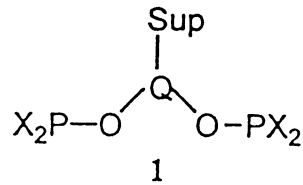
X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基；而

六、申請專利範圍

M是銦。

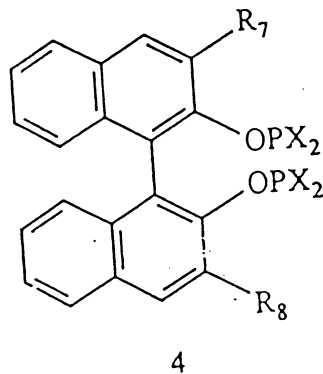
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中，該載體是官能化的有機聚合物樹脂。
14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中，X是具高至20個碳原子的芳氧基或芳基。
15. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中， PX_2 部分形成環，且 X_2 是二(烷氧基)、二(芳氧基)、二(烷基)或二(芳基)。
16. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中，該反應物處於液相。
17. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中，該反應物處於蒸汽相。
18. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中，該非環芳族烯化合物具有6至30個碳原子。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中，該非環芳族烯化合物是苯乙烯。
20. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中，該銦濃度介於10至10,000重量ppm之間，磷與銦的莫耳比介於1至10之間，溫度介於0℃和120℃之間，總壓力介於0.1至20MPa之間，且一氧化碳和氫的莫耳比介於0.1至10之間。
21. 一種製備經負載的銦雙亞磷酸鹽烯烴醛化反應觸媒的方法，包含使CO和 H_2 與銦化合物在式1表示之經負載的雙(磷)配體存在的情況下反應，

六、申請專利範圍



其中，Q是任何有機裂片，其結合兩個磷部分至載體上，X是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基，或者，其中，PX₂部分形成環，X₂是二(烷氧基)、二(芳氧基)、二(烷)或二(芳基)。

22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中，該式1表示之經負載的配體的進一步特徵在於根據式(4)



其中：

連接的Q是2,2'-二羥基-1,1'-二萘橋連基團；

二萘橋連基團的3,3'-位置上的取代基R₇和R₈選自含2至10個碳原子的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、羰基烷氧基、羰基芳氧基、腈基、三芳基甲矽烷基或三烷基甲矽烷基；

六、申請專利範圍

基團 R_7 和 R_8 中的至少一者與載體 (Sup) 共價連接；

X 是烷氧基、芳氧基、烷基或芳基，或者， PX_2 部分形成環而 X_2 是二(烷氧基)、二(芳氧基)、二(烷基)或二(芳基)。

23. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中，溫度範圍是25-120°C，CO和H₂之分壓範圍是0.1-3.4MPa。
24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中，該銻化合物溶解於為載體之良好溶脹溶劑的溶劑中。
25. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中，該載體是有機聚合物樹脂。
26. 根據申請專利範圍第21項之方法，其中，該有機聚合物樹脂是交聯的聚苯乙烯樹脂。
27. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中， R^7 和 R^8 是羰基烷氧基 (CO-O-R)，其中 R 是 C₁-C₂₀ 烷基或 C₆-C₂₀ 芳基。
28. 一種根據申請專利範圍第22項之方法製造的醛化反應觸媒組合物，其特徵在於 R^7 和 R^8 是羰基烷氧基、CO-O-R，其中 R 是 C₁-C₂₀ 烷基或 C₆-C₂₀ 芳基。