(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0065869
(43) 공개일자 2015년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/6574 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01) *C07C 45/50* (2006.01)
C07F 9/6571 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/6574 (2013.01)
B01J 31/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7011948
(22) 출원일자(국제) 2013년09월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/070238
(87) 국제공개번호 WO 2014/056737
국제공개일자 2014년04월17일
(30) 우선권주장
10 2012 218 627.1 2012년10월12일 독일(DE)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
에보니크 데구사 게엠베하
독일 45128 에쎈 렐링하우저 스트라쎄 1-11
(72) 발명자
크리스티안센, 안드레아
독일 18119 로스토크 아나스타시아스트라쎄 7
프랑케, 로베르트
독일 45772 마를 위르딩거 스트라쎄 3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 윤종복

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **상이한 비대칭 비스포스파이트의 혼합물 및 히드로포르밀화를 위한 촉매 혼합물로서의 그의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 비대칭 비스포스파이트의 혼합물, 그의 제조 방법, 및 비스포스파이트와 금속의 착물 화합물을 함유하는 혼합물을 형성하기 위한 금속과의 그의 반응, 및 히드로포르밀화 반응에서의 촉매적으로 활성인 조성물로서의 그의 용도, 및 상응하는 히드로포르밀화 반응에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B01J 31/18 (2013.01)
C07C 45/50 (2013.01)
C07F 9/6571 (2013.01)

(72) 발명자
프리다크, 디르크
독일 45721 할테른 암 제 아우구스투스트라쎄 12
헤쓰, 디에테르
독일 45770 마를 란게에게 145
디발라, 카트린 마리에
독일 45657 레클링하우젠 뵈르스터 베크 83
한네바우에르, 베른트
독일 63165 뮌흘하임 트라히스트라쎄 13

(30) 우선권주장
10 2012 218 625.5 2012년10월12일 독일(DE)
10 2012 218 629.8 2012년10월12일 독일(DE)
10 2012 218 630.1 2012년10월12일 독일(DE)

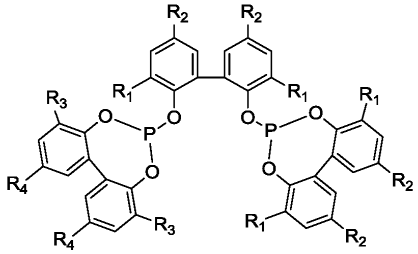
명 세 서

청구범위

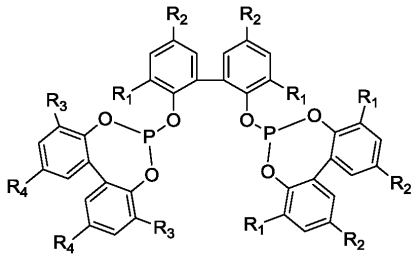
청구항 1

하기 비대칭 화합물 (Ia') 및 (Ia")을 포함하며, 화합물 (Ia') 및 (Ia")은 동일하지 않은 것인 혼합물.

<화학식 Ia'>



<화학식 Ia">



상기 식에서,

R1은 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

R2는 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

R3은 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

R4는 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

P는 추가의 결합에 참여할 수 있다.

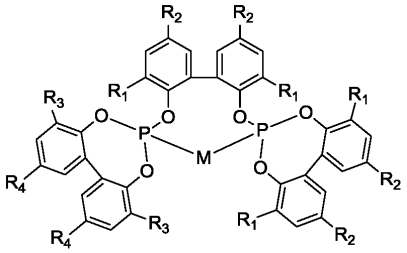
청구항 2

제1항에 있어서, 화합물 (Ia')의 함량이 99.5 내지 0.5 mol%의 범위 내에 있고, 화합물 (Ia")의 함량이 0.5 내지 99.5 mol%의 범위 내에 있는 것인 혼합물.

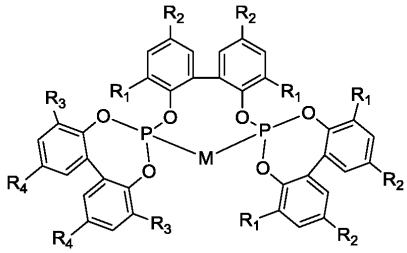
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식 Ib' 및 Ib"의 비스포스파이트를 포함하며, 화합물 (Ib') 및 (Ib")은 동일하지 않은 것인 혼합물.

<화학식 Ib'>



<화학식 Ib">



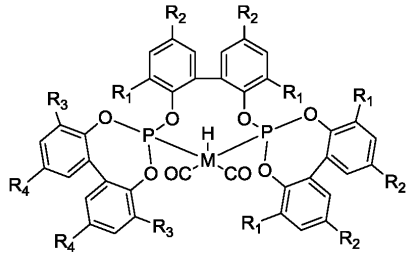
상기 식에서, M은 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로부터 선택되고,

M은 추가의 결합에 참여할 수 있다.

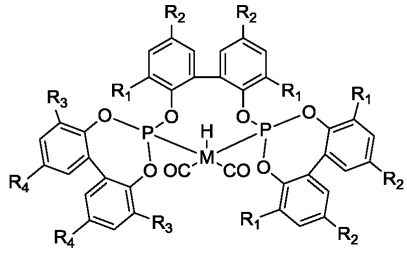
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 Ic' 및 Ic"의 화합물을 포함하며, 화합물 (Ic') 및 (Ic")은 동일하지 않은 것인 혼합물.

<화학식 Ic'>



<화학식 Ic">



상기 식에서, M은 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로부터 선택된다.

청구항 5

제4항에 있어서, M에 결합되지 않은 하나 이상의 화합물 (Ia') 또는 (Ia")을 추가로 포함하는 혼합물.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, M이 Rh인 혼합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R1이 -Me이고, R3은 -Me이 아닌 것인 혼합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, R2가 -Me이고, R4는 -Me이 아닌 것인 혼합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, R1 및 R2가 각각 -Me인 혼합물.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R1이 -tBu이고, R3은 -tBu이 아닌 것인 혼합물.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R2가 -OMe이고, R4는 -OMe이 아닌 것인 혼합물.

청구항 12

- 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 혼합물, 및
- 염기, 유기 아민, 에폭시드, 완충 용액, 이온 교환제로부터 선택된 추가의 성분

을 포함하는 조성물.

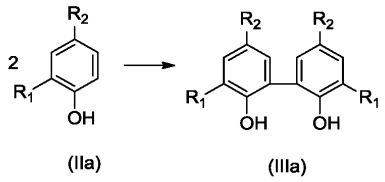
청구항 13

제12항에 있어서, 유기 아민이 하나 이상의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 단위를 갖는 것인 조성물.

청구항 14

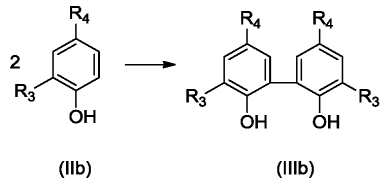
a) 하기 반응식 A에 따라 산화성 커플링시키는 방법 단계,

<반응식 A>



b) 하기 반응식 B에 따라 산화성 커플링시키는 방법 단계,

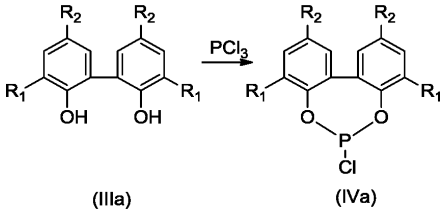
<반응식 B>



(IIb) (IIIb)

c) 하기 반응식 C에 따라 a)로부터의 생성물을 PCl_3과 반응시키는 방법 단계,

<반응식 C>



(IIIa) (IVa)

d) b)로부터의 생성물을 c)로부터의 생성물과 반응시켜 비스포스파이트를 생성하는 방법 단계,

e) 방법 단계 a) 내지 d)를 반복하는 방법 단계로서, 여기서 R1 내지 R4 라디칼은 이들이 제1 실행과 전부 동일하지는 않도록 선택되는 것인 방법 단계, 및

f) 제1 및 제2 실행으로부터의 화합물을 혼합하는 방법 단계

를 포함하는, 제1항에 따른 혼합물의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

g) M과 반응시켜 (Ic') 및 (Ic")을 생성하는 방법 단계로서, 여기서 M은 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로부터 선택되는 것인 방법 단계

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

불포화 화합물 및 그의 혼합물의 히드로포르밀화 반응에서의 촉매로서의, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 용도.

청구항 17

- 제12항 또는 제13항에 따른 조성물, 및

- 일산화탄소 및 수소를 포함하는 가스 혼합물

을 사용하는, 불포화 화합물 및 그의 혼합물의 히드로포르밀화 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 불포화 화합물 및 그의 혼합물이

- 스팀크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물;

- 촉매적으로 작업되는 크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물;

- 올리고머화 작업으로부터의 탄화수소 혼합물;

- 다중불포화 화합물을 포함하는 탄화수소 혼합물;

- 불포화 카르복실산 유도체

로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 탄화수소 혼합물이 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 불포화 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비대칭 비스포스파이트의 혼합물, 그의 제조 방법, 비스포스파이트와 금속의 착물을 포함하는 혼합물을 생성하기 위한 금속과의 그의 반응, 및 히드로포르밀화 반응에서의 촉매적으로 활성인 조성물로서의 그의 용도, 및 또한 히드로포르밀화 반응 자체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 하나의 탄소 원자를 더 갖는 알데히드를 생성하기 위한 촉매의 존재 하의 올레핀 화합물, 일산화탄소 및 수소 사이의 반응은 히드로포르밀화 또는 옥소 방법으로서 공지되어 있다. 이러한 반응에서 사용되는 촉매는 빈번하게는 원소 주기율표의 VIII족의 전이 금속의 화합물이다. 공지된 리간드는, 예를 들어 각각 3가 인 P^{III}을 갖는 포스핀, 포스파이트 및 포스포나이트의 부류로부터의 화합물이다. 올레핀의 히드로포르밀화의 진술의 양호한 개요는 [B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996] 또는 [R. Franke, D. Selent, A. Boerner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803]에서 발견할 수 있다.

[0003] 모든 촉매적으로 활성인 조성물은 그의 특정한 이점을 갖는다. 따라서, 공급원료 및 표적 생성물에 따라, 상이한 촉매적으로 활성인 조성물이 사용된다.

[0004] 로듐-비스포스파이트 착물을 기초로 하는 촉매적으로 활성인 조성물은 주로 말단 히드로포르밀화 생성물을 형성하는 말단 및 내부 이중 결합을 갖는 선형 올레핀의 히드로포르밀화에 적합하다. 대조적으로, 내부 이중 결합을 갖는 분지형 올레핀은 단지 적은 정도로 전환된다. 이들이 전이 금속 부위에 배위결합되는 경우, 이러한 포스파이트는 증진된 활성의 촉매를 발생시키나, 이러한 촉매적으로 활성인 조성물의 유효 수명 특징은 만족스럽지 못하며, 하나의 이유는 포스파이트 리간드의 가수분해 감도이다. 포스파이트 리간드를 위한 출발 물질로서 치환된 비스아릴디올을 사용하는 것은 EP 0 214 622 또는 EP 0 472 071에 기재된 바와 같이 상당한 개선을 달성하였다.

[0005] 문헌에 따라, 로듐을 기초로 하는 이러한 리간드의 촉매적으로 활성인 조성물은 α-올레핀의 히드로포르밀화에서 매우 활성이다. 특허 US 4 668 651, US 4 748 261 및 US 4 885 401에는 α-올레핀, 또한 2-부텐을 높은 n/i 선택성으로 말단 히드로포르밀화 생성물로 전환시킬 수 있는 폴리포스파이트 리간드가 기재되어 있다. 이러한 유형의 두자리 리간드를 부타디엔의 히드로포르밀화에 대해 또한 사용하였다 (US 5 312 996).

[0006] EP 1 294 731에 개시된 비스포스파이트는 n-옥텐 혼합물의 히드로포르밀화에서 최대 98%의 올레핀 전환율을 갖는다. 그러나, 역시 요망되는 노난알에 대한 n-선택성은 36.8%에서 최대 57.6%까지의 개선을 필요로 한다. 산업적 작업에서 촉매적으로 활성인 조성물의 사용이 시간보다는 일수(day)로 측정되는 유효 수명을 필요로 한다는 점이 더욱 사실이다.

[0007] US 4 769 498 이후로 개시되는 바와 같이 문헌은 대칭 비스포스파이트의 합성, 및 불포화 화합물의 히드로포르밀화를 위한 촉매적으로 활성인 전이 금속-함유 조성물에서의 그의 용도를 개시한다.

[0008] US 4 769 498, 및 또한 US 5 723 641에서, 바람직하게 대칭 비스포스파이트가 제조되고 히드로포르밀화를 위한 리간드로서 사용된다. 히드로포르밀화에서 사용되는 대칭 비스포스파이트 리간드는 저온에서 제조된다. 이들 US 문헌에 따라, 더 높은 온도는 재배열 및 궁극적으로 여기서 원치 않는 비대칭 비스포스파이트를 초래할 것이기 때문에 이러한 저온의 준수가 절대적으로 필요하다.

[0009] US 5 288 918의 컬럼 8에서 화학식 V하에 개시된 비스포스파이트는 대칭 비스포스파이트이다. 비스포스파이트는 컬럼 11의 표에서 참조 번호 2 및 3에 대한 경우에서와 같이 심지어 X^1 및 X^2가 상이한 라디칼인 경우에도 대칭이다.

[0010] 보통, 선행 기술에서, 각각의 경우에 다른 이성질체가 시스템의 전체 성능에 강하게 악영향을 가하기 때문에 최대 순도의 리간드가 히드로포르밀화 반응에서 사용된다. 일반적으로, 오직 대칭 리간드만이 히드로포르밀화에서 사용되기 때문에 비대칭 이성질체가 부성분으로서 존재하였을 것이다.

[0011] WO 2007/149143에는 중합체 수지를 위한 산화방지제로서 사용되는 두 모노포스파이트의 혼합물이 기재되어 있다.

[0012] 히드로포르밀화에서의 두 비대칭 비스포스파이트의 용도는 현재까지 기재된 바 없다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 기술적 목적은 불포화 화합물의 히드로포르밀화에서 선행 기술로부터의 상기 기술된 단점을 갖지 않으며, 대신에 다음의 특성을 갖는 신규한 리간드를 제공하는 것이다:

[0014] 1.) 높은 활성, 및

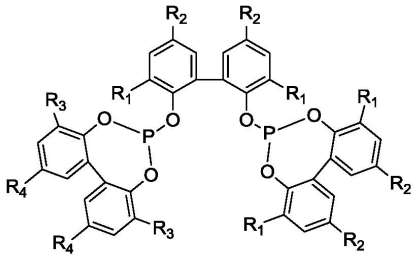
[0015] 2.) 히드로포르밀화에 관한 높은 n-위치선택성 및

[0016] 3.) 높은 유효 수명.

[0017] 높은 유효 수명은 추가의 성분과 더불어 리간드를 포함하는 히드로포르밀화-활성 조성물이 히드로포르밀화-억제 성분, 예를 들어 "독성 포스파이트"에 대한 이러한 리간드의 분해 및/또는 이러한 리간드의 해체에 대해 낮은 경향을 가짐을 의미한다.

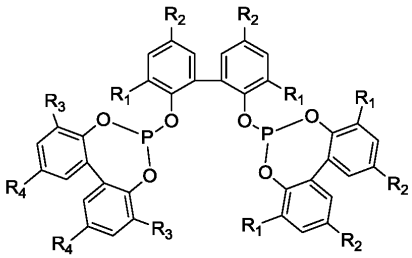
[0018] 상기 목적은 하기 화합물 (Ia') 및 (Ia")을 포함하는 비대칭 비스포스파이트의 혼합물에 의해 달성된다:

[0019] <화학식 Ia'>



[0020]

[0021] <화학식 Ia">



[0022]

[0023] 상기 식에서,

[0024] R1은 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

[0025] R2는 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

[0026] R3은 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

[0027] R4는 -Me, -tBu, -OMe로부터 선택되고;

[0028] P는 추가의 결합에 참여할 수 있고,

[0029] 화합물 (Ia') 및 (Ia")은 동일하지 않다.

[0030] Ia' 및 Ia"는 각각 비대칭이다. 이와 같이, 두 상이한 비대칭 비스포스파이트의 혼합물이 존재한다. "비대칭"은 R1이 R3과 동일한 경우, 동시에 R2는 R4와 동일할 수 없음을 의미한다. 또는, R2가 R4와 동일한 경우, 동시에 R1은 R3과 동일할 수 없다.

[0031] 한 실시양태에서, 화합물 (Ia')의 함량은 99.5 내지 0.5 mol%의 범위 내에 있고, 화합물 (Ia")의 함량은 0.5 내지 99.5 mol%의 범위 내에 있다.

[0032] 두 화합물 (Ia') 및 (Ia")의 합은 100 mol%이다.

[0033] 다양한 R 라디칼에 대한 예로서, 화합물 (1Ia') 및 (1Ia")이 하기 표 1에 요약되어 있다.

표 1

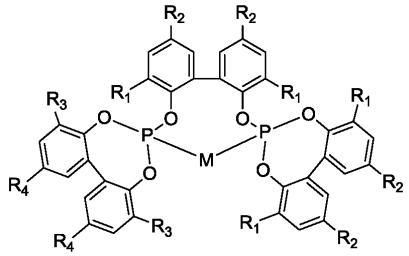
[0034]

	이성질체	R1	R2	R3	R4
(1Ia')	(Ia')	-Me	-Me	-tBu	-OMe
(1Ia")	(Ia")	-tBu	-OMe	-Me	-Me

[0035] 한 실시양태에서, 혼합물은 하기 화합물 Ib' 및 Ib"을 포함한다:

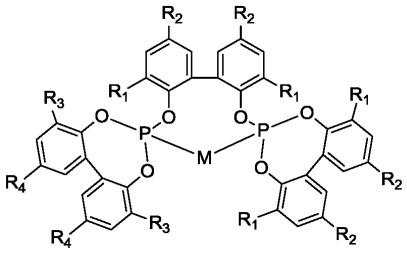
[0036] <화학식 Ib'>

[0037]



[0038] <화학식 Ib">

[0039]



[0040] 상기 식에서, M은 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로부터 선택되고,

[0041] M은 추가의 결합에 참여할 수 있고,

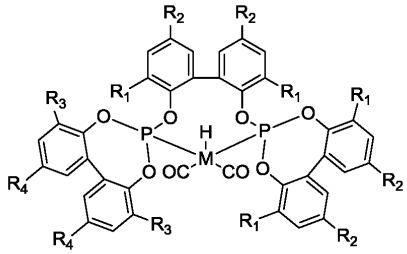
[0042] 화합물 (Ib') 및 (Ib")은 동일하지 않다.

[0043] 한 실시양태에서, 화합물 (Ib')의 함량은 99.5 내지 0.5 mol%의 범위 내에 있고, 화합물 (Ib")의 함량은 0.5 내지 99.5 mol%의 범위 내에 있다.

[0044] 두 화합물 (Ib') 및 (Ib")의 합은 100 mol%이다.

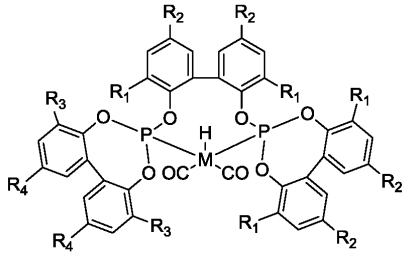
[0045] 한 실시양태에서, 혼합물은 하기 화합물 Ic' 및 Ic"을 포함한다:

[0046] <화학식 Ic'>



[0047]

[0048] <화학식 Ic">



[0049]

[0050] 상기 식에서, M은 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로부터 선택되고,

[0051] 화합물 (Ic') 및 (Ic")은 동일하지 않다.

[0052] 한 실시양태에서, 화합물 (Ic')의 함량은 99.5 내지 0.5 mol%의 범위 내에 있고, 화합물 (Ic")의 함량은 0.5 내지 99.5 mol%의 범위 내에 있다.

[0053] 두 화합물 (Ic') 및 (Ic")의 합은 100 mol%이다.

[0054] 한 실시양태에서, 혼합물은 M에 결합되지 않은 하나 이상의 화합물 (Ia') 또는 (Ia")을 포함한다.

[0055] 한 실시양태에서, M은 Rh이다.

[0056] 한 실시양태에서, R1은 -Me이고, R3은 -Me이 아니다.

[0057] 한 실시양태에서, R2는 -Me이고, R4는 -Me이 아니다.

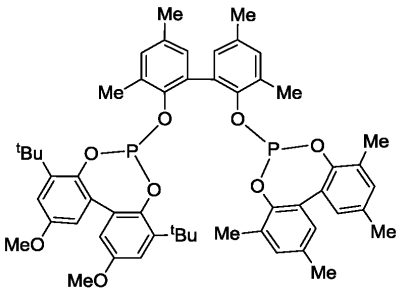
[0058] 한 실시양태에서, R1 및 R2는 각각 -Me이다.

[0059] 한 실시양태에서, R1은 -tBu이고, R3은 -tBu이 아니다.

[0060] 한 실시양태에서, R2는 -OMe이고, R4는 -OMe이 아니다.

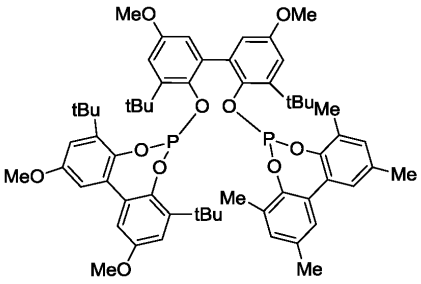
[0061] 바람직한 실시양태에서, 비스포스파이트는 하기 구조 (1Ia') 및 (1Ia")를 갖는다:

[0062] <화학식 1Ia'>



[0063]

[0064] <화학식 1Ia">



[0065]

[0066] 혼합물뿐만 아니라, 후자를 포함하는 조성물을 또한 청구한다.

[0067] - 상기 기재된 혼합물,

[0068] - 염기, 유기 아민, 에폭시드, 완충 용액, 이온 교환제로부터 선택된 추가의 성분

[0069] 을 포함하는 조성물.

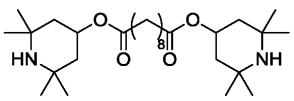
[0070] 바람직한 실시양태에서, 사용되는 추가의 성분은 입체 장애 2급 아민이다.

[0071] 또한, 2종 이상의 입체 장애 아민을 포함하는 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0072] 조성물은 혼합물 외에도 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 단위를 갖는 하나 이상의 아민을 포함하는 상기 기재된 혼합물을 포함한다.

[0073] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 방법에서, 바람직하게는 하기 화학식 7을 갖는 아민, 디-4-(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐) 세바케이트가 사용된다.

[0074] <화학식 7>



[0075]

[0076] 본 발명의 조성물에서 특히 바람직한 금속은 로듐이다.

[0077] 혼합물 자체뿐만 아니라, 불포화 화합물과 그의 혼합물의 히드로포르밀화 반응에서의 촉매로서의 그의 용도를 또한 청구한다.

[0078] 불포화 화합물 및 그의 혼합물의 히드로포르밀화 방법을 추가로 청구한다.

[0079] - 상기 기재된 조성물, 및

[0080] - 일산화탄소 및 수소를 포함하는 가스 혼합물

[0081] 을 사용하는 불포화 화합물 및 그의 혼합물의 히드로포르밀화 방법.

[0082] 방법의 한 변형에서, 불포화 화합물 및 그의 혼합물은 다음으로부터 선택된다:

[0083] - 스팀크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물;

[0084] - 촉매적으로 작업되는 크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물;

[0085] - 올리고머화 작업으로부터의 탄화수소 혼합물;

[0086] - 다중불포화 화합물을 포함하는 탄화수소 혼합물;

[0087] - 불포화 카르복실산 유도체.

[0088] 본 발명에 따른 방법에서 히드로포르밀화되는 불포화 화합물은 석유화학 가공 플랜트에서 수득된 탄화수소 혼합물을 포함한다. 이들의 예는 C_4 분획으로 불리는 것을 포함한다. 그로부터 대부분의 다중불포화 탄화수소가 제거되었고 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있는 C_4 분획의 전형적인 조성물이 하기 표 2에 열거되어 있다 (DE 10 2008 002188 참조).

표 2

	스팀크래킹 플랜트		스팀크래킹 플랜트		촉매적 크래킹 (Catalytic cracking) 플랜트	
성분	HCC_4	HCC_4 / SHP	라프. (Raff.) I	라프. I / SHP	CC_4	CC_4 / SHP
이소부탄 [질량%]	1 - 4.5	1 - 4.5	1.5 - 8	1.5 - 8	37	37
n-부탄 [질량%]	5 - 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	13	13
E-2-부텐 [질량%]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	12	12
1-부텐 [질량%]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	12	12
이소부텐 [질량%]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	15	15
Z-2-부텐 [질량%]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	11	11
1,3-부타디엔 [질량ppm]	500 - 8000	0 - 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50

[0089]

[0090] 핵심내용:

[0091] - HCC_4: 촉매의 추가의 조정 없이 1,3-부타디엔의 수소화 후 스팀크래킹 플랜트 (높은 가혹도)로부터의 C_4 분획으로부터 수득된 전형적인 C_4 혼합물.

[0092] - HCC_4 / SHP: 1,3-부타디엔의 잔류물이 선택적 수소화 공정/SHP에서 추가로 환원된 HCC_4 조성물.

[0093] - 라프. I (라피네이트 I): 1,3-부타디엔의 제거 후 (예를 들어, NMP 추출 정류에 의해), 스팀크래킹 플랜트

(높은 가혹도)로부터의 C_4 분획으로부터 수득된 전형적인 C_4 혼합물.

[0094] - 라프. I/SHP: 1,3-부타디엔의 잔류물이 선택적 수소화 공정/SHP에서 추가로 환원된 라프. I 조성물.

[0095] - CC_4: 촉매적 크래킹 플랜트로부터 수득된 C_4 분획의 전형적인 조성물.

[0096] - CC_4 / SHP: 1,3-부타디엔의 잔류물이 선택적 수소화 공정/SHP에서 추가로 환원된 C_4 분획의 조성물.

[0097] 방법의 한 변형에서, 불포화 화합물 또는 그의 혼합물은 다음으로부터 선택되었다:

[0098] - 스팀크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물;

[0099] - 촉매적으로 작업되는 크래킹 플랜트, 예를 들어 FCC 크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물;

[0100] - 균일 상 및 불균일 상에서의 올리고머화 작업, 예를 들어 옥톨(OCTOL), 디머솔(DIMERSOL), 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch), 폴리가스(Polygas), 캐트폴리(CatPoly), 인알크(InAlk), 폴리나프타(Polynaphtha), 셀렉토폴(Selectopol), MOGD, COD, EMOGAS, NExOCTANE 또는 SHOP 공정으로부터의 탄화수소 혼합물;

[0101] - 다중불포화 화합물을 포함하는 탄화수소 혼합물;

[0102] - 불포화 카르복실산 유도체.

[0103] 방법의 한 변형에서, 혼합물은 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 불포화 화합물을 포함한다.

[0104] 방법의 특정한 변형에서, 혼합물은 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 불포화 화합물을 포함한다.

[0105] 방법의 추가의 변형에서, 혼합물은 다중불포화 탄화수소를 포함한다. 특정한 실시양태에서, 혼합물은 부타디엔을 포함한다.

[0106] 본 발명에 따른 방법에서 히드로포르밀화되는 불포화 화합물은 불포화 카르복실산 유도체를 추가로 포함한다. 특정한 실시양태에서, 이러한 불포화 카르복실산 유도체는 지방산 에스테르로부터 선택된다.

[0107] 본 발명에 따른 방법은 실시예에서 상세히 개시되는 여러 실시양태에서 수행된다.

[0108] 본 발명의 다상 반응 혼합물은 일산화탄소 및 수소로 이루어진 가스 혼합물뿐만 아니라, 상기 개시된 바와 같은 하나 이상의 불포화 화합물을 포함하고, 증기 분해, 촉매적으로 작업되는 크래킹 플랜트 또는 올리고머화 작업으로부터 유래되거나, 단일불포화 및/또는 다중불포화 탄소 화합물의 다른 공급원을 함유하는 탄화수소 혼합물 또는 불포화 카르복실산 유도체뿐만 아니라, 이어지는 실시예에서 기술되는 바와 같은 이러한 불포화 화합물의 하나 이상의 히드로포르밀화 생성물, 및 상기 개시된 바와 같은 각각의 경우에서 사용되는 조성물을 포함한다.

[0109] 도 1은 계산된 착물 (Ic')을 나타내며, 여기서 R1 = Me, R2 = Me, R3 = tBu, R4 = OMe 및 M = Rh이다.

[0110] 본 발명의 화학식 Ic' 및 Ic"의 착물은 히드로포르밀화 반응 동안 계 내에서 형성된다.

[0111] 본 발명의 특정한 실시양태에서, 착물 (Ic') 및 (Ic")은 비결합 비스포스파이트와 함께 존재한다.

[0112] 금속으로서 로듐을 갖는 히드리도카르보닐 착물 (Ic')을 이론적 계산을 사용하여 특성분석하였다. 결과는 부록의 도 1에 나타나 있다.

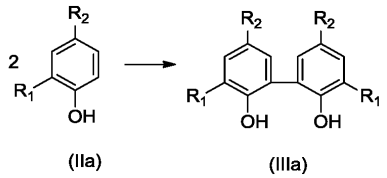
[0113] BP86 범함수 및 def-SV(P) 베이스 세트로 구조 계산을 수행하였다.

[0114] 밀도 범함수 이론 (DFT)을 기초로 하는 터보몰(Turbomole) 프로그램 패키지를 사용하여 모델 구조에 대한 구조 계산을 수행하였다 ([R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, Chem. Phys. Lett., 1989, 162, 16]; 터보몰 V6.3 2011, 칼스루에 대학교(University of Karlsruhe) 및 칼스루에 게엠베하 연구소(Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) (1989-2007), 터보몰 게엠베하 (2007년 이후로) 개발. http://www.turbomole.com). BP86 범함수 ([S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200]; [A. D. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098]; [J. Perdew, Phys. Rev. B, 1986, 33, 8822]) 및 def-SV(P) 베이스 세트 (A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys., 1992, 97, 2571)를 사용하였다.

[0115] 더욱이, 상기 기재된 혼합물의 제조 방법을 또한 청구한다.

[0116] a) 하기 반응식 A에 따라 산화성 커플링시키는 방법 단계,

[0117] <반응식 A>

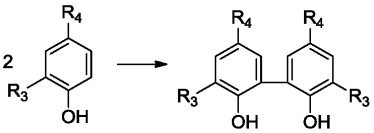


(IIa) (IIIa)

[0118]

[0119] b) 하기 반응식 B에 따라 산화성 커플링시키는 방법 단계,

[0120] <반응식 B>

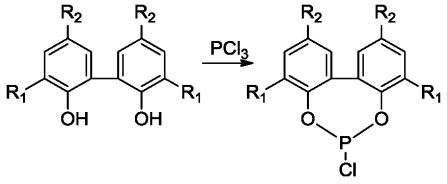


(IIb) (IIIb)

[0121]

[0122] c) 하기 반응식 C에 따라 a)로부터의 생성물을 PCl_3과 반응시키는 방법 단계,

[0123] <반응식 C>



(IIIa) (IVa)

[0124]

[0125] d) b)로부터의 생성물을 c)로부터의 생성물과 반응시켜 비스포스파이트를 생성하는 방법 단계,

[0126] e) 방법 단계 a) 내지 d)를 반복하는 방법 단계로서, 여기서 R1 내지 R4 라디칼은 이들이 제1 실행과 전부 동일하지는 않도록 선택되는 것인 방법 단계,

[0127] f) 제1 및 제2 실행으로부터의 화합물을 혼합하는 방법 단계

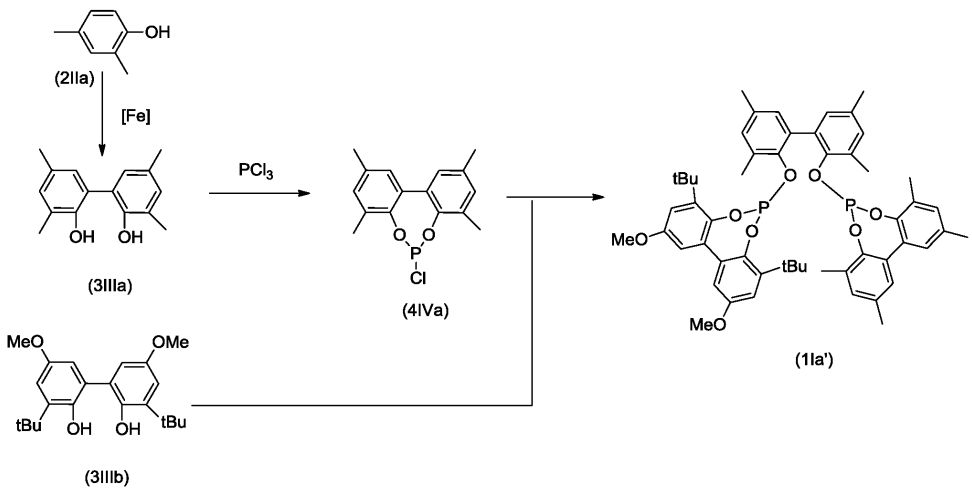
[0128] 를 포함하는 상기 기재된 바와 같은 혼합물의 제조 방법.

[0129] 방법의 한 변형에서, 이는 다음의 방법 단계를 추가로 포함한다:

[0130] g) M과 반응시켜 (Ic') 및 (Ic")을 생성하는 방법 단계로서, 여기서 M은 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로부터 선택되는 것인 방법 단계.

[0131] **실시예**

[0132] **화합물 (1Ia')의 합성을 위한 일반적인 반응식**



[0133]

[0134] **약어:**

[0135] DM수 = 탈염수

[0136] CPG = 코어-당김 정밀 유리

[0137] ACN = 아세토니트릴

[0138] EtOAc = 에틸 아세테이트

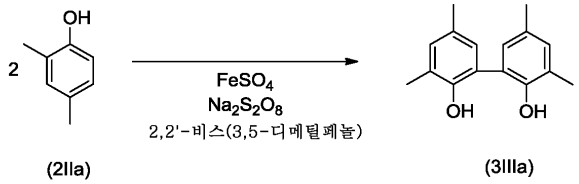
[0139] acac = 아세틸아세토네이트

[0140] NEt_3 = 트리에틸아민

[0141] TIPB = 1,2,4,5-테트라이소프로필벤젠

[0142] 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) (3IIIa)의 합성

[0143] 전구체로서 사용된 비페놀 (3IIIa)을 이어지는 합성 방법에 의해 제조하였다.



[0144]

[0145] CPG 교반기, 중간 부분 및 유리 교반기를 갖는 500 ml 슐렝크(Schlenk)에 150 ml의 DM수 및 5 ml의 시클로헥산 중의 1.42 g (0.005 mol)의 황산철(II) 7수화물 및 12.35 g (0.1 mol)의 2,4-디메틸페놀을 먼저 충전하고, 혼합물을 40℃로 가열하였다.

[0146] 100 ml 비커에서, 25.36 g (0.146 mol)의 과황산나트륨을 80 ml의 DM수에 용해시켰다. 반응의 시작에서, $Na_2S_2O_8$ 용액의 적은 부분을 페놀에 첨가하였다. 후속적으로, 용액의 더 적은 부분을 매 10 분 마다 첨가하였다. 30 분 후, $Na_2S_2O_8$ 용액의 첨가를 종료하였다.

[0147] 5 시간의 반응 시간 후, 300 ml의 시클로헥산 및 200 ml의 물을 20 분 동안 교반하여 둔 반응 용액에 첨가하고, 이어서 가온하면서 분별 깔대기로 옮겼다.

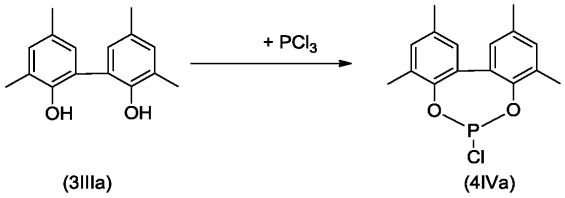
[0148] 유기 상을 제거하고 건조 상태로 농축시켰다. 생성물 (3IIIa)을 69% 수율로 수득하였다 (10.6 g).

[0149] 이어지는 모든 제조는 보호 가스 하에 표준 슐렝크 기법으로 수행하였다. 용매를 사용 전에 적합한 건조제 상

에서 건조시켰다 (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Author), Christina Chai (Author), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6th edition, Oxford 2009).

[0150] NMR 분광법을 사용하여 생성물을 특성분석하였다. 화학적 이동 (δ)을 ppm으로 기록하였다. ^{31}P NMR 시그날은 $SR_{31P} = SR_{1H}{}^{*} (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H}{}^{*}$ 0.4048에 따라 기록되었다 ([Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795 - 1818]; [Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84]. ^{31}P NMR을 사용하여, 리간드의 함량을 측정하였다.

[0151] 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 클로로포스파이트 (4IVa)의 합성

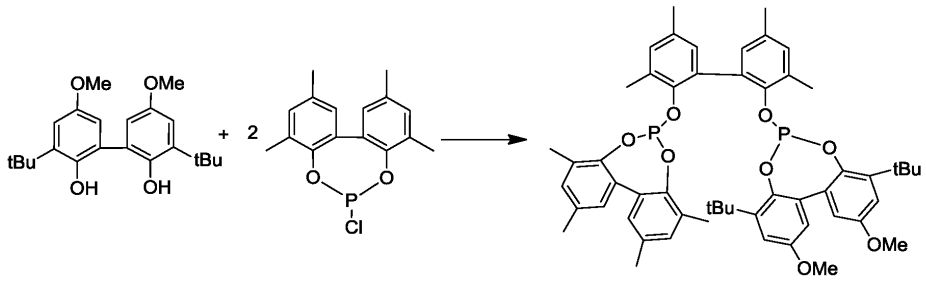


(3IIIa) (4IVa)

[0152]

[0153] 마그네틱 교반기를 갖는 고정된 2 l 슐렝크에 440 ml의 삼염화인을 먼저 충전하였다. 120 g의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀)을 제2의 고정된 1 l 슐렝크로 칭량하고, 교반하면서 500 ml의 무수 톨루엔을 첨가하였다. 비페놀-톨루엔 현탁액을 63℃에서 4 시간 내에 삼염화인으로 계량첨가하였다. 첨가의 완료시, 반응 혼합물을 온도에서 밤새 교반하였다. 다음날 아침, 용액을 가온하면서 (45℃) 농축시키고, 생성물을 96.5% 수율로 수득하였다 (153 g). ^{31}P NMR: 175.59 (94.8%의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 클로로포스파이트), 4.4%의 다양한 PCl 화합물, 0.8%의 P-H 화합물.

[0154] **순수한 리간드 (1Ia')의 제조를 위한 본 발명의 합성 변형예**



(3IIIb) (4IVa) (1Ia')

[0155]

[0156] 변형 1: ACN/NEt_3

[0157] 1000 ml 슐렝크에서, 보호 가스 하에, 38.75 g (0.121 mol)의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 클로로포스파이트를 150 ml의 탈기된 ACN에 용해시키고, 35℃로 가열하였다. 제2 슐렝크 (500 ml)에서, 20.1 g (0.056 mol)의 3,3'-디-tert-부틸-5,5'-디메톡시-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올을 150 ml의 탈기된 ACN에 용해시키고, 40.9 ml의 탈기된 트리에틸아민 (0.29 mol)을 교반하면서 첨가하였다. 이어서 비페놀/트리에틸아민 용액을 클로로포스파이트 용액에 서서히 적가하였다. 1 시간의 추가의 반응 시간 후, 반응 용액을 45℃에서 밤새 교반하였다.

[0158] 이러한 고체를 75℃에서 1.5 시간 동안 탈기된 ACN에 교반하고, 프릿을 사용하여 제거하고, 온난한 ACN으로 세척하였다. 후속적으로, 생성물을 35℃에서 1.5 시간 동안 무수 톨루엔에 교반하고, 프릿을 사용하여 제거하였다. 표적 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (33 g, 66%). ^{31}P NMR (202.4 MHz, 톨루엔-d_8): 142.5 및 140.9 (100%).

[0159] 변형 2: $EtOAc/NEt_3$

[0160] 100 ml 슐렝크에서, 보호 가스 하에, 7.3 g (21.0 mmol)의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 클로로포스파이트를 15 ml의 탈기된 에틸 아세테이트에 용해시키고, 35℃로 가열하였다. 제2 슐렝크 (100 ml)에서, 3.9 g (9.5 mmol)의 3,3'-디-tert-부틸-5,5'-디메톡시-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올을 7.0 ml의 NEt_3에 용해시켰다. 후속적으로, 비페놀/트리에틸아민 용액을 20 분 내에 클로로포스파이트 용액에 서서히 적가하였다. 용액을 35℃에서 추가의 1 시간 동안 교반하고, 이어서 45℃에서 밤새 교반하였다.

[0161] 이러한 고체를 75℃에서 1.5 시간 동안 탈기된 ACN에 교반하고, 프릿을 사용하여 제거하고, 온난한 ACN으로 세척하였다. 후속적으로, 생성물을 35℃에서 1.5 시간 동안 무수 톨루엔에 교반하고, 프릿을 사용하여 제거하였다.

[0162] 표적 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (5.0 g, 58%). ^{31}P NMR (202.4 MHz, 톨루엔-d_8): 142.5 및 140.9 (100%).

[0163] 변형 3: EtOAc/피리딘

[0164] 250 ml 슐렝크에서, 보호 가스 하에, 10.07 g (31.0 mmol)의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 클로로포스파이트를 20 ml의 탈기된 에틸 아세테이트에 용해시키고, 45℃로 가열하였다. 제2 슐렝크 (50 ml)에서, 5.54 g (15 mmol)의 3,3'-디-tert-부틸-5,5'-디메톡시-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올을 26 ml의 에틸 아세테이트 및 5.2 ml의 탈기된 피리딘에 용해시켰다. 후속적으로, 비페놀/피리딘 용액을 30 분 내에 클로로포스파이트 용액에 서서히 적가하였다. 용액을 45℃에서 밤새 교반하였다.

[0165] 다음날, 용액을 여과하고, 고체를 ACN으로 세척하였다. 표적 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (4.2g, 31%). ^{31}P NMR (202.4 MHz, 톨루엔-d_8): 142.2 및 141.1 (100%).

[0166] 변형 4: -20℃에서의 저온 실험의 수행

[0167] 250 ml 슐렝크에서, 보호 가스 하에, 8.0 g (0.025 mol)의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 클로로포스파이트를 30 ml의 탈기된 ACN에 용해시키고, -20℃로 냉각시켰다. 제2 슐렝크 (100 ml)에서, 4.32 g (0.012 mol)의 3,3'-디-tert-부틸-5,5'-디메톡시-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올을 30 ml의 탈기된 ACN에 용해시키고, 8.5 ml의 탈기된 트리에틸아민을 교반하면서 첨가하였다. 이어서, 비페놀/트리에틸아민 용액을 -20℃에서 클로로포스파이트 용액에 서서히 적가하였다. 첨가의 완료시, -20℃에서 추가의 4 시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 용액을 -10℃에서 다음날까지 밤새 교반하였다. -20℃의 반응 온도에서 낮 동안 그리고 -10℃에서 밤새 이러한 절차를 3 일 동안 반복하여 수행하였다. 그 후에, 반응 혼합물을 3 시간 내에 실온이 되게 하였다.

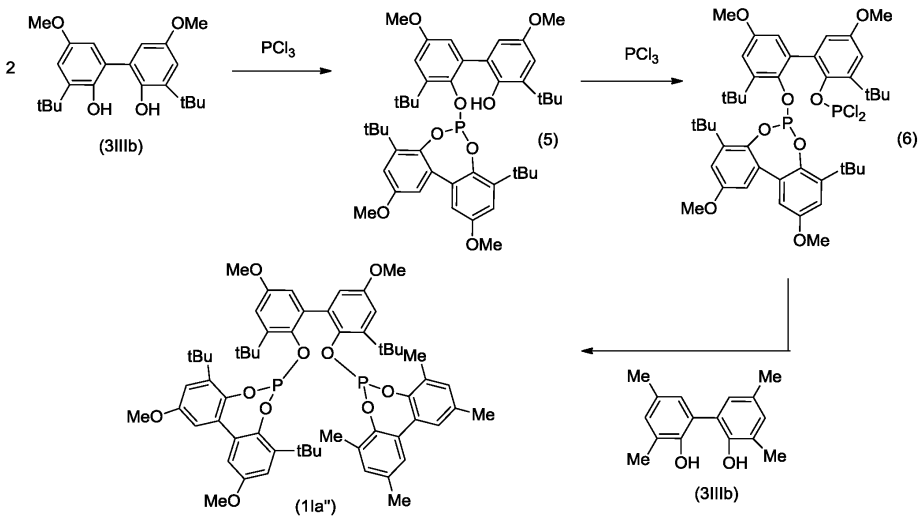
[0168] 후속적으로, 용액을 여과하고, 고체를 차가운 ACN으로 세척하였다. 표적 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (7.6 g, 70%). ^{31}P NMR (202.4 MHz, 톨루엔-d_8): 142.5 및 140.9 (100%).

[0169] 이와 같이, 완전히 놀랍게도 그리고 선행 기술과 대조적으로 심지어 저온에서도 양호한 수율 및 우수한 순도로 비대칭 비스포스파이트 (1Ia')를 수득하였다.

[0170] **리간드 (1Ia')의 정제:**

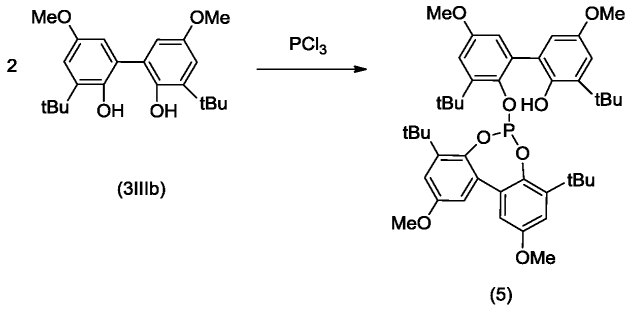
[0171] 다양한 용매에 리간드를 현탁시키는 것뿐만 아니라 (상기 실시예 참조), 재결정화를 사용하여 리간드를 정제하는 것이 또한 가능하였다. 이러한 재결정화는 WO 2012095255에 따라 수행하였다. o-크실렌 대신에, 유사한 방식으로 재결정화를 위해 톨루엔을 사용하는 것이 또한 가능하였다.

[0172] **리간드 (1Ia")의 본 발명의 합성 - 일반적인 반응식**



[0173]

[0174] 포스파이트 (5)의 합성



[0175]

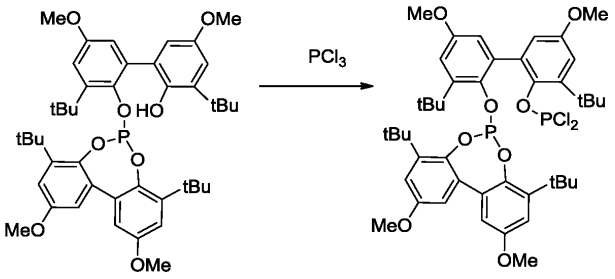
[0176] 고정된 1000 ml 슐렝크에 400 ml의 무수 톨루엔을 먼저 충전하고, 8.9 ml (0.1 mol)의 삼염화인을 주사기를 사용하여 첨가하고, 혼합물을 0℃로 냉각시켰다.

[0177] 71.6 g (0.2 mol)의 3,3'-디-tert-부틸-2,2'-디히드록시-5,5'-디메톡시비페닐을 500 ml 슐렝크로 칭량하고, 325 ml의 무수 톨루엔 및 49 ml (0.35 mol)의 무수 트리에틸아민에서 용해시켰다.

[0178] 이어서, 비페놀/Et_3N/톨루엔 현탁액을 2.5 시간 내에 0℃로 냉각시킨 PCl_3/톨루엔 용액에 적가하고, RT에서 밤새 반응시켜 두었다.

[0179] 다음날 아침, 형성된 고체를 여과하여 제거하고, 무수 톨루엔으로 반복하여 세척하고, 여과액을 건조 상태로 농축시켰다. 백색 고체를 수득하기 위해, ACN을 추가의 세척을 위해 사용하였다. 이와 같이, 표적 생성물을 79.5% 수율로 수득하였다 (59.1 g).

[0180] 디오르가노포스파이트 디클로로포스파이트 (6)의 합성



(5) (6)

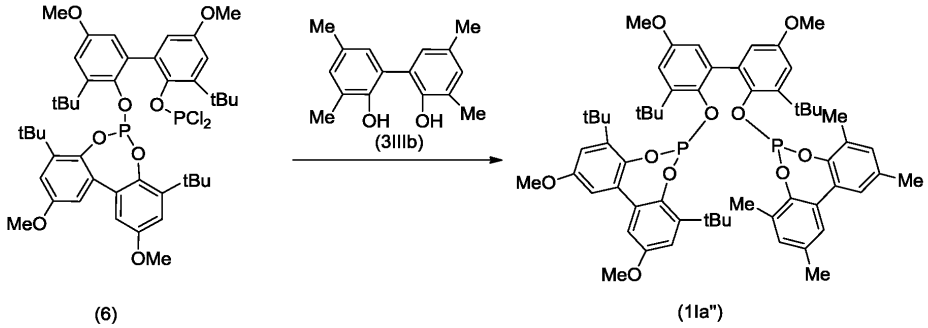
[0181]

[0182] 42 g (0.056 mol)의 포스파이트 (5)를 고정된 250 ml 슐렝크로 칭량하고, 275 ml의 무수 톨루엔 및 17 ml (0.168 mol)의 무수 트리에틸아민을 교반하면서 첨가하였다.

[0183] 우선, 제2 1000 ml 슐렝크에 200 ml의 무수 톨루엔을 먼저 충전하고, 이어서 14.76 ml (0.169 mol)의 삼염화인을 첨가하였다. 후속적으로, 격렬하게 교반하면서, 상기 제조된 포스파이트/아민/톨루엔 용액을 RT에서 30 분 내에 삼염화인/톨루엔 용액에 적가하였다. 첨가의 완료시, 반응 혼합물을 6 시간 동안 80℃로 가열하고, 밤새 RT가 되게 하였다.

[0184] 다음날 아침, 혼합물을 여과하고, 고체를 50 ml의 무수 톨루엔으로 세척하고, 여과액을 건조 상태로 농축시켰다. 생성물을 89% 수율로 수득하였다 (45.6 g).

[0185] 리간드 (1Ia")의 본 발명의 합성



(6) (1Ia")

[0186]

[0187] 글러브박스에서, 3.08 g (0.0036 mol)의 디오르가노포스파이트 디클로로포스파이트 (6)를 고정된 100 ml 슐렝크로 칭량하고, 이어서 35 ml의 무수 톨루엔에 용해시켰다.

[0188] 제2의 고정된 250 ml 슐렝크에서, 0.872 g (0.0036 mol)의 2,2'-비스(3,5-디메틸페놀) 및 1.09 g (0.01 mol)의 무수 트리에틸아민을 35 ml의 톨루엔에 용해시켰다.

[0189] 이어서, 디오르가노포스파이트 디클로로포스파이트 (6)를 실온에서 격렬하게 교반하면서 비페닐-트리에틸아민 용액에 서서히 그리고 연속적으로 적가하였다. 후속적으로, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다.

[0190] 후처리를 위해, 다음날 아침에 형성된 고체를 여과하고, 5 ml의 무수 톨루엔으로 2회 세척하였다. 이어서, 생성된 여과액을 건조 상태로 농축시켰다. 표적 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (2.59 g; 71%).

[0191] **히드로포르밀화 실험을 위한 절차**

[0192] **실험 설명 - 일반**

[0193] 파르 인스트루먼츠(Parr Instruments)로부터의 100 ml 오토클레이브에서 실험을 수행하였다. 오토클레이브에는 전기 가열기가 장착되어 있었다. 질량 유량계 및 압력 조절기를 사용하여 압력을 일정하게 유지시켰다. 실험 기간 동안, 주사기 펌프를 사용하여 반응 조건하에 정확히 규정된 양의 반응물을 주입할 수 있었다. 모세관 라

인 및 HPLC 밸브를 사용하여 실험 기간 동안 샘플을 취할 수 있었고, 이는 GC 분석 및 LC-MS 분석 모두를 사용하여 분석할 수 있었다.

[0194] **히드로포르밀화[a]에서의 리간드 (1Ia') 및 (1Ia")의 다양한 리간드 혼합물의 시험의 본 발명의 결과:**

[0195] 두 비스포스파이트 (1Ia') 및 (1Ia")를 히드로포르밀화 반응에서 사용하기 전에 수동으로 혼합시켰다.

표 4

번호	리간드	리간드의 함량	리간드의 비 [%][e]	펜탄알 선택성[%][b]	수율 [%][b]
1	리간드 (1Ia')	100%	L1Ia': 100%	94.0[c]	92.9[c]
2	리간드 (1Ia")	100%	L1Ia": 100%	53.2	76.2
3*	리간드 (1Ia') + 리간드 (1Ia")	L1Ia':L1Ia":Rh 2.3:2.2:1	L1Ia': 51% + L1Ia": 49%	79.6	93.8
4*	리간드 (1Ia') + 리간드 (1Ia")	L1Ia':L1Ia":Rh 3.3:1.3:1	L1Ia': 72% + L1Ia": 28%	80.5	93.8
5*	리간드 (1Ia') + 리간드 (1Ia")	L1Ia':L1Ia":Rh 1.2:2.8:1	L1Ia': 30% + L1Ia": 70%	79.6	91.0

[0196]

[0197] * 본 발명

[0198] [a] 조건: 시스-2-부텐, $Rh(acac)(CO)_2$, 톨루엔, 화합물 (7), 120℃, 20 bar CO/H_2 (1:1), 내부 GC 표준으로서 1,2,4,5-테트라이소프로필벤젠 또는 메시틸렌. [b] 내부 GC 표준으로서 1,2,4,5-테트라이소프로필벤젠 또는 메시틸렌을 사용한 GC 분석. [c] 펜탄알 선택성 및 수율 [%]. [d] 알데히드 수율 [%]. [e] 100%로 정규화시킨 두 리간드의 서로에 대한 비 (몰%).

[0199] 비대칭 리간드 (1Ia') 및 (1Ia")의 다양한 리간드 혼합물 (표 4, 항목 4-6)과 순수한 리간드 (1Ia") (표 4, 항목 2)에 대한 히드로포르밀화 결과의 비교는 혼합물이 순수한 리간드 (1Ia")에 대한 것보다 매우 더 높은 양호한 펜탄알 선택성 및 수율을 갖는 것으로 나타났다 (표 4, 항목 2 및 3-5).

[0200] 비대칭 비스포스파이트의 이러한 양호한 수율 및 선택성은 완전히 놀라웠고, 비대칭 구조의 비스포스파이트가 전이 금속-촉매화 히드로포르밀화에서 리간드로서 사용되는 경우, 매우 더 낮은 반응성 및 더 낮은 n-위치선택성을 가졌던 선행 기술과 대조적이었다 ([Rhodium-catalyzed Hydroformylation, ed. by P. W. N. M. van Leeuwen and C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL]의 45-46면 참조). 또한, 추가의 비대칭 비스포스파이트는 순수한 리간드 (1Ia")보다 매우 더 높은 펜탄알 선택성을 생성하였다.

[0201] 이와 같이, 히드로포르밀화 반응에서, 기술적 목적을 달성하는 비대칭 비스포스파이트의 리간드 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능한 것으로 나타났다.

[0202] **본 발명의 결과 - 기재 변형예**

[0203] 실시예 1

[0204] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.3 g의 프로펜을 120℃ 및 30 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0054 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 43.89 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0701 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0372 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5016 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 89.6 mol%의 부탄알, 7.9 mol%의 2-메틸프로판알 및 2.3 mol%의 프로판이 형성되었다. n-부탄알에 대한 위치선택성은 92.0%였다.

[0205] 실시예 2

[0206] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.6 g의 시스-2-부텐을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0056 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 48.8 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0779 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0416 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5760 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다.

[0207] 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 80.0 mol%의 펜탄알, 5.2 mol%의 2-메틸부탄알 및 3.7 mol%의 n-부탄이 형성되었다. n-펜탄알에 대한 위치선택성은 94.0%였다.

[0208] 실시예 3

[0209] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 6.3 g의 이소부텐을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0046 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 39.8 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0636 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0339 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.4701 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 72.9 mol%의 3-메틸부탄알, 0.1 mol%의 피발알데히드 및 4.4 mol%의 이소부탄이 형성되었다.

[0210] 실시예 4

[0211] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 2.9 mol%의 이소부탄, 9.9 mol%의 n-부탄, 28.7 mol%의 1-부텐, 43.5 mol%의 이소부텐, 14.6 mol%의 2-부텐 및 0.2 mol%의 1,3-부타디엔의 조성을 갖는 C-4 혼합물 6.7 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0049 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 42.38 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0697 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0374 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5069 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 32.86%의 3-메틸부탄알 (이소부텐 전환율 75.6 mol%), 39.0 mol%의 n-펜탄알 및 1.8 mol%의 2-메틸부탄알 (부텐 전환율 76.5 mol%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 95.6%)을 포함하였다. 수소화 생성물로서, 4.7 mol%의 이소부탄 및 11.3 mol%의 n-부탄이 생성물에서 발견되었다.

[0212] 실시예 5

[0213] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.9 mol%의 이소부탄, 15.6 mol%의 n-부탄, 52.9 mol%의 1-부텐, 0.1 mol%의 이소부텐, 24.8 mol%의 2-부텐 및 0.5 mol%의 1,3-부타디엔의 조성을 갖는 C-4 혼합물 6.5 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0052 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 45.05 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0727 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0377 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5314 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 0.14 mol%의 3-메틸부탄알, 69.5 mol%의 n-펜탄알 및 3.67 mol%의 2-메틸부탄알 (부텐 전환율 94.2 mol%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 96.5%)을 포함하였다. 수소화 생성물로서, 5.64 mol%의 이소부탄 및 18.55 mol%의 n-부탄이 생성물에서 발견되었다.

[0214] 실시예 6

[0215] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 반응물은 5.9 mol%의 이소부탄, 22.1 mol%의 n-부탄, 45.5 mol%의 1-부텐, 2.1 mol%의 이소부텐, 17.1 mol%의 2-부텐 및 0.2 mol%의 1,3-부타디엔을 포함하였음의 조성을 갖는 C-4 혼합물 7.0 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0047 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 40.81 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0659 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0342 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.4814 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은

1.5 mol%의 3-메틸부탄알 (이소부텐 전환율 71.6 mol%), 61.9 mol%의 n-펜탄알 및 2.9 mol%의 2-메틸부탄알 (부텐 전환율 93.3 mol%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 95.5%)을 포함하였다. 수소화 생성물로서, 5.3 mol%의 이소부탄 및 23.4 mol%의 n-부탄이 생성물에서 발견되었다.

[0216] 실시예 7

[0217] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 3.5 mol%의 이소부탄, 13.0 mol%의 n-부탄, 47.3 mol%의 1-부텐, 13.9 mol%의 이소부텐, 21.6 mol%의 2-부텐 및 0.4 mol%의 1,3-부타디엔의 조성을 갖는 C-4 혼합물 7.1 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0048 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 43.88 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0680 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0363 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5092 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 10.1 mol%의 3-메틸부탄알 (이소부텐 전환율 72.8 mol%), 63.2 mol%의 n-펜탄알 및 3.2 mol%의 2-메틸부탄알 (부텐 전환율 96.3 mol%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 95.2%)을 포함하였다. 수소화 생성물로서, 3.5 mol%의 이소부탄 및 15.1 mol%의 n-부탄이 생성물에서 발견되었다.

[0218] 실시예 8

[0219] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 0.1 mol%의 이소부탄, 27.6 mol%의 n-부탄, 27.9 mol%의 1-부텐, 0.1 mol%의 이소부텐 및 44.0 mol%의 2-부텐의 조성을 갖는 C-4 혼합물 5.8 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0051 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 43.77 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0699 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0373 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5166 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 59.9 mol%의 n-펜탄알 및 3.3 mol%의 2-메틸부탄알 (부텐 전환율 91.7 mol%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 94.7%)을 포함하였다. 수소화 생성물로서, 0.1 mol%의 이소부탄 및 31.7 mol%의 n-부탄이 생성물에서 발견되었다.

[0220] 실시예 9

[0221] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 63.6 mol%의 n-부탄, 1.0 mol%의 1-부텐 및 35.8 mol%의 2-부텐의 조성을 갖는 C-4 혼합물 6.0 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0041 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 35.88 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0573 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0306 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.4235 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 29.7 mol%의 n-펜탄알 및 1.9 mol%의 2-메틸부탄알 (부텐 전환율 85.3 mol%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 94.0%)을 포함하였다.

[0222] 실시예 10

[0223] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.0 g의 n-옥텐을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0049 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 41.29 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0669 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0378 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5030 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 54.2 mol%의 알데히드 (n-노난알에 대한 위치선택성 90.9%)를 포함하였다. 수소화 생성물로서, 3.9 mol%의 n-옥탄 및 3.2%의 노난올이 생성물에서 발견되었다.

[0224] 실시예 11

[0225] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 7.0 g의 1,3-부타디엔을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0054 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 46.82 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0770 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0413 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨

가하고, 0.5599 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 생성물은 0.2 mol%의 n-부탄, 11.3%의 n-부텐, 12.9%의 알데히드 및 11.5 mol%의 4-비닐시클로헥센을 포함하였다. 1,3-부타디엔의 총 전환율은 37.2%였다.

[0226] 실시예 12

[0227] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.6 g의 메틸 올레에이트를 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0052 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 44.06 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0689 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0375 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5260 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼으로부터, 49.5 mol%의 알데히드 수율이 계산되었다. 말단 알데히드에 대한 위치선택성은 20.6 mol%였다. 이중 결합 함량은 35.9 mol%였다.

[0228] 실시예 13

[0229] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 1.5 mol%의 프로판, 0.8 mol%의 프로펜, 28.1 mol%의 이소부탄, 8.1 mol%의 n-부탄, 16.4 mol%의 1-부텐, 16.9 mol%의 이소부텐, 28.2 mol%의 2-부텐, 0.5 mol%의 1,3-부타디엔 및 C5 올레핀 및 탄화수소의 분획의 조성을 갖는 촉매적으로 작업되는 크래킹 플랜트로부터의 탄화수소 혼합물 6.9 g을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0048 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 43.39 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0672 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0359 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5035 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다.

[0230] 생성물은 1.3 mol%의 프로판, 0.7 mol%의 부탄알, 27.5 mol%의 이소부탄, 9.6 mol%의 n-부탄, 13.1 mol%의 3-메틸부탄알 (77.4%의 이소부텐 전환율), 39.1 mol%의 펜탄알, 2.1 mol%의 2-메틸부탄알 (n-부텐 전환율 96.9%, n-펜탄알에 대한 위치선택성 95.0%)을 포함하였다.

[0231] 실시예 14

[0232] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 1.8 g의 에텐을 120℃ 및 50 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0050 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 42.68 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0668 g의 리간드 (1Ia')를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0363 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5095 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다. 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 20 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 프로판알로의 전환율은 98.7%였다.

[0233] 이어지는 실험에 대해, 리간드 (1Ia") 및 두 비대칭 리간드 (1Ia')와 (1Ia")의 조합을 시험하였다.

[0234] 실시예 15

[0235] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 6.0 g의 시스-2-부텐을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0049 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 44.38 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0783 g의 리간드 (1Ia")를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0392 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.4981 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다.

[0236] 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 12 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 53.2 mol%의 펜탄알, 16.6 mol%의 2-메틸부탄알 및 3.19 mol%의 n-부탄이 형성되었다. n-펜탄알에 대한 위치선택성은 76.2%였다.

[0237] 실시예 16

[0238] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.9 g의 시스-2-부텐을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0045 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 43.5 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서,

0.036 g의 리간드 (1Ia') 및 0.0383 g의 리간드 (1Ia") (L1Ia' : L1Ia" : Rh 몰비 = 2.3:2.2:1)를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0374 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5096 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다.

[0239] 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 12 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 79.6 mol%의 펜탄알, 5.27 mol%의 2-메틸부탄알 및 3.65 mol%의 n-부탄이 형성되었다. n-펜탄알에 대한 위치선택성은 93.8%였다.

[0240] 실시예 17

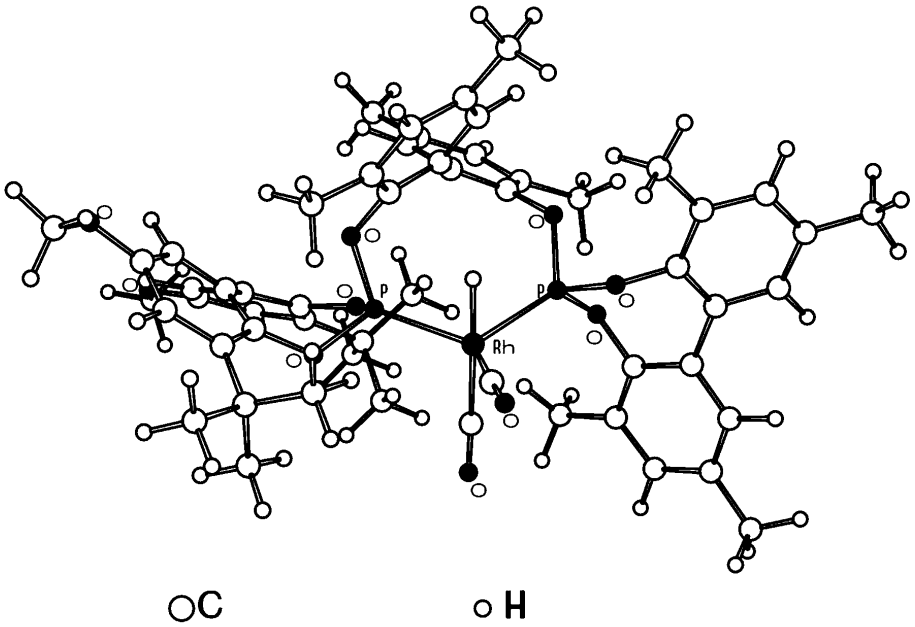
[0241] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 6.3 g의 시스-2-부텐 을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0049 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 45.0 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0568 g의 리간드 (1Ia') 및 0.0249 g의 리간드 (1Ia") (L1Ia' : L1Ia" : Rh 몰비 = 3.3:1.3:1)를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0376 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5103 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다.

[0242] 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 12 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 80.5 mol%의 펜탄알, 5.29 mol%의 2-메틸부탄알 및 3.08 mol%의 n-부탄이 형성되었다. n-펜탄알에 대한 위치선택성은 93.8%였다.

[0243] 실시예 18

[0244] 파르 인스트루먼츠로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 5.6 g의 시스-2-부텐 을 120℃ 및 20 bar에서 히드로포르밀화시켰다. 전구체로서, 먼저 0.0054 g의 $Rh(acac)(CO)_2$를 45.6 g의 톨루엔에 충전하였다. 리간드로서, 0.0215 g의 리간드 (1Ia') 및 0.0587 g의 리간드 (1Ia") (L1Ia' : L1Ia" : Rh 몰비 = 1.2:2.8:1)를 촉매 혼합물 용액에서 사용하였다. 0.0364 g의 화합물 (7)을 유기 아민으로서 첨가하고, 0.5073 g의 TIPB를 GC 표준으로서 첨가하였다. 예상 반응 온도의 도달 후 반응물을 이에 계량첨가하였다.

[0245] 반응 동안, 질량 유량계를 사용하여 합성 가스를 조절함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 12 시간 후 반응 혼합물로부터 샘플을 취하였다. 79.6 mol%의 펜탄알, 7.9 mol%의 2-메틸부탄알 및 3.63 mol%의 n-부탄이 형성되었다. n-펜탄알에 대한 위치선택성은 91.0%였다.

도면

도면1