



(51) МПК
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01)
C07C 23/40 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008112947/04, 02.06.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.06.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.09.2005 DE 102005042464.3

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2009 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 20.01.2012 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4503260 A, 05.03.1985. GB 1002429 A, 25.08.1965. US 5821389 A, 13.10.1998. EP 0441446 A1, 14.08.1991. US 4567306 A, 28.01.1986. US 5767321 A, 16.06.1998. EP 0676405 A2, 11.10.1995. SU 1537133 A3, 15.01.1990. Химическая Энциклопедия. - М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998, т.5, с.22.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 07.04.2008

(86) Заявка РСТ:
EP 2006/062872 (02.06.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/028660 (15.03.2007)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, пат.пов. В.П.
Квашнину, рег. № 4

(72) Автор(ы):

ХЕСС Дитер (DE),
ОРТМАНН Дагмара (CH),
МЕЛЛЕР Оливер (DE),
ВИЗЕ Клаус-Дитер (DE),
ФРИДАГ Дирк (DE),
БЮШКЕН Вильфрид (DE)

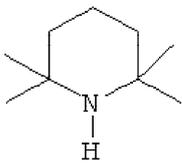
(73) Патентообладатель(и):

Эвоник Оксено ГмбХ (DE)**(54) СПОСОБ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу карбенилирования, в котором, по меньшей мере, одно соединение с олефиновой ненасыщенностью подвергают взаимодействию с монооксидом углерода в присутствии комплексного катализатора металла VIII побочной группы периодической системы элементов, содержащего в качестве

лиганда фосфорорганическое соединение, причем в качестве дополнительного реагента используют, по меньшей мере, водород и осуществляют гидроформилирование. При этом карбенилирование осуществляют в присутствии, по меньшей мере, одного пространственно-затрудненного вторичного амина с единицей 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (II):



(II)

Также изобретение относится к смеси для использования в предлагаемом способе карбонилирования. Предлагаемое изобретение позволяет получить целевые продукты с высокой селективностью при использовании стабильной каталитической системы. 2 н. и 16 з.п. ф-лы, 4 табл.

R U 2 4 4 0 3 2 5 C 2

R U 2 4 4 0 3 2 5 C 2



(51) Int. Cl.
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01)
C07C 23/40 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2008112947/04, 02.06.2006**(24) Effective date for property rights:
02.06.2006

Priority:

(30) Priority:
07.09.2005 DE 102005042464.3(43) Application published: **20.10.2009 Bull. 29**(45) Date of publication: **20.01.2012 Bull. 2**(85) Commencement of national phase: **07.04.2008**(86) PCT application:
EP 2006/062872 (02.06.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/028660 (15.03.2007)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, pat.pov. V.P. Kvashninu,
reg. № 4**

(72) Inventor(s):

**KhESS Diter (DE),
ORTMANN Dagmara (CH),
MELLER Oliver (DE),
VIZE Klaus-Diter (DE),
FRIDAG Dirk (DE),
BJuShKEN Vil'frid (DE)**

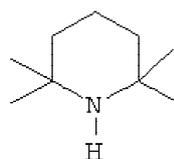
(73) Proprietor(s):

Ehvonik Okseno GmbKh (DE)**(54) METHOD FOR CARBONYLATION WITH ADDITION OF STERICALLY HINDERED SECONDARY AMINES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a carbonylation method in which at least one compound olefinically unsaturated compound reacts with carbon monoxide in the presence of a complex catalyst of a metal of subgroup VIII of the periodic table of elements, containing an organophosphorus compound as a ligand, where the additional reagent used is at least hydrogen and hydroformylation is carried out. Carbonylation is carried out in the presence of at least one sterically hindered secondary amine with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine



(II)

, units. The invention also

relates to a mixture for use in the disclosed carbonylation method.

EFFECT: invention enables to obtain desired products with high selectivity using a stable catalyst system.

18 cl, 4 tbl, 2 ex

Настоящее изобретение относится к способу карбонилирования, предназначенному для превращения карбонилируемого соединения под действием комплексного катализатора, состоящего из металла VIII побочной группы периодической системы элементов и фосфорорганического лиганда, реализуемого в присутствии
5 пространственно-затрудненного вторичного амина.

Способы карбонилирования часто используют в органической химии. Так, например, методом каталитического гидроформилирования (или оксосинтеза) можно получать альдегиды из олефинов, которые содержат на один атом углерода меньше,
10 чем образующиеся альдегиды. В результате гидрирования синтезированных подобным методом альдегидов образуются спирты, используемые, например, для получения пластификаторов или в качестве моющих средств. Окисление альдегидов приводит к образованию карбоновых кислот, которые могут быть использованы, например, для синтеза ускорителей высыхания лаков или в качестве стабилизаторов
15 поливинилхлорида.

Взаимодействие, протекающее между олефиновыми соединениями, монооксидом углерода и водородом в присутствии катализатора и приводящее к образованию альдегидов, которые содержат на один атом углерода больше по сравнению с
20 исходными олефинами, называют гидроформилированием (оксированием). Для осуществления подобных реакций в качестве катализаторов часто используют соединения переходных металлов 8-10 групп периодической системы элементов, прежде всего соединения родия и кобальта. Преимуществом реализуемого в присутствии соединений родия гидроформилирования по сравнению с катализом
25 соединениями кобальта является как правило более высокая селективность, а также более высокая эффективность использования исходного сырья, в связи с чем катализ соединениями родия в большинстве случаев характеризуется более высокой рентабельностью. Катализируемое родием гидроформилирование чаще всего
30 осуществляют в присутствии каталитических комплексов, состоящих из родия и предпочтительно используемых в качестве лигандов соединений трехвалентного фосфора. Известными лигандами являются, например, представители классов фосфинов, фосфитов и фосфонитов. Обзор методов гидроформилирования олефинов содержится в В. Cornils, W. A. Hermann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic
35 Compounds", том 1-2, издательство VCH, Вейнгейм, Нью-Йорк, 1996.

Каждая из указанных выше каталитических систем (кобальтовая или родиевая) характеризуется только ей присущими преимуществами. В зависимости от исходного вещества и целевого продукта используют разные каталитические системы.

Использование катализаторов на основе родия и трифенилфосфина позволяет
40 осуществлять гидроформилирование α -олефинов при более низких давлениях и температурах по сравнению с кобальтовыми катализаторами. Трифенилфосфин в качестве фосфорсодержащего лиганда как правило используют в избытке, причем повышенное отношение лиганда к родию необходимо для того, чтобы увеличить
45 селективность образования представляющего коммерческий интерес альдегидного продукта нормального строения.

Патенты США US-A-4694109 и US-A-4879416 относятся к бисфосфиновым лигандам и их использованию для гидроформилирования олефинов при пониженном
50 давлении синтез-газа. Лиганды данного типа обеспечивают высокую активность и высокую селективность образования продуктов нормального и изомерного строения, что прежде всего относится к гидроформилированию пропилена.

В международной заявке на патент WO-A-95/30680 рассматриваются

двухкоординационные фосфиновые лиганды и их использование для катализа, в том числе для катализа реакций гидроформилирования.

Бисфосфины с ферроценовыми мостиками, используемые в составе катализаторов гидроформилирования в качестве лигандов, известны, например, из патентов США US-A-4169861, US A-4201714 и US-A-4193943.

Недостатком двухкоординационных фосфиновых лигандов является относительно дорогостоящая технология их получения. В связи с этим использование соответствующих каталитических систем в технических процессах зачастую оказывается нерентабельным. Фосфитные соединения характеризуются относительно невысокой стабильностью. Согласно европейскому патенту EP 0676405 стабильность фосфитов и фосфонитов при хранении можно повысить благодаря добавлению органических аминов и связывающей кислоту соли металла.

Каталитические комплексы на основе родия и монофосфитов пригодны для гидроформилирования разветвленных олефинов с внутренними двойными связями, однако они обеспечивают низкую селективность образования гидроформилированных продуктов с концевыми карбонильными группами. Из европейской заявки на патент EP-A-0155508 известно о применении замещенных бисариленами монофосфитов для катализируемого родием гидроформилирования пространственно-затрудненных олефинов, например изобутилена.

Комплексы на основе родия и бисфосфитов катализируют гидроформилирование линейных олефинов с концевыми и внутренними двойными связями, обеспечивая преимущественное образование гидроформилированных продуктов с концевыми карбонильными группами, однако степень превращения разветвленных олефинов с расположенными рядом с разветвлениями внутренними двойными связями часто оказывается неудовлетворительной. При координации соответствующих бисфосфитов на центральном атоме переходного металла образуются катализаторы, обладающие повышенной активностью, однако подобные каталитические системы характеризуются недостаточно длительным сроком службы, что, в частности, обусловлено повышенной чувствительностью фосфитных лигандов к гидролизу и окислению. Существенное улучшение характеристик подобных катализаторов удалось обеспечить благодаря предложенному в европейской заявке на патент EP-A-0214622 или EP-A-0472071 использованию замещенных бисарилдиолов в качестве эдуктов для синтеза фосфитных лигандов.

Согласно литературным данным комплексы на основе родия и указанных выше лигандов являются чрезвычайно активными катализаторами гидроформилирования α -олефинов. В патентах США US-A-4668651, US-A-4748261 и US-A-4885401 рассматриваются полифосфитные лиганды, использование которых позволяет с высокой селективностью осуществлять превращение α -олефинов, а также 2-бутилена, в гидроформилированные продукты с концевыми карбонильными группами. Согласно патенту США US-A-5312996 двухкоординационные лиганды подобного типа используют также для гидроформилирования бутадиена.

Хотя рассмотренные выше фосфорорганические соединения и являются хорошими комплексными лигандами катализаторов гидроформилирования на основе родия, однако подобные лиганды, соответственно содержащие их каталитические системы, характеризуются относительно высокой чувствительностью, вследствие чего в условиях осуществления большинства реакций карбонилирования, а также технически неизбежного присутствия в соответствующих реакционных системах следов кислорода или пероксидов нередко наблюдается относительно быстрая деструкция,

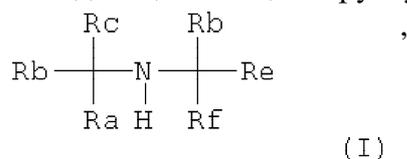
соответственно окисление каталитических систем, соответственно используемых в них лигандов.

Полное исключение кислорода является дорогостоящим техническим мероприятием. Исходные олефины и синтез-газ как правило содержат незначительные количества кислорода и/или кислородсодержащих соединений. Поскольку для технического осуществления реакций карбонилирования в большинстве случаев используют незначительные количества катализаторов, что обусловлено их высокой стоимостью, даже небольшие количества попадающего в реакционную систему кислорода оказывают существенное отрицательное воздействие на стабильность и активность лигандов, соответственно металлокомплексных катализаторов. Следствием этого может оказаться снижение выхода целевых продуктов в расчете на единицу реакционного объема в единицу времени и уменьшение селективности их образования или повышенный расход катализатора.

Исходя из вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить способ карбонилирования, отличающийся отсутствием одного или нескольких из указанных выше недостатков, что относится и к использованию для карбонилирования исходных веществ обычного технического качества.

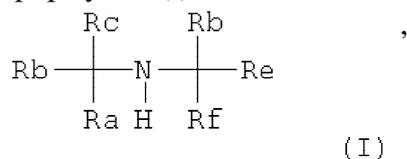
Неожиданно было обнаружено, что деактивирование каталитической системы при осуществлении реакций карбонилирования может быть понижено благодаря добавлению пространственно-затрудненных вторичных аминов, то есть вторичных аминов, оба атома углерода которых, непосредственно присоединенные к атому азота, не содержат атомов водорода.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ карбонилирования, в соответствии с которым по меньшей мере одно карбонилируемое монооксидом углерода соединение взаимодействует с монооксидом углерода в присутствии комплексного катализатора металла VIII побочной группы периодической системы элементов, содержащего в качестве лиганда фосфорорганическое соединение, отличающийся тем, что карбонилирование осуществляют в присутствии пространственно-затрудненного вторичного амина, обладающего общей структурной формулой (I):



в которой Ra, Rb, Re, Rd, Re и Rf означают одинаковые или разные углеводородные остатки, которые могут быть соединены друг с другом.

Кроме того, объектом настоящего изобретения является смесь, состоящая из комплексного катализатора металла VIII побочной группы периодической системы элементов, содержащего в качестве лиганда фосфорорганическое соединение, и пространственно-затрудненного вторичного амина, обладающего общей структурной формулой (I):

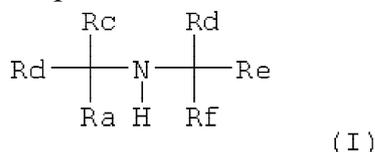


в которой Ra, Rb, Re, Rd, Re и Rf означают одинаковые или разные углеводородные остатки, которые могут быть соединены друг с другом.

Преимущество предлагаемого в изобретении способа состоит в том, что используемая для его осуществления каталитическая система характеризуется гораздо более высокой стабильностью, что прежде всего проявляется в снижении ее чувствительности к окислению и/или гидролизу. Снижение чувствительности каталитической системы к окислению позволяет использовать ее для карбонилирования и таких исходных веществ, которые в качестве примеси содержат незначительные количества кислорода. Вместе с тем упрощается реализация процесса карбонилирования, что обусловлено отсутствием необходимости полного исключения кислорода. Благодаря повышению термостабильности лигандов реакции карбонилирования можно осуществлять при более высоких температурах, при которых в отсутствие предлагаемых в изобретении пространственно-затрудненных аминов (стабилизаторов) наблюдалась бы ускоренная деструкция лигандов. Благодаря возможности осуществления реакций карбонилирования при повышенных температурах может быть увеличена их скорость.

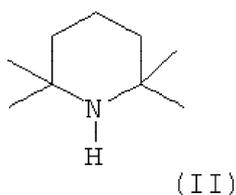
Ниже предлагаемый в изобретении способ рассматривается на примерах вариантов его осуществления, не ограничивающих объема изобретения. Специалистам предлагаются другие варианты осуществления изобретения, которые также являются его объектом, причем сфера применения изобретения становится очевидной из описания и формулы изобретения.

Предлагаемый в изобретении способ карбонилирования, в соответствии с которым по меньшей мере одно карбонилируемое монооксидом углерода соединение взаимодействует с монооксидом углерода в присутствии комплексного катализатора металла VIII побочной группы периодической системы элементов, содержащего в качестве лиганда фосфорорганическое соединение, прежде всего соединение по меньшей мере с одной связью фосфор-кислород, отличается тем, что карбонилирование осуществляют в присутствии пространственно-затрудненного вторичного амина, обладающего общей структурной формулой (I):

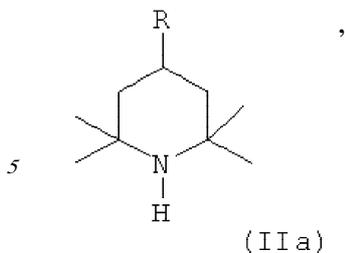


в которой Ra, Rb, Re, Rd, Re и Rf означают одинаковые или разные углеводородные остатки, которые могут быть соединены друг с другом. Пространственно-затрудненный вторичный амин формулы (I) в рассматриваемом случае выполняет функцию стабилизатора.

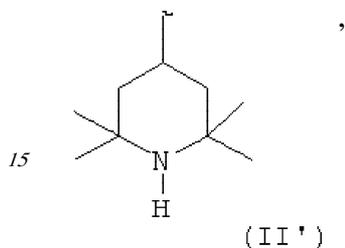
В соответствии с предлагаемым в изобретении способом предпочтительно используют вторичные амины, обладающие структурой 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (II):



соответственно сам 2,2,6,6-тетраметилпиперидин. Особенно предпочтительно используют амины со структурой замещенного в положении 4 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, обладающие общей структурной формулой (III):



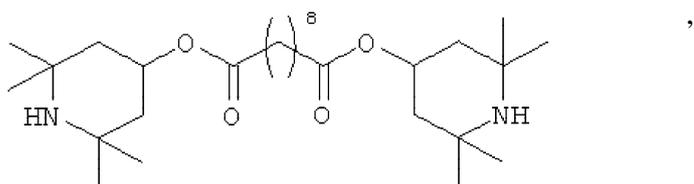
10 в которой R означает органический остаток, гидроксильную группу или галоген. Органический остаток R может быть присоединен к структуре (II')



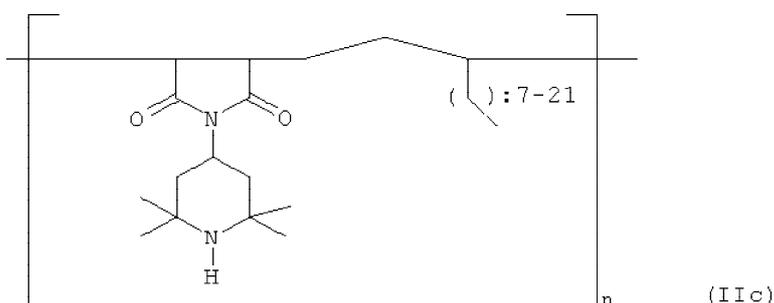
20 например, через гетероатом, например, атом кислорода. Органический остаток R прежде всего может обладать полимерной структурой или может состоять из 1-50 атомов углерода и при необходимости гетероатомов. Особенно предпочтительно органический остаток R содержит карбонильные группы, такие как кетогруппы, сложноэфирные группы или группы амидов кислот. Органический остаток R, при
 25 необходимости содержащий гетероатомы, прежде всего может быть замещенным или незамещенным, алифатическим, алициклическим, алифатически-алициклическим, гетероциклическим, алифатически-гетероциклическим, ароматическим, ароматически-ароматическим или алифатически-ароматическим углеводородным остатком с 1-50 атомами углерода, причем замещенные углеводородные остатки могут содержать
 30 заместители, выбранные из группы, включающей первичные, вторичные и третичные алкильные группы, алициклические группы, ароматические группы, группы - $N(R^1)_2$, $-NHR^1$, $-NH_2$, фтор, хлор, бром, йод, группы $-CN$, $-C(O)-R^1$, $-C(O)H$ или $-C(O)O-R^1$, $-CF_3$, $-O-R^1$, $-C(O)N-R^1$, $-OC(O)-R^1$ и/или $-Si(R^1)_3$, в которых R^1 означает
 35 одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода. При наличии нескольких углеводородных остатков R^1 они могут быть одинаковыми или разными. Предпочтительно используют лишь такие заместители, которые не оказывают влияния на реакцию карбонилирования. Особенно предпочтительные заместители могут быть выбраны из группы, включающей галогены, например, такие
 40 как хлор, бром или йод, алкильные группы, например, такие как метил, этил, пропил, изопропил, бутил, втор-бутил, трет-бутил, неопентил, втор-амил, трет-амил, изооктил, трет-октил, 2-этилгексил, изононил, изодецил или октадецил, арильные группы, например, такие как фенил, нафтил или антрацил, алкиларильные группы, например,
 45 такие как толил, ксилл, диметилфенил, диэтилфенил, триметилфенил, триэтилфенил или п-алкилфенил, аралкильные группы, например, такие как бензил или фенилэтил, алициклические группы, например, такие как циклопентил, циклогексил, циклооктил, циклогексилэтил или 1-метилциклогексил, алкоксильные группы, например, такие как метокси, этокси, пропокси, бутокси или пентокси, арилоксильные группы, например,
 50 такие как фенокси или нафтокси, группы $-OC(O)R^1$ или $-C(O)R^1$, например, такие как ацетил, пропионил, триметилацетокси, триэтилацетокси или трифенилацетокси, и содержащие углеводородные остатки силильные группы $(-Si(R^1)_3)$, например, такие как

триметилсилил, триэтилсилил или трифенилсилил. Особенно предпочтительными являются соединения формулы (IIa) с остатками R, которые кроме 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновой структурной основы соединены максимум с одной другой группой $-N(R^1)_2$, $-NHR^1$ и/или $-NH_2$ и еще более предпочтительно не соединены ни с одной подобной группой.

В качестве вторичных аминов со структурой (II) еще более предпочтительно можно использовать соединения, обладающие приведенными ниже структурными формулами (IIb)-(IIg), или их производные:

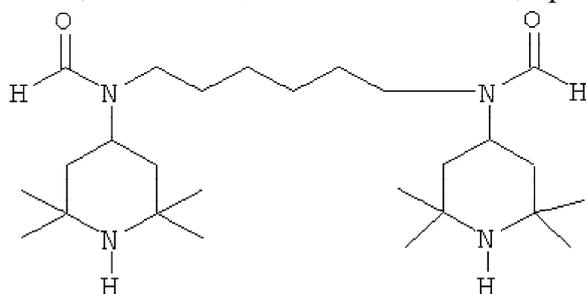


15 (IIb)

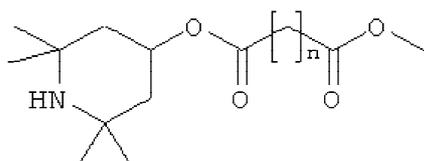


(IIc)

с n, означающим число от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 10,

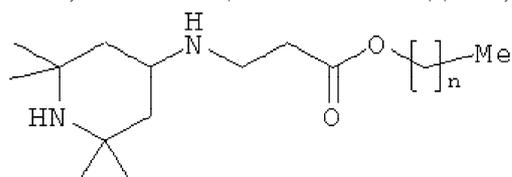


(IIId)



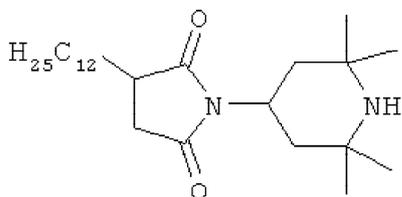
(IIe)

с n, означающим число от 1 до 12, предпочтительно 8,



(IIIf)

с n, означающим число от 1 до 17, предпочтительно 13, или



(IIg)

Для обозначения соединений формулы (II) принято использовать
 10 аббревиатуру HALS, расшифровываемую следующим образом: «пространственно-
 затрудненные амины, используемые в качестве светостабилизаторов для полимеров». Механизму стабилизации полимеров посвящено множество публикаций (Pieter
 Gijsman, *Polymer Degradation and Stability*, 43 (1994), 171-176; Peter P. Klemchuck, Matthew
 E. Gande, *Polymer Degradation and Stability*, 22 (1988), 241-74; Peter P. Klemchuck, Matthew
 15 E. Gande, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 28, 117-144, (1989)), однако до последнего
 времени не существует ни одного окончательного варианта его объяснения. Соединения формулы (II) являются коммерчески доступными продуктами, которые
 могут быть предоставлены, например, фирмами ICI America, Sigma-Aldrich, Fluka,
 20 ABCR, Ciba, BASF и Degussa. Синтез некоторых из подобных соединений описан,
 например, в *Polymers & Polymer Composites*, том 8, №4, 2000.

Пространственно-затрудненный вторичный амин формулы (I) используют в
 реакционной смеси в молярном отношении к металлу катализатора, преимущественно
 находящемуся в интервале от 0,1:1 до 100:1, предпочтительно в интервале от 2:1 до 50:
 25 1. Подобный амин может быть введен в реактор гидроформилирования, например,
 вместе с исходным олефином и/или рециркулируемым раствором катализатора. Его
 вводят в реакционную систему предпочтительно вместе с лигандом. Соединение
 формулы (II), пригодное для использования в качестве вторичного амина,
 30 предпочтительно добавляют еще при хранении лиганда или комплексного
 катализатора.

Следует отметить, что в соответствии с особыми вариантами осуществления
 гидроформилирования вместо пространственно-затрудненных вторичных аминов
 можно использовать также их N-окси- и N-гидрокси-производные, поскольку в
 35 реакционных условиях происходит их восстановление, приводящее к образованию
 пространственно-затрудненных вторичных аминов.

Для осуществления предлагаемого в изобретении способа карбонилирования
 предпочтительно предусматривают использование в качестве лигандов
 40 трехвалентных соединений элементов пятой главной группы периодической системы
 (азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута), прежде всего трехвалентных
 фосфорорганических лигандов.

В качестве фосфорорганических лигандов можно использовать, например,
 следующие приведенные ниже соединения, соответственно соединения, содержащие по
 45 меньшей мере одну из приведенных ниже функциональных групп.

Соединения формулы (III):

$$PR^2R^3R^4 \quad (III)$$

в которых остатки R^2 - R^4 являются исключительно органическими остатками, атом
 50 углерода каждого из которых присоединен к атому фосфора, например, такие как
 фосфины или фосфиногруппа.

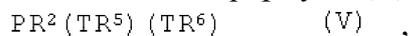
Соединения формулы (IV):

$$PR^2R^3 (TR^5) \quad (IV)$$

в которых остатки R^2 и R^3 являются органическими остатками, атом углерода которых присоединен к атому фосфора, в то время как остаток R^5 является органическим остатком, который присоединен к атому фосфора через гетероатом Т, выбранный из группы, включающей кислород или азот.

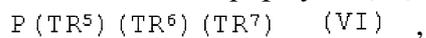
В случае, если Т означает кислород, соединениями формулы (IV) являются, например, фосфиниты, соответственно речь идет о фосфинитогруппе.

Соединения формулы (V):



в которых остаток R^2 является органическим остатком, атом углерода которого присоединен к атому фосфора, в то время как остатки R^5 и R^6 являются органическими остатками, каждый из которых присоединен к атому фосфора через гетероатом Т, выбранный из группы, включающей кислород или азот, причем гетероатомы могут быть одинаковыми или разными. В случае, если соответствующий Т означает кислород, соединениями формулы (V) являются, например, фосфониты, соответственно речь идет о фосфонитогруппе.

Соединения формулы (VI):



в которых остатки R^5 - R^7 являются органическими остатками, каждый из которых присоединен к атому фосфора через гетероатом Т, выбранный из группы, включающей кислород или азот, причем гетероатомы могут быть одинаковыми или разными. В случае, если соответствующий Т означает кислород, соединениями формулы (VI) являются, например, фосфиты, соответственно речь идет о фосфитогруппе.

Остаток Т в структурных формулах (III)-(VI) означает кислород, NH или NR^8 . Остатки R^2 - R^8 являются одинаковыми или разными органическими остатками с 1-50 атомами углерода, которые могут быть соединены друг с другом.

Как указано выше, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом в качестве лигандов прежде всего можно использовать также соединения с двумя или более функциональными группами формул (III)-(VI).

В случае соединений с двумя функциональными фосфорорганическими группами один из остатков R^2 - R^7 является двухвалентным (смотри, например, формулу (VIIb) с двухвалентным остатком R^2). Двухвалентный остаток соединяет обе функциональные группы и может принадлежать им обеим. В случае соединений с тремя функциональными фосфорорганическими группами один из остатков R^2 - R^7 является трехвалентным или два остатка R^2 - R^7 являются двухвалентными. Многовалентные остатки соединяют функциональные группы друг с другом. То же относится к соединениям, содержащим более трех фосфорорганических групп.

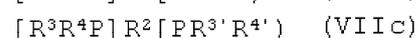
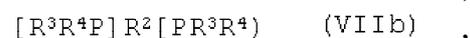
К представителям общих классов подобных бифункциональных фосфорорганических соединений относятся, например, бисфосфины (сочетания двух структур (III)), бисфосфиниты (сочетания двух структур (IV), если соответствующий остаток Т означает атом кислорода), бисфосфониты (сочетания двух структур (V), если все остатки Т означают атомы кислорода) или бисфосфиты (сочетания двух структур (VI), если все остатки Т означают атомы кислорода). Кроме того, любая функциональная группа, обладающая структурой (III)-(VI), может быть скомбинирована с другой функциональной группой, обладающей структурой (III)-(VI), образуя, например, фосфинитфосфониты (сочетания структуры (IV) со структурой (V), если все остатки Т означают атомы кислорода). То же относится к

соединениям с фосфорорганическими группами по меньшей мере трех разных типов (III)-(VI).

Для осуществления предлагаемого в изобретении способа карбонилирования предпочтительно предусматривают использование в качестве фосфорорганического лиганда соединения формулы:



в которой x означает целое число от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 и особенно предпочтительно 2, R^2 означает органический остаток, валентность которого равна x , и R^3 и R^4 означают органические остатки, которые могут быть одинаковыми или разными и могут быть ковалентно соединены друг с другом, причем если x превышает 2, то остатки R^3 и R^4 в соответствующих структурах $[PR^3R^4]$ могут быть разными. В соответствии с предлагаемым в изобретении способом в качестве фосфорорганического лиганда особенно предпочтительно используют по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения формул (VIIa), (VIIb) и (VIIc):



в которых R^3 , R^4 , $R^{3'}$ и $R^{4'}$ означают органические остатки, причем остатки R^3 и $R^{3'}$ и/или R^4 и $R^{4'}$ являются разными, а остатки R^3 и R^4 , а также $R^{3'}$ и $R^{4'}$ могут быть одинаковыми или разными, ковалентно соединенными друг с другом остатками.

Соединения формулы (VIIb) представляют собой особый вариант соединений формулы (VIIc), согласно которому соответствующие фосфорорганические остатки $[PR^3R^4]$ являются одинаковыми. Остатки R^2 , R^3 , R^4 , $R^{3'}$ и $R^{4'}$ предпочтительно являются органическими остатками, не содержащими гетероатомов, или могут содержать в качестве гетероатомов, например, кислород или серу. Особенно предпочтительными остатками R^2 , R^3 , R^4 , $R^{3'}$ и $R^{4'}$ являются органические остатки, которые присоединены к атому фосфора через гетероатом, предпочтительно атом кислорода или азота, или органические остатки, прежде всего углеводородные остатки, присоединенные к атому фосфора через атом углерода.

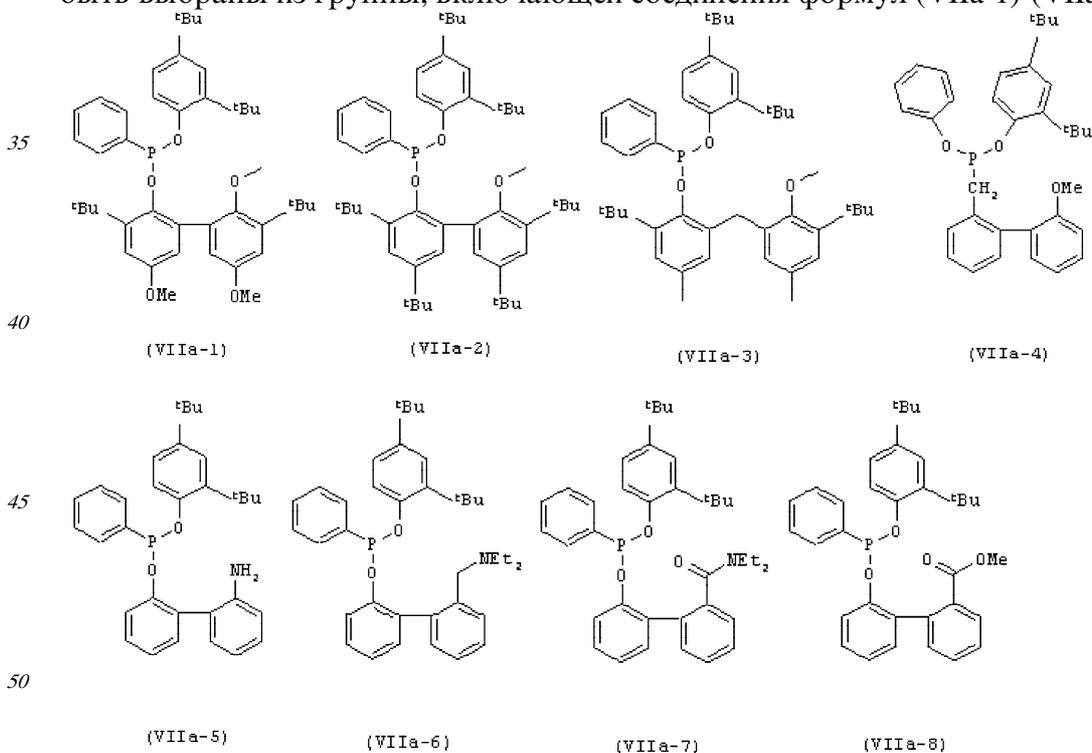
Возможными лигандами формулы (VII) являются фосфины, фосфиниты, фосфониты или фосфиты, а при наличии двух или более фосфорорганических групп соответственно бисфосфиты или полифосфиты, бисфосфиниты или полифосфиниты, бисфосфониты или полифосфониты, или соединения с двумя или более разными фосфорорганическими группами, например, такие как фосфинитфосфониты, фосфинитфосфиты или фосфонитфосфиты. Таким образом, остатки R^2 , R^3 , R^4 , $R^{3'}$ и $R^{4'}$ являются присоединенными к атому фосфора предпочтительно непосредственно или через кислородный атом органическими остатками, прежде всего углеводородными остатками, которые могут быть замещенными или незамещенными. Под лигандами формулы (VII) предпочтительно не следует подразумевать фосфорамидные соединения.

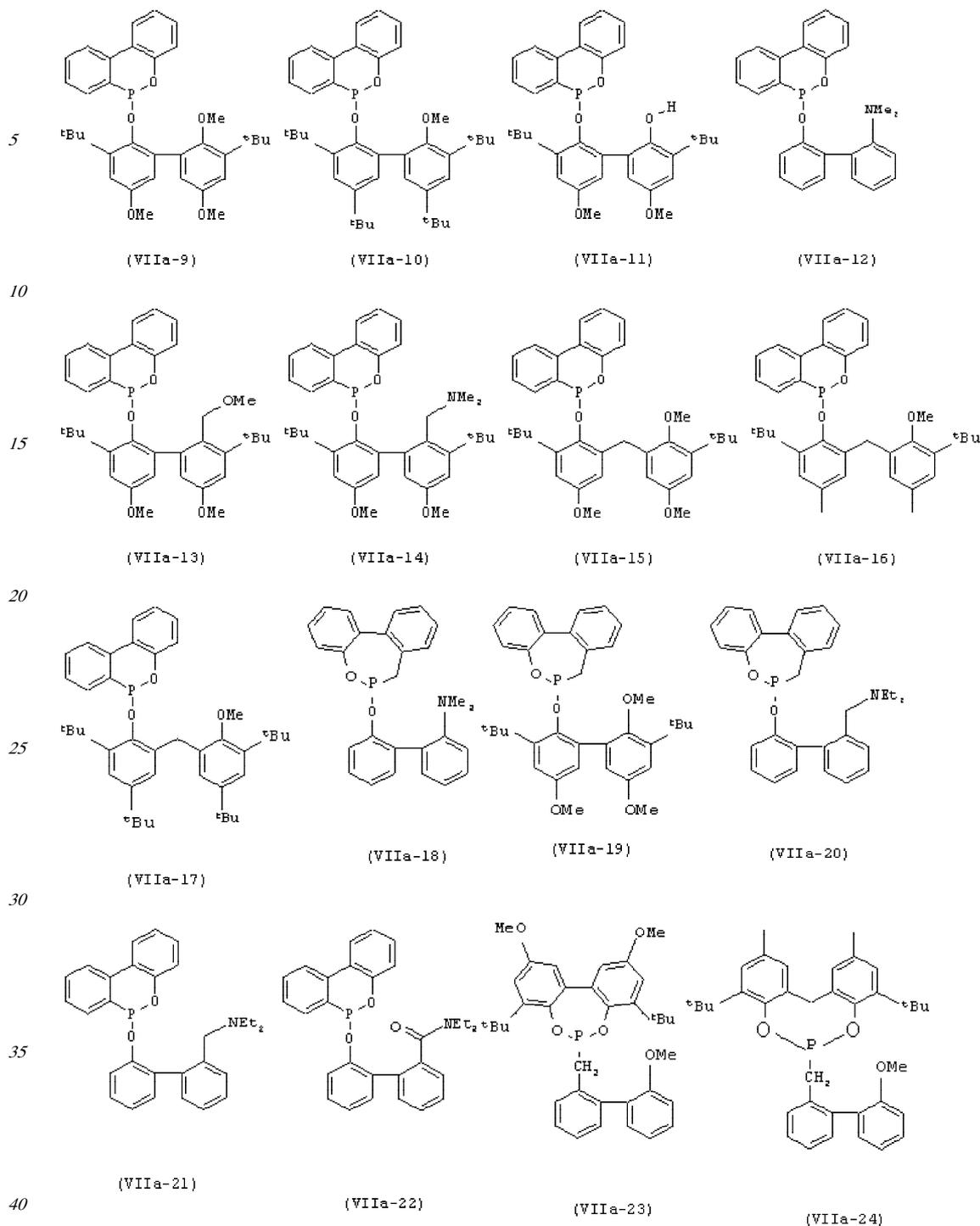
В соответствии с предлагаемым в изобретении способом для использования в качестве фосфиновых лигандов прежде всего пригодны замещенные триалкилфосфиновые или триарилфосфиновые соединения. Предпочтительными фосфиновыми лигандами являются, например, замещенные или незамещенные трифенилфосфины, прежде всего также трифенилфосфины, по меньшей мере один из фенильных остатков которых содержит сульфонатную группу. Особенно

предпочтительные фосфины могут быть выбраны из группы, включающей трифенилфосфин, трис(п-толил)фосфин, трис(м-толил)-фосфин, трис(о-толил)фосфин, трис(п-метоксифенил)фосфин, трис(п-диметиламинофенил)фосфин, трицикло-
 5 гексилфосфин, трициклопентилфосфин, триэтилфосфин, три(1-нафтил)-фосфин, трибензилфосфин, три-н-бутилфосфин и три-трет-бутил-фосфин.

Пригодные фосфинитные лиганды описаны, в частности, в патенте США US-A-5710344, международной заявке на патент WO-A-95/06627, патенте США US-A-5360938 и японской заявке на патент JP-A-07-082281. Примерами соответствующих лигандов
 10 являются дифенил(фенокси)фосфин и его производные, в которых атомы водорода полностью или частично заменены алкильными и/или арильными остатками или атомами галогена, а также дифенил(метокси)фосфин и дифенил(этокси)фосфин.

В качестве фосфонитных лигандов можно использовать любые соединения, которые содержат по меньшей мере два органических остатка, присоединенных к
 15 атому фосфору через атом кислорода, и один органический остаток, присоединенный к атому фосфора через атом углерода, причем два или более подобных остатка могут быть ковалентно соединены друг с другом. Примерами фосфонитов, пригодных для использования в предлагаемом в изобретении способе, являются
 20 метилдиэтоксифосфин, фенилдиметоксифосфин, фенилдифеноксифосфин, 2-фенокси-2Н-добенз[с,е]-[1,2]оксафосфорин и его производные, в которых атомы водорода полностью или частично заменены алкильными и/или арильными остатками или атомами галогена, и лиганды, приведенные в международной заявке на патент WO-A-98/43935, японской заявке на патент JP-A-09-268152 и немецких заявках на патент DE-A-19810794, DE-A-19954721 и DE-A-19954510. Лиганды, особенно пригодные для использования в предлагаемом в изобретении способе и прежде всего для осуществления гидроформилирования, обладают общей формулой, приведенной, например, в немецкой заявке на патент DE-A-19954721. Еще более предпочтительные
 30 фосфонитные лиганды, используемые в предлагаемом в изобретении способе, могут быть выбраны из группы, включающей соединения формул (VIIa-1)-(VIIa-24):





Лигандами, хорошо пригодными для использования в предлагаемом в изобретении способе, являются фосфиты. В качестве подобных фосфитных лигандов прежде всего пригодны замещенные триалкилфосфитные или триарилфосфитные соединения.

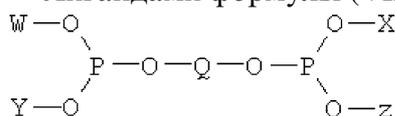
Особенно предпочтительными фосфитными лигандами являются, например, замещенные или незамещенные трифенилфосфиты, прежде всего трифенилфосфиты, по меньшей мере один из фенильных остатков которых содержит сульфонатную группу. Примерами пригодных фосфитов являются триметилфосфит, триэтил-фосфит, три-*n*-пропилфосфит, триизопропилфосфит, три-*n*-бутил-фосфит, триизобутилфосфит, три-трет-бутилфосфит, трис(2-этилгексил)-фосфит, трифенилфосфит, трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, трис-(2-трет-бутил-4-метоксифенил)фосфит, трис(2-трет-бутил-4-метилфенил)-фосфит и трис(*p*-крезил)фосфит. Кроме того, пригодными являются

пространственно-затрудненные фосфитные лиганды, в частности, приведенные в европейской заявке на патент EP-A-155508, патентах США US-A-4668651, US-A-4748261, US-A-4769498, US-A-4774361, US-A-4835299, US-A-4885401, US-A-5059710, US-A-5113022, US-A-5179055, USA-5260491, US-A-5264616, US-A-5288918, US-A-5360938, европейски
 5 европейских заявках на патент EP-A-472071, EP-A-518241 и международной заявке на патент WO-A-97/20795.

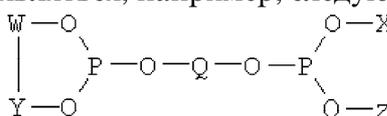
Возможными лигандами формулы (VIIc) являются фосфитфосфинитные, фосфитфосфонитные, фосфитфосфинитные, фосфитфосфитные, фосфинфосфиновые, фосфинитфосфиновые, фосфонитфосфиновые, фосфонитфосфинитные, фосфинитфосфинитные или фосфонитфосфонитные соединения. Возможными лигандами формулы (VIIb) являются бисфосфины, бисфосфиниты, бисфосфониты и бисфосфиты.

Бисфосфины, которые могут быть использованы в предлагаемом в изобретении способе, а также их получение описаны, например, в международной заявке WO 02/076996. Приведенными в указанной заявке бисфосфинами, предпочтительно пригодными для использования в предлагаемом в изобретении способе, являются соединения формулы $[R^4R^3P]-R^2-[PR^3R^4]$, остаток R^2 в которых означает двухвалентную, замещенную или незамещенную алкиларильную группу ($-CH_2-Ar-CH_2-$). Пригодными согласно изобретению бисфосфинами являются также соединения формулы $[R^4R^3]-Ar-[PR^3R^4]$, в которых остатком R^2 является двухвалентный арильный остаток Ar.

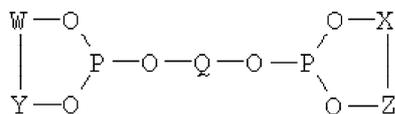
Лигандами формулы (VIIc) могут являться, например, следующие соединения:



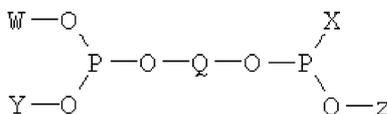
(VIIc-1)



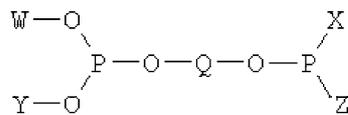
(VIIc-2)



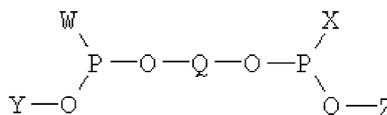
(VIIc-3)



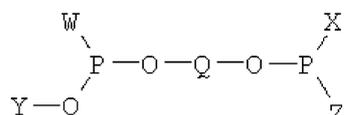
(VIIc-4)



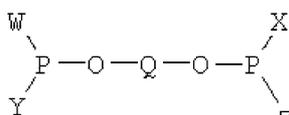
(VIIc-5)



(VIIc-6)



(VIIc-7)



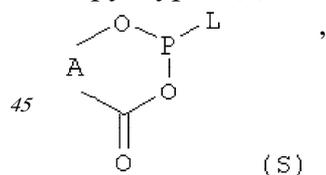
(VIIc-8)

в которых W, X, Y и Z означают замещенные или незамещенные, алифатические, алициклические, алифатически-алициклические, гетероциклические, алифатически-гетероциклические, ароматически-ароматические или алифатически-ароматические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, которые могут быть одинаковыми

или разными или могут быть ковалентно соединены друг с другом, Q означает по меньшей мере двухвалентный, замещенный или незамещенный, алифатический, алициклический, алифатически-алициклический, гетероциклический, алифатически-гетероциклический, ароматический, ароматически-ароматический или алифатически-ароматический углеводородный остаток с 1-50 атомами углерода. Замещенные углеводородные остатки могут содержать один или несколько заместителей, выбранных из группы, включающей первичные, вторичные или третичные алкильные группы, алициклические группы, ароматические группы, группы $-N(R^8)_2$, $-NHR^9$, $-NH_2$, фтор, хлор, бром, йод, группы $-CN$, $-C(O)-R^{10}$, $-C(O)H$, $-C(O)O-R^{11}$, $-CF_3$, $-O-R^{12}$, $-C(O)N-R^{13}$, $-OC(O)-R^{14}$ и/или $-Si(R^{15})_3$, в которых R^8-R^{15} означают одновалентные углеводородные остатки предпочтительно с 1-20 атомами углерода. При наличии нескольких углеводородных остатков R^8-R^{15} они могут быть одинаковыми или разными. Предпочтительно используют лишь такие заместители, которые не оказывают влияния на реакцию карбонилирования. Особенно предпочтительные заместители могут быть выбраны из группы, включающей галогены, например, такие как хлор, бром или йод, алкильные группы, например, такие как метил, этил, пропил, изопропил, бутил, втор-бутил, трет-бутил, неопентил, втор-амил, трет-амил, изооктил, трет-октил, 2-этилгексил, изононил, изодецил или октадецил, арильные группы, например, такие как фенил, нафтил или антрацил, алкиларильные группы, например, такие как толил, ксиллил, диметилфенил, диэтилфенил, триметилфенил, триэтилфенил или п-алкилфенил, аралкильные группы, например, такие как бензил или фенилэтил, алициклические группы, например, такие как циклопентил, циклогексил, циклооктил, циклогексилэтил или 1-метилциклогексил, алкоксильные группы, например, такие как метокси, этокси, пропокси, бутокси или пентокси, арилоксильные группы, например, такие как фенокси или нафтокси, группы $-OC(O)R^{14}$ или $-C(O)R^{10}$, например, такие как ацетил, пропионил, триметилацетокси, триэтилацетокси или трифенилацетокси, и содержащие три углеводородных остатка силильные группы $(-Si(\text{гидрокарбил})_3)$, например, такие как триметилсилил, триэтилсилил или трифенилсилил.

Примерами используемых в предлагаемом в изобретении способе бис-фосфитов являются приведенные в международной заявке WO 02/00670 соединения, называемые в ней «соединениями формулы III» (они не идентичны приведенным в настоящем описании соединениям формулы (III)), которые соответствуют используемым в настоящем изобретении соединениям формулы (VIb). Описание международной заявки WO 02/00670 следует считать частью настоящей публикации.

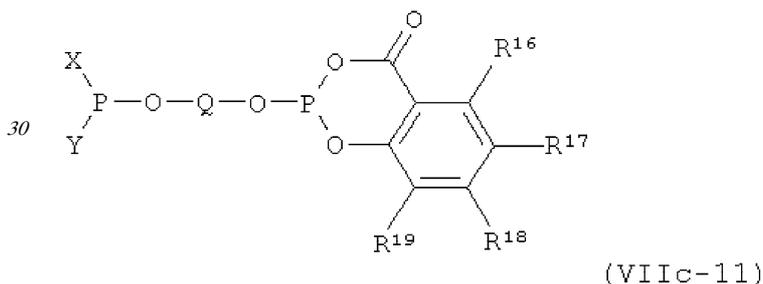
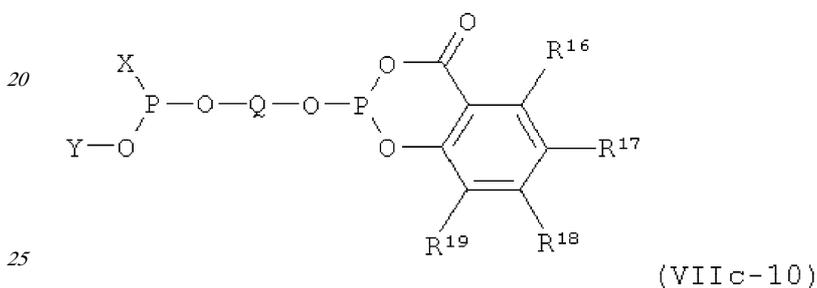
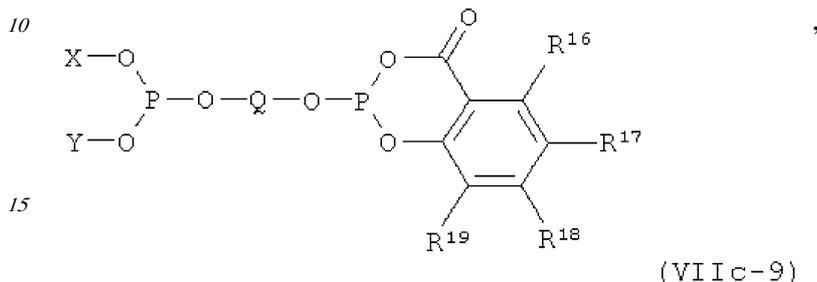
Особой формой бисфосфитов являются так называемые бисацилфосфиты или ацилфосфитфосфиты, обладающие двукратной, соответственно однократной структурой (S):



в которой A означает двухвалентный замещенный или незамещенный алкильный или арильный остаток, способный к образованию обладающей структурой (S) кольцевой системы, L означает органический остаток, присоединенный к атому фосфора через атом кислорода или углерода. Особым вариантом бисацилфосфитов являются, например, приведенные в международной заявке WO 03/016320 соединения

формулы (I) и (II) (соответствующие индексы k означают 2). При этом приведенные в цитируемой публикации соединения формул (A)-(H) соответствуют соединениям формулы (VIIb) настоящего изобретения, в то время как приведенные в ней соединения формул (I)-(M) являются примерами соединений формулы (VIIc), которые также можно использовать в качестве фосфорорганических лигандов в соответствии с предлагаемым в настоящем изобретении способом. Описание международной заявки WO 03/016320 следует считать частью настоящей публикации.

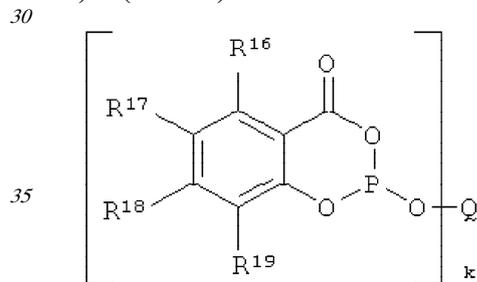
Общими примерами ацилфосфитов формулы (VIIc) являются следующие соединения:



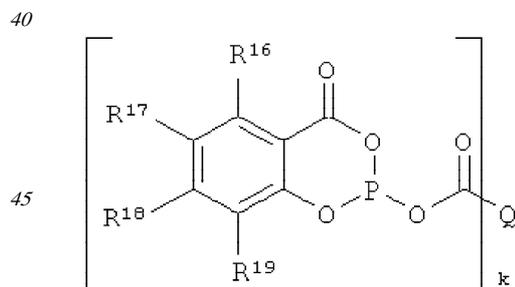
в которых X и Y означают замещенные или незамещенные, алифатические, алициклические, алифатически-алициклические, гетероциклические, алифатически-гетероциклические, ароматически-ароматические или алифатически-ароматические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, причем X и Y являются одинаковыми или разными или могут быть ковалентно соединены друг с другом остатками, Q означает по меньшей мере двухвалентный, замещенный или незамещенный алифатический, алициклический, алифатически-алициклический, гетероциклический, алифатически-гетероциклический, ароматический, ароматически-ароматический или алифатически-ароматический углеводородный остаток предпочтительно с 1-50 атомами углерода, причем замещенные углеводородные остатки содержат заместители, выбранные из группы, включающей группы -N(R²⁰)₂, -NHR²⁰, -NH₂, фтор, хлор, бром, йод, группы -OH, -CN, -C(O)-R²⁰, -C(O)H, -C(O)O-R²⁰, -CF₃, -O-R²⁰, -C(O)N-R²⁰, -OC(O)-R²⁰ и/или -Si(R²⁰)₃, в которых R²⁰ означает одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода, причем при наличии нескольких углеводородных остатков R²⁰ они могут быть одинаковыми или разными, причем R¹⁶-R¹⁹ соответственно

независимо друг от друга выбраны из группы, включающей одновалентные, замещенные или незамещенные алифатические, алициклические, ароматические, гетероароматические, смешанные алифатически-алициклические, смешанные алифатически-ароматические, гетероциклические, смешанные алифатически-гетероциклические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, водород, фтор, хлор, бром, йод, группы $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ с j , означающим число от 0 до 9, $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, $-CO_2R^{21}$, $-CO_2M$, $-SR^{21}$, $-SO_2R^{21}$, $-SOR^{21}$, $-SO_3R^{21}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{21}R^{22}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-N=CR^{21}R^{22}$, в которых R^{21} и R^{22} независимо друг от друга выбраны из группы, включающей водород и одновалентные замещенные или незамещенные алифатические и ароматические углеводородные остатки с 1-25 атомами углерода, и M означает щелочной металл, формальную половину щелочноземельного металла, аммоний или фосфоний, или соседние остатки R^{16} - R^{19} совместно образуют замещенную или незамещенную, ароматическую, гетероароматическую, алифатическую, смешанную ароматически-алифатическую или смешанную гетероароматически-алифатическую конденсированную кольцевую систему; причем замещенные углеводородные остатки содержат заместители, выбранные из группы, включающей группы $-N(R^{23})_2$, $-NHR^{23}$, $-NH_2$, фтор, хлор, бром, йод, группы $-OH$, $-CN$, $-C(O)R^{23}$, $-C(O)H$, $-C(O)OR^{23}$, $-CF_3$, $-OR^{23}$, $-C(O)N-R^{23}$, $-OC(O)R^{23}$ и/или $-Si(R^{23})_3$, R^{18} означает одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода, причем при наличии нескольких углеводородных остатков R^{23} они могут быть одинаковыми или разными, остатки R^{16} , R^{17} , R^{18} и R^{19} являются одинаковыми или разными.

Бисацилфосфитные соединения, предпочтительно используемые в качестве лигандов в предлагаемом в изобретении способе, обладают общими формулами (VIIb-1) и (VIIb-2):



(VIIb-1)



(VIIb-2)

50

в которых k означает 2, остатки R^{16} , R^{17} , R^{18} и R^{19} такие, как в соединениях формул (VIIc-9)-(VIIc-11), Q означает двухвалентный, замещенный или незамещенный, алифатический, алициклический, смешанный алифатически-эпициклический,

гетероциклический, смешанный алифатически-гетероциклический, ароматический, гетероароматический, смешанный алифатически-ароматический углеводородный остаток с 1-50 атомами углерода, причем алифатическая составляющая остатка Q может содержать атомы кислорода, серы и/или азота, причем замещенные

5 углеводородные остатки Q в качестве заместителей могут содержать группы, аналогичные заместителям остатков R¹⁶-R¹⁹. Получение подобных соединений, а также их другие предпочтительные варианты приведены в международной заявке WO 03/016320, описание которой следует считать частью настоящей публикации.

10 В качестве исходного соединения, подлежащего карбонилированию в соответствии с предлагаемым в изобретении способом, можно использовать, например, соединение с олефиновой ненасыщенностью, выбранное из группы, включающей α -олефины, олефины с внутренней двойной связью, циклоолефины, алкенилалкиловые эфиры и алкенолы, которые соответственно могут быть замещенными или незамещенными.

15 Примерами пригодных α -олефиновых соединений являются пропилен, бутилен, пентен, бутадиев, пентадиен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 1-ундецен, 1-додецен, 1-гексадецен, 2-этил-1-гексен, 1,4-гексадиен, 1,7-октадиен, 3-циклогексил-1-бутен, стирол, 4-винилциклогексен, аллилацетат, винилформиат, винулацетат,

20 винилпропионат, аллилметилловый эфир, винилметилловый эфир, винилэтиловый эфир, аллиловый спирт, 3-фенил-1-пропен, гекс-1-ен-4-ол, окт-1-ен-4-ол, 3-бутенилацетат, аллилпропионат, аллилбутират, н-пропил-7-октеноат, 7-октеновая кислота, 5-гексенамид, 1-метокси-2,7-октадиен и 3-метокси-1,7-октадиен. В случае, если предлагаемый в изобретении способ используют для гидроформилирования,

25 подлежащие карбонилированию исходные соединения предпочтительно выбирают из группы, включающей олефины или смеси олефинов. Прежде всего можно использовать моноолефины с 3-24 атомами углерода, предпочтительно с 4-16 атомами углерода, особенно предпочтительно с 3-12 атомами углерода и концевыми или

30 внутренними двойными связями, например, такие как 1-пентен, 2-пентен, 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метил-бутен-1, 1-гексен, 2-гексен или 3-гексен, образующаяся при димеризации пропиленов смесь олефинов с 6 атомами углерода (дипропен), гептены, 2-метил-1-гексен или 3-метил-1-гексен, октены, 2-метилгептены, 3-

35 метил-гептены, 5-метилгептен-2, 6-метилгептен-2, 2-этилгексен-1, образующаяся при димеризации бутенов смесь изомерных олефинов с 8 атомами углерода (дибутен), нонены, 2-метилоктены или 3-метилоктены, образующаяся при тримеризации пропиленов смесь олефинов с 9 атомами углерода (три-пропен), децены, 2-этил-1-октен, додецены, образующаяся при тетрамеризации пропиленов или тримеризации бутенов

40 смесь олефинов с 12 атомами углерода (тетрапропен или трибутен), тетрадецены, гексадецены, образующаяся при тетрамеризации бутенов смесь олефинов с 16 атомами углерода (тетрабутен), а также олефиновые смеси, получаемые совместной олигомеризацией олефинов с разным числом атомов углерода (предпочтительно олефинов с 2-4 атомами углерода), при необходимости подвергнутые

45 дистилляционному разделению на фракции с одинаковой или близкой длиной углеводородных цепей. Кроме того, можно использовать олефины или смеси олефинов, получаемые методом синтеза по Фишеру-Тропшу, а также олефины, получаемые олигомеризацией этилена, или олефины, которые могут быть получены

50 по реакции метатезиса. Предпочтительными исходными соединениями являются смеси олефинов, состоящих из 4, 8, 9, 12 или 16 атомов углерода.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом кроме монооксида углерода и подлежащего карбонилированию исходного соединения в качестве

дополнительного реагента можно использовать по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей водород, воду, амин или спирт. Дополнительным реагентом, используемым наряду с монооксидом углерода и подлежащим карбонилированию исходным соединением, особенно предпочтительно является по 5 меньшей мере водород, например, входящий в состав синтез-газа: в подобном случае речь идет об осуществлении реакции гидроформилирования.

Предлагаемый в изобретении способ может быть реализован с использованием различных катализаторов и/или лигандов.

10 В качестве каталитически активных металлов пригодны металлы VIII побочной группы периодической системы элементов, например, такие как родий, кобальт, платина или рутений, причем особенно предпочтительно используемым металлом VIII побочной группы является кобальт или родий.

15 При этом пригодный для карбонилирования активный каталитический комплекс образуется из соли или иного соединения металла (исходного продукта для получения катализатора), лиганда, монооксида углерода и при необходимости используемого дополнительного реагента, которым в случае гидроформилирования является водород. В целесообразном варианте формирование подобного каталитического 20 комплекса происходит *in situ* во время реакции карбонилирования, например, в процессе гидроформилирования. Обычно используемыми исходными продуктами для получения катализатора являются, например, октаноаты или ацетилацетонаты.

В случае, если предлагаемый в изобретении способ используют для гидроформилирования, подобную реакцию предпочтительно осуществляют в 25 соответствии с известными предписаниями, приведенными, например, в J. Falbe, „New Syntheses with Carbon Monoxide“, издательство Springer Verlag, Берлин, Гейдельберг, Нью-Йорк, (1980), страница 95 и следующие.

30 Преимущественное молярное отношение металла к лиганду находится в интервале от 0,1:1 до 1:1000, предпочтительно от 1:1 до 1:100, особенно предпочтительно в интервале от 1:1 до 1:50. Предлагаемый в изобретении способ карбонилирования предпочтительно осуществляют при таком молярном отношении фосфорорганического лиганда к металлу, чтобы часть лиганда присутствовала в 35 реакционной смеси в свободном состоянии. Концентрация металла в реакционной смеси составляет от 1 до 1000 млн⁻¹ мас., предпочтительно от 5 до 300 млн⁻¹ мас..

Для поддержания постоянной концентрации свободного лиганда в реакционную смесь в любой момент осуществления реакции можно добавлять свежий лиганд. 40 Комплексные катализаторы на основе переходных металлов можно синтезировать перед их использованием. Однако каталитически активные комплексы как правило образуются из исходного продукта для получения катализатора и фосфорорганических лигандов в реакционной среде *in situ*.

В случае осуществляемого предлагаемым в изобретении способом гидроформилирования температура реакции предпочтительно составляет от 60 до 45 180°C, предпочтительно от 90 до 150°C, при этом давление преимущественно находится в интервале от 1 до 300 бар, предпочтительно от 15 до 60 бар. Молярное соотношение между водородом и монооксидом углерода (H₂/CO) в используемом для гидроформилирования синтез-газе преимущественно составляет от 10:1 до 1:10, 50 предпочтительно от 1:2 до 2:1.

Катализатор, то есть металл и лиганд, предпочтительно гомогенно растворен в образующейся в процессе карбонилирования смеси эдукта (олефина) с целевым продуктом (альдегидом, спиртом, высококипящим соединением). При необходимости

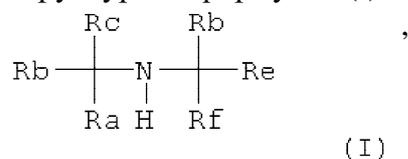
можно дополнительно использовать растворитель, например толуол, тексанол, дифенил (эвтектическую смесь дифенила с дифениловым эфиром), высококипящие фракции, фталаты, такие как ди(2-этилгексил)фталат или динонилфталаты, или сложные эфиры 1,2-циклогексановой кислоты.

В случае, если под предлагаемой в изобретении реакцией карбонилирования подразумевают гидроформилирование, его можно осуществлять в непрерывном или периодическом режиме. Примерами пригодных для технического осуществления гидроформилирования аппаратов являются котлы с мешалками, барботажные колонны, реакторы со струйными соплами, трубчатые реакторы или реакторы с внутренним контуром циркуляции, которые могут быть частично каскадированы и/или снабжены насадками.

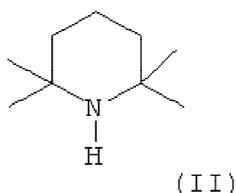
Реакцию можно осуществлять в одну или несколько стадий. Образующиеся альдегидные соединения и катализатор можно разделять обычными методами, такими как фракционирование. Для технического осуществления разделения можно использовать, например, перегонку, испаритель с падающей пленкой или пленочный выпарной аппарат. Прежде всего это относится к случаю, если растворенный в высококипящем растворителе катализатор подлежит отделению от низкокипящих продуктов. Отделенный раствор катализатора, в котором предпочтительно присутствует также преобладающая часть используемого вторичного амина формулы (I), можно вновь использовать для гидроформилирования. При использовании низших олефинов (например, пропилена, бутилена, пентена) возможно также выведение целевых продуктов из реактора в газовой фазе.

Реакции карбонилирования, прежде всего реакции гидроформилирования, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом можно осуществлять с незначительными потерями лиганда, соответственно каталитической системы. Наряду с незначительными затратами на восполнение потерь лиганда, соответственно каталитической системы, при осуществлении предлагаемого в изобретении способа образуются также меньшие количества побочных продуктов (продуктов деструкции лиганда), которые в противном случае требовалось бы извлекать.

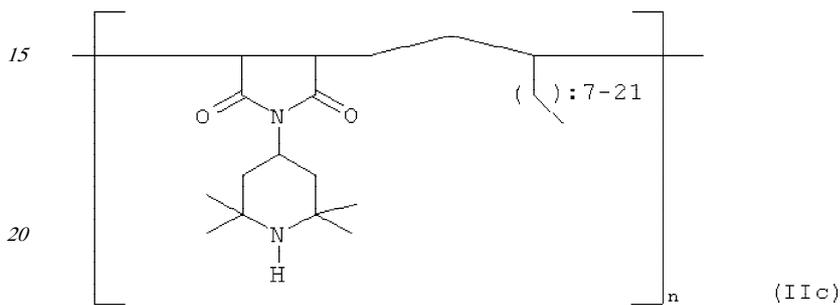
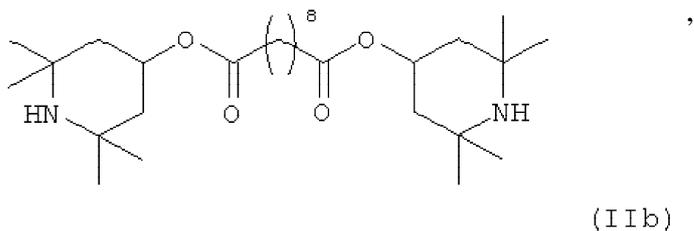
В соответствии с предлагаемым в изобретении способом получают или используют смеси, состоящие из комплексного катализатора металла VIII побочной группы периодической системы элементов, фосфорорганического соединения в качестве лиганда и пространственно-затрудненного вторичного амина, обладающего общей структурной формулой (I):



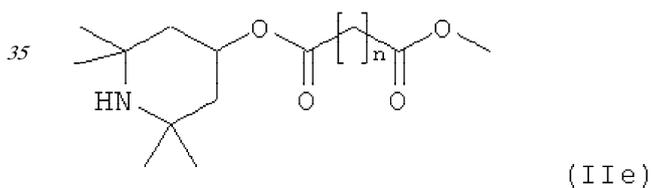
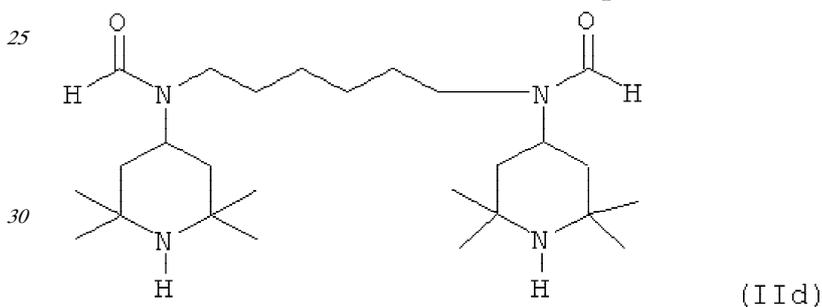
в которой Ra, Rb, Re, Rd, Re и Rf означают одинаковые или разные углеводородные остатки, которые могут быть соединены друг с другом. Предлагаемая в изобретении смесь в качестве вторичного амина предпочтительно содержит амин, обладающий структурой 2,2,6,6-тетраметил-пиперидина (II):



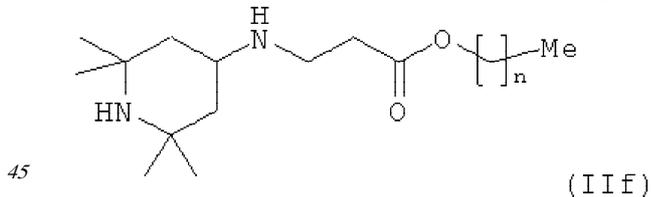
Прежде всего указанная смесь может содержать приведенные выше вторичные амины, прежде всего амины формулы (IIa). Предлагаемая в изобретении смесь в качестве вторичного амина особенно предпочтительно содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения формул (IIb)-(IIg) и их производные:



с n, означающим число от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 10,

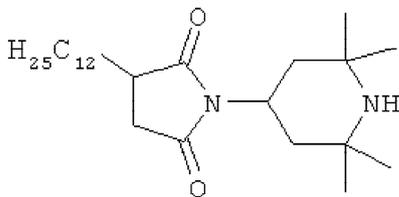


с n, означающим число от 1 до 10, предпочтительно 8,



с n, означающим число от 1 до 17, предпочтительно 13,

50



(IIg)

Предлагаемые в изобретении смеси в качестве фосфорорганического лиганда предпочтительно содержат по меньшей мере одно соединение формул (III)-(VI) или соединение, содержащее по меньшей мере две функциональные группы формул (III)-(VI). Предлагаемые в изобретении смеси в качестве фосфорорганического лиганда предпочтительно содержат соединение формулы (VIa), (VIIb) или (VIIc). Предлагаемые в изобретении смеси в качестве фосфорорганического лиганда особенно предпочтительно содержат по меньшей мере одно соединение формулы (VIIc-9), (VIIc-10) или (VIIc-11), еще более предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (VIIb-1) или (VIIb-2).

Молярное отношение содержащегося в предлагаемой в изобретении смеси фосфорорганического лиганда к металлу преимущественно составляет от 0,1:1 до 100:1, предпочтительно от 1:1 до 50:1. В качестве металла VIII побочной группы периодической системы элементов смесь может содержать указанные выше металлы. Однако в качестве металла VIII побочной группы смесь предпочтительно содержит кобальт или родий.

Молярное отношение вторичного амина формулы (I), содержащегося в предлагаемой в изобретении смеси, к металлу катализатора преимущественно составляет от 0,1:1 до 100:1, предпочтительно от 2:1 до 50:1.

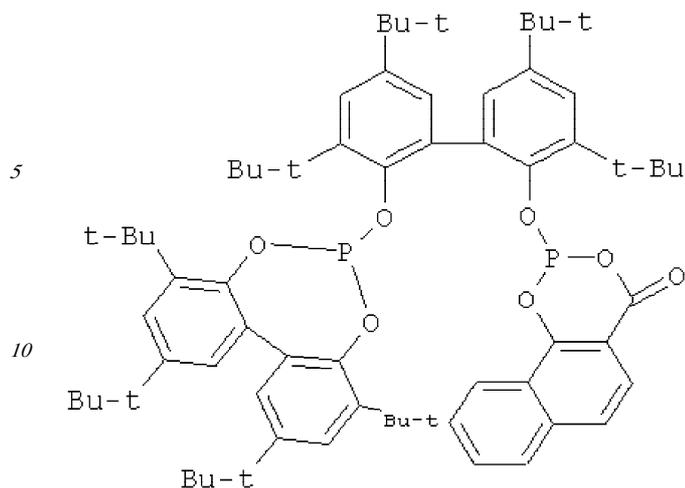
Предлагаемая в изобретении смесь может состоять только из металло-комплексного катализатора, при необходимости присутствующего свободного фосфорорганического лиганда и вторичного амина формулы (I). Кроме указанных компонентов предлагаемая в изобретении смесь предпочтительно содержит другие компоненты, например по меньшей мере один растворитель, эдукты, целевые продукты, исходные продукты для получения катализатора или продукты превращения катализатора или исходных продуктов для его получения. При этом в качестве растворителя можно использовать любое вещество, которое в реакционных условиях, в которых используют предлагаемую в изобретении смесь, характеризуется инертным поведением. В случае, если при осуществлении процесса карбонилирования, прежде всего процесса гидроформилирования, предлагаемую в изобретении смесь необходимо использовать в виде раствора катализатора, может оказаться благоприятным использование в качестве растворителя продукта реакции карбонилирования, например альдегидного продукта. Это позволяет избежать попадания ненужных примесей в продукт реакции. Под предлагаемыми в изобретении смесями подразумевают также реакционные смеси, образующиеся в результате использования рассмотренных выше комплексных катализаторов и стабилизаторов.

Приведенные ниже примеры служат для более подробного пояснения изобретения и не ограничивают сферы его применения, вытекающей из описания и формулы изобретения.

Примеры

Пример 1. Получение используемого лиганда

В данном примере описано получение используемого в примере 2 лиганда IX.



Лиганд IX (типа соединения (VIIc))

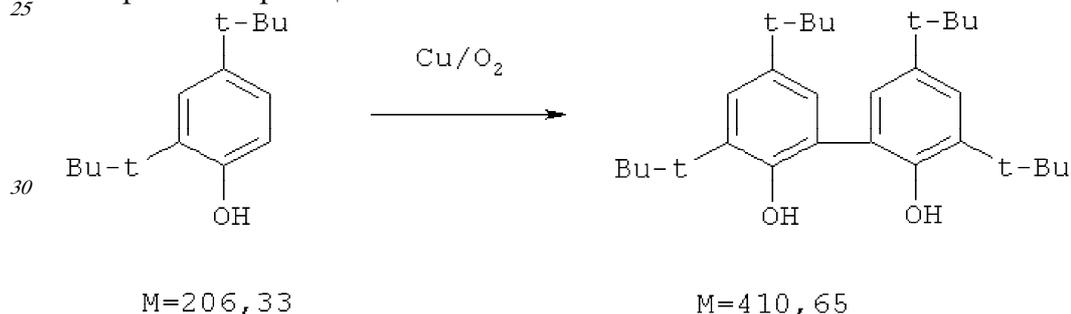
Дополнительная информация, касающаяся получения описываемых ниже промежуточных продуктов и лигандов, содержится также, например, в J. Mol. Cat., 1983, 83, 17 и патенте США US 4885401. Получение аналогичных лигандов описано, например, в европейском патенте EP 1201675. Получение аналогов хлорнафтилдифосфорината описано также, например, в бельгийском патенте BE 667036.

20

Пример 1.1. Получение 2,2'-бис(3,5-ди-трет-бутил)фенола (L002)

Уравнение реакции:

25



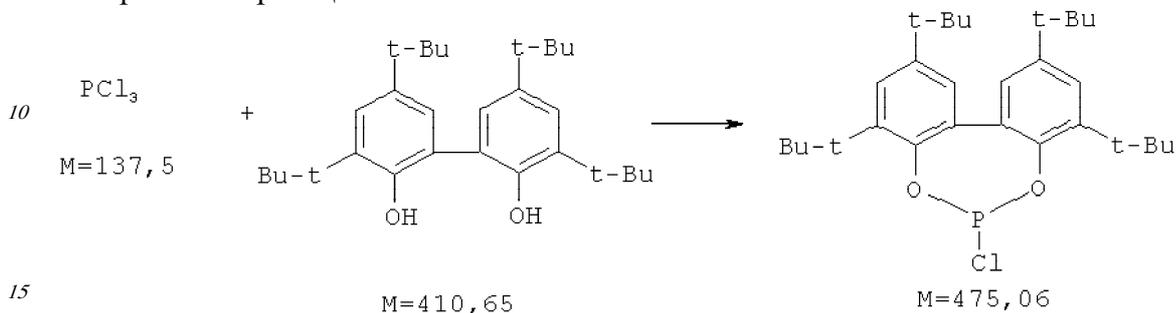
В реакционную колбу объемом 4 л, оснащенную мешалкой KPG (тефлоновой лопастной мешалкой), системой измерения внутренней температуры, предназначенной для подачи воздуха трубкой со стеклянным фильтром, обратным холодильником и снабженной барботером трубкой для отходящего газа, загружали 2 литра метанола. При энергичном перемешивании в метаноле растворяли 1000 г (4,85 моль) 2,4-ди-трет-бутилфенола. К полученному раствору при перемешивании добавляли 4 г (23,5 ммоль) гидратированного двумя молями воды хлорида меди и 4 мл (26,5 ммоль) N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина. После этого реакционный раствор перемешивали при комнатной температуре, продувая через него воздух, визуально обнаруживаемый по интенсивному барботированию. Незначительные потери растворителя компенсировали добавлением свежего метанола. Для компенсации потерь N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина, обусловленных его улетучиванием вследствие отпаривания, после длительного протекания реакции добавляли 4 мл указанного стабилизатора. По мере продолжения опыта целевой продукт выпадал из зеленовато-голубого реакционного раствора в виде светлого донного осадка.

Выпавшую в осадок соль отсасывали на нутч-фильтре. После этого ее промывали тремя порциями охлажденного до 0°C метанола объемом 100 мл каждая. Затем соль

помещали на дно металлической чашки и в течение 24 часов сушили при 55°C в вакуумном сушильном шкафу. Выход целевого продукта составлял около 70%.
Продукт обладал чистотой более 99 мас. %.

Пример 1.2. Получение хлорофосфита (L008_01) из 2,2'-бис(3,5-ди-трет-бутил)фенола (L002)

Уравнение реакции:



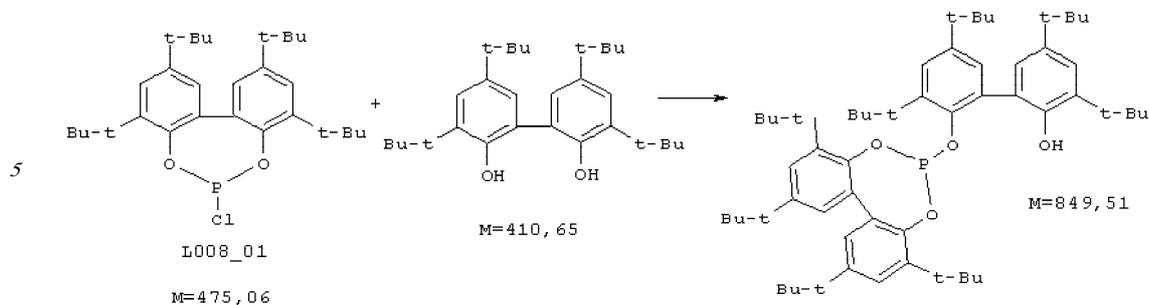
Описываемый ниже опыт выполняли, используя технику защитного газа. В защищенном сосуде Шленка объемом 500 мл взвешивали 41,1 г (0,1 моль) дифенильного соединения L002. Затем сосуд вакуумировали и продували аргоном. При перемешивании в сосуд вводили 200 мл сухого толуола и предварительно продутым аргоном шприцем 33,4 г (0,33 моль, 46 мл) сухого триэтиламина, после чего растворяли дифенильное соединение. Для растворения дифенильного соединения в некоторых случаях требовалось небольшое нагревание (до температуры, допускающей прикосновение руки).

В защищенный сосуд Шленка объемом 1 л загружали 200 мл сухого толуола, в котором растворяли 13,8 г (0,1 моль, 8,8 мл) введенного продутым аргоном шприцем трихлорида фосфора. К полученному раствору при температуре от -5 до 0°C и перемешивании по каплям через сифон добавляли предварительно приготовленную смесь диола, толуола и триэтиламина. В случае наблюдаемого при этом осаждения хлорида аммония и затруднения перемешивания смеси можно было добавить дополнительный растворитель. В течение последующей ночи происходило нагревание реакционной смеси до комнатной температуры. Затем образовавшийся хлорид аммония отделяли на стеклянном фильтре и остаток на фильтре промывали двумя порциями сухого толуола объемом 50 мл каждая.

С целью дальнейшей переработки из фильтрата при комнатной температуре и создаваемом масляным насосом разрежении, а также с использованием охлаждаемой жидким азотом ловушки отгоняли растворитель. Полученный хлорофосфит анализировали и хранили в перчаточном боксе. Выход целевого продукта чистотой более 99 мас. % (определена методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии) составлял около 90%.

Пример 1.3. Получение лиганда L037_01 взаимодействием хлорофосфита (L008_01) с 2,2'-бис(3,5-ди-трет-бутил)фенолом (L002)

Уравнение реакции:



10 Описываемый ниже опыт выполняли, используя технику защитного газа. В защищенном сосуде Шленка объемом 1 литр взвешивали 41,1 г (0,1 моль) дифенильного соединения L002. Затем сосуд вакуумировали и продували аргоном. В сосуд вводили 350 мл сухого толуола и предварительно продутым аргоном
15 шприцем 12,2 г (0,12 моль, 16,8 мл) сухого триэтиламина, после чего при энергичном перемешивании растворяли дифенильное соединение. Для растворения дифенильного соединения в некоторых случаях требовалось небольшое нагревание (до температуры, допускающей прикосновение руки).

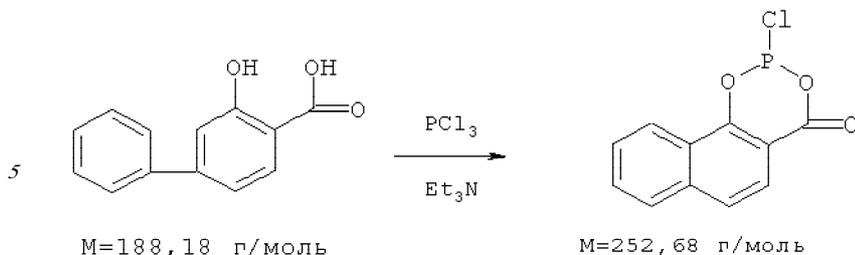
20 Затем, используя перчаточный бокс, в атмосфере защитного газа в защищенном сосуде Шленка объемом 250 мл взвешивали 47,5 г (0,1 моль) хлорофосфита L008_01. Далее в сосуд Шленка загружали 200 мл сухого толуола и при перемешивании растворяли соль. К полученному раствору при температуре около -10°C и перемешивании через сифон по каплям добавляли смесь диола, толуола и
25 триэтиламина. В течение последующей ночи происходило нагревание реакционной смеси до комнатной температуры. После этого смесь нагревали до 80°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Для контроля полноты превращения можно было выполнить седиментацию хлорида аммония и анализ раствора методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии. В случае, если
30 согласно результатам анализа происходило неполное превращение эдуктов, реакционную смесь подвергали повторному нагреванию в течение 1 часа при 80°C . Затем степень превращения эдуктов вновь контролировали методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии и при необходимости осуществляли
35 повторное нагревание. После этого образовавшийся хлорид аммония отделяли на стеклянном фильтре и остаток на фильтре промывали двумя порциями сухого толуола объемом 50 мл каждая.

С целью дальнейшей переработки из фильтрата при комнатной температуре и создаваемом масляным насосом разрежении, а также с использованием заполненной
40 жидким азотом ловушки отгоняли растворитель. Полученный неочищенный продукт промывали, используя около 500 мл сухого ацетонитрила. Очищенную соль отделяли на стеклянном фильтре, промывали двумя порциями сухого ацетонитрила объемом 50 мл каждая, сушили, анализировали и помещали на хранение в перчаточный бокс. Выход целевого продукта чистотой более 97 мас.% (определена методом ^{31}P -ЯМР)
45 составлял около 70%.

Пример 1.4. Получение лиганда L062_01 взаимодействием 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты с трихлоридом фосфора с образованием хлорнафтилдиоксафосфоринона

Уравнение реакции:

50



10 Описываемый ниже опыт осуществляли, используя технику защитного газа. В защищенном сосуде Шленка объемом 500 мл взвешивали 18,9 г (0,1 моль) 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Затем сосуд Шленка вакуумировали, нагревали феном до температуры, допускающей прикосновение руки, и после охлаждения продували аргоном. После этого через сифон вводили 250 мл сухого толуола и подвергали смесь интенсивному перемешиванию.

15 В другой защищенный сосуд Шленка объемом 250 мл загружали 100 мл сухого толуола. Далее при перемешивании посредством продутого аргоном шприца добавляли 30,7 г (0,3 моль, 42,2 мл) триэтиламина и 13,9 г (0,1 моль, 8,8 мл) трихлорида фосфора. Полученный раствор при комнатной температуре и энергичном перемешивании в течение 1,5 часов вводили порциями через сифон в раствор нафтойной кислоты. При этом происходило медленное растворение кислоты и образование нерастворимого хлорида аммония (суспензионная реакция). Полученную реакцию смесь перемешивали до следующего утра.

25 Контроль степени превращения, аналогичный примеру 1.3, в данном случае не осуществляли, поскольку не происходило надлежащего осаждения большого количества хлорида аммония. В связи с этим хлорид аммония сначала отделяли фильтрованием и промывали двумя порциями сухого толуола объемом 100 мл каждая. Затем полученный фильтрат с целью контроля степени превращения анализировали методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии.

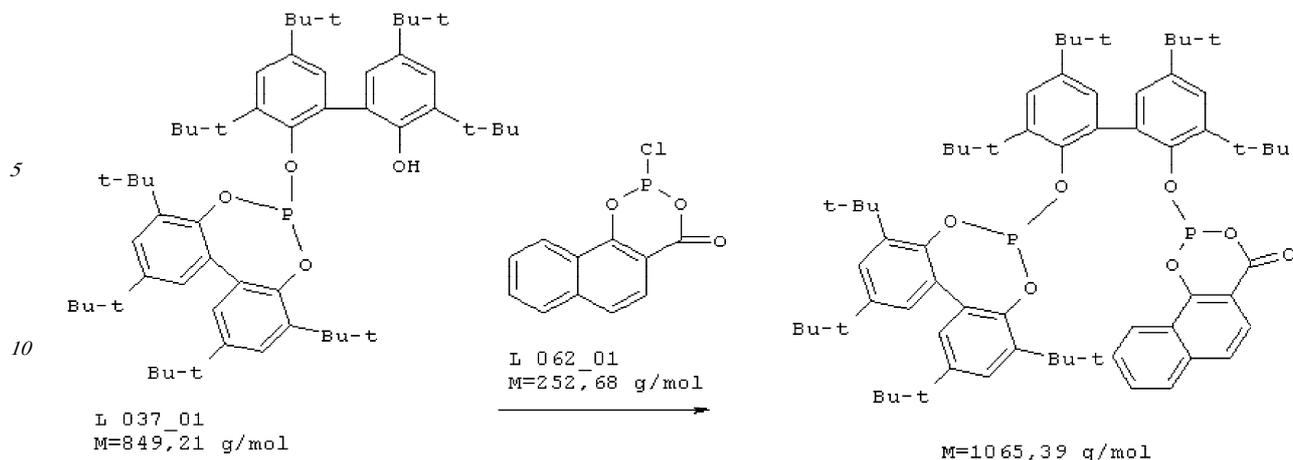
30 Для определения массы хлорофосфита весь толуол отделяли при комнатной температуре и создаваемом масляным насосом разрежении с использованием заполненной жидким азотом ловушки и взвешивали оставшийся продукт. С целью дальнейшей переработки определенное количество хлорофосфита растворяли при перемешивании в 300 мл сухого толуола и хранили перед дальнейшим использованием в холодильнике. Выход целевого продукта чистотой более 99 мас.% (определена методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии) составлял около 90%.

40 Пример 1.5. Получение лиганда IX взаимодействием диорганодифосфитгидроксида (L037_01) с хлорнафтилдиоксафосфорином (L062_01)

Уравнение реакции:

45

50



15 Описываемый ниже опыт выполняли, используя технику защитного газа. В защищенном сосуде Шленка объемом 500 мл взвешивали 42,5 г (0,05 моль) диорганосфитгидроксида L037_01. Добавляли 200 мл сухого толуола и продутым аргоном шприцем 11,2 г (0,11 моль, 15,5 мл) триэтиламина, после чего при перемешивании растворяли органосфитгидроксид. Полученный раствор при энергичном перемешивании и температуре от 0 до 4°C через сифон по каплям вводили в защищенный сосуд Шленка объемом 1000 мл с загруженным в него расчетным отмеренным количеством раствора эдукта L062_01 из примера 1.4 (0,06 моль, незначительный избыток хлорофосфита). В течение последующей ночи происходило нагревание реакционной смеси до комнатной температуры. На следующее утро осаждали образовавшийся хлорид аммония и отбирали образец раствора для анализа методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии (контроля степени превращения эдукта L037_01 по его фрагменту). При обнаружении недостаточно полного превращения эдукта реакционную смесь нагревали в течение 2 часов при 60°C. Затем вновь контролировали превращение эдукта методом газовой хроматографии/массовой спектрометрии. После этого образовавшийся хлорид аммония отделяли фильтрованием и остаток на фильтре промывали двумя порциями сухого толуола объемом 50 мл каждая.

35 С целью дальнейшей переработки из фильтрата при комнатной температуре и создаваемом масляным насосом разрежении, а также с использованием заполненной жидким азотом ловушки отгоняли растворитель. Полученный неочищенный продукт промывали, используя около 400 мл сухого ацетонитрила. Промывочную жидкость отделяли на стеклянном фильтре и очищенную соль промывали двумя порциями сухого ацетонитрила объемом 50 мл каждая, сушили, анализировали и помещали на хранение в перчаточный бокс. Выход целевого продукта чистотой более 99 мас.% (определена методом ^{31}P -ЯМР) составлял около 70%.

Пример 2. Гидроформилирование

45 В приведенных ниже примерах определяли эффективность стабилизаторов в повторяемых в автоклавах опытах. Для этого использовали следующую методику.

Опыты выполняли в автоклавах объемом 300 мл. Автоклавы были снабжены системой электрообогрева и их можно было эксплуатировать при температуре около 150°C. Давление поддерживали на постоянном уровне посредством регуляторов давления Bronkhorst. Предельное рабочее давление в автоклавах составляло 6 МПа. Кроме того, автоклавы были снабжены мешалкой и устройством для отбора образцов.

Согласно примерам 2.1-2.4 в соответствующие автоклавы загружали около 23 мг

нонаноата родия и 0,31 г лиганда IX (из примера 1) примерно в 75 г тетрабутана. Стабилизатор вводили в значительном молярном избытке по отношению к родию (от 10- до 20-кратного).

5 В течение около 2,5 часов в атмосфере синтез-газа при температуре 120°C и давлении 5 бар осуществляли предварительное формирование катализатора, после чего давление устанавливали на уровне 2 МПа и из обогреваемого сосуда высокого давления в автоклав вводили около 75 г 1-октена. Гидроформилирование осуществляли в течение двух часов. Затем давление реакционной смеси снижали, автоклав после охлаждения до комнатной температуры заполняли аргоном, и реакционную смесь направляли в головную часть испарителя с падающей пленкой. Испаритель функционировал при давлении 18 гПа и температуре 120°C. В указанных условиях осуществляли выделение альдегидов. В кубе испарителя с падающей пленкой оставался раствор катализатора, который после компенсации потерь растворителя возвращали в автоклав для осуществления гидроформилирования. 15 Количество циклов до снижения степени превращения олефина служило мерой оценки эффективности стабилизатора.

20 Пример 2.1 (сравнительный опыт). Гидроформилирование без стабилизатора (опыт 1104)

Опыт выполняли в условиях, аналогичных описанным в примере 2. Степень превращения эдукта во 2-м цикле снижалась до 14,24%.

25

Экспериментальные результаты согласно примеру 2.1							Таблица 1
Обозначение опыта	Цикл	Количество введенного катализатора [г]	Количество дополнительного катализатора [г]	Количество введенного олефина [г]	Степень превращения олефина [%]	Общее превращение в спирты [%]	Общее превращение в октан [%]
1104_0	0	75,967	-	76,2733	80,54	0,27	0,61
1104_1	1	84,7757	-	72,5452	70,17	0,26	0,60
1104_2	2	81,3123	-	74,8923	14,25	0,13	0,18

30

Пример 2.2 (согласно изобретению). Гидроформилирование с использованием бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацата в качестве стабилизатора (опыт 1126)

35 В нижеследующем опыте добавляли 0,5475 г используемого в качестве стабилизатора бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацата. Температура испарителя составляла 125°C. Прочие экспериментальные условия были аналогичны примеру 2.1. Были получены следующие результаты. Количество циклов достигло 14. При этом степень превращения олефина понизилась с 79% до почти 29%. Альдольная конденсация, гидрирование с образованием спирта и гидрирование олефина 40 практически отсутствовали. Результаты, полученные при реализации отдельных циклов, приведены в таблице 2.

45

50

Экспериментальные результаты согласно примеру 2.2

Обозначение опыта	Цикл	Количество введенного катализатора [г]	Количество дополнительного катализатора [г]	Количество введенного олефина[г]	Степень превращения олефина [%]	Образование альдедей C ₉ [%]	Общее превращение в спирты [%]	Общее превращение в октан [%]
1126_0	0	75,0918	-	75,2366	78,89	0,05	0,32	0,54
1126_1	1	79,5048	-	75,3371	75,66	0,06	0,25	0,52
1126_2	2	77,1771	-	74,5512	78,84	0,08	0,24	0,51
1126_3	3	75,0533	5,0473	74,5690	77,88	0,08	0,22	0,55
1126_4	4	75,0343	10,1164	75,1531	78,06	0,10	0,22	0,55
1126_5	5	75,2238	11,5470	74,6837	75,70	0,13	0,25	0,55
1126_6	6	75,3281	7,1432	74,4918	72,55	0,08	0,25	0,48
1126_7	7	75,1029	4,9285	75,8905	70,91	0,11	0,29	0,47
1126_8	8	75,2798	8,2135	75,9723	55,65	0,08	0,23	0,39
1126_9	9	73,9801	9,6182	74,5358	62,50	0,11	0,26	0,38
1126_10	10	75,2252	5,6061	74,5663	59,20	0,11	0,29	0,32
1126_11	11	75,1119	13,6492	75,3301	55,27	0,15	0,29	0,36
1126_12	12	75,3528	5,8548	76,2046	51,37	0,09	0,19	0,31
1126_13	13	75,3545	3,3502	75,5026	39,68	0,13	0,18	0,27
1126_14	14	75,5317	10,9327	75,4594	29,41	0,12	0,31	0,31

Пример 2.3 (согласно изобретению). Опыт 1127

Нижеследующий опыт выполняли аналогично примеру 2.2 за исключением более высокой температуры испарителя (130°C). Экспериментальные результаты приведены в таблице 3. Вновь было реализовано 14 циклов. При этом степень превращения олефина снижалась с 82,9 до 38,0%. Альдольная конденсация, гидрирование альдегида с образованием спирта и гидрирование олефина с образованием алкана в данном случае также практически отсутствовали.

Таблица 3

Экспериментальные результаты согласно примеру 2.3

Обозначение опыта	Цикл	Количество введенного катализатора [г]	Количество дополнительного катализатора [г]	Количество введенного олефина[г]	Степень превращения олефина [%]	Образование альдедей C ₉ [%]	Общее превращение в спирты [%]	Общее превращение в октан [%]
1127_0	0	75,7973	-	74,8506	82,94	0,03	0,27	0,53
1127_1	1	81,7284	-	74,5348	79,65	0,03	0,23	0,49
1127_2	2	74,9832	8,4589	75,5243	78,72	0,03	0,23	0,47
1127_3	3	75,853	11,9701	74,1994	74,86	0,05	0,26	0,49
1127_4	4	75,7285	11,0764	75,6125	73,1	0,06	0,26	0,4
1127_5	5	75,2402	12,8193	74,8118	68,71	0,15	0,24	0,43
1127_6	6	74,3849	8,2825	75,2589	67,78	0,24	0,35	0,42
1127_7	7	74,8802	8,7427	75,7335	63,33	0,08	0,34	0,5
1127_8	8	74,9298	12,056	74,9144	66,79	0,16	0,34	0,46
1127_9	9	75,0866	6,0483	74,6021	59,03	0,17	0,27	0,45
1127_10	10	93,6196	-	75,2969	63,65	0,22	0,07	0,35
1127_11	11	75,5993	12,8816	75,8578	56,86	0,28	0,2	0,3
1127_12	12	74,2646	9,3892	75,2502	54,54	0,33	0,18	0,33
1127_13	13	75,0734	10,4896	74,308	45,21	0,32	0,21	0,31
1127_14	14	75,2771	8,7704	75,3358	37,96	0,29	0,27	0,29

Пример 2.4 (согласно изобретению). Опыт 1128

Нижеследующий опыт выполняли аналогично примеру 2.3 за исключением более высокой температуры испарителя (140°C). Экспериментальные результаты приведены в таблице 4. Было реализовано 12 циклов. При этом степень превращения олефина снижалась с 73,1 до 39,2%. Альдольная конденсация, гидрирование альдегида с образованием спирта и гидрирование олефина с образованием алкана в данном случае также практически отсутствовали.

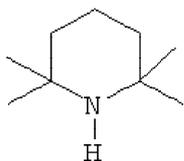
Экспериментальные результаты согласно примеру 2.4

Обозначение опыта	Цикл	Количество введенного катализатора [г]	Количество дополнительного катализатора [г]	Количество введенного олефина [г]	Степень превращения олефина [%]	Образование альделей C ₉ [%]	Общее превращение в спирты [%]	Общее превращение в октан [%]
1128_0	0	74,6361	-	75,0034	73,08	0,01	0,30	0,51
1128_1	1	74,7814	14,2622	74,7096	71,49	0,02	0,31	0,54
1128_2	2	75,8779	10,6546	75,0561	71,19	0,07	0,30	0,55
1128_3	3	76,3051	17,2818	75,2654	69,92	0,06	0,30	0,51
1128_4	4	74,5929	8,7161	74,4077	71,75	0,07	0,36	0,53
1128_5	5	74,1238	10,1064	74,8612	66,89	0,12	0,32	0,62
1128_6	6	75,2458	15,9996	76,7338	65,67	0,00	0,10	0,86
1128_7	7	75,2060	8,8916	76,0116	63,92	0,12	0,34	0,62
1128_8	8	74,8598	13,8460	75,1726	64,82	0,12	0,30	0,44
1128_9	9	75,0888	12,5753	74,6343	59,39	0,15	0,33	0,38
1128_10	10	75,1516	11,6306	74,4768	56,59	0,15	0,26	0,33
1128_11	11	75,1347	9,1005	74,8443	56,21	0,35	0,34	0,35
1128_12	12	75,5075	15,1794	75,2163	39,16	0,18	0,30	0,36

Таким образом, приведенные выше примеры подтверждают оказываемое на каталитическую систему стабилизирующее воздействие пространственно-затрудненного вторичного амина формулы (I) и одновременно показывают, что стабилизатор не оказывает негативного влияния на гидроформилирование (альдольная конденсация альдегида практически отсутствует).

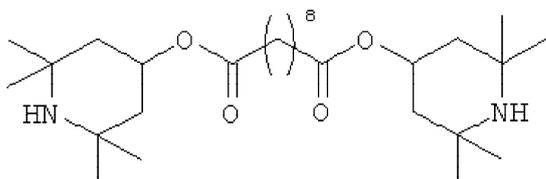
Формула изобретения

1. Способ карбонилирования, в котором, по меньшей мере, одно соединение с олефиновой ненасыщенностью подвергают взаимодействию с монооксидом углерода в присутствии комплексного катализатора металла VIII побочной группы Периодической системы элементов, содержащего в качестве лиганда фосфорорганическое соединение, причем в качестве дополнительного реагента используют, по меньшей мере, водород и осуществляют гидроформилирование, отличающийся тем, что карбонилирование осуществляют в присутствии, по меньшей мере, одного пространственно-затрудненного вторичного амина с единицей 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (II):

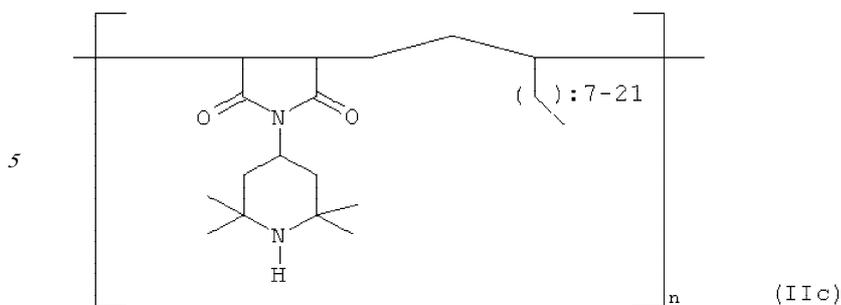


(II)

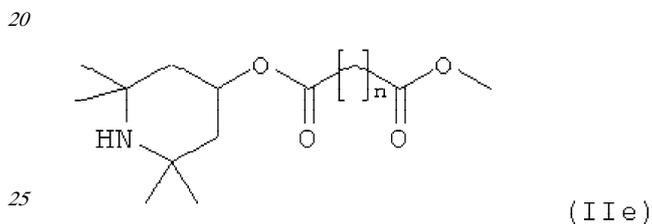
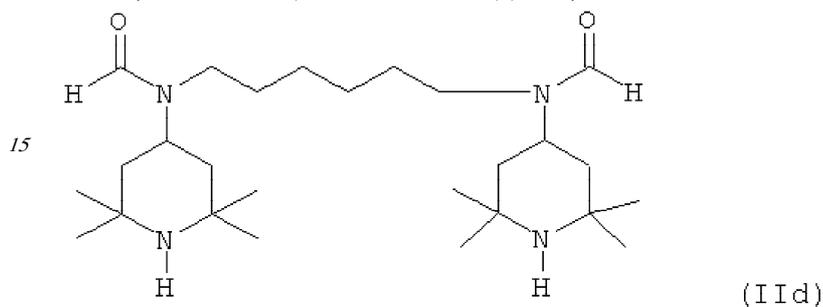
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве вторичного амина используют, по меньшей мере, одно из соединений со структурными формулами (IIb)-(IIg):



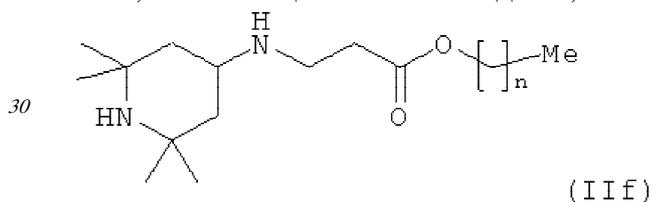
(IIb)



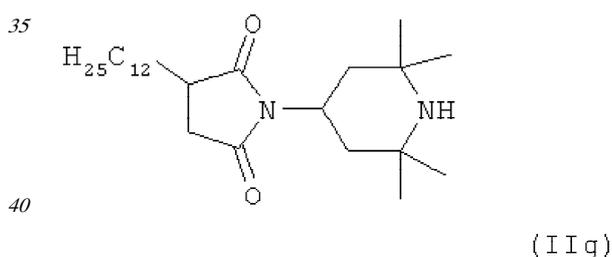
с n, означающим число от 1 до 20,



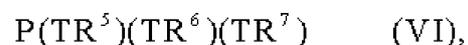
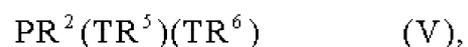
с n, означающим число от 1 до 12,



с n, означающим число от 1 до 17, или



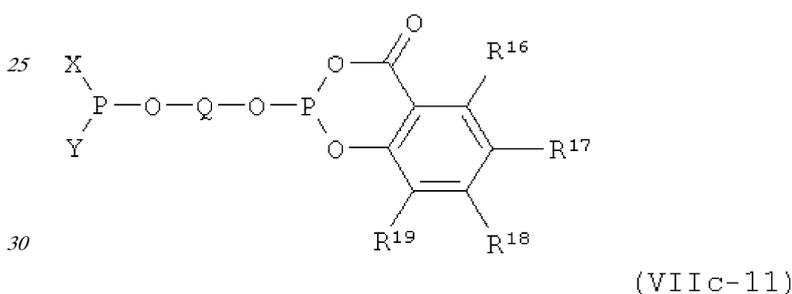
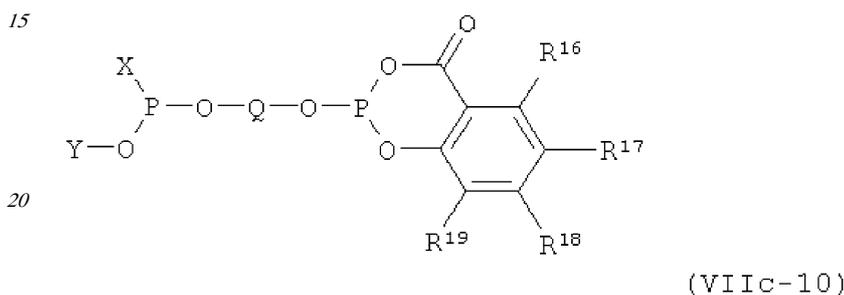
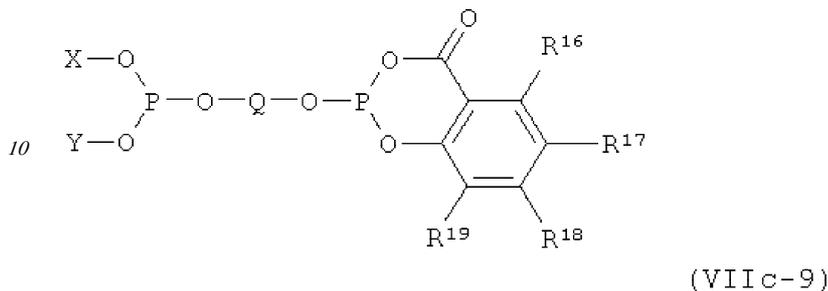
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве фосфорорганического лиганда используют, по меньшей мере, одно соединение с двумя или более функциональными



в которых T означает атом кислорода, NH или NR^8 , и R^2 - R^8 означают одинаковые

или разные органические остатки с 1-50 атомами углерода, которые могут быть соединены друг с другом ковалентной связью.

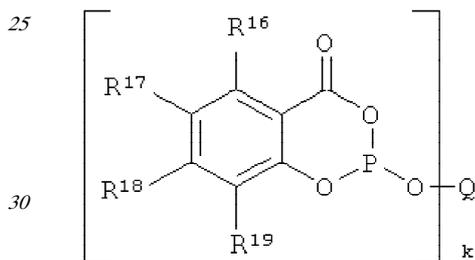
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве фосфорорганического лиганда используют, по меньшей мере, одно из соединений формул (VIIc-9), (VIIc-10) или (VIIc-11):



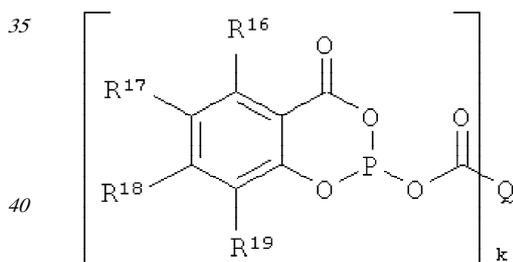
в которых X и Y означают одинаково замещенные или незамещенные, алифатические, алициклические, алифатически-алициклические, гетероциклические, алифатически-гетероциклические, ароматически-ароматические или алифатически-ароматические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, причем X и Y являются одинаковыми или разными или ковалентно соединены друг с другом, и Q означает, по меньшей мере, двухвалентный, замещенный или незамещенный алифатический, алициклический, алифатически-алициклический, гетероциклический, алифатически-гетероциклический, ароматический, ароматически-ароматический или алифатически-ароматический углеводородный остаток предпочтительно с 1-50 атомами углерода, причем замещенные углеводородные остатки содержат заместители, выбранные из группы, включающей группы $-N(R^{20})_2$, $-NHR^{20}$, $-NH_2$, фтор, хлор, бром, йод, группы $-OH$, $-CN$, $-C(O)-R^{20}$, $-C(O)H$ или $-C(O)O-R^{20}$, $-CF_3$, $-O-R^{20}$, $-C(O)N-R^{20}$, $-OC(O)-R^{20}$ и/или $-Si(R^{20})_3$, в которых R^{20} означает одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода, причем при наличии нескольких углеводородных остатков R^{20} они могут быть одинаковыми или разными, и причем $R^{16}-R^{19}$ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей одновалентные, замещенные или незамещенные алифатические, алициклические, ароматические, гетероароматические, смешанные алифатически-алициклические, смешанные алифатически-ароматические, гетероциклические,

смешанные алифатически-гетероциклические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, водород, фтор, хлор, бром, йод, группы $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ с j , означающим число от 0 до 9, $-\text{OR}^{21}$, $-\text{COR}^{21}$, $-\text{CO}_2\text{R}^{21}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^{21}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{21}$, $-\text{SOR}^{21}$, $-\text{SO}_3\text{R}^{21}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$, $-\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$, $-\text{N}=\text{CR}^{21}\text{R}^{22}$, в которых R^{21} и R^{22} независимо друг от друга выбраны из группы, включающей водород, одновалентные замещенные или незамещенные алифатические и ароматические углеводородные остатки с 1-25 атомами углерода, и M означает щелочной металл, формальную половину иона щелочноземельного металла, аммоний или фосфоний, или соседние остатки R^{16} - R^{19} совместно образуют конденсированную замещенную или незамещенную ароматическую, гетероароматическую, алифатическую, смешанную ароматически-алифатическую или смешанную гетероароматически-алифатическую кольцевую систему; причем замещенные углеводородные остатки содержат заместители, выбранные из группы, включающей $-\text{N}(\text{R}^{23})_2$, $-\text{NHR}^{23}$, $-\text{NH}_2$, фтор, хлор, бром, йод, группы $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{23}$, $-\text{C}(\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}^{23}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{O}-\text{R}^{23}$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{R}^{23}$, $-\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{23}$ и/или $-\text{Si}(\text{R}^{23})_3$, R^{18} означает одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода, причем при наличии нескольких углеводородных остатков R^{23} они могут быть одинаковыми или разными, и остатки R^{16} , R^{17} , R^{18} и R^{19} являются одинаковыми или разными.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве фосфорорганического лиганда используют соединение формулы (VIIb-1) или (VIIb-2):



(VIIb-1)



(VIIb-2)

45 в которых k означает 2, остатки R^{16} , R^{17} , R^{18} и R^{19} такие, как в соединениях формул (VIIc-9)-(VIIc-11), Q означает двухвалентный, замещенный или незамещенный, алифатический, алициклический, смешанный алифатически-алициклический, гетероциклический, смешанный алифатически-гетероциклический, ароматический, гетероароматический, смешанный алифатически-ароматический углеводородный остаток с 1-50 атомами углерода, причем алифатическая составляющая остатка Q может содержать атомы кислорода, серы и/или азота, и причем замещенные углеводородные остатки Q в качестве заместителей могут содержать группы, также

50

как для R¹⁶-R¹⁹.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что фосфорорганический лиганд используют в таком молярном отношении к металлу, что фосфорорганический лиганд находится в реакционной смеси в виде свободного лиганда.

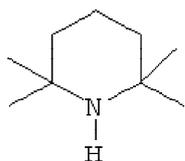
7. Способ по п.1, отличающийся тем, что соединение с олефиновой ненасыщенностью выбирают из группы, включающей замещенные или незамещенные α-олефины, олефины с внутренней двойной связью, циклоолефины, алкенилалкиловые эфиры и алкенолы.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве дополнительного реагента используют, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей воду, амин и спирт.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве металла VIII побочной группы Периодической системы элементов используют кобальт или родий.

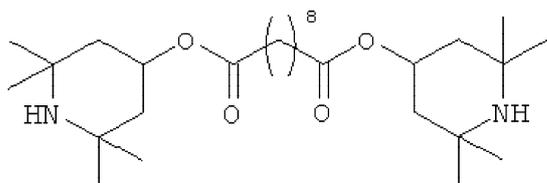
10. Способ по п.1, отличающийся тем, что пространственно-затрудненный вторичный амин используют в реакционной смеси в молярном отношении к металлу катализатора, составляющем от 0,1:1 до 100:1.

11. Смесь для использования в способе карбонилирования по п.1, содержащая комплексный катализатор металла VIII побочной группы Периодической системы элементов, фосфорорганическое соединение в качестве лиганда и, по меньшей мере, один пространственно-затрудненный вторичный амин с единицей 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (II):

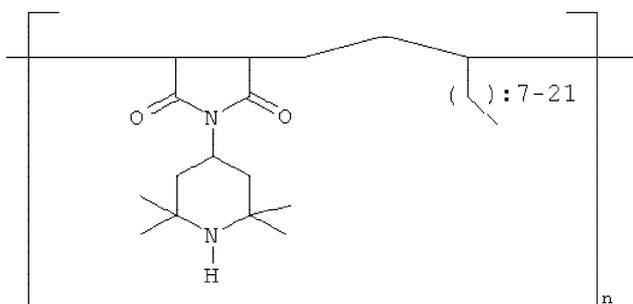


(II)

12. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что в качестве вторичного амина она содержит, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения формул (IIb)-(IIg):

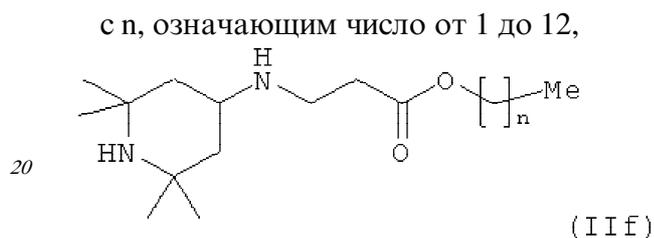
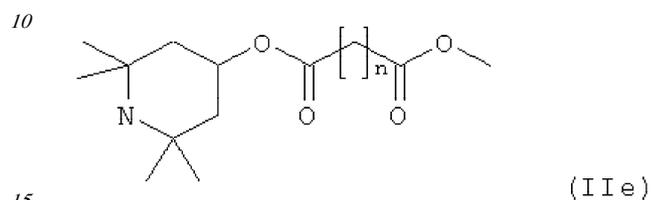
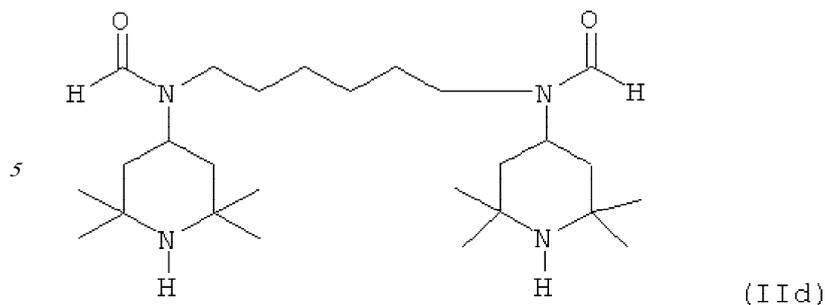


(IIb)

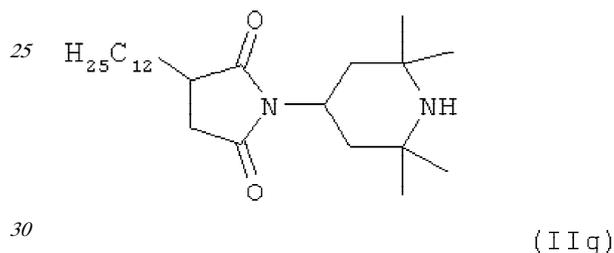


(IIc)

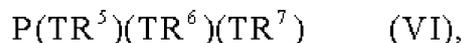
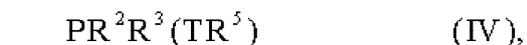
с n, означающим число от 1 до 20,



с n, означающим число от 1 до 17, или



13. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что катализатор в качестве фосфорорганического лиганда содержит, по меньшей мере, одно соединение с двумя или более функциональными группами формул (III)-(VI) или, по меньшей мере, одно из соединений формул (III)-(VI):

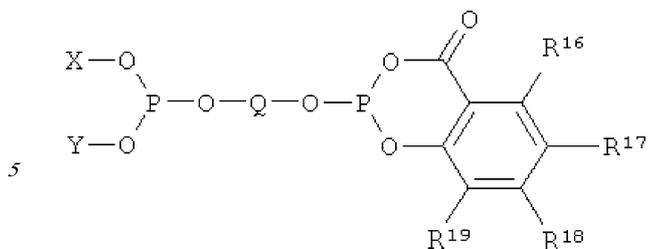


в которых Т означает атом кислорода, NH или NR^8 , и R^2 - R^8 означают одинаковые или разные органические остатки с 1-50 атомами углерода, которые могут быть

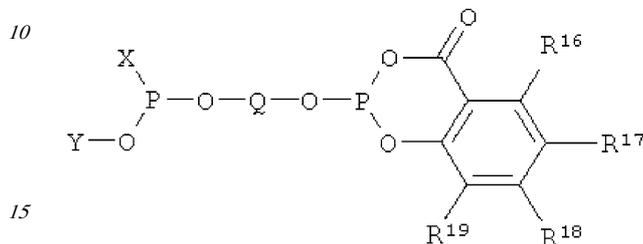
45 соединены друг с другом ковалентной связью.

14. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что катализатор в качестве фосфорорганического лиганда содержит, по меньшей мере, одно соединение формулы (VIIc-9), (VIIc-10) или (VIIc-11):

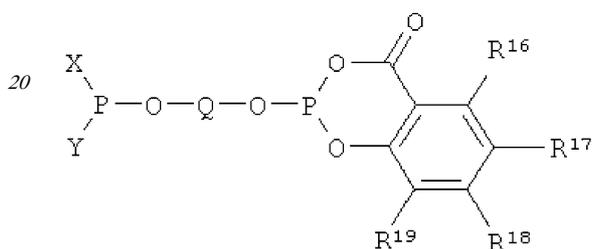
50



(VIIc-9)



(VIIc-10)

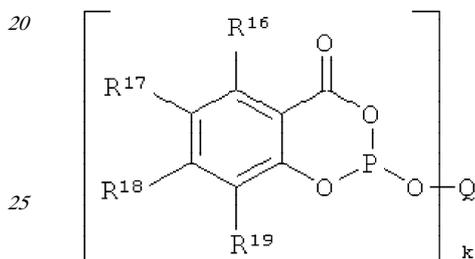


(VIIc-11)

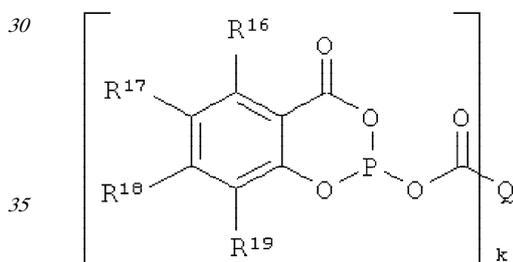
в которых X и Y одинаково означают замещенные или незамещенные, алифатические, алициклические, алифатически-алициклические, гетероциклические, алифатически-гетероциклические, ароматически-ароматические или алифатически-ароматические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, причем X и Y являются одинаковыми или разными или ковалентно соединены друг с другом, и Q означает, по меньшей мере, двухвалентный, замещенный или незамещенный алифатический, эпициклический, алифатически-алициклический, гетероциклический, алифатически-гетероциклический, ароматический, ароматически-ароматический или алифатически-ароматический углеводородный остаток предпочтительно с 1-50 атомами углерода, причем замещенные углеводородные остатки содержат заместители, выбранные из группы, включающей группы $-N(R^{20})_2$, $-NHR^{20}$, $-NH_2$, фтор, хлор, бром, йод, группы $-OH$, $-CN$, $-C(O)-R^{20}$, $-C(O)H$, $-C(O)O-R^{20}$, $-CF_3$, $-O-R^{20}$, $-C(O)N-R^{20}$, $-OC(O)-R^{20}$ и/или $-Si(R^{20})_3$, в которых R^{20} означает одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода, причем при наличии нескольких углеводородных остатков R^{20} они могут быть одинаковыми или разными, и причем $R^{16}-R^{19}$ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей одновалентные замещенные или незамещенные алифатические, алициклические, ароматические, гетероароматические, смешанные алифатически-алициклические, смешанные алифатически-ароматические, гетероциклические, смешанные алифатически-гетероциклические углеводородные остатки с 1-50 атомами углерода, водород, фтор, хлор, бром, йод, группы $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ с j, означающим число от 0 до 9, $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, $-CO_2R^{21}$, $-CO_2M$, $-SR^{21}$, $-SO_2R^{21}$, $-SOR^{21}$, $-SO_3R^{21}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{21}R^{22}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-N=CR^{21}R^{22}$, в которых R^{21} и R^{22} независимо друг от

друга выбраны из группы, включающей водород, одновалентные замещенные или незамещенные алифатические и ароматические углеводородные остатки с 1-25 атомами углерода, и М означает щелочной металл, формальную половину иона щелочноземельного металла, аммоний или фосфоний, или соседние остатки R¹⁶-R¹⁹ совместно образуют конденсированную замещенную или незамещенную, ароматическую, гетероароматическую, алифатическую, смешанную ароматически-алифатическую или смешанную гетероароматически-алифатическую кольцевую систему; причем замещенные углеводородные остатки содержат заместители, выбранные из группы, включающей -N(R²³)₂, -NHR²³, -NH₂, фтор, хлор, бром, йод, группы -ОН, -СN, -С(О)-R²³, -С(О)Н или -С(О)О-R²³, -CF₃, -О-R²³, -С(О)N-R²³, -ОС(О)-R²³ и/или -Si(R²³)₃, R¹⁸ означает одновалентный углеводородный остаток предпочтительно с 1-20 атомами углерода, причем при наличии нескольких углеводородных остатков R²³ они могут быть одинаковыми или разными, и остатки R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ и R¹⁹ являются одинаковыми или разными.

15. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что катализатор в качестве фосфорорганического лиганда содержит соединение формулы (VIIb-1) или (VIIb-2):



(VIIb-1)



(VIIb-2)

40 в которых k означает 2, остатки R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ и R¹⁹ такие, как в соединениях формул (VIIc-9)-(VIIc-11), Q означает двухвалентный, замещенный или незамещенный, алифатический, алициклический, смешанный алифатически-алициклический, гетероциклический, смешанный алифатически-гетероциклический, ароматический, гетероароматический, смешанный алифатически-ароматический углеводородный остаток с 1-50 атомами углерода, причем алифатическая составляющая остатка Q может содержать атомы кислорода, серы и/или азота, и причем замещенные углеводородные остатки Q в качестве заместителей могут содержать группы, аналогичные заместителям остатков R¹⁶-R¹⁹.

50 16. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что она содержит фосфорорганический лиганд в молярном отношении к металлу, составляющем от 0,1:1 до 100:1.

17. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что катализатор в качестве металла VIII побочной группы Периодической системы элементов содержит кобальт или родий.

18. Смесь по п.11, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит стабилизатор в молярном отношении к металлу катализатора, составляющем от 0,1:1 до 100:1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50