



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106928061 B

(45)授权公告日 2020.08.28

(21)申请号 201710180912.5

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

(22)申请日 2012.12.20

有限公司 11262

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 高瑜 郑霞

申请公布号 CN 106928061 A

(51) Int.CI.

C07C 67/38(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.07

C07C 67/54(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 69/017(2006.01)

1122054.8 2011.12.21 GB

C07C 69/003(2006.01)

(62)分案原申请数据

(56)对比文件

201280063887.8 2012.12.20

WO 2011073655 A1, 2011.06.23

(73)专利权人 璐彩特国际英国有限公司

CN 101272857 A, 2008.09.24

地址 英国汉普郡

审查员 常婧瑶

(72)发明人 N·廷德尔

格雷厄姆·罗纳德·伊斯特汉

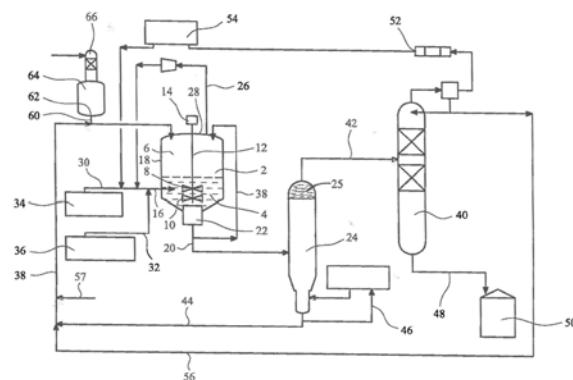
权利要求书12页 说明书68页 附图3页

(54)发明名称

一种用于羧基化乙烯的连续方法

(57)摘要

本申请涉及一种用于羧基化乙烯的连续方法。一种用于生产烷基酯产物的连续方法被描述。所述方法包括在C₁-C₆烷醇共反应物的存在下用一氧化碳羧基化乙烯以形成所述烷基酯产物的步骤。所述羧基化在催化剂体系的存在下发生，所述催化剂体系包括：a. 双齿配体，b. 催化金属，其选自第8族、第9族或第10族的金属或其化合物，以及c. 磷酸，其能与所述C₁-C₆烷醇形成酸的烷基酯。所述方法包括通过处理而从羧基化的粗产物流中分离出所述烷基酯产物的步骤，所述处理有效地在单级闪蒸式蒸馏塔中气化所述烷基酯产物并且提供与所述双齿配体和催化金属分离的纯化的烷基酯产物流。所述蒸馏塔包括另外的分离装置，所述另外的分离装置有效地提供所述产物的进一步分离。



1. 一种用于生产烷基酯或苯酯产物的连续方法,所述方法包括在C₁-6烷醇或苯酚共反应物的存在下,用一氧化碳羰基化乙烯以形成所述烷基酯或苯酯产物的步骤,其中所述羰基化在催化剂体系的存在下发生,所述催化剂体系包括:

- a. 双齿配体,
- b. 催化金属,其选自第8族、第9族或第10族的金属或其化合物,以及
- c. 磷酸,其能与所述C₁-6烷醇或苯酚形成酸的烷基酯或苯酯,

所述方法包括通过适当的处理从羰基化的粗产物流中分离出所形成的烷基酯或苯酯产物的步骤,所述适当的处理有效地在单级闪蒸式蒸馏塔中气化所述烷基酯或苯酯产物并且提供与所述双齿配体和催化金属分离的纯化的烷基酯或苯酯产物流,其中所述蒸馏塔包括另外的分离装置,所述另外的分离装置有效地提供所述产物与所述双齿配体和催化金属的进一步分离,其中所述另外的分离装置有效地减少酸在反应器中的积累,且其中所述另外的分离装置通过在所述闪蒸式蒸馏塔的上部区域中的塔板或与所述闪蒸式蒸馏塔的上部区域相关联的塔板被提供。

2. 如权利要求1所述的方法,其中一定量的回流被引入到所述闪蒸式蒸馏塔内。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述回流的组分为所述反应的烷基酯或苯酯产物或其混合物的分离流。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述烷基酯或苯酯产物在适当的温度和压力下在闪蒸式蒸馏塔中通过有效的热处理从所述粗产物流内被气化,所述适当的温度和压力有效地气化所述产物和/或其与存在的其它组分的共沸物。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述纯化的烷基酯或苯酯产物流随后经受磷酸处理步骤,所述磷酸处理步骤有效地从所述纯化的烷基酯或苯酯产物流中分离出所述酸或中和所述纯化的烷基酯或苯酯产物流中的所述酸。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述磷酸处理步骤用碱来进行以至少部分地中和所述纯化的产物流中的所述酸,或通过适当的热和/或压力处理来进行,所述适当的热和/或压力处理有效地优先气化来自所述纯化的流中的所述烷基酯或苯酯产物,因此留下所述酸及其酯作为重馏分。

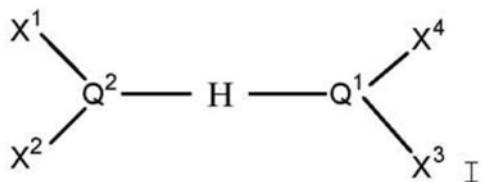
7. 如权利要求6所述的方法,其中所述磷酸处理步骤通过适当的热和/或压力处理来进行,所述适当的热和/或压力处理通过蒸馏有效地优先气化来自所述纯化的流中的所述烷基酯或苯酯产物,因此留下所述酸及其酯作为重馏分。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述磷酸当在25℃下在稀的水溶液中被测量时具有小于6的pKa。

9. 如权利要1所述的方法,其中所述磷酸选自由以下组成的组:甲磷酸、氯磷酸、氟磷酸、三氟甲磷酸、苯磷酸、萘磷酸、甲苯磷酸、2-羟基丙磷酸、C₂-C₁₂链烷磷酸、樟脑磷酸或1-金刚烷磷酸和2-金刚烷磷酸。

10. 如权利要求9所述的方法,其中所述磷酸选自由对甲苯磷酸或叔丁基磷酸组成的组。

11. 如权利要求1所述的方法,其中所述双齿配体是具有通式(I)的双齿配体,



其中H是在桥中具有1-6个原子的二价有机桥连基团；

基团X¹、X²、X³以及X⁴独立地代表至多30个原子的单价原子团，任选地具有至少一个叔碳原子，所述基团经由所述至少一个叔碳原子被联接至Q¹或Q²原子；或X¹和X²和/或X³和X⁴共同形成至多40个原子的二价原子团，任选地具有至少两个叔碳原子，所述原子团经由所述至少两个叔碳原子被联接至Q¹和/或Q²原子；并且

Q¹和Q²各自代表磷、砷或锑。

12. 如权利要求1所述的方法，其中所述C₁₋₆烷醇或苯酚共反应物是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、苯酚或正丁醇。

13. 如权利要求12所述的方法，其中所述C₁₋₆烷醇或苯酚共反应物是甲醇。

14. 如权利要求1所述的方法，其中所述双齿配体选自：1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)苯、1,2-双-(二-叔戊基膦基甲基)苯、1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)萘、1,2-双(二金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(二-3,5-二甲基金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(二-5-叔丁基金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(1-金刚烷基叔丁基-膦基甲基)苯、1,2-双-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-邻二甲苯、1,2-双-(2-(磷杂-金刚烷基))-邻二甲苯、1-(二-金刚烷基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)苯、1-(二-叔丁基膦基)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二-金刚烷基膦基)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基)苯、1-(磷杂-金刚烷基)-2-(磷杂-金刚烷基)甲基苯、1-(二-金刚烷基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基)苯、1-(2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-苄基)-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)苯、1-(叔丁基,金刚烷基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)苯、1-[P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)甲基]-2-(磷杂-金刚烷基)苯、1,2-双-(二叔丁基膦基甲基)二茂铁、1,2,3-三-(二叔丁基膦基甲基)二茂铁、1,2-双(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基甲基)二茂铁、1,2-双- α , α -(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二甲基二茂铁、以及1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二茂铁以及1,2-双(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基甲基)苯；其中“磷杂-金刚烷基”选自2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-磷杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基；顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷；顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷；顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二甲基环己烷；顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-5-甲基环戊烷；顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷；顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-5-甲

(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环己烷;顺-1-(二-叔丁基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(二-金刚烷基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)环己烷;顺-1-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)甲基环己烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基-膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基-膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(2-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环己烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环戊烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环丁烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(2-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(2-金刚烷基膦基甲基)环丁烷;顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环己烷;顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环戊烷;顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环丁烷;顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环己烷;顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环戊烷;以及顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环丁烷、(2-外型,3-外型)-二环[2.2.1]庚烷-2,3-双(二-叔丁基膦基甲基)以及(2-内型,3-内型)-二环[2.2.1]庚烷-2,3-双(二-叔丁基膦基甲基);1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-苯基苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯;1,2-双(2-膦基甲

三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-二苯基苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-叔丁基苯;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-叔丁基苯;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,

2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(P-(2,2,6,6-四甲基-膦基甲基-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(磷杂-金刚烷基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)甲基苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-4-三甲基甲硅烷基-芳基)-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮、1-(叔丁基,金刚烷基膦基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯-并且其中“磷杂-金刚烷基”选自2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-磷杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基;1-(二叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁、1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-1'-苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-双(三甲基甲硅烷基)-二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(三

[3.7]}癸基)-4-苯基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-苯基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-苯基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-1'-苯基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-1'-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-苯基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-1'-苯基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-1'-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-苯基二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-苯基二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)

甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基二茂铁;或1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-1'-叔丁基二茂铁。

一种用于羰基化乙烯的连续方法

[0001] 本申请是申请号为201280063887.8,申请日为2012年12月20日,发明名称为“一种用于羰基化乙烯的连续方法”的申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种用于羰基化乙烯的改进的连续方法。

[0003] 在醇或水和催化剂体系的存在下使用一氧化碳羰基化烯键式不饱和化合物已经在大量的欧洲专利和专利申请中被描述,例如EP-A-0055875、EP-A-04489472、EP-A-0106379、EP-A-0235864、EP-A-0274795、EP-A-0499329、EP-A-0386833、EP-A-0441447、EP-A-0489472、EP-A-0282142、EP-A-0227160、EP-A-0495547以及EP-A-0495548,所述催化剂体系包含第6族、第8族、第9族或第10族的金属例如钯和膦配体例如烷基膦、环烷基膦、芳基膦、吡啶基膦或双齿膦。特别地,EP-A-0227160、EP-A-0495547以及EP-A-0495548公开双齿膦配体提供能够获得高反应速率的催化剂体系。磷原子之间的C3烷基桥与磷上的叔丁基取代基一起在EP0495548中被举例说明。W096/19434、W0 01/68583、W0 98/42717、W0 03/070370、W0 04/103948以及W0 05/082830涉及这些双齿配体以及其应用的发展。

[0004] 具体地,W096/19434涉及在甲醇共反应物的存在下在双齿膦配体和钯催化剂的存在下以产生丙酸甲酯的改进的乙烯的羰基化。反应在酸比如磺酸的存在下被有利地进行。催化剂进料中包含酸是有利的,因为这允许使用较稳定的金属(0)化合物以便催化活性的金属阳离子在反应器之前通过酸的存在可以在原位被产生。遗憾地是,连续方法的设计被这样的酸的存在所阻碍,因为反应物被反应所消耗并且钯和配体催化剂最终在反应器中分解,而酸将易于在反应器中积聚并且潜在地导致平稳的的和不需要的pH上升。催化剂体系可以在产物流中被除去,随后被分离并且在再循环之前被中和,但这导致催化剂体系被碱盐的潜在污染。用碱中和产物流随后除去金属和配体是甚至更加复杂的系列的分离步骤。相应地,在没有污染催化剂体系或产物的情况下解决反应器中酸积累的问题是有必要的。

[0005] 出人意外地,目前已经发现酸可以出人意外地被除去并且还发现酸处理步骤可以在连续方法的意外的阶段被进行。

[0006] 根据本发明的第一方面,提供了用于产生烷基酯产物的连续方法,所述方法包括以下步骤:-

[0007] 在C₁-6烷醇共反应物的存在下用一氧化碳羰基化乙烯以形成所述烷基酯产物,其中所述羰基化在催化剂体系的存在下发生,所述催化剂体系包括:(a)双齿配体,(b)催化金属,其选自第8族、第9族或第10族的金属或其化合物,以及(c)磺酸,其能与所述C₁-6烷醇形成酸的烷基酯,所述方法包括通过适当的处理从羰基化的粗产物流中分离出所形成的烷基酯产物的步骤,所述处理在单级闪蒸式蒸馏塔中有效地气化所述烷基酯产物并且提供与所述双齿配体和催化金属分离的纯化的烷基酯产物流,其中所述蒸馏塔包括另外的分离装置,所述另外的分离装置有效地提供所述产物的进一步分离。

[0008] 通常,另外的分离装置是在闪蒸式蒸馏塔的上部区域中的填料(packing)或与闪蒸式蒸馏塔(闪蒸塔)的上部区域相关联的填料。然而,进一步的分离也可以通过塔板来提供。优选地,所述填料为规整填料,然而随机填料也可以被利用。

[0009] 优选地,填料提供用于分离的另外的理论塔板,比如0.01和5之间的另外的理论塔

板,更优选地,0.1和2之间的另外的理论塔板,最优选地,0.2和3之间的另外的理论塔板。通常,填料占用5%和40%之间的塔并且位于其上端,更优选地,在其上端占用10%和25%之间的塔。

[0010] 有利地,填料不仅防止催化剂的继续存在,而且优先从金属和配体组分中分离出催化剂的酸组分,这允许少量的酸继续存在。这样少的继续存在足以防止在连续的催化剂进料过程期间酸在反应器中的积累。

[0011] 在“另外的理论塔板”和“另外的分离装置”中的术语“另外的”意指除了通过单级闪蒸式蒸馏塔本身所提供的分离之外。

[0012] 适当的规整填料为Sulzer范围,比如Mellapak产品,一种实例为Mellapak Plus 202.Y产品。然而,其他类型的规整填料对技术人员是可利用的。

[0013] 此外,引入少量的回流到闪蒸式蒸馏塔内是优选的。通常,0.1%至5%w/w的回流被提供。适当的回流组分为反应的烷基酯产物或其混合物的分离流,所述混合物如与反应的C₁₋₆烷醇的混合物。

[0014] 优选地,纯化的烷基酯产物流随后经受磺酸处理步骤以有效地从所述纯化的烷基酯产物流中分离所述酸或在所述纯化的烷基酯产物流中中和所述酸。

[0015] 优选地,磺酸处理步骤用碱来进行以在所述纯化的产物流中至少部分地,更优选完全地,中和酸或通过适当的热处理和/或压力处理来进行以有效地从纯化的流中比如通过蒸馏优先气化烷基酯产物,从而留下酸以及其酯作为重馏分。磺酸处理可以在大约大气压力下并且用再沸器通过分离来进行,所述再沸器在烷基酯产物的沸点或正好在烷基酯产物的沸点之上运行,例如在超过沸点0-5°C,更优选地,在超过沸点0-3°C。在丙酸甲酯的情况下,再沸器可以在79-82°C。压力范围可以从0.9-1.1巴。然而,将被本领域的技术人员理解的是同样的分离可以在不同的压力下被进行,只要温度被相应地调整,或反之亦然。

[0016] 所形成的烷基酯产物可以包括一部分的C₁₋₆烷醇共反应物。这可以在适当的温度和压力下从所形成的烷基酯产物中作为轻质馏分或重馏分被分离出,或如果只形成一种的话,作为共沸物被分离出。烷醇共反应物的分离优选地在任何酸处理步骤之前被进行。

[0017] 有利地,本发明还涉及下面出人意料的发现:在纯化的烷基酯产物流中ppm水平的少量磺酸,比如少于10ppm,更通常地少于5ppm,最通常地少于3ppm或2ppm。这样水平的酸通常将不会被注意到并且也是出人意料的,因为磺酸的沸腾温度远远高于烷基酯产物的气化温度。没有受到理论的束缚,一种可能的解释可以是在连续方法中,在醇的存在下,磺酸可以形成与磺酸相平衡的低沸腾的酸的烷基酯并且即使所述酸的烷基酯仍然在远远高于本发明的烷基酯产物的温度下沸腾,相应的蒸气压力的增加可以足以引起如上文中所提到的ppm的少的量以在粗产物流处理步骤期间与烷基酯产物一起气化。所述出人意料的发现通常只有通过例如以10倍、20倍或50倍地浓缩产物流以提升酸的水平至可测量的水平是可能的。在纯化的烷基酯产物流中少量的酸以及其烷基酯的出人意料的存在允许在反应器之后处理相对少量的酸而不污染反应介质、催化剂、再循环流或使用烷基酯产物的后续过程,从而提供出人意料地方便的方法以避免催化剂体系的中和并且防止在连续方法中在反应介质中酸的积累。酸的积累将在反应器中另外地提供不可接受的腐蚀源。特别地,这样的处理避免进行反应器的过碘酸清洗的必要性,所述反应器的过碘酸清洗在反应介质中防止酸的积累或除去受污染的催化剂和/或碱盐是必要的。就这一点而言,还应该理解的是,在连续

方法中有效溶剂是反应的产物,以便任何再循环的含有痕量酸的产物还将作为酸的来源起作用。

[0018] 将被技术人员理解的是,在连续方法中酸的积累由反应物和催化剂体系引起,所述反应物和催化剂体系被连续地或间歇地供应到反应器内以保持反应在预先决定的速率下。催化剂组分可以通常以其分解的速率被供应以保持催化剂效力,但有别于配体和金属组分的催化剂体系的酸组分通常将不会分解,因此提供酸在反应介质中积累的潜在的问题。可选择地,定期的或连续的中和催化剂体系将引起不需要的碱盐的积累。

[0019] 一种可能性是在使用纯化的烷基酯产物的后续过程中中和低水平的酸。一种这样的方法是使用甲醛催化转化丙酸甲酯(MEP)成MMA。有利地,在这样的方法中,甲醛的来源通常是福尔马林(按重量计甲醛:甲醇:水的比例为35%至55%:0.05%至18%:42%至53%)。甲醇和水的存在意味着在接触福尔马林与烷基酯之前碱可以容易地被溶解在其中。此外,这防止酸与福尔马林的任何反应。盐和任何过量的碱可以通过蒸发较轻的有机组分被除去。

[0020] 被添加到包含烷基酯产物的磺酸中的碱的量可以根据在纯化的烷基酯产物中酸的量和中和所需要的量而变化。然而,所述碱的量可以通常在磺酸的摩尔水平的1倍和3倍之间,通常在磺酸的摩尔水平的1倍和2倍之间。

[0021] 酸

[0022] 优选地,具有在25°C下在稀的水溶液中测得的小于6的pKa的磺酸被挑选出来。在18°C下在稀的水溶液中测得的pKa优选地小于约4。特别优选的酸具有在25°C下在稀的水溶液中测得的小于2的pKa,但在某些底物比如二烯的情况下,在18°C下在稀的水溶液中测得的在2-6之间的pKa是优选的。适当的磺酸可以选自以下列出的酸。

[0023] 适当的酸包括具有将与催化金属微弱地配位的阴离子的那些。适当的酸可以选自:甲磺酸、氯磺酸、氟磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、甲苯磺酸(例如对甲苯磺酸)、叔丁基磺酸、2-羟基丙磺酸、C₂-C₁₂链烷磺酸、樟脑磺酸以及1-金刚烷磺酸和2-金刚烷磺酸。在本发明中,更优选的酸是甲磺酸、C₂-C₈烷磺酸、苯磺酸、叔丁基磺酸以及甲苯磺酸,最优选的酸是甲磺酸。

[0024] 优选地,在催化剂与反应物接触之前磺酸被添加至催化剂体系中。

[0025] 添加酸至催化剂体系提供有利于TON的酸性反应条件。其还提供与第8族、第9族或第10族的金属配位的磺酸盐阴离子的来源。

[0026] 在本文中为了本发明的目的,pKa可以通过本领域技术人员已知的适当的技术来测定。

[0027] 在烷基化反应中,酸存在的量可以被表示为第8族、第9族或第10族的金属/化合物比酸的摩尔比并且可以从1:1至1:4000,更优选地,1:2至1:1000,最优选地,1:5至1:200,特别地,1:10至1:200。

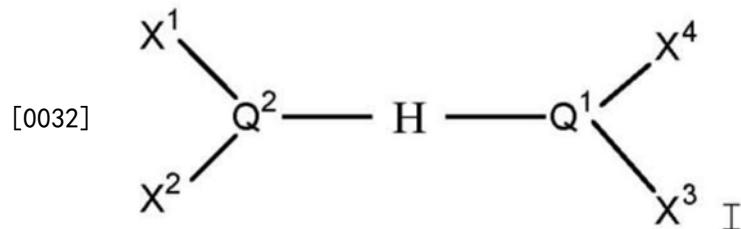
[0028] 通常地,烷基酯产物在适当的温度和压力下在闪蒸式蒸馏塔中通过有效的热处理从粗产物流中被气化,所述适当的温度和压力有效地气化产物和/或其与存在的其它组分的共沸物。例如,在丙酸甲酯产物的情况下,热处理可以例如在60-120°C的范围,更通常地,65-95°C。通常地,处理在少于130°C下进行,更通常地,在少于110°C下,最通常地,在少于100°C下。通常地,在处理步骤期间在上述温度范围中压力在80-220KPa之间将是有效的,更

通常地,在100-200KPa之间,最通常地,在130-180KPa之间。

[0029] 特别出人意料的是,任何酸通过烷基酯粗产物流的所述处理被除去因为磺酸具有300-400°C范围的沸点并且通常在其可以沸腾之前分解。此外,大部分的包含磺酸的催化剂通常在所述粗产物的单级闪蒸塔处理步骤之后作为重馏分被回收。在此阶段损失的酸将太低而不能被直接监测。在重馏分中的催化剂体系被再循环回到在反应器中的反应介质。

[0030] 通常地,烷基酯产物从粗产物流中与少于5ppm的磺酸和/或其烷基酯一起被气化,更通常地,少于其5ppm,最通常地,少于其2ppm。

[0031] 通常地,双齿配体是通式(I)的双齿配体,



[0033] 其中H是在桥中具有1-6个原子的二价有机桥连基团;

[0034] 基团X¹、X²、X³以及X⁴独立地代表任选地具有至少一个叔碳原子的至多30个原子的单价原子团,经由所述至少一个叔碳原子所述基团被联接至Q¹或Q²原子;或X¹和X²和/或X³和X⁴共同形成任选地具有至少两个叔碳原子的至多40个原子的二价原子团,经由所述至少两个叔碳原子所述原子团被联接至Q¹和/或Q²原子;并且

[0035] Q¹和Q²各自代表磷、砷或锑。

[0036] 任选地,催化剂体系包含另外的阴离子来源。

[0037] 在本文中通过连续方法意指反应过程持续超过那种简单的间歇反应的范围,在所述简单的间歇反应中在反应期间在没有另外的反应物或催化剂输入的情况下在有或没有除去产物的情况下一批反应物和催化剂被允许反应到完全。在本文的连续反应中,反应物被连续地供应以便反应可以持续,随着反应进行,催化剂因其降解而被补充并且产物作为产物流从反应器中被除去。

[0038] 如上文所述,在连续反应中随着反应进行催化剂被补充,更优选地,催化剂浓度通常在连续反应的自始至终被保持以便添加的速率匹配催化剂衰减的速率。此外,优选的是,未反应的反应气体被连续地再循环回到反应器内。然而,还优选的是,未反应的液体反应物被连续地再循环回到反应器。

[0039] 优选地,在与液相接触之前,乙烯和一氧化碳输入进料流被合并成单个的输入进料流。在单个的合并的输入进料流中乙烯:CO的摩尔比优选地大于2:1。然而,如果输入进料流被分别供应到液相内那么它们优选地同时这样进行以连续地获得所需要的输入比。

[0040] 气相反应物比例

[0041] 反应器包含用于气相的设备。通常地,在包含催化剂和反应物的液相之上的顶部空间被提供以允许在反应器中建立顶部空间气相。

[0042] 优选地,在反应器的气相中乙烯:CO的摩尔比在40:1和200:1之间,更优选地在55:1和150:1之间,任选地,在25:1和49:1之间。

[0043] 优选地,根据本发明在连续方法中,气相乙烯和CO经由输入进料流被再循环回到反应器的液相内,通常,按体积计超过40%的乙烯和CO被再循环回到反应器的液相内。

[0044] 进料流反应物比例

[0045] 优选地,在反应器(包括任何再循环的乙烯和CO)的气体输入进料流中乙烯:CO的摩尔比在2:1和20:1之间,更优选地,在2:1和10:1之间,最优选地在3:1和6:1之间,特别地4:1。通常地,气体进料流被直接引入到液相内。

[0046] 液相反应物比例

[0047] 在连续方法中,不容易测定在液相中的乙烯:CO的比,因为在分析过程期间任何实时的分析都被进行中的反应所危害。

[0048] 然而,通过使用在气相中的亨利常数和分压力,可以计算CO的液相浓度。在此基础上,优选地,在液相中乙烯:CO的摩尔比是在10:1和1000:1之间。

[0049] 优选地,气态进料流被引导到液相内用于反应并且在经此通过之后,任何未反应的气体进入气相,所述气相最终稳定以与液相相平衡。

[0050] 优选地,在液相中乙烯:CO的摩尔比大于10:1,更优选地,大于20:1并且最优选地大于30:1,在任何情况下具有1000:1的任选的上限。在液相中乙烯:CO的优选的摩尔比是30:1至600:1,更优选地50:1至300:1的摩尔比,最优选地75:1至300:1的摩尔比。

[0051] 优选地,从输入进料流进入液相的乙烯:CO的摩尔比大于2:1。优选地,在气相中乙烯:CO气体的摩尔比在20:1和1000:1之间。

[0052] CO和乙烯的液相组成已经使用平衡闪蒸计算来测定。这样的计算通过UNIQUAC活度系数模型来说明液相中的非理想性,并且通过Redlich Kwong状态方程式来说明气相中的非理性。在这些模型中参数已经被用实验方法测量(包括用于CO和乙烯的亨利常数)用于感兴趣的组分。

[0053] 其它气体

[0054] 一氧化碳或乙烯可以在其它气体的存在下被使用,所述其它气体通常在反应中是惰性的。适当的气体包括氢气、氮气、二氧化碳、乙烷以及甲烷或任何稀有气体比如氩气。

[0055] 在气相中任何这样的惰性气体的水平按体积计在0%-75%之间,更通常地按体积计在5%-70%之间,最通常地,按体积计在15%-35%间。

[0056] 通常地,乙烯、CO以及任选的惰性气体或其它气体最初通过气体进料流被引入到液相内。

[0057] 气体混合

[0058] 优选地,液相在反应期间被充分地混合。优选类型的混合使用双叶轮混合机来获得,所述双叶轮混合机在反应器中按照两种相反的方向混合以便顺流和逆流被同时获得。

[0059] 优选地,因此,本发明包括混合设备,所述混合设备能够可控地混合流体或固体而同时提供有效的混合环境时。

[0060] 优选地,用于在反应器中混合本发明的流体的混合设备包含在其纵向轴线附近的可旋转的轴、在液相中安装在轴上并且分别径向间隔分开的第一径向延伸的叶轮和第二径向延伸的叶轮,第一叶轮包含多个可操作的弯曲叶片以按照轴向移动所述流体朝向第二叶轮,并且第二叶轮包含多个可操作的弯曲叶片以按照轴向移动所述流体朝向第一叶轮。

[0061] 优选地,在每个叶轮上的叶片向内泵送到叶轮之间的空间。在通常基本上立轴的情况下,较低的叶轮因此向上泵送并且较高的叶轮向下泵送。优选地,每个叶轮的叶片都是水翼叶片。适当的水翼叶片为Chemineer MaxfloTMW。可选择地,Lightnin A315TM、A320TM或

A340TM可以被使用。

[0062] 明显地,在液相中待被混合的本发明的流体包括液体和气体。

[0063] 优选地,第一叶轮和第二叶轮各自包含两个或多个弯曲的叶片,更优选地三个或多个弯曲的叶片,最优选地是具有四个弯曲的叶片的叶轮。提供具有大量弯曲叶片的叶轮增加了用作打碎大气泡的剪切力。所产生的小气泡具有比用具有较少的弯曲叶片的第一叶轮和/或第二叶轮产生的气泡更小的平均气泡直径,并且因此用于反应发生的可利用的表面积被增加。

[0064] 优选地,当在低功率指数下运行时,完全均匀分散的相分配被获得。这是非常合需要的并且是因为叶片的能量效率,通常地水翼叶片。

[0065] 优选地,当第一叶轮和第二叶轮旋转时所使用的具体的功率对提供狭窄的气泡尺寸分布是有效的。

[0066] 优选地,当双反向的Maxflo叶轮被使用时,算术平均尺寸(d_{10})基本上是在250 μm 至550 μm 之间,并且表面体积平均直径(d_{32})基本上是在400 μm 至750 μm 之间。

[0067] 优选地,当BT-6类型的叶轮被使用时, d_{10} 基本上是在250 μm 至1500 μm 之间。在反应器中,在优选地50rpm至1200rpm之间、最优选地基本上50rpm至200rpm之间的叶轮速率下,气体被喷洒到搅动的液体介质内,优选地,喷洒的气体速率基本上在0.05 m^3/s 至1.0 m^3/s 之间,优选地基本上在0.1 m^3/s 至0.5 m^3/s 之间,最优选地基本上为0.13 m^3/s 。

[0068] 用于在双反向流动的水翼体系中在具有优选地基本上在1m至10m之间、更优选地基本上在2m至5m之间的直径的容器中实现分散的临界分散速率优选地基本上是在1rpm至100rpm之间,优选地基本上在5rpm至50rpm之间,更优选地基本上在10rpm至20rpm之间,最优选地基本上为14rpm。

[0069] 配体

[0070] 将被本领域技术人员理解的是,式(I)或(II)的化合物可以作为配体起作用,所述配体与第8族、第9族或第10族的金属或其化合物配位以形成用于本发明的化合物。通常地,第8族、第9族或第10族的金属或其化合物与式(I)或(II)的化合物的一个或多个磷原子、砷原子和/或锑原子配位。

[0071] 共反应物

[0072] 在反应中乙烯和共反应物的比例(v/v)可以在宽泛的限值之间变化并且适当地位于10:1至1:500的范围内。

[0073] 本发明的共反应物可以是支链的或直链的、环状的、无环的、部分环状的或脂肪族的并且包括烷醇,特别地C₁–C₄烷醇,所述烷醇可以任选地用一个或多个选自烷基、卤素、特别是氟的取代基来取代。高度优选的烷醇是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、苯酚以及正丁醇。特别优选的烷醇是甲醇和乙醇。最优选的烷醇是甲醇。

[0074] 醇的量并不是关键的。通常地,超过待被羧基化的底物的量的量被使用。因此醇也可以作为反应溶剂,然而,如果需要,不同的溶剂也可以被使用。

[0075] 将理解的是,反应的终产物至少部分地通过所使用的烷醇的来源来确定。例如,使用甲醇产生相应的甲酯。相应地,本发明提供在乙烯双键上添加基团-C(=O)OC₁–C₆烷基或芳基的便利的方法。

[0076] 溶剂

[0077] 优选地,本发明的反应在适当的溶剂的存在下被进行。适当的溶剂将在此后被描述。优选地,第8族、第9族或第10族的金属/金属化合物以及配体被添加至溶剂并且优选地被溶解在其中。

[0078] 用于本发明中的适当的溶剂包括:酮,比如例如甲基丁基酮;醚,比如例如苯甲醚(甲基苯基醚)、2,5,8-三氧杂壬烷(二乙二醇二甲醚)、乙醚、甲醚、甲基叔丁基醚(MTBE)、四氢呋喃、二苯醚、二异丙基醚以及二乙二醇的二甲基醚;噁烷,比如例如二氧六环;酯,比如例如乙酸甲酯、己二酸二甲酯、苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯以及丁内酯;酰胺,比如例如二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮以及二甲基甲酰胺;亚砜和砜,比如例如二甲亚砜、二异丙基砜、环丁砜(四氢噻吩-2,2-二氧化物)、2-甲基环丁砜、二乙基砜、四氢噻吩-1,1-二氧化物以及2-甲基-4-乙基环丁砜;芳香族化合物,其包括此类化合物的卤代变型,例如苯、甲苯、乙基苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯;烷烃,其包括此类化合物的卤代变型,例如己烷、庚烷、2,2,3-三甲基戊烷、二氯甲烷以及四氯化碳;腈,例如苯甲腈以及乙腈。

[0079] 在298K或293K以及 $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ 下具有低于50的值的介电常数的非质子溶剂是非常适当的,更优选地1-30,最优选地1-10,特别地在2至8的范围中。在本文上下文中,用于给定的共溶剂的介电常数按照其正常的含义被使用,所述含义代表用那种物质作为电介质的电容器的电容比用真空作为电介质的同样的电容器的电容的比例。常用有机液体的介电常数值可以在一般的参考书中找到,比如由David R.Lide等人编辑并且由CRC出版社在1995出版的第76版的《化学和物理学手册》(Handbook of Chemistry and Physics),并且通常被引用用于约20°C或25°C即约293.15K或298.15K的温度,以及用于大气压力即 $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$,并且使用所引用的转换因子可以容易地被转变成298.15K和大气压力。如果没有用于特定的化合物的文献数据可以利用,使用已建立的物理化学方法介电常数可以被容易地测量。

[0080] 液体的介电常数的测量通过多种传感器可以容易地被进行,比如附接至多种仪表的液浸探头、溢流探头、以及杯式探头,比如可从Brookhaven Instruments Corporation of Holtsville, N.Y. (例如,模型BI-870) 以及Scientifica Company of Princeton, N.J. (例如模型850和870) 购买的那些。为了比较的一致性,优选地用于特定的过滤系统的所有测量在基本上相同的样品温度下进行,例如,通过使用水浴。通常地,在较低的温度下所测得的物质的介电常数增加并且在较高的温度下所测得的物质的介电常数减少。落在本文中任何范围内的介电常数可以根据ASTM D924来测定。

[0081] 然而,如果有关于使用哪种技术来测定介电常数的疑问,具有1-200 ϵ 的范围设定的Scientifica Model 870 Dielectric Constant Meter应该被使用。

[0082] 例如,甲基叔丁基醚的介电常数是4.34(在293K),二氧六环的介电常数是2.21(在298K),甲苯的介电常数是2.38(在298K),四氢呋喃的介电常数是7.5(在295.2K)以及乙腈的介电常数是37.5(在298K)。介电常数取自《化学和物理学手册》并且测量的温度被给出。

[0083] 可选择地,反应可以在通过反应本身不产生的非质子溶剂不存在的情况下进行。也就是说,唯一的非质子溶剂是反应产物。这样的非质子溶剂可以单独地由反应本身产生,或更优选地最初被添加作为溶剂并且然后还由反应本身产生。特别优选的非质子溶剂是丙酸甲酯。

[0084] 可选择地,除了水之外的质子溶剂可以被使用。质子溶剂可以包括羧酸(如上文所

限定)或醇。适当的质子溶剂包括本领域技术人员已知的常用的质子溶剂,比如低级醇,比如,例如,甲醇、乙醇以及异丙醇,以及伯胺和仲胺,特别地甲醇。非质子共溶剂和质子共溶剂的混合物还可以在最初和当由反应本身产生时两者被利用,特别地丙酸甲酯和甲醇。

[0085] 通过质子溶剂意指携带可给出的氢离子的任何溶剂比如附接至氧如在羟基中的那些或附接至氮如在胺基中的那些。通过非质子溶剂意指既不给出质子也不接受质子的类型的溶剂。

[0086] 金属

[0087] 为避免疑义,本文提到的第8族、第9族或第10族的金属应该被当作包括现代元素周期表命名法中的第8族、第9族以及第10族。对于术语“第8族、第9族或第10族”我们优选地挑选金属比如Ru、Rh、Os、Ir、Pt以及Pd。优选地,金属选自Ru、Pt以及Pd。更优选地,金属是Pd。

[0088] 羰基化试剂和工艺条件

[0089] 在根据本发明所述的方法中,一氧化碳可以以纯的形式被使用或被惰性气体比如氮气、二氧化碳、乙烷以及甲烷或稀有气体比如氩气稀释。

[0090] 氢气可以任选地被添加到羰基化反应中以改善反应速率。当被使用时,氢气的适当水平可以是一氧化碳的0.1%和10%体积/体积之间的比例,更优选地一氧化碳的1%-10%体积/体积的比例,更优选地一氧化碳的2%-5%体积/体积的比例,最优选地一氧化碳的3%-5%体积/体积的比例。

[0091] 在反应中所使用的乙烯的量与溶剂(当存在时)的量的摩尔比可以在宽的限值之间变化,例如从1:1mol/mol至1:1000mol/mol。优选地,在反应中所使用的乙烯的量与溶剂的量的摩尔比是在1:5和1:500之间,更优选地在1:10和1:100之间。为避免疑义,这样的溶剂包括反应产物和共反应物。

[0092] 在羰基化反应中所使用的本发明的催化剂的量优选地在每摩尔乙烯 1×10^{-7} mol至 1×10^{-1} mol的范围内,更优选地在每摩尔的乙烯 1×10^{-6} mol至 1×10^{-1} mol的范围内,最优选地在每摩尔乙烯 1×10^{-6} mol至 1×10^{-2} mol的范围内。

[0093] 优选地,本文的式[I-II]的配体比乙烯的量是在每摩尔乙烯 1×10^{-6} mol至 1×10^{-1} mol的范围内,更优选地在每摩尔的乙烯 1×10^{-6} mol至 1×10^{-1} mol的范围内,最优选地在每摩尔的乙烯 1×10^{-5} mol至 1×10^{-2} mol的范围内。优选地,催化剂的量足以以商业上可以接受的速率产生产物。

[0094] 优选地,羰基化在-30°C至170°C之间的温度下被进行,更优选地-10°C至160°C,最优选地20°C至150°C。特别优选的温度是选自40°C至150°C之间的温度。

[0095] 优选地,在反应器中羰基化在 0.01×10^5 N.m⁻²- 2×10^5 N.m⁻²之间的CO分压下被进行,更优选地 0.02×10^5 N.m⁻²- 1×10^5 N.m⁻²,最优选地 0.05×10^5 N.m⁻²- 0.5×10^5 N.m⁻²。特别优选的是 0.1×10^5 N.m⁻²至 0.3×10^5 N.m⁻²的CO分压。

[0096] 在本发明中,在液相中配体比金属的摩尔比通常在1:1和2:1之间。然而,配体比用于双齿配体的第8族、第9族或第10族的金属的摩尔比可以仍然在1:1和100:1之间,更优选地1:1至50:1之间,最优选地1:1至20:1之间。然而,因为如上所述的商业上的原因,双齿配体比金属的比例优选地在1:1和2:1之间。

[0097] 优选地,对于双齿配体和一元酸,反应器中的配体比酸的摩尔比是在1:1和1:2000

之间,更优选地在1:2至1:500之间,最优选地在1:5至1:100之间。

[0098] 优选地,对于一元酸,第8族、第9族或第10族的金属比酸的摩尔比为从1:1至1:4000,更优选地从1:2至1:1000,最优选地从1:5至1:200,特别地从1:10至1:200。

[0099] 为避免疑义,上述比例条件被给出用于连续反应。

[0100] 如所提及的,本发明的催化剂体系可以被均相地或非均相地使用。优选地,催化剂体系被均相地使用。

[0101] 适当地,本发明的催化剂在其在羧基化反应中原位使用之前,在单独的步骤中被制备。

[0102] 便利地,本发明的方法可以通过使如本文所限定的第8族、第9族或第10族的金属或其化合物溶解于适当的溶剂比如先前所描述的烷醇或非质子溶剂中之一或其混合物来进行。特别优选的溶剂将是具体的羧基化反应的产物,所述产物可以与其它溶剂或共反应物混合。随后,混合的金属和溶剂可以与如本文所限定的式I-II的化合物混合。可选择地,金属和式I-II的化合物可以被同时添加到溶剂或化合物可以被溶解并且然后金属可以随后被溶解。

[0103] 一氧化碳可以在其它气体的存在下被使用,所述其它气体在反应中是惰性的。这样的气体的实施例包括氢气、氮气、二氧化碳、乙烷以及甲烷以及稀有气体比如氩气。

[0104] 反应产物可以通过任何适当的方法从其它组分中被分离出。然而,本方法的优点是明显较少的副产物被形成从而减少在产物的最初分离之后用于进一步纯化的需求,如可以由通常明显较高的选择性证明。另一优点是包含催化剂体系的其它组分,所述催化剂体系可以被再循环和/或在另外的反应中被重复使用且具有最少量补充的新鲜催化剂。

[0105] 特别地,气相可以被再循环到气体进料流中,然后所述气体进料流可以用如提供期望的输入气体进料流所需要的新鲜供应的一氧化碳和乙烯来调整。

[0106] 只要TON是商业上可以接受的,连续反应就可以继续。

[0107] 载体和分散剂

[0108] 根据另一方面,本发明提供如本文所限定的用于羧基化乙烯的方法,其中所述方法用包含载体优选地不溶性载体的催化剂来进行。

[0109] 优选地,载体包括:聚合物,比如聚烯烃、聚苯乙烯或聚苯乙烯共聚物比如二乙烯基苯共聚物或本领域的技术人员已知的其它适当的聚合物或共聚物;硅衍生物,比如功能化的二氧化硅、硅氧烷或硅橡胶;或其它多孔的微粒材料比如例如无机氧化物和无机氯化物。

[0110] 优选地,载体材料是多孔二氧化硅,所述多孔二氧化硅具有从 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围的表面积、从 0.1cc/g 至 4.0cc/g 的范围的总的孔体积以及从 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围的平均粒径。更优选地,表面积在从 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的范围中,孔体积在从 0.5cc/g 至 2.5cc/g 的范围中并且平均粒径在从 $20\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 的范围中。最合意地,表面积在从 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围中,孔体积在从 0.8cc/g 至 3.0cc/g 的范围中并且平均粒径在从 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的范围中。通常的多孔载体材料的平均孔径在从 10\AA 至 1000\AA 的范围中。优选地,具有从 50\AA 至 500\AA 并且最合意地从 75\AA 至 350\AA 的平均孔径的载体材料被使用。在从 100°C 至 800°C 的温度下在任何地方使二氧化硅脱水从3小时至24小时可能是特别合意的。

[0111] 适当地,载体可以是柔性载体或刚性载体,不溶性的载体通过本领域技术人员所

熟知的技术用本发明所述方法的化合物来包覆和/或浸渍。

[0112] 可选择地,本发明所述方法的化合物任选地经由共价键被固定于不溶性载体的表面,并且此布置任选地包含双官能团的间隔分子以隔开化合物与不溶性载体。

[0113] 通过促进存在于式I或II的化合物中的官能团与存在于载体内或预先被插入到载体内的互补的反应基的反应,本发明的化合物被固定于不溶性载体的表面。载体的反应基与本发明的化合物的互补的取代基的组合提供其中本发明的化合物和载体经由联接物比如醚、酯、酰胺、胺、脲、酮基团来联接的非均相催化剂。

[0114] 联接本发明所述方法的化合物与载体的反应条件的选择取决于载体的基团。例如,试剂比如碳二亚胺、1,1'-羰基二咪唑,以及方法比如混合酸酐的使用、还原胺化的使用可以被利用。

[0115] 根据另一方面,本发明提供本发明任何方面的方法或催化剂的使用,其中催化剂被附接至载体。

[0116] 此外,双齿配体可以经由桥连取代基(包括环原子)、桥连基团X、联接基团A或联接基团B中的至少一种被键合至适当的聚合物基材,例如顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)苯可以优选地经由苯基团的3、4、5或6环碳被键合至聚苯乙烯以得到固定的非均相催化剂。

[0117] 使用稳定化化合物的催化剂体系也可以有利于改善已经从催化剂体系损失的金属的回收。当催化剂体系在液体反应介质中被利用时,这样稳定化的化合物可以辅助第8族、第9族或第10族的金属的回收。

[0118] 优选地,因此催化剂体系包含在液体反应介质中的溶解于液体载体的聚合物分散剂,所述聚合物分散剂能够将催化剂体系中的第8族、第9族或第10族的金属或金属化合物的微粒的胶体悬浮体稳定在液体载体内。

[0119] 液体反应介质可以是用于反应的溶剂或可以包括一种或多种反应物本身或反应产物本身。呈液体形式的反应物和反应产物可以混溶于或溶解于溶剂或液体稀释剂。

[0120] 聚合物分散剂可溶解于液体反应介质,但不应该以将会有对反应动力学或热传递不利的方式明显地增加反应介质的粘度。分散剂在温度和压力的反应条件下在液体介质中的溶解度不应该大至显著地阻止把分散剂分子吸附到金属微粒上。

[0121] 聚合物分散剂能够将所述第8族、第9族或第10族的金属或金属化合物的微粒的胶体悬浮体稳定在液体反应介质内,以便由于催化剂降解所形成的金属微粒以悬浮体的方式被保持在液体反应介质中并且从反应器中与用于回收利用和任选地再利用于制造更多数量的催化剂的液体一起被排放。金属微粒通常具有胶体的尺寸,例如在5nm-100nm的平均粒径范围中,然而较大的微粒可以在某些情况下形成。部分的聚合物分散剂被吸附到金属微粒的表面上,然而分散剂分子的剩余部分的依然至少部分地被液体反应介质溶剂化,并且以这样的方式分散的第8族、第9族或第10族的金属微粒被稳定化,以防沉降在反应器的壁上或反应器死角中并且以防形成金属微粒的聚结物,所述金属微粒可能通过微粒的碰撞来生长并且最终凝结。微粒的某些凝聚甚至在适当的分散剂的存在下可以发生,但当分散剂类型和浓度被优化时那么这样的凝聚应该是在相对低的水平并且聚结物仅仅松散地形成以便其可以被打散并且微粒通过搅动可以被重新分散。

[0122] 聚合物分散剂可以包括均聚物或共聚物,所述均聚物或共聚物包括聚合物比如接枝共聚物和星形聚合物。

[0123] 优选地,聚合物分散剂具有足够酸性的或足够碱性的官能度以基本上稳定所述第8族、第9族或第10族的金属或金属化合物的胶体悬浮体。

[0124] 对于基本上稳定意指第8族、第9族或第10族的金属从溶液相的沉淀被基本上避免。

[0125] 用于此目的的特别优选的分散剂包括包含羧酸、磺酸、胺以及酰胺的酸性的或碱性的聚合物,比如聚丙烯酸酯或杂环,特别是氮杂环、取代的聚乙烯聚合物比如聚乙烯吡咯烷酮或前述的共聚物。

[0126] 此类聚合物分散剂的实施例可以选自聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯亚胺、聚甘氨酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚(3-羟基丁酸)、聚-L-亮氨酸、聚-L-蛋氨酸、聚-L-脯氨酸、聚-L-丝氨酸、聚-L-酪氨酸、聚(乙烯基苯磺酸)以及聚(乙烯基磺酸)、酰化的聚乙烯亚胺。适当的酰化的聚乙烯亚胺在BASF的专利公布EP1330309A1和US 6,723,882中被描述。

[0127] 优选地,聚合物分散剂包含侧链的或在聚合物骨架内的酸性部分或碱性部分。优选地,酸性部分具有小于6.0,更优选地小于5.0,最优选地小于4.5的离解常数(pK_a)。优选地,碱性部分具有小于6.0的碱离解常数(pK_b),更优选地小于5.0并且最优选地小于4.5, pK_a 和 pK_b 在稀的水溶液中在25°C下被测量。

[0128] 除了在反应条件下可溶解于反应介质中之外,适当的聚合物分散剂包含至少一种酸性部分或碱性部分在聚合物骨架内或作为侧链基团。我们已经发现包含酸部分和酰胺部分的聚合物比如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚丙烯酸酯比如聚丙烯酸(PAA)是特别适合的。适合用于本发明中的聚合物的分子量取决于反应介质的性质和聚合物在其中的溶解度。我们已经发现通常地平均分子量小于100,000。优选地,平均分子量在1,000-200,000的范围内,更优选地,在5,000-100,000的范围内,最优选地,在10,000-40,000的范围内,例如,当PVP被使用时Mw优选地在10,000-80,000的范围内,更优选地,在20,000-60,000的范围内,并且在PAA的情况下Mw达到1,000-10,000的程度。

[0129] 分散剂在反应介质内的有效浓度应该对于待被使用的每个反应体系/催化剂体系来确定。

[0130] 分散的第8族、第9族或第10族的金属可以从例如通过过滤从反应器中除去的液体流中被回收,并且然后被处理或被加工用于作为催化剂的再利用或其它应用。在连续方法中液体流可以被循环通过外部的热交换器并且在这种情况下在这些循环设备中安置用于钯微粒的滤器是方便的。

[0131] 优选地,以g/g的聚合物:金属的质量比是在1:1和1000:1之间,更优选地,在1:1和400:1之间,最优选地,在1:1和200:1之间。优选地,以g/g的聚合物:金属的质量比是至多1000,更优选地,至多400,最优选地,至多200。

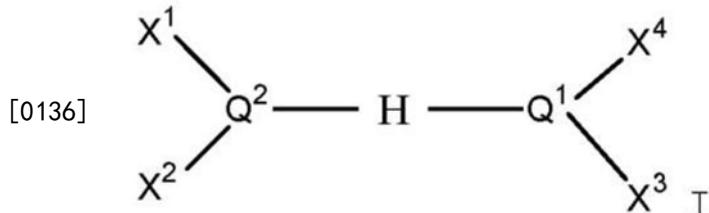
[0132] 便利地,本发明的方法在通常的羧基化反应条件下可以利用高度稳定的化合物以便其几乎不需要或完全不需要补充。便利地,本发明的方法可以具有用于羧基化反应的高速率。便利地,本发明的方法可以促进高转化率,从而以高收率产生具有很少杂质或没有杂质的期望的产物。因此,羧基化反应的商业上的可行性可以通过利用本发明的方法被增加。特别有利的是,本发明的方法提供具有高TON数的羧基化反应。

[0133] 将被理解的是,本发明第一方面所陈述的任何特征可以被认为是本发明第二方

面、第三方面或其它方面的优选的特征，并且反之亦然。

[0134] 通式I的配体

[0135] 如上文所述，双齿膦配体、双齿胂配体或双齿锑配体具有式I，



[0137] 其中H是在桥中具有1-6个原子的二价的有机桥连基团；

[0138] 基团X¹、X²、X³以及X⁴独立地代表任选地具有至少一个叔碳原子的至多30个原子的单价的原子团，经由所述至少一个叔碳原子所述基团被联接至Q¹或Q²原子；或X¹和X²和/或X³和X⁴共同形成任选地具有至少两个叔碳原子的至多40个原子的二价的原子团，经由所述至少两个叔碳原子所述原子团被联接至Q¹和/或Q²原子；并且

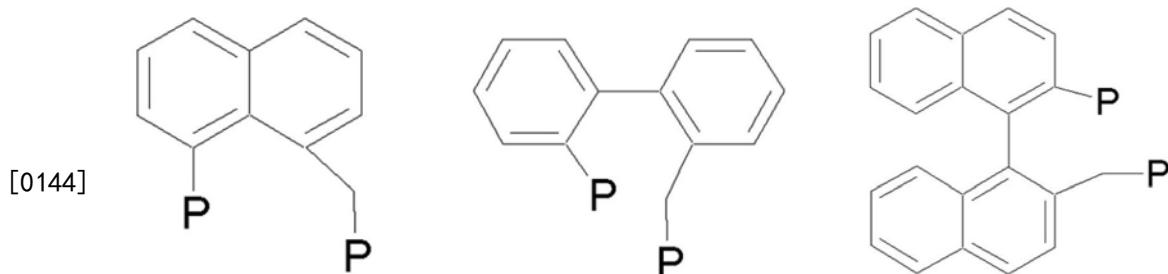
[0139] Q¹和Q²各自代表磷、砷或锑。

[0140] 优选地，基团H在桥中具有3-5个原子。

[0141] 在任何情况下，二价有机桥连基团H可以是未取代的或取代的二价基团，支链的或直链的二价基团，环状的、无环的或部分环状的二价基团，脂肪族的、芳香族的或芳代脂肪族的二价基团，所述二价基团在桥连基团中具有1-50个原子并且在桥中具有1-6个原子，更优选地，2-5个原子，最优选地，3或4个原子。

[0142] 二价有机桥连基团可以被一种或多种杂原子比如O、N、S、P或Si取代或中断。这些杂原子可以在桥中被找到，但优选的是所述桥由碳原子组成。

[0143] 适当的脂肪族桥连基团包括亚烷基比如1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基、1,5-亚戊基、-O-CH₂CH₂-O-以及-CH₂-NR-CH₂-或局部的脂环族桥包括1-亚甲基-环己-2-基、1,2-二亚甲基-环己烷以及1,2-二亚甲基-环戊烷。适当的芳香族桥或脂肪族桥包括1,2-二亚甲基苯、1,2-二亚甲基二茂铁、1-亚甲基-苯-2-基、1-亚甲基-萘-8-基、2-亚甲基-联苯-2'-基以及2-亚甲基-联萘-2'-基。后面三个的双齿膦芳香桥连基在下面示出。

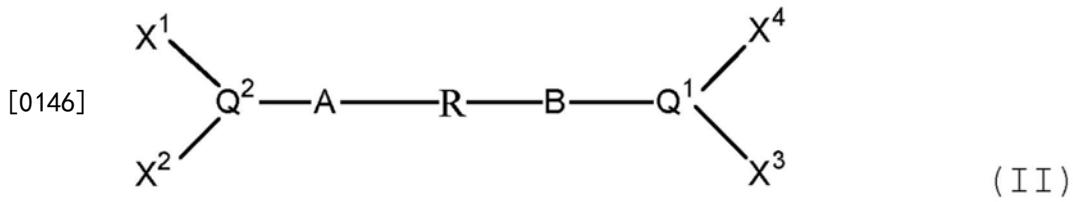


1,8,萘基

1,2',联苯基

2,2',联萘基

[0145] 在一套实施方案中，H在式I中是基团-A-R-B以便所述式是通式II的双齿配体，



[0147] 其中：

[0148] A和/或B各自独立地代表任选的低级的亚烷基联接基团；

[0149] R代表Q¹和Q²经由如果存在于环烃基结构的可利用的邻近的环原子上的所述联接基团被联接至其的环烃基结构；并且

[0150] Q¹和Q²各自独立地代表磷、砷或锑。

[0151] 优选地，基团X³和X⁴独立地代表具有至少一个叔碳原子的至多30个原子的单价原子团，或X³和X⁴共同形成具有至少两个叔碳原子的至多40个原子的二价原子团，其中每个所述单价原子团或二价原子团经由所述至少一个或两个叔碳原子被分别联接至各自的原子Q¹。

[0152] 优选地，基团X¹和X²独立地代表具有至少一个伯碳原子、仲碳原子、芳香族环碳原子或叔碳原子的至多30个原子的单价原子团，或X¹和X²共同形成具有至少两个伯碳原子、仲碳原子、芳香族环碳原子或叔碳原子的至多40个原子的二价原子团，其中每个所述单价原子团或二价原子团经由所述至少一个或两个伯碳原子、仲碳原子、芳香族环碳原子或叔碳原子被分别联接至各自的原子Q²。

[0153] 优选地，基团X¹、X²、X³以及X⁴独立地代表具有至少一个叔碳原子的至多30个原子的单价原子团；或X¹和X²和/或X³和X⁴共同形成具有至少两个叔碳原子的至多40个原子的二价原子团，其中每个所述单价原子团或二价原子团经由所述至少一个或两个叔碳原子被分别联接至合适的原子Q¹或Q²。

[0154] 优选地，当X¹和X²或X¹和X²一起不经由至少一个或两个叔碳原子被分别联接至各自的原子Q²时，特别优选的是，由此经由伯碳、仲碳或芳香族环碳被联接至Q²原子的基团X¹或X²中的至少一个包含取代基。优选地，该取代基是在被直接联接至Q²原子的碳上或是在其邻近的碳上。然而，取代基可以更远离Q²原子。例如，其可以远离Q²原子至多5个碳。相应地，优选的是，联接至Q²原子的碳是脂肪族仲碳原子，或其α碳是脂肪族仲碳原子或脂肪族叔碳原子，或联接至Q²原子的碳是形成部分的芳香族环的芳香碳，所述芳香族环在环中在适当位置被取代。优选地，在这种情况下，取代基是在邻近在环中被联接至Q²原子的原子的原子上。

[0155] 优选地，在前段中另外的取代基是C₁-C₇烷基或0-C₁-C₇烷基，比如甲基、乙基、正丙基、异丁基、叔丁基、甲氧基或乙氧基或相对惰性的基团比如-CN、-F、-Si(烷基)₃、-COOR⁶³、-C(0)-、或-CF₃，其中R⁶³是烷基、芳基或Het。特别优选的取代基是甲基、乙基以及丙基，特别地甲基、甲氧基或乙基，更特别地甲基。优选范围的基团是C₁-C₇烷基、0-C₁-C₇烷基、取代的苯基，特别地甲基、甲氧基或乙基苯基。在此类苯基实施方案中，取代可以是在环的邻位、间位或对位，优选地邻位或间位，最优选地邻位。

[0156] 适当的非叔碳联接的X¹和X²基团是丙-2-基、苯-1-基、2-甲基-苯-1-基、2-甲氧基-苯-1-基、2-氟-苯-1-基、2-三氟甲基-苯-1-基、2-三甲基甲硅烷基-苯-1-基、4-甲基-苯-1-

基、3-甲基-苯-1-基、丁-2-基、戊-2-基、戊-3基、2-乙基-苯-1基、2-丙基-苯-1-基以及2-丙-2'-基-苯-1-基。

[0157] 在式II中R代表的环烃基结构可以是芳香族的、非芳香族的、芳香族和非芳香族混合的,单环的、二环的、三环的或多环的,桥连的或非桥连的,取代的或未取代的或被一种或多种杂原子中断的,附带条件是结构中的大部分环原子(即超过一半)是碳。Q¹和Q²原子被联接至其的可利用的邻近的环原子形成部分的环烃基结构或环烃基结构的环。Q¹和Q²原子经由联接基团被直接联接至其的这样的环,如果存在,可以本身是芳香族环或非芳香族环。当如果存在的Q¹和Q²原子经由联接基团被直接附接至其的环是非芳香族的时,在二环结构、三环结构或多环结构中任何另外的环可以是芳香族的或非芳香族的或其组合。类似地,当如果存在的Q¹和Q²原子经由联接基团被直接附接至其的环是芳香族时,在烃基结构中任何另外的环可以是非芳香族的或芳香族的或其组合。

[0158] 为简单起见,不考虑被联接到至少一个环的任何另外的环的性质,Q¹和Q²原子经由联接基团被直接联接至所述至少一个环,这些两种类型的桥连基团R将被称为芳香族桥连的环烃基结构或非芳香族桥连的环烃基结构。

[0159] 在至少一个非芳香族环上在邻近位置被A和B取代的非芳香族桥连的环烃基结构相对于A和B取代基优选地具有顺式-构象,即A和B远离所述结构朝着其同侧延伸。

[0160] 优选地,非芳香族桥连的环烃基结构具有从3个至30个的环原子,更优选地,从4个至18个的环原子,最优选地,从4个至12个的环原子以及特别地5个至8个的环原子并且可以是单环的或多环的。环原子可以是碳或杂代,其中本文提到的杂代涉及硫、氧和/或氮。通常,非芳香族桥连的环烃基结构具有从2个至30个的环碳原子、更优选地从3个至18个的环碳原子、最优选地从3个至12个的环碳原子并且特别地3个至8个的环碳原子,可以是单环的或多环的并且可以或不可以被一个或多个杂原子中断。通常,当非芳香族桥连的环烃基结构是多环的时,其优选地是二环的或三环的。如本文所限定的非芳香族桥连的环烃基结构可以包含不饱和键。通过环原子意指形成部分环状骨架的原子。

[0161] 除了其可以用杂原子被中断之外,非芳香族桥连的环烃基结构可以未被取代或用一种或多种另外的取代基被取代,所述另外的取代基选自:芳基、烷基、杂代(优选地氧)、Het、卤素、氰基、硝基;

[0162] -OR¹⁹、-OC(0)R²⁰、-C(0)R²¹、-C(0)OR²²、-N(R²³)R²⁴;

[0163] -C(0)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(0)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸或-CF₃,其中R¹⁹-R³⁰如本文所限定。

[0164] 非芳香族桥连的环烃基结构可以选自环己基、环戊基、环丁基、环丙基、环庚基、环辛基、环壬基、三环癸基、哌啶基、吗啉基、降冰片基、异降冰片基、降冰片烯基、异降冰片烯基、二环[2,2,2]辛基、四氢呋喃基、二氧六环基、0-2,3-亚异丙基-2,3-二羟基-乙基、环戊酮基、环己酮基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环丁烯基、环戊烯酮基、环己烯酮基、金刚烷基、呋喃、吡喃、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、oxocene、7-氧杂二环[2.2.1]庚烷、环戊烷硫化物、1,3-二噻烷、1,4-二噻烷、呋喃酮、内酯、丁内酯、吡喃酮、丁二酸酐、顺-1,2-环己二羧酸酐和反-1,2-环己二羧酸酐、戊二酸酐、吡咯烷、哌嗪、咪唑、1,4,7-三氮杂环壬烷、1,5,9-三氮杂环癸烷、硫代吗啉、噻唑烷、4,5-二苯基-环己基、4或5-苯基-环己基、4,5-二甲基-环己基、4或5-甲基环己基、1,2-萘烷基、2,3,3a,4,5,6,7,7a-八氢-1H-茚-5,6-基、3a,

4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚-5,6-基、1、2或3甲基-3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚-5,6-基、三亚甲基降莰烷基、3a,4,7,7a-四氢-1H-茚-5,6-基、1、2或3-二甲基-3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚-5,6-基、1,3-双(三甲基甲硅烷基)-3a,4,5,6,7,7a-六氢-3H-异苯并呋喃,并且其中联接基团A或B被联接至可利用的未取代的邻近环原子。

[0165] R可以代表具有至少一个非芳香族环的非芳香族桥连的环烃基结构, Q¹和Q²原子经由如果存在于至少一个环的可利用的邻近的环原子上的所述联接基团被联接至所述至少一个非芳香族环。除了其可以以多环结构的形式之外, 非芳香族桥连的环烃基结构可以未被取代或用优选地在所述至少一个环的至少一个另外的非邻近的环原子上的至少一种取代基被取代。

[0166] 对于术语一个另外的非邻近的环原子意指在环中任何另外的环原子, 所述另外的环原子不邻近Q¹和Q²原子被联接至其的所述可利用的邻近的环原子中的任一个。

[0167] 然而, 邻近所述可利用的邻近的环原子的环原子和在烃基结构别处的环原子也可以被取代并且用于环原子的适当的取代基在本文中被限定。

[0168] 为避免疑义, 提到的邻近所述可利用的邻近的环原子的环原子等并不意图涉及所述两个可利用的邻近的环原子本身。作为实施例, 在环上经由1位被联接至Q¹原子并且在环上经由2位被联接至Q²原子的环己基环具有如在环的4位和5位所限定的两个所述另外的非邻近的环原子和在3位和6位的两个邻近所述可利用的邻近的环原子的环原子。

[0169] 术语非芳香族桥连的环烃基结构意指Q¹和Q²原子经由B&A被分别联接至其的至少一个环是非芳香族的, 并且芳香族的应该被广泛地理解为包括不仅苯基类型的结构而且具有芳香性的其它环比如在二茂铁基的环戊二烯基阴离子中找到的环, 但在任何情况下在此非芳香族的至少一个环上不排除芳香族取代基。

[0170] 在非芳香族桥连的烃基结构的所述环原子上的取代基可以被挑选出来以支持在环烃基结构中构象的较大的稳定性而不是刚性。具有适当尺寸的取代基可以因此被挑选出来以阻止或降低非芳香族环构象变化的速率。这样的基团可以独立地选自低级烷基、芳基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、-C(O)R²¹、-C(O)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(O)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(O)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸或-CF₃, 更优选地, 低级烷基、或杂代, 最优选地, C₁-C₆烷基。在烃基结构中有两个或多个另外的环原子的情况下, 其可以各自独立地被取代, 如本文详细说明。相应地, 在两个这样的环原子取代的情况下, 取代基可以结合以形成另外的环结构比如3-20个原子的环结构。这样的另外的环结构可以是饱和的或不饱和的, 未取代的或被一个或多个取代基所取代的, 所述一个或多个取代基选自卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、SR²⁹、C(O)SR³⁰、C(S)NR²⁷R²⁸、芳基、烷基、Het, 其中R¹⁹至R³⁰如本文所限定和/或被一个或多个(优选地少于总数4)氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中断或被硅烷基(silano)或二烷基硅基或其混合物中断的。

[0171] 特别优选的取代基是甲基、乙基、丙基、异丙基、苯基、羧基、羟基、巯基、氨基、氰基以及羧基。当两个或多个另外的非邻近的环原子被取代时, 特别优选的取代基是x,y-二甲基、x,y-二乙基、x,y-二丙基、x,y-二-异丙基、x,y-二苯基、x,y-甲基/乙基、x,y-甲基/苯基、饱和的或不饱和的环戊基、饱和的或不饱和的环己基、1,3取代的或未取代的1,3H-呋喃基、未取代的环己基、x,y-羧基/乙基、x,y-羧基/甲基, 在单个环原子上双取代也是期望的, 通常, x,x-低级二烷基。更通常的取代基是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔

丁基或羰基,最通常地甲基或乙基、或羰基,最通常地,甲基;其中x和y代表在至少一个环中可利用的原子位置。

[0172] 优选地,所述非芳香族的环烃基结构的另外的取代不在所述Q¹和Q²原子被联接至其的所述可利用的邻近的碳原子上。非芳香族的环烃基结构可以在烃基结构的一个或多个所述另外的环原子处被取代但优选地在至少一个非芳香族环上优选地在1、2、3或4这样的环原子上被取代,更优选地在1、2或3这样的环原子上,最优选地在1或2这样的环原子上。取代的环原子可以是碳或杂代,但优选地是碳。

[0173] 当有两个或多个取代基在所述环烃基结构上时,除非被本文排出,否则其可以联接以形成另外的环结构。

[0174] 非芳香族桥连的环烃基结构可以选自4和/或5低级烷基环己烷-1,2-二基、4低级烷基环戊烷-1,2-二基、4、5和/或6低级烷基环庚烷-1,2-二基、4、5、6和/或7低级烷基环辛烷-1,2-二基、4、5、6、7和/或8低级烷基环壬烷-1,2-二基、5和/或6低级烷基哌啶-2,3-二基、5和/或6低级烷基吗啉-2,3-二基、0-2,3-亚异丙基-2,3-二羟基-乙烷-2,3-二基、环戊酮-3,4-二基、环己酮-3,4-二基、6-低级烷基环己酮-3,4-二基、1-低级烷基环戊烯-3,4-二基、1和/或6低级烷基环己烯-3,4-二基、2和/或3低级烷基环己二烯-5,6-二基、5低级烷基环己烯-4-酮-1,2-二基、金刚烷基-1,2-二基、5和/或6低级烷基四氢吡喃-2,3-二基、6-低级烷基二氢吡喃-2,3-二基、2-低级烷基1,3-二氧六环-5,6-二基、5和/或6低级烷基-1,4-二氧六环-2,3-二基、2-低级烷基环戊烷硫化物-4,5-二基、2-低级烷基-1,3-二噻烷-5,6-二基、2和/或3-低级烷基1,4-二噻烷-5,6-二基、四氢-呋喃-2-酮-4,5-二基、8-戊内酯-4,5-二基、γ-丁内酯-3,4-二基、2H-二氢吡喃酮-5,6-二基、戊二酸酐-3,4-二基、1-低级烷基吡咯烷-3,4-二基、2,3-二低级烷基哌嗪-5,6-二基、2-低级烷基二氢咪唑-4,5-二基、2,3,5和/或6低级烷基-1,4,7三氮杂环壬烷-8,9-二基、2,3,4和/或10低级烷基-1,5,9-三氮杂环癸烷-6,7-二基、2,3-二-低级烷基硫代吗啉-5,6-二基、2-低级烷基-噻唑烷-4,5-二基、4,5-二苯基-环己烷-1,2-二基、4和/或5-苯基-环己烷-1,2-二基、4,5-二甲基-环己烷-1,2-二基、4或5-甲基环己烷-1,2-二基、2,3,4和/或5低级烷基-十氢萘烷-8,9-二基、二环[4.3.0]壬烷-3,4-二基、3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚-5,6-二基、1,2和/或3甲基-3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚-5,6-二基、八氢-4,7-桥亚甲基-茚-1,2-二基、3a,4,7,7a-四氢-1H-茚-5,6-二基、1,2和/或3-二甲基-3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚-5,6-二基、1,3-双(三甲基甲硅烷基)-3a,4,5,6,7,7a-六氢-3H-异苯并呋喃-5,6-二基。

[0175] 可选择地,取代基在非芳香族桥连的烃基结构的所述至少一个另外的非邻近的环原子上可以是基团Y,其中Y代表至少与苯基是一样空间阻碍的基团并且当有两个或多个取代基Y时,其各自与苯基是一样空间阻碍的和/或其结合以形成比苯基更是空间阻碍的基团。

[0176] 优选地,Y代表-SR⁴⁰R⁴¹R⁴²,其中S代表Si、C、N、S、O或芳基并且R⁴⁰R⁴¹R⁴²如本文所限定。优选地,每个Y基团和/或两个或多个Y基团的组合至少与叔丁基是一样空间阻碍的。

[0177] 更优选地,当仅有一个取代基Y时,其至少与叔丁基是一样空间阻碍的,而在有两个或多个取代基Y的情况下,其各自至少与苯基是一样空间阻碍的并且如果被合并成单个基团其至少与叔丁基是一样空间阻碍的。

[0178] 优选地,当S是芳基时,R⁴⁰、R⁴¹以及R⁴²独立地是氢、烷基、-BQ³-X³(X⁴) (其中B、X³以

及X⁴如本文所限定并且Q³如上文的Q¹或Q²所限定)、磷、芳基、亚芳基、烷芳基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(0)R²⁰、-C(0)R²¹、-C(0)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(0)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(0)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³或烷基磷。

[0179] 优选地,当S是Si、C、N、S或0时,R⁴⁰、R⁴¹以及R⁴²独立地是氢、烷基、磷、芳基、亚芳基、烷芳基、芳烷基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(0)R²⁰、-C(0)R²¹、-C(0)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(0)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(0)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³、或烷基磷,其中R⁴⁰–R⁴²中的至少一个不是氢并且其中R¹⁹–R³⁰如本文所限定;并且R⁷¹–R⁷³如R⁴⁰–R⁴²被限定但优选地是C₁–C₄烷基或苯基。

[0180] 优选地,S是Si、C或芳基。然而,N、S或0还可以被优选作为被合并的基团中一个或多个Y基团。为避免疑义,因为氧或硫可以是二价的,R⁴⁰–R⁴²还可以是孤电子对。

[0181] 优选地,除了基团Y之外,非芳香族桥连的烃基结构可以未被取代或另外用选自以下的基团被取代:Y、烷基、芳基、亚芳基、烷芳基、芳烷基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(0)R²⁰、-C(0)R²¹、-C(0)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(0)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(0)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³、或烷基磷,其中R¹⁹–R³⁰如本文所限定;并且R⁷¹–R⁷³如R⁴⁰–R⁴²被限定但优选地为C₁–C₄烷基或苯基。

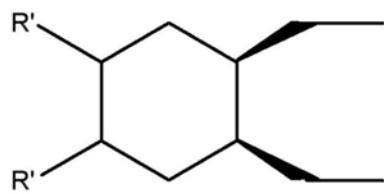
[0182] 此外,当S是芳基时,芳基可以用除了R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²之外的被限定用于上文的非芳香族桥连的结构的任何另外的取代基来取代。

[0183] 更优选的Y取代基可以选自叔烷基或叔烷基、芳基比如-叔丁基、-SiMe₃、或2-苯基丙-2-基、-苯基、烷基苯基-、苯基烷基-或膦基烷基-比如膦基甲基。

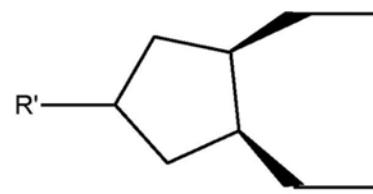
[0184] 优选地,当S是Si或C并且一个或多个的R⁴⁰–R⁴²是氢时,R⁴⁰–R⁴²中的至少一个应该足够大以给出所需要的空间位阻并且这样的基团优选地是磷、膦基烷基-、带有叔碳的基团比如-叔丁基、-芳基、-烷芳基、-芳烷基或叔硅基。

[0185] 在某些实施方案中,在非芳香族桥连的结构的另外的环原子上可以有两个或多个所述Y取代基。任选地,所述两个或多个取代基可以结合以形成另外的环结构比如脂环族环结构。

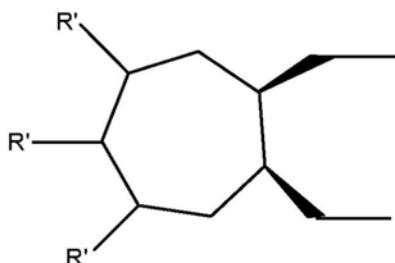
[0186] 某些通常的烃基结构在下面被示出,其中R'、R''、R'''、R''''等以与上文环原子上的取代基相同的方式被限定,但还可以是氢,或如果被直接联接至杂原子代表未取代的杂原子,并且可以相同或不同。至磷的二基亚甲基联接(未示出)在每种情况下被示出。



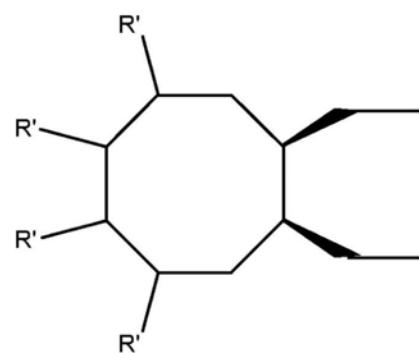
4 和/或 5 取代的环己基



4 取代的环戊基

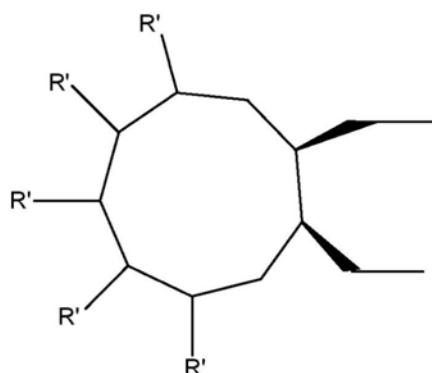


4、5 和/或 6 取代的环庚基

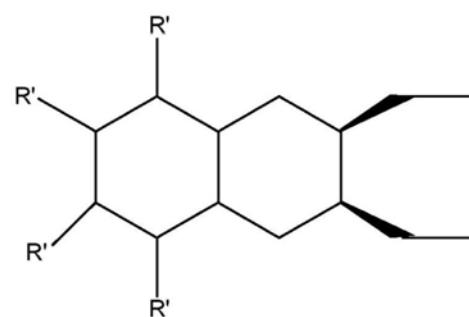


4、5、6 和/或 7 取代的环辛基

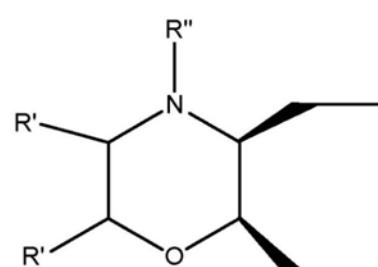
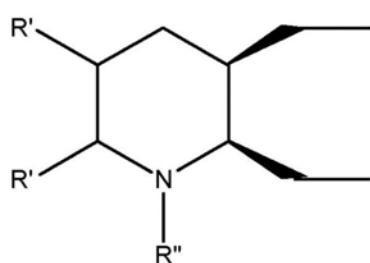
[0187]



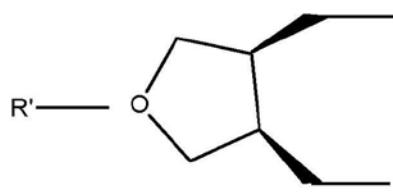
4、5、6、7 和/或 8 取代的环壬基



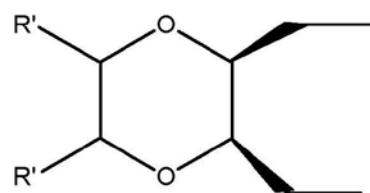
2、3、4 和/或 5 取代的十氢萘



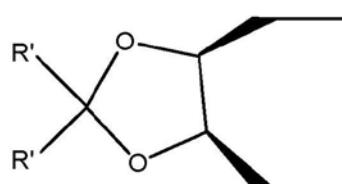
5 和/或 6 取代的哌啶



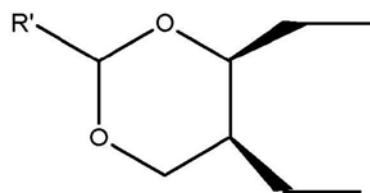
5 和/或 6 取代的吗啉



1-取代的呋喃

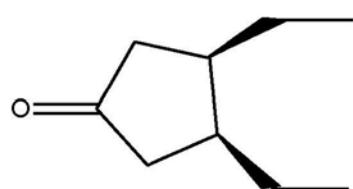


5 和/或 6 取代的 1,4-二氧六环

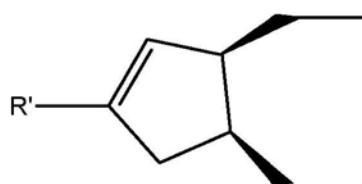


取代的 DIOP

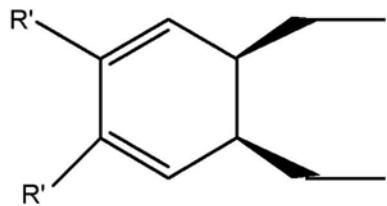
[0188]



环戊酮

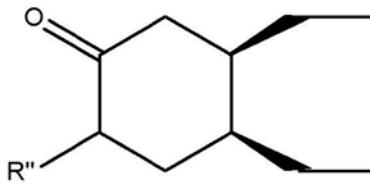


1-取代的环戊烯基

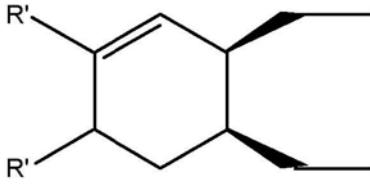


2 和/或 3 取代的环己二烯基

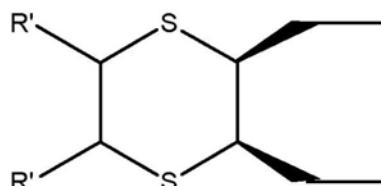
2-取代的 1,3-二氧六环



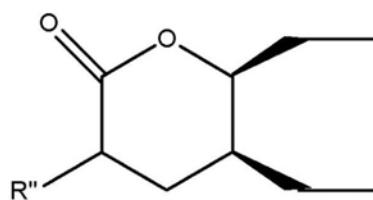
6-取代的环己酮



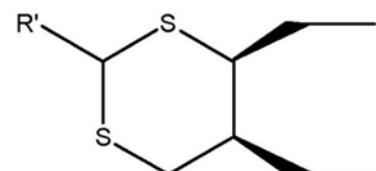
1 和/或 6 取代的环己烯基



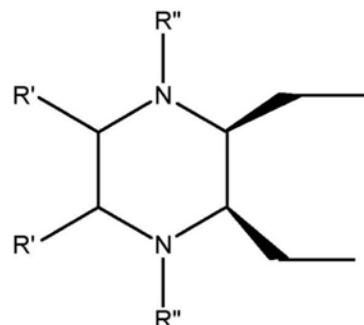
2 和/或 3 取代的 1,4-二噻烷



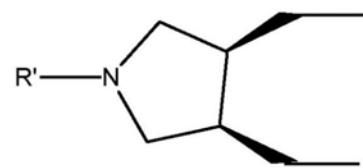
3-取代的吡喃酮



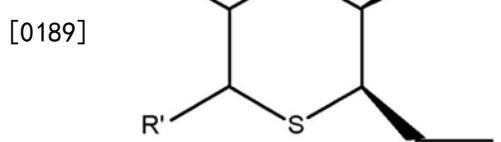
2-取代的 1,3-二噻烷



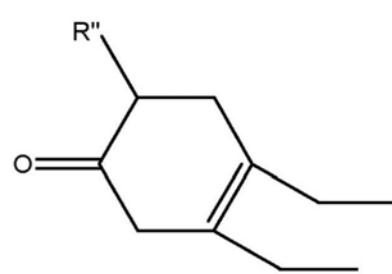
1,2,3,4 取代的哌嗪



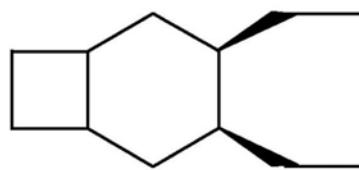
1 取代的吡咯烷



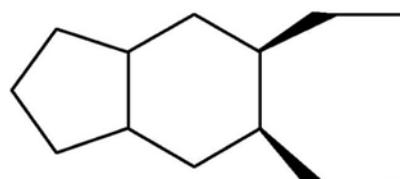
1,2,3 取代的硫代吗啉



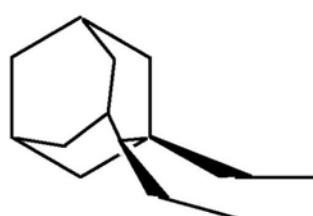
5 取代的环己烯-4-酮



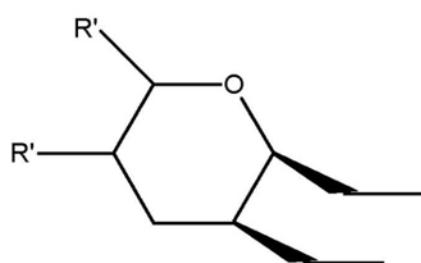
二环[4.2.0]辛烷



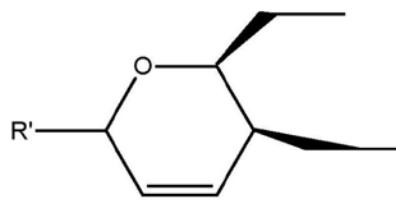
二环[4.3.0]壬烷



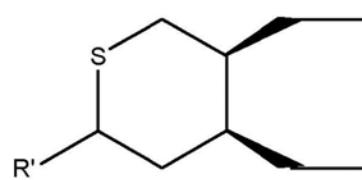
金刚烷基-1,2-二基



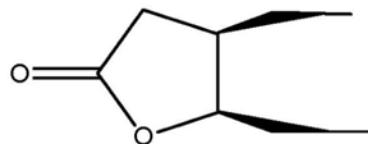
取代的四氢吡喃



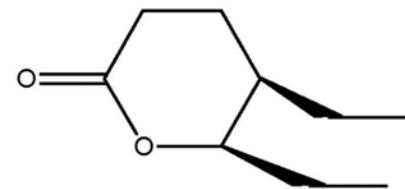
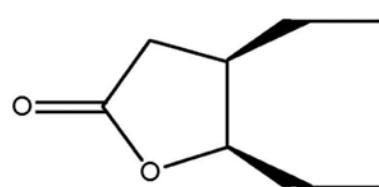
取代的二氢吡喃



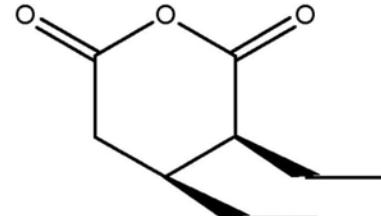
取代的环戊烷硫化物(取代的四氢硫代吡喃)



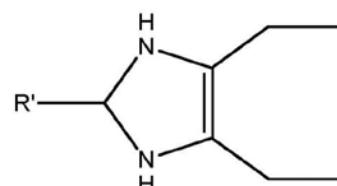
四氢-呋喃-2-酮

 δ -戊内酯-4,5-二基

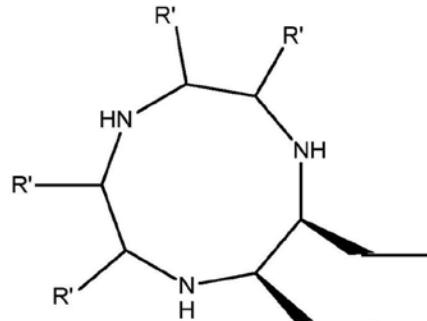
[0190]

 γ -丁内酯

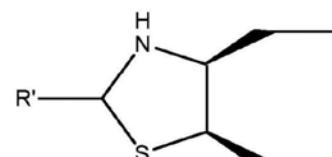
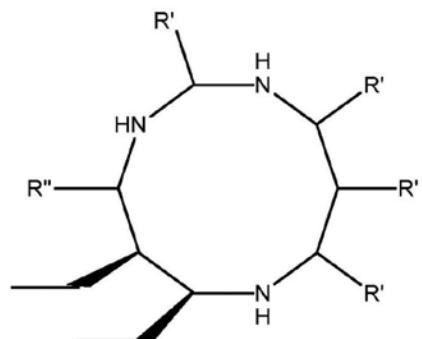
戊二酸酐



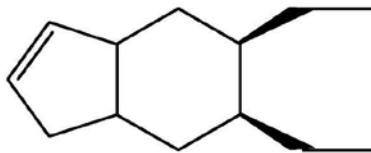
取代的二氢咪唑



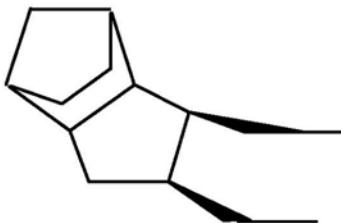
取代的 1,4,7-三氮杂环壬烷



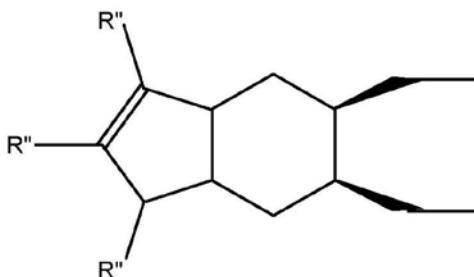
取代的 1,5,9-三氮杂环癸烷



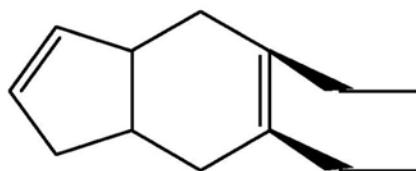
[0191] 3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚



八氢-4,7-桥亚甲基-茚

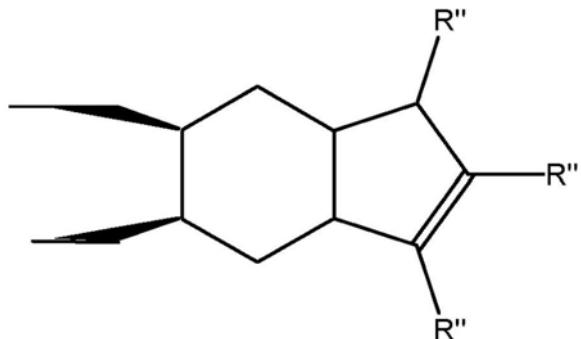


取代的 3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚



3a,4,7,7a-四氢-1H-茚

[0192]



[0193] 取代的3a,4,5,6,7,7a-六氢-1H-茚

[0194] 在本文的结构中,在有超过一种可能的立体异构形式的情况下,所有这样的立体异构体是预期的。然而,在有取代基的情况下,优选的是至少一个取代基在非芳香族桥连的烃基结构的至少一个另外的环原子上按照相对于A和/或B反式的方向延伸即在环的对侧向外延伸。

[0195] 优选地,每个邻近所述可利用的邻近的环原子的环原子没有被取代以便经由在至少一个环中的所述可利用的邻近的环原子的其它邻近环原子或经由在非芳香族桥连的结构中的邻近所述其它邻近原子但在至少一个环之外的原子形成另外的3-8个原子的环结构。

[0196] 当R代表芳香族桥连的烃基结构即具有Q¹和Q²经由在至少一个芳香族环的可利用的邻近的环原子上的各自的联接基团各自被联接至其的至少一个芳香族环时,另外优选的一套实施方案被发现。该芳香族结构可以用一个或多个取代基来取代。

[0197] 芳香族桥连的烃基结构在可能的情况下可以用一个或多个取代基来取代,所述一个或多个取代基选自烷基、芳基、Het、卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、C(S)NR²⁵R²⁶、SR²⁷、-C(O)SR²⁷、或-J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵)CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸)),其

中J代表低级亚烷基；或两个邻近的取代基与它们被附接至的环的环原子共同形成另外的环，所述另外的环被一个或多个取代基任选地取代，所述一个或多个取代基选自烷基、卤素、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $N(R^{23})R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $C(S)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{27} 或 $-C(O)SR^{27}$ ；其中 R^{19} 至 R^{27} 在本文中被限定。

[0198] 用于芳香族桥连的烃基结构的一种类型的取代基是取代基 Y^x ，所述取代基 Y^x 可以存在于芳香族桥连的环烃基结构的一个或多个另外的环原子优选地芳香族环原子上。

[0199] 优选地，当存在时，除了氢，在芳香族结构上取代基 Y^x 具有总数 $\sum_{i=1}^n t_i Y^x$ 的原子以便 $\sum_{i=1}^n t_i Y^x \geq 4$ ，其中n是取代基 Y^x 的总数并且 $t_i Y^x$ 代表特定取代基 Y^x 上除了氢的原子的总数。

[0200] 通常，当有超过一个在下文中也被简称为Y的取代基 Y^x 时，任何两个可以位于芳香族桥连的环烃基结构的相同或不同的环原子上。优选地，在芳香结构上有≤10个的Y基团即n是1至10，更优选地有1-6个的Y基团，最优选地有1-4个的Y基团，并且特别地在芳香结构上有1、2、或3个取代基Y基团。取代的环芳香原子可以是碳或杂代但优选地是碳。

[0201] 优选地，当存在时， $\sum_{i=1}^n t_i Y^x$ 在4-100之间，优选地4-60，最优选地4-20，特别地4-12。

[0202] 优选地，当有一个取代基Y时，Y代表至少与苯基是一样空间阻碍的基团并且当有两个或多个取代基Y时它们各自与苯基是一样空间阻碍的和/或结合以形成比苯基更是空间阻碍的基团。

[0203] 无论是在下文描述的基团 R^1-R^{12} 或取代基Y的情况下，还是在其它情况下，通过本文中的空间阻碍，我们意指容易被本领域技术人员所理解的术语，但为了避免任何疑义，当根据以下条件 PH_2Y （代表基团Y）以八倍过量与 $Ni(0)(CO)_4$ 反应时术语比苯基更是空间阻碍的可以被认为意指具有比 PH_2Ph 更低的取代度（DS）。类似地，提到的比叔丁基更是空间阻碍的可以被认为涉及与 PH_2t-Bu 等相对比的DS值。如果例如两个Y基团被比较并且 PHY^1 并不比参考更是空间阻碍的，那么 PHY^1Y^2 应该与参考相比。类似地，如果三个Y基团被相比并且 PHY^1 或 PHY^1Y^2 已经被确定没有比标准更是空间阻碍的，那么 $PY^1Y^2Y^3$ 应该被比较。如果有超过3个Y基团它们应该被认为比叔丁基更是空间阻碍的。

[0204] 本文中在本发明背景下的空间位阻在由Chapman和Hall在1981年出版的C.Masters的“均相过渡金属催化—一种温和的工艺”的14页及以下诸页被讨论。

[0205] Tolman（“在零价镍上的磷配体交换平衡。空间效应的主要作用”，Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965）已经推断出主要决定 $Ni(0)$ 络合物的稳定性的配体性质是其尺寸而不是其电子特性。

[0206] 为测定基团Y或其它取代基的相对的空间位阻，测定DS的Tolman方法可以被使用在如上文所陈述的待测定的基团的磷类似物上。

[0207] $Ni(CO)_4$ 的甲苯溶液用八倍过量的磷配体来处理；CO被配体的取代借助于红外光谱中的羰基伸缩振动来跟踪。溶液在封管中在100°下通过加热64小时被平衡。再在100°下加热另外的74小时没有明显地改变光谱。羰基伸缩带的频率和强度在被平衡过的溶液中然后被测定。取代度可以从相对强度和带的消光系数全部具有相同的数量级的假设中被半定量地估算。例如，在 $P(C_6H_{11})_3$ 的情况下， $Ni(CO)_3L$ 的 A_1 带和 $Ni(CO)_2L_2$ 的 B_1 带具有大约相同的强度，所以取代度被估算为1.5。如果这样的实验未能区分各自的配体那么根据具体情况二

苯基磷PPh₂H或二-叔丁基磷应该与PY₂H等效物相比。还此外,如果这还未能区分配体那么根据具体情况PPh₃或P(^tBu)₃配体应该与PY₃相比。用完全取代Ni(CO)₄络合物的小配体的此类另外的实验可以被需要。

[0208] 基团Y还可以通过参考其圆锥角被限定,所述圆锥角在本发明的背景下可以被定义为以芳香族环的中点为中心的圆柱锥的顶角。通过中点意指距环的环原子等距离的在环平面中的点。

[0209] 优选地,至少一个基团Y的圆锥角或两个或多个Y基团的圆锥角的总数为至少10°,更优选地至少20°,最优选地至少30°。圆锥角应该根据Tolman的方法{C. A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348}来测定,除了圆锥的顶角目前以芳香族环的中点为中心之外。Tolman圆锥角的这样改进的使用已经被用在其它体系中以测量空间效应,比如在环戊二烯基锆乙烯聚合催化剂中的那些(Journal of Molecular Catalysis:Chemical 188, (2002), 105-113)。

[0210] 具有适当尺寸的取代基Y被挑选出来以提供对于在Q¹和Q²原子之间的活性位点的空间位阻。然而,不知道的是,取代基是防止金属离去、引导其进入的途径、通常提供较稳定的催化构象,还是起相反的作用。

[0211] 当Y代表-SR⁴⁰R⁴¹R⁴²时特别优选的配体被发现,其中S代表Si、C、N、S、O或芳基并且R⁴⁰R⁴¹R⁴²如在下文中所限定。优选地,每个Y基团和/或两个或更多Y基团的组合与叔丁基是至少一样空间阻碍的。

[0212] 更优选地,当仅有一个取代基Y时,其与叔丁基是至少一样空间阻碍的,在有两个或多个取代基Y的情况下,其各自与苯基是至少一样空间阻碍的并且如果被看作单个基团其与叔丁基是至少一样空间阻碍的。

[0213] 优选地,当S是芳基时,R⁴⁰、R⁴¹以及R⁴²独立地是氢、烷基、-BQ³-X³(X⁴) (其中B、X³以及X⁴如本文所限定并且Q³如上文的Q¹或Q²被限定)、磷、芳基、亚芳基、烷芳基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、-C(O)R²¹、-C(O)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(O)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(O)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³或烷基磷。

[0214] 优选地,当S是Si、C、N、S或O时,R⁴⁰、R⁴¹以及R⁴²独立地是氢、烷基、磷、芳基、亚芳基、烷芳基、芳烷基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、-C(O)R²¹、-C(O)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(O)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(O)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³、或烷基磷,其中R⁴⁰-R⁴²中的至少一个不是氢并且其中R¹⁹-R³⁰如本文所限定;并且R⁷¹-R⁷³如R⁴⁰-R⁴²被限定但优选地是C₁-C₄烷基或苯基。

[0215] 优选地,S是Si、C或芳基。然而,N、S或O也可以被优选作为被合并的Y基团中或在多个Y基团的情况下一个或多个。为避免疑义,因为氧或硫可以是二价的,R⁴⁰-R⁴²还可以是孤电子对。

[0216] 优选地,除了基团Y之外,芳香族桥连的环烃基结构可以是未取代的,或当可能时另外用选自以下的基团被取代:烷基、芳基、亚芳基、烷芳基、芳烷基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、-C(O)R²¹、-C(O)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(O)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(O)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³、或烷基磷,其中R¹⁹-R³⁰如本文所限定;并且R⁷¹-R⁷³如R⁴⁰-R⁴²被限定但优选地为C₁-C₄烷基或苯基。此外,至少一个芳香族环可以是金属茂络合物的部分,例如当R是环戊二烯基阴离子或茚基阴离子时其可以形成部

分的金属络合物比如二茂铁基等效物、二茂钉基等效物、二茂钼基等效物或茚基等效物。

[0217] 在本发明的背景下这样的络合物应该被认为是芳香族桥连的环烃基结构并且当其包含超过一个的芳香族环时,取代基Y^x可以在与Q¹和Q²原子被联接至其的那种相同的芳香族环上或在该结构的另外的芳香族环上,或相反。例如,在金属茂的情况下,取代基可以在金属茂结构的任何一个或多个环上并且这可以是与Q¹和Q²原子被联接至其的那种相同或不同的环。

[0218] 如本文所限定的可以取代的适当的金属茂类型的配体对于技术人员将是已知的并且在WO 04/024322中被广泛地限定。当S是Si时用于这样的芳香阴离子的特别优选的Y取代基是。

[0219] 通常,然而,当S是芳基时,芳基可以是未取代的,或用除了R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²之外的限定用于上文的芳香结构的任何另外的取代基被取代。

[0220] 本发明中更优选的Y取代基可以选自叔烷基或叔烷基、芳基比如-叔丁基或2-苯基丙-2-基、-SiMe₃、-苯基、烷基苯基-、苯基烷基-或膦基烷基-比如膦基甲基。

[0221] 优选地,当S是Si或C并且R⁴⁰-R⁴²中的一个或多个是氢时,R⁴⁰-R⁴²中的至少一个应该足够大以给出所需要的空间位阻并且这样的基团优选地是磷、膦基烷基-、带有叔碳的基团比如-叔丁基、-芳基、-烷芳基、-芳烷基或叔硅基。

[0222] 优选地,包含取代基的芳香族桥连的环烃基结构具有从5个至70个的环原子,更优选地5个至40个环原子,最优选地5-22个环原子;如果不是金属茂络合物,特别地具有5个或6个环原子。

[0223] 优选地,芳香族桥连的环烃基结构可以是单环的或多环的。环芳香原子可以是碳或杂代,其中本文中提到的杂代涉及硫、氧和/或氮。然而,优选的是,Q¹和Q²原子被联接到至少一个芳香族环的可利用的邻近的环碳原子。通常,当环烃基结构是多环时其优选地是二环或三环。在芳香族桥连的环烃基结构中另外的环本身可以是或不是芳香族的并且术语芳香族桥连的环烃基结构应该被相应地理解。如本文所限定的非芳香族环的环可以包括不饱和键。通过环原子意指形成部分环骨架的原子。

[0224] 优选地,无论是取代的还是相反地,芳香族桥连的环烃基结构优选地包含少于200个的原子,更优选地少于150个的原子,更优选地少于100个的原子。

[0225] 对于术语芳香族桥连的环烃基结构的一个另外的环原子意指芳香族结构中任何另外的环原子,所述另外的环原子不是Q¹和Q²原子经由联接基团被联接至其的至少一个芳香族环的可利用的邻近的环原子。

[0226] 如上所述,在所述可利用的邻近的环原子的两侧上最接近的邻近的环原子优选地不被取代。作为实施例,在环上经由1位被联接至Q¹原子和在环上经由2位被联接至Q²原子的芳香族苯基环具有优选地一个或多个在环的4位和/或5位取代的所述另外的芳香族环原子以及两个在3位和6位未取代的与所述可利用的邻近的环原子最接近的邻近的环原子。然而,这只是优选的取代基布置并且例如在环的3位和6位上取代是可能的。

[0227] 术语芳香族环或芳香族桥连意指Q¹和Q²原子分别经由B&A被直接联接至其的至少一个环或桥是芳香族的,并且芳香族应该优选地被理解为广泛地包括不仅苯基类结构、环戊二烯基阴离子类结构、吡咯基类结构、吡啶基类结构而且具有芳香性的其它环比如在具有能够在所述环中自由移动的离域π电子的任何环中发现的那种。

[0228] 优选的芳香族环在环中具有5个或6个原子,但具有 $4n+2$ 个π电子的环也是可能的,比如[14]轮烯、[18]轮烯等。

[0229] 芳香族桥连的环烃基结构可以选自苯-1,2-二基、二茂铁-1,2-二基、萘-1,2-二基、4或5甲基苯-1,2-二基、1'-甲基二茂铁-1,2-二基、4和/或5叔烷基苯-1,2-二基、4,5-二苯基-苯-1,2-二基、4和/或5-苯基-苯-1,2-二基、4,5-二-叔丁基-苯-1,2-二基、4或5-叔丁基苯-1,2-二基、2,3,4和/或5叔烷基-萘-8,9-二基、1H-茚-5,6-二基、1,2和/或3甲基-1H-茚-5,6-二基、4,7-桥亚甲基-1H-茚-1,2-二基、1,2和/或3-二甲基-1H-茚-5,6-二基、1,3-双(三甲基甲硅烷基)-异苯并呋喃-5,6-二基、4-(三甲基甲硅烷基)苯-1,2-二基、4-膦基甲基苯-1,2-二基、4-(2'-苯基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-二甲基甲硅烷基苯-1,2-二基、4-二-叔丁基,甲基甲硅烷基苯-1,2-二基、4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)苯-1,2-二基、4-叔丁基甲硅烷基-苯-1,2-二基、4-(三-叔丁基甲硅烷基)-苯-1,2-二基、4-(2'-叔丁基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(2',2',4',4'-四甲基,3'-叔丁基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(或1')叔烷基二茂铁-1,2-二基、4,5-二苯基-二茂铁-1,2-二基、4-(或1')苯基-二茂铁-1,2-二基、4,5-二-叔丁基-二茂铁-1,2-二基、4-(或1')叔丁基二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁-1,2-二基、4-(或1')膦基甲基二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁-1,2-二基、4-(或1')二甲基甲硅烷基二茂铁-1,2-二基、4-(或1')二-叔丁基,甲基甲硅烷基二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(叔丁基二甲基甲硅烷基)-二茂铁-1,2-二基、4-(或1')叔丁基甲硅烷基-二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(三-叔丁基甲硅烷基)-二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(2'-叔丁基丙-2'-基)二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-二茂铁-1,2-二基、4-(或1')(2',2',4',4'-四甲基,3'-叔丁基-戊-3'-基)-二茂铁-1,2-二基。

[0230] 在本文的结构中,在有超过一种可能的立体异构形式的情况下,所有这样的立体异构体是预期的。

[0231] 如上所述,在某些实施方案中,在芳香族结构的另外的环原子上可以有两个取代基。任选地,所述两个或多个取代基特别是当在邻近的环原子上时可以结合以形成另外的环状结构比如脂环族环结构。

[0232] 这样的脂环族环结构可以是饱和的或不饱和的、桥连的或非桥连的、用以下来取代:烷基、如本文所限定的Y基团、芳基、亚芳基、烷芳基、芳烷基、亚芳基烷基、烯基、炔基、het、杂代、卤素、氰基、硝基、-OR¹⁹、-OC(0)R²⁰、-C(0)R²¹、-C(0)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(0)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(0)SR³⁰、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-CF₃、-SiR⁷¹R⁷²R⁷³、或烷基磷,其中,当存在时,R⁴⁰-R⁴²中的至少一个不是氢并且其中R¹⁹-R³⁰如本文所限定;并且R⁷¹-R⁷³如R⁴⁰-R⁴²被限定但优选地为C₁-C₄烷基或苯基和/或被一个或多个(优选地少于总数4)氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中断的或被硅烷基或二烷基硅基或其混合物中断的。

[0233] 这样的结构的实施例包括哌啶、吡啶、吗啉、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、呋喃、二氧六环、烷基取代的DIOP、2-烷基取代的1,3-二氧六环、环戊酮、环己酮、环戊烯、环己烯、环己二烯、1,4-二噻烷、哌嗪、吡咯烷、硫代吗啉、环己烯酮、二环[4.2.0]辛烷、二环[4.3.0]壬烷、金刚烷、四氢吡喃、二氢吡喃、四氢硫代吡喃、四氢-呋喃-2-酮、δ-戊内酯、γ-丁内酯、戊二酸酐、二氢咪唑、三氮杂环壬烷、三氮杂环癸烷、噻唑烷、六氢-1H-茚(5,6-二基)、八氢-4,7-桥亚甲基-茚(1,2-二基)以及四氢-1H-茚(5,6-二基),所有的这些可以是未

取代的或可以如用于本文芳基所限定地取代的。

[0234] 未取代的芳香族桥连的双齿配体的具体但非限制性的实施例在本发明范围内包括以下:1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)苯、1,2-双-(二-叔戊基膦基甲基)苯、1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)萘、1,2-双(二金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(二-3,5-二甲基金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(二-5-叔丁基金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(1-金刚烷基叔丁基-膦基甲基)苯、1,2-双-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-邻二甲苯、1,2-双-(2-(磷杂-金刚烷基))-邻二甲苯、1-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-5-叔丁基金刚烷基膦基甲基)苯、1-(二-叔丁基膦基)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二金刚烷基膦基)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二-叔丁基膦基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))邻二甲苯、1-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基)苯、1-(磷杂-金刚烷基)-2-(磷杂-金刚烷基)甲基苯、1-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)苯、1-(2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-苄基)-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))苯、1-(叔丁基,金刚烷基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)苯、1-[P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)甲基]-2-(磷杂-金刚烷基)苯、1,2-双-(二叔丁基膦基甲基)二茂铁、1,2,3-三-(二叔丁基膦基甲基)二茂铁、1,2-双(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基甲基)二茂铁、1,2-双- α , α -(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二甲基二茂铁、以及1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二茂铁以及1,2-双(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基甲基)苯基;其中“磷杂-金刚烷基”选自2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基、2-磷杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基、2-磷杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂-金刚烷基或2-磷杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂-金刚烷基。

[0235] 取代的非芳香族桥连的双齿配体的适当的实施例是:顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-5-甲基环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)环丁烷;顺-1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三

氧杂三环- {3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环- {3.3.1.1[3.7]}癸基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环- {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环- {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环- {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环- {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环 {3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(二-叔丁基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(二-金刚烷基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(二-金刚烷基膦基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;1-[4,5-二甲基-2-P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-[1S,2R]环己基甲基]-P-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮。

[0236] 未取代的非芳香族桥连的双齿配体的适当的实施例是:顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环己烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环戊烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环丁烷;顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)环己烷;顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)环丁烷;顺-1,2-双(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二甲基环己烷,顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基-膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-金刚烷基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-金刚烷基膦基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(2-叔丁基膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(2-膦基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)环己烷;顺-1-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷;顺-1-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)甲基环己烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基-膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基-膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁

烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环己烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环戊烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环丁烷；顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环己烷；顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环戊烷；顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环丁烷；顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷；顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷；顺-1-(2-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷；顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环己烷；顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环戊烷；顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环丁烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环己烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环戊烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)环丁烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环己烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环戊烷；顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)环丁烷；顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)环己烷；顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环戊烷；顺-1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环丁烷；顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环己烷；顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)环戊烷；以及顺-1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)环丁烷，(2-外型,3-外型)-二环[2.2.1]庚烷-2,3-双(二-叔丁基膦基甲基)以及(2-内型,3-内型)-二环[2.2.1]庚烷-2,3-双(二-叔丁基膦基甲基)。

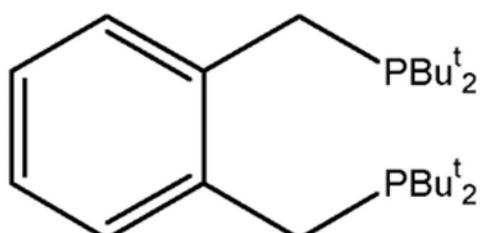
[0237] 取代的芳香族桥连的配体的实施例根据本发明包括：1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)苯；1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯；1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二苯基苯；1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-苯基苯；1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)苯；1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯；1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)苯；1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯；1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-苯基苯。

5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(P-(2,2,6,6-四甲基-膦基甲基-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)甲基苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-4-三甲基甲硅烷基苄基)-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮、1-(叔丁基,金刚烷基膦基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯,并且其中“磷杂-金刚烷基”选自2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5-三甲基-6,9,10三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-磷杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基;1-(二叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁、1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二

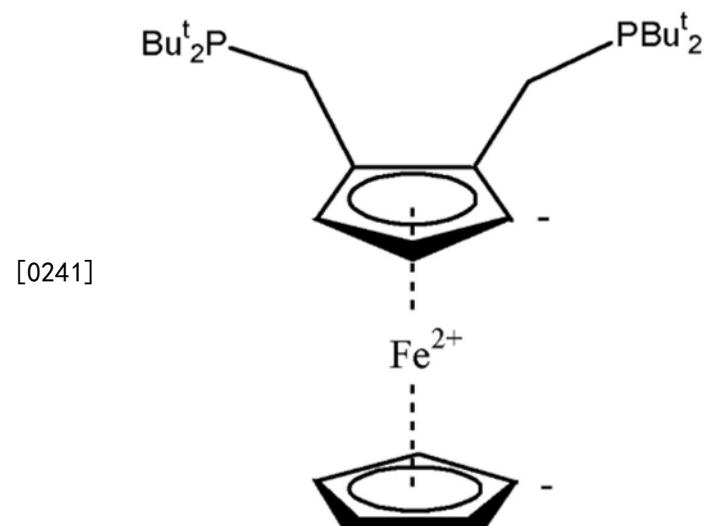
(或1') 叔丁基二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁; 1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')叔丁基二茂铁; 1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁; 1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁; 1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')叔丁基二茂铁。

[0238] 本发明挑选出来的配体的结构包括:-

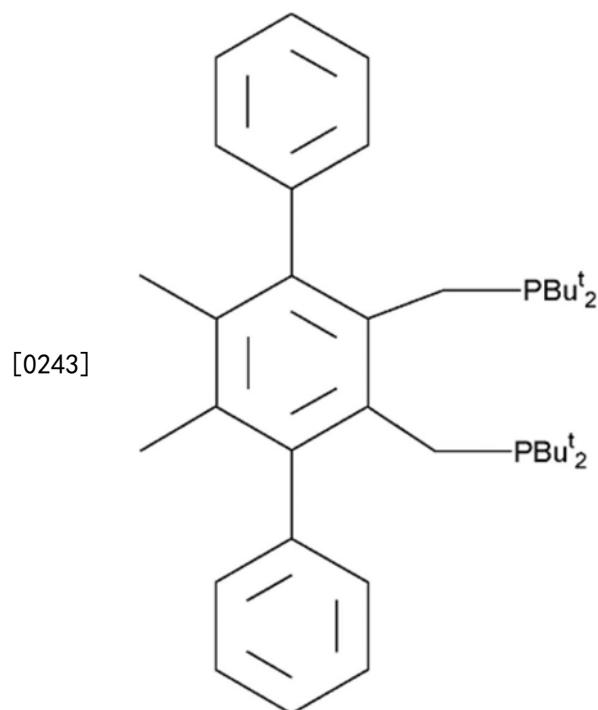
[0239]



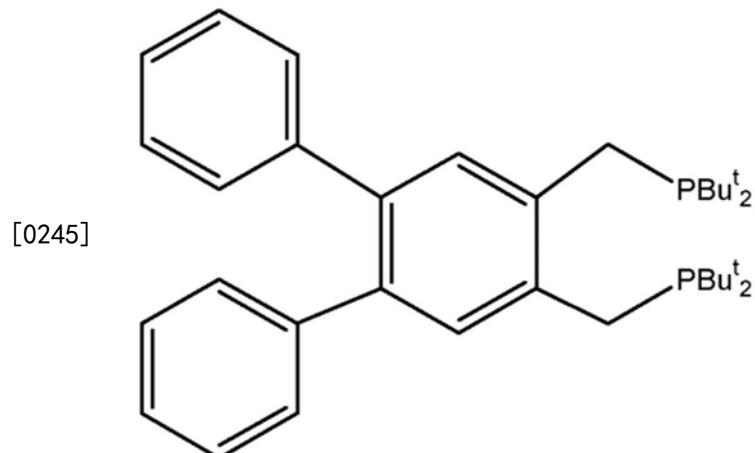
[0240] 1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)苯



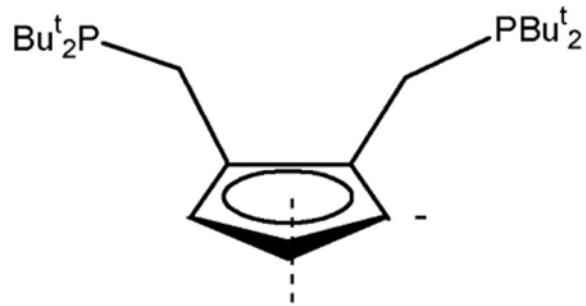
[0242] 1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)二茂铁



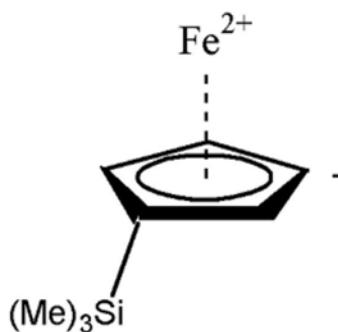
[0244] 1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-3,6-二苯基-4,5-二甲基苯



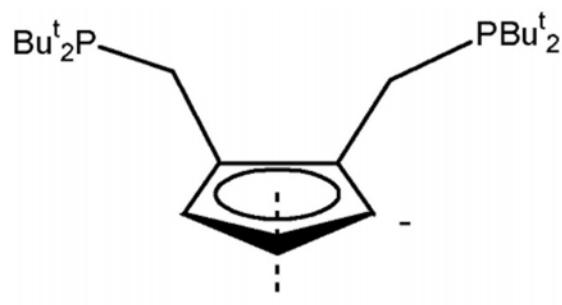
[0246] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4,5-二苯基苯



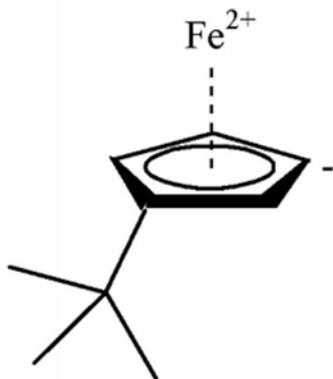
[0247]



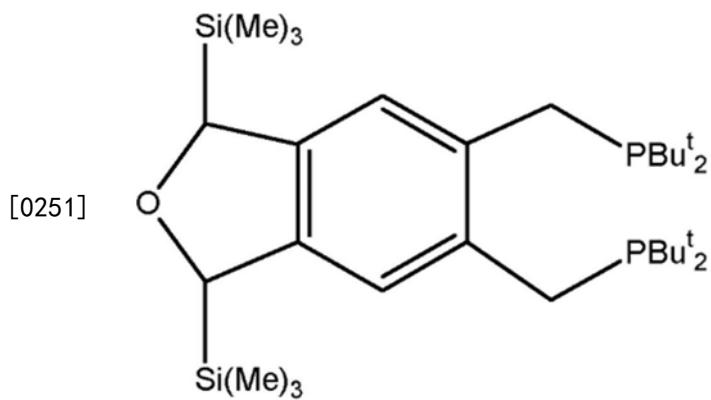
[0248] 1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-1'-三甲基甲硅烷基二茂铁



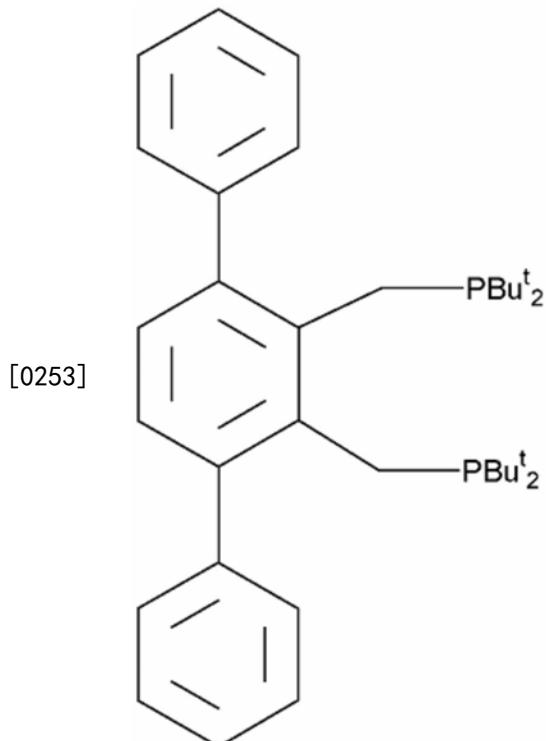
[0249]



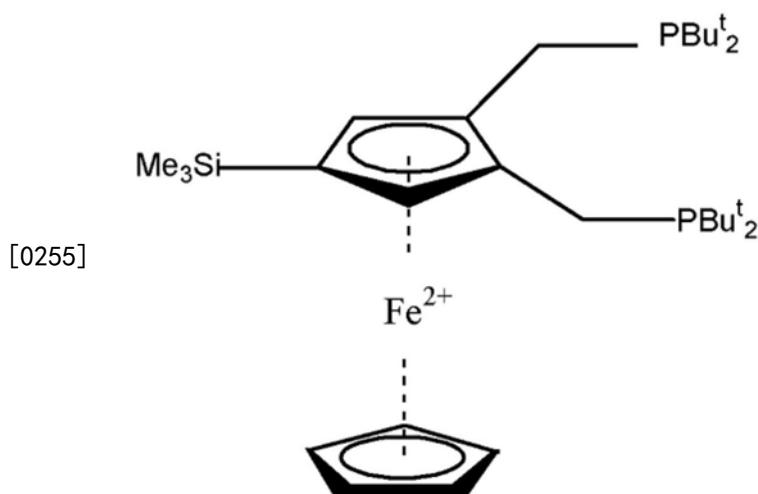
[0250] 1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-1'-叔丁基二茂铁



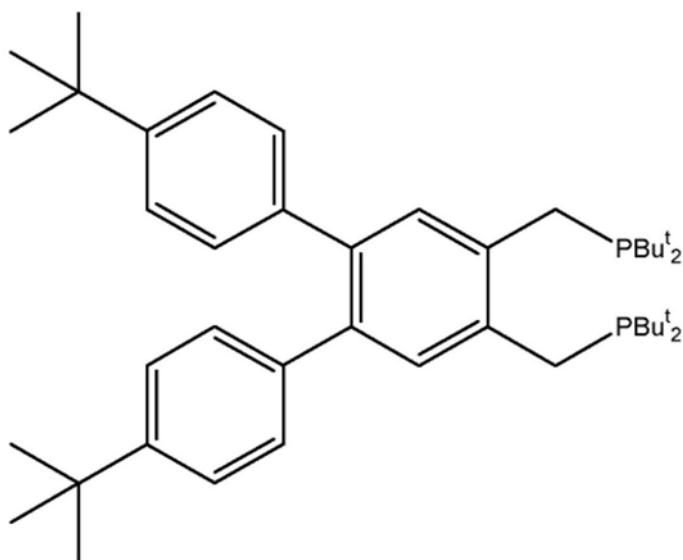
[0252] 5,6-双 (二-叔丁基膦基甲基)-1,3-双-三甲基甲硅烷基-1,3-二氢异苯并呋喃



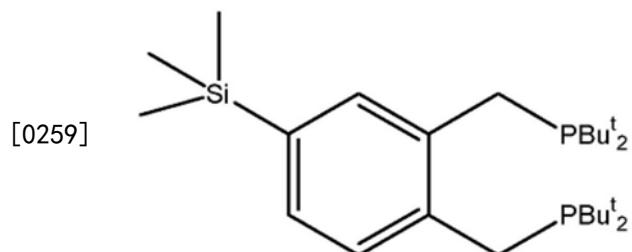
[0254] 1,2-双 (二-叔丁基膦基甲基)-3,6-二苯基苯



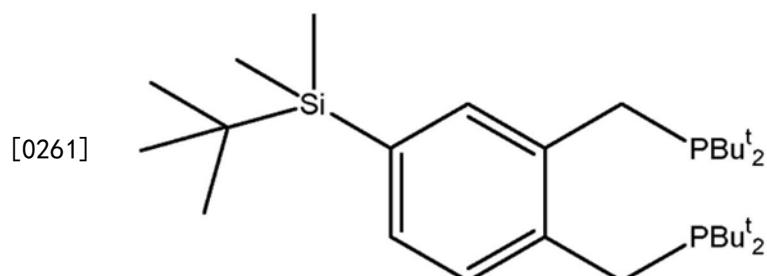
[0256] 1,2-双 (二-叔丁基膦基甲基)-4-三甲基甲硅烷基二茂铁



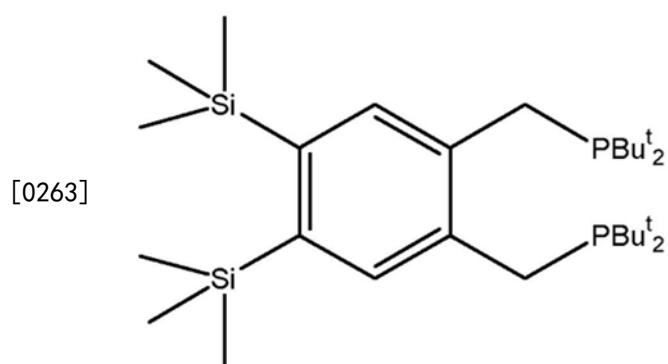
[0258] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4,5-二(4'-叔丁基苯基)苯



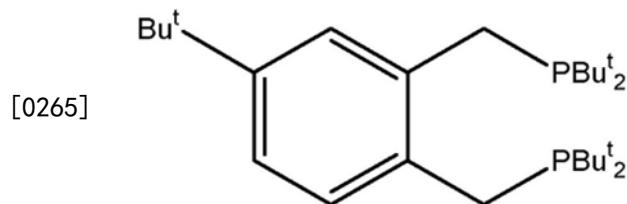
[0260] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-三甲基甲硅烷基苯



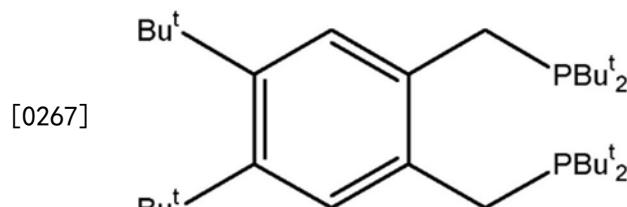
[0262] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)苯



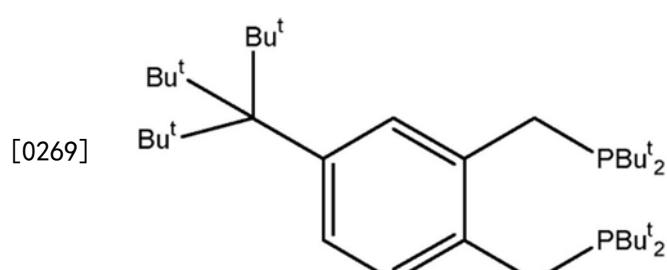
[0264] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4,5-双(三甲基甲硅烷基)苯



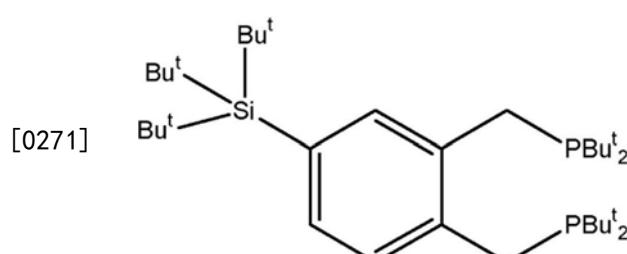
[0266] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-叔丁基苯



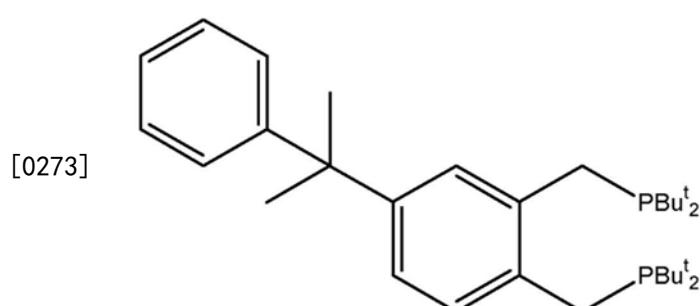
[0268] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4,5-二-叔丁基苯



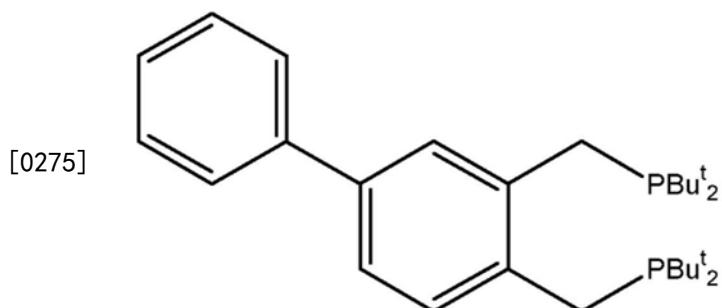
[0270] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(三-叔丁基甲基)苯



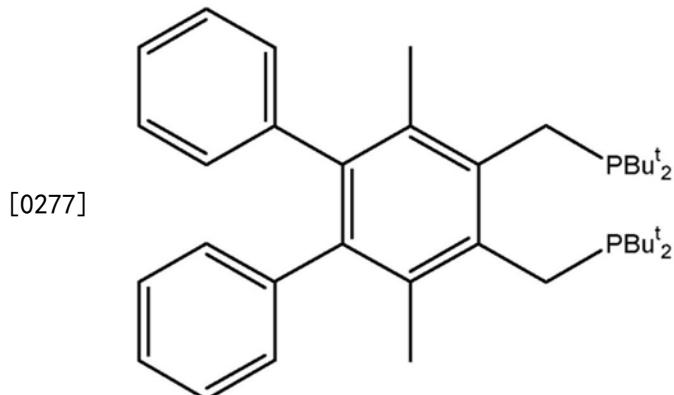
[0272] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(三-叔丁基甲硅烷基)苯



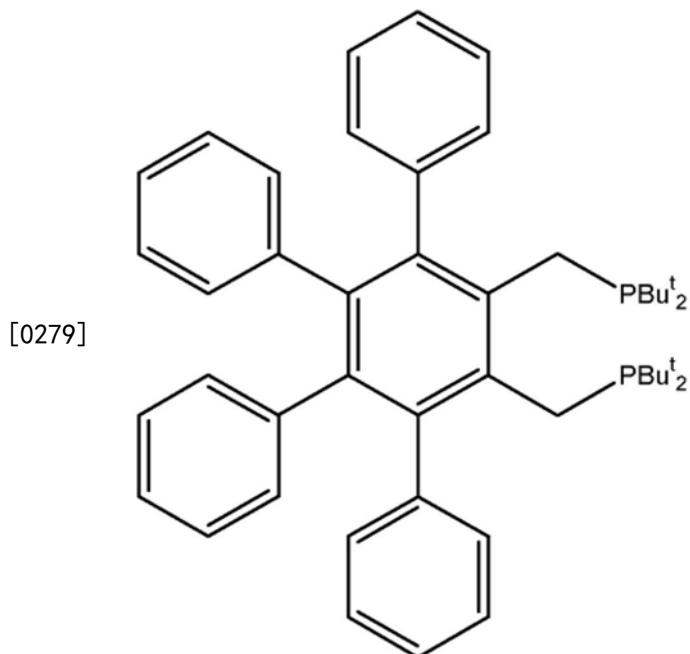
[0274] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯



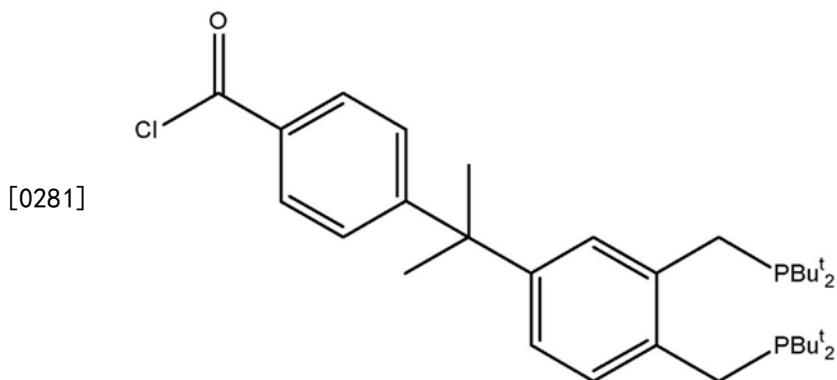
[0276] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-苯基苯



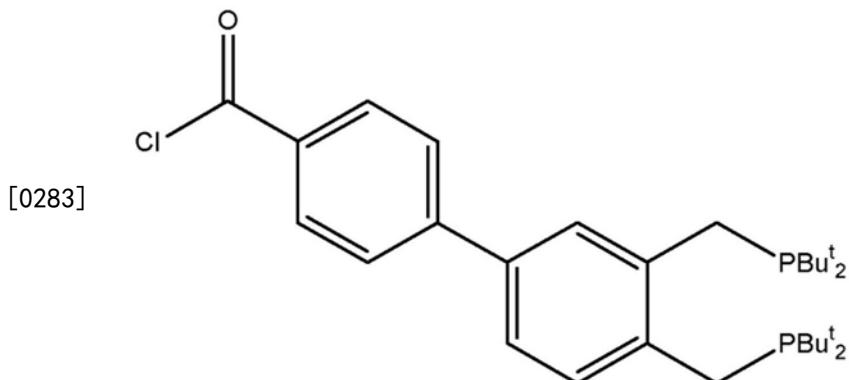
[0278] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-3,6-二甲基-4,5-二苯基苯



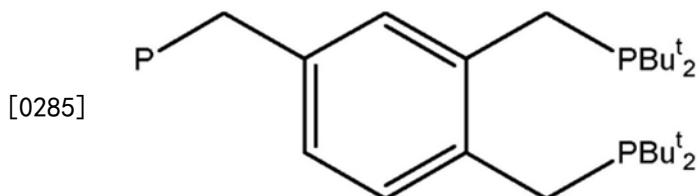
[0280] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-3,4,5,6-四苯基苯



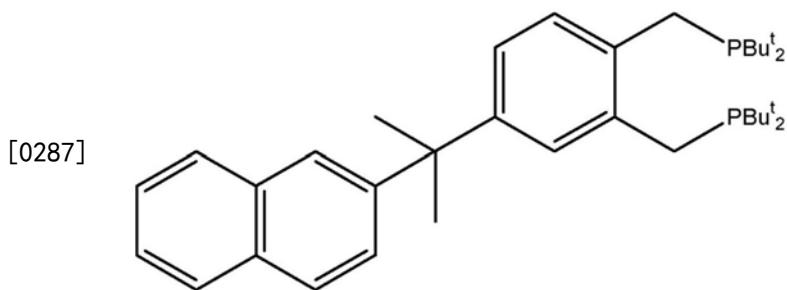
[0282] 4-(1-{3,4-双-[(二-叔丁基-膦基)-甲基]-苯基}-1-甲基-乙基)-苯甲酰氯



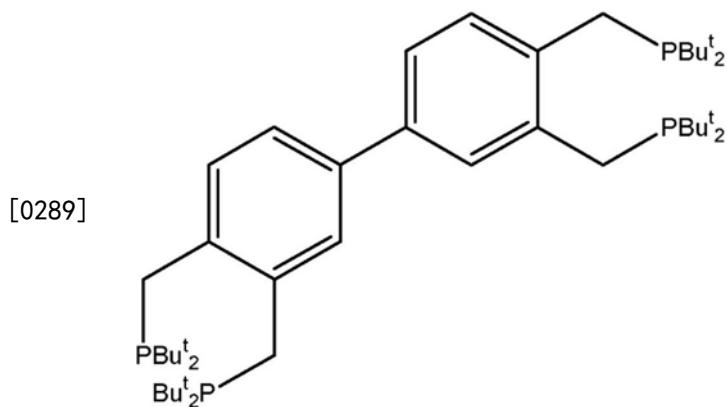
[0284] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(4'-氯羰基-苯基)苯



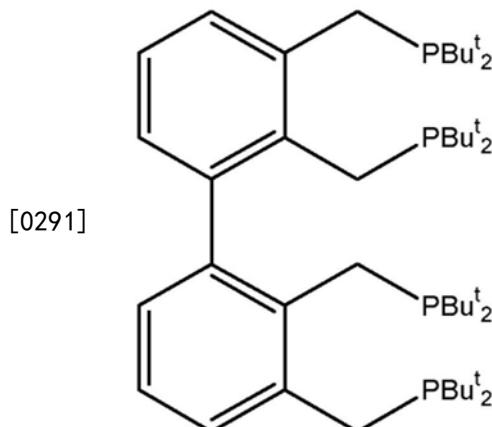
[0286] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(膦基甲基)苯



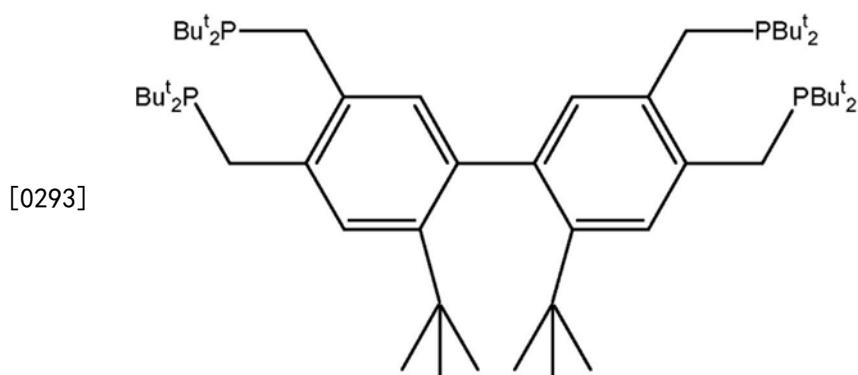
[0288] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(2'-萘基丙-2'-基)苯



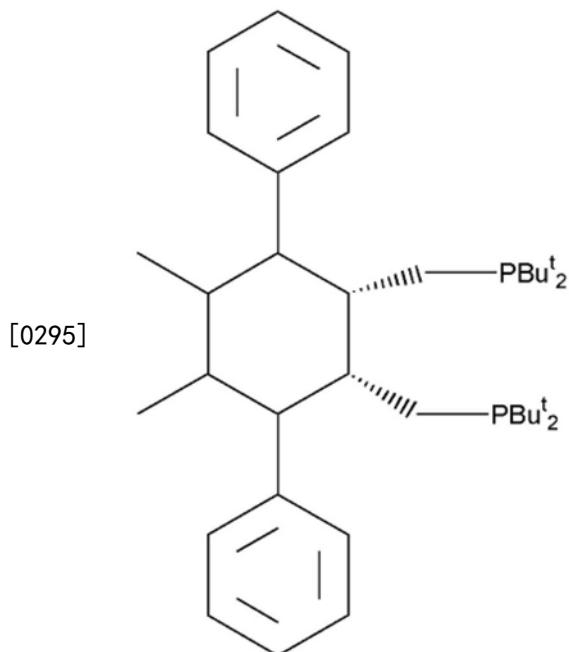
[0290] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-(3',4'-双(二-叔丁基(膦基甲基))苯基)苯



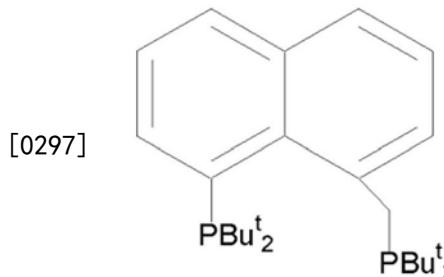
[0291] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-3-(2',3'-双(二-叔丁基(膦基甲基))苯基)苯



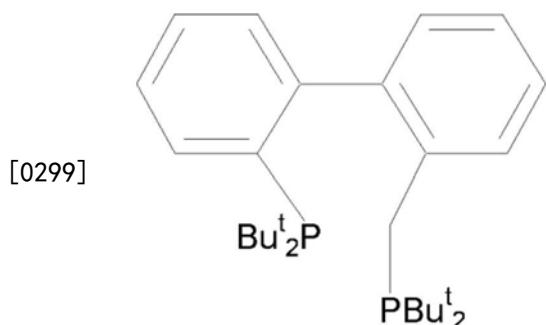
[0292] 1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基))-4-叔丁基-5-(2'-叔丁基-4',5'-双(二-叔丁基(膦基甲基))苯基)苯,以及



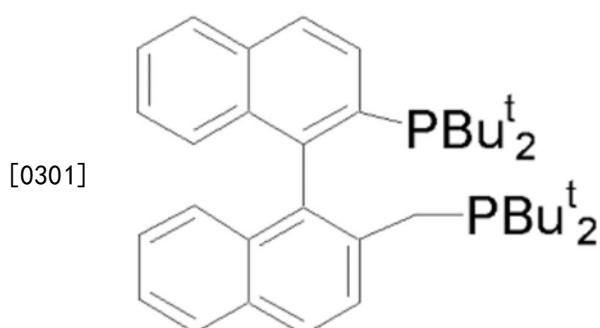
[0296] 顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-3,6-二苯基-4,5-二甲基-环己烷,



[0298] 1-(二-叔丁基膦基)-8-(二-叔丁基膦基甲基)-萘



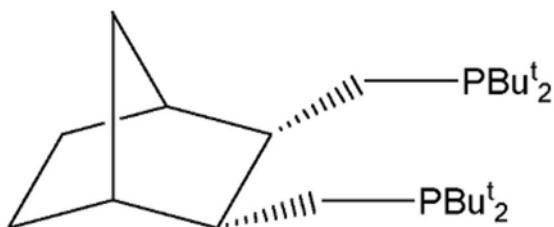
[0300] 2-(二-叔丁基膦基甲基)-2'-(二-叔丁基膦基)-联苯



[0302] 2-(二-叔丁基膦基甲基)-2'-(二-叔丁基膦基)-联萘

[0303] 降冰片基桥的非芳香族桥连的配体的实施例包括:-

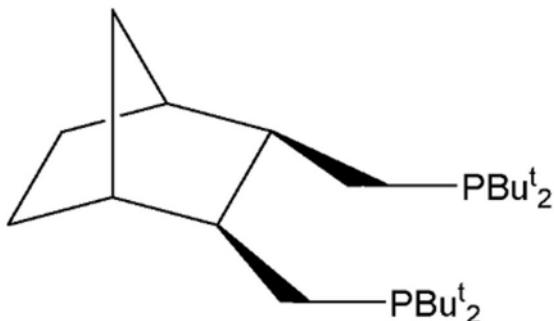
[0304]



[0305]

(2-外型,3-外型)-二环[2.2.1]庚烷-2,3-双(二-叔丁基膦基甲基)

[0306]



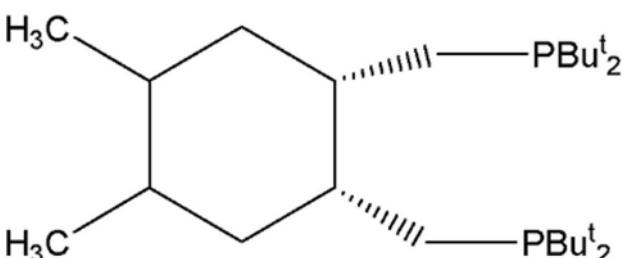
[0307]

(2-内型,3-内型)-二环[2.2.1]庚烷-2,3-双(二-叔丁基膦基甲基)

[0308]

取代的非芳香族桥连的配体结构的实施例包括:-

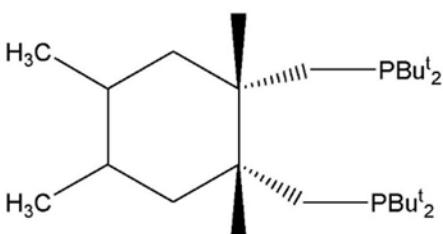
[0309]



[0310]

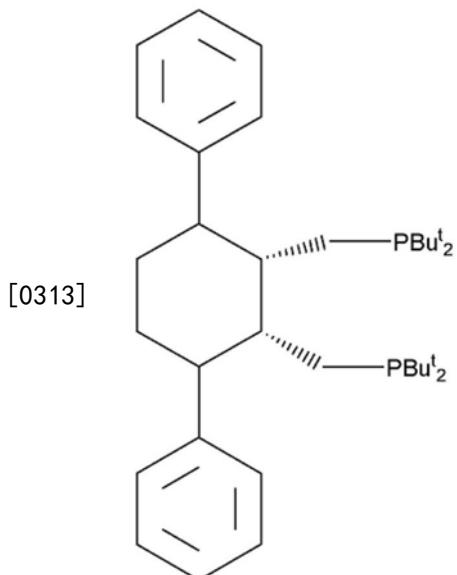
顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷

[0311]

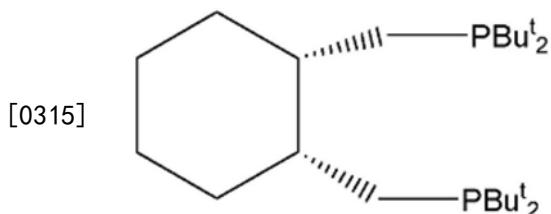


[0312]

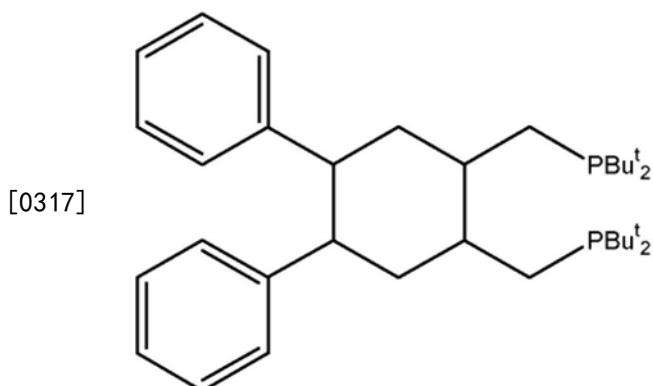
顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-1,2,4,5-四甲基环己烷



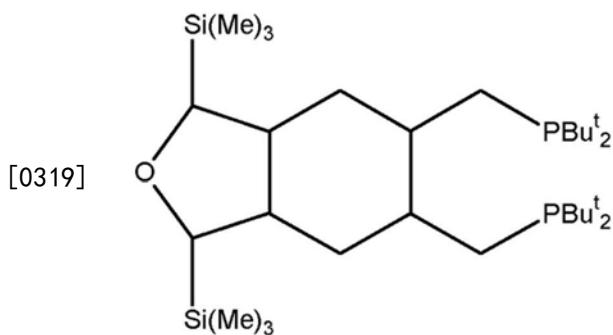
[0314] 顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-3,6-二苯基环己烷



[0316] 顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)环己烷



[0318] 顺-1,2-双(二-叔丁基(膦基甲基)-4,5-二苯基环己烷



[0320] 顺-5,6-双(二-叔丁基膦基甲基)-1,3-双(三甲基甲硅烷基)-3a,4,5,6,7,7a-六氢-1,3H-异苯并呋喃。

[0321] 在上文所述的通式(I)-(II)的配体的实施例结构中,与Q¹和/或Q²基团的磷附接的

带有叔碳的X¹-X⁴基团、叔丁基中的一个或多个可以被适当的备选方案代替。优选的备选方案是金刚烷基、1,3-二甲基金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基,或X¹和X²一起和/或X³和X⁴一起和磷形成2-膦杂-三环[3.3.1.1{3,7}]癸基比如2-膦杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-膦杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基。在大部分实施方案中,优选的是,X¹-X⁴基团或合并的X¹/X²和X³/X⁴基团是相同的,但在这些挑选出来的配体中并且通常在本发明中使用不同的基团以在活性位点附近产生不对称性也可以是有利的。

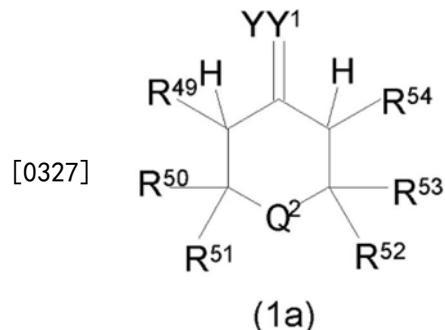
[0322] 类似地,联接基团A或B中的一个可以不存以便只有A或只有B是亚甲基,并且未与亚甲基联接的磷原子被直接联接至环碳,这在磷原子之间给出3碳桥。

[0323] 通常,基团X¹代表CR¹(R²)(R³),X²代表CR⁴(R⁵)(R⁶),X³代表CR⁷(R⁸)(R⁹)并且X⁴代表CR¹⁰(R¹¹)(R¹²),其中R¹-R¹²代表烷基、芳基或het。

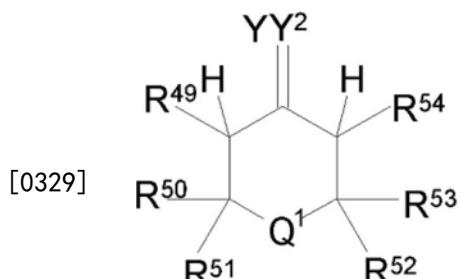
[0324] 特别优选的是在有机基团R¹-R³、R⁴-R⁶、R⁷-R⁹和/或R¹⁰-R¹²,或可选择地,R¹-R⁶和/或R⁷-R¹²在以其各自的叔碳原子被结合时形成与叔丁基是至少一样空间阻碍的复合基团的情况下。

[0325] 空间复合基团可以是环状的、部分环状的或无环的。在环状的或部分环状的情况下,基团可以是取代的或未取代的或饱和的或不饱和的。包含叔碳原子的环状基团或部分环状基团可以优选地在环状结构中含有从C₄-C₃₄,更优选地C₈-C₂₄,最优选地C₁₀-C₂₀的碳原子。环状结构可以被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自:卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、SR²⁹、C(O)SR³⁰、C(S)NR²⁷R²⁸、芳基或Het,其中R¹⁹至R³⁰如本文所限定,和/或被一个或多个氧原子或硫原子中断的或被硅烷基或二烷基硅基中断的。

[0326] 特别地,在环状的情况下,X¹、X²、X³和/或X⁴可以代表国会烷基、降冰片基、1-降冰片二烯基或金刚烷基、或X¹和X²与它们被附接至的Q²共同形成任选地取代的2-Q²-三环[3.3.1.1{3,7}]癸基或其衍生物,或X¹和X²与它们被附接至的Q²共同形成式1a的环系。



[0328] 类似地,X³和X⁴与它们被附接至的Q¹一起可以形成任选地取代的2-Q¹-三环[3.3.1.1{3,7}]癸基或其衍生物,或X³和X⁴与它们被附接至的Q¹一起可以形成式1b的环系。



(1b)

[0330] 可选择地, X^1 、 X^2 、 X^3 和/或 X^4 中的一个或多个可以代表配体被附接至其的固相。

[0331] 特别优选的是当 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 相同时、或当 X^1 和 X^2 以及其各自的 Q^2 原子与 X^3 和 X^4 以及其各自的 Q^1 原子相同时、或当 X^1 和 X^3 相同而 X^2 和 X^4 不同但彼此相同时。

[0332] 在优选的实施方案中, R^1 至 R^{12} 和 R^{13} 至 R^{18} 各自独立地代表烷基、芳基、或Het;

[0333] R^{19} 至 R^{30} 各自独立地代表氢、烷基、芳基或Het; R^{19} 代表氢、未取代的C₁–C₈烷基或苯基; R^{20} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 各自独立地代表氢或未取代的C₁–C₈烷基;

[0334] R^{49} 和 R^{54} , 在存在的情况下, 各自独立地代表氢、烷基或芳基;

[0335] R^{50} 至 R^{53} , 在存在的情况下, 各自独立地代表烷基、芳基或Het;

[0336] YY^1 和 YY^2 , 在存在的情况下, 各自独立地代表氧、硫或N– R^{55} , 其中 R^{55} 代表氢、烷基或芳基。

[0337] 优选地, R^1 至 R^{12} 在本文中各自独立地代表烷基或芳基。更优选地, R^1 至 R^{12} 各自独立地代表C₁至C₆烷基、C₁–C₆烷基苯基(其中苯基与如在本文中所限定的芳基一样被任选地取代)或苯基(其中苯基与如在本文中所限定的芳基一样被任选地取代)。甚至更优选地, R^1 至 R^{12} 各自独立地代表与如在本文中所限定的烷基一样被任选地取代的C₁至C₆烷基。最优选地, R^1 至 R^{12} 各自代表未取代的C₁至C₆烷基比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基以及环己基, 特别是甲基。

[0338] 在本发明特别优选的实施方案中, R^1 、 R^4 、 R^7 以及 R^{10} 各自代表如本文所限定的相同的烷基、芳基或Het部分, R^2 、 R^5 、 R^8 以及 R^{11} 各自代表如本文所限定的相同的烷基、芳基或Het部分, 并且 R^3 、 R^6 、 R^9 以及 R^{12} 各自代表如本文所限定的相同的烷基、芳基或Het部分。更优选地, R^1 、 R^4 、 R^7 以及 R^{10} 各自代表相同的C₁–C₆烷基, 特别是未取代的C₁–C₆烷基, 比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基或环己基; R^2 、 R^5 、 R^8 以及 R^{11} 各自独立地代表如上文所限定的相同的C₁–C₆烷基; R^3 、 R^6 、 R^9 以及 R^{12} 各自独立地代表如上文所限定的相同的C₁–C₆烷基。例如: R^1 、 R^4 、 R^7 以及 R^{10} 各自代表甲基; R^2 、 R^5 、 R^8 以及 R^{11} 各自代表乙基; 以及 R^3 、 R^6 、 R^9 以及 R^{12} 各自代表正丁基或正戊基。

[0339] 在本发明特别优选的实施方案中, 每个 R^1 至 R^{12} 基团代表如本文所限定的相同的烷基、芳基或Het部分。优选地, 在烷基的情况下, 每个 R^1 至 R^{12} 代表相同的C₁至C₆烷基, 特别是未取代的C₁–C₆烷基, 比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基以及环己基。更优选地, 每个 R^1 至 R^{12} 代表甲基或叔丁基, 最优选地, 甲基。

[0340] 2– Q^2 (或 Q^1)–三环[3.3.1.1{3,7}]癸基(在下文中为了方便起见被称为2–金属–金刚烷基, 其中2–金属–金刚烷基是作为砷原子、锑原子或磷原子的 Q^1 或 Q^2 的参照, 即2–砷杂–金刚烷基和/或2–锑杂–金刚烷基和/或2–磷杂–金刚烷基, 优选地, 2–磷杂–金刚烷基)可以

任选地包含除了氢原子之外一个或多个取代基。适当的取代基包括如本文所限定的关于金刚烷基的那些取代基。高度优选的取代基包括烷基,特别是未取代的C₁-C₈烷基,特别是甲基、三氟甲基、-OR¹⁹,其中R¹⁹如本文所限定是特别地未取代的C₁-C₈烷基或芳基、以及4-十二烷基苯基。当2-金属-金刚烷基包含超过一个的取代基时,优选地每个取代基是完全相同的。

[0341] 优选地,2-金属-金刚烷基在一个或多个的1位、3位、5位或7位上用如本文所限定的取代基来取代。更优选地,2-金属-金刚烷基在每个1位、3位以及5位上被取代。适当地,这样的布置意味着2-金属-金刚烷基的Q原子被键合至金刚烷基骨架中不含氢原子的碳原子。最优选地,2-金属-金刚烷基在每个1位、3位、5位以及7位上被取代。当2-金属-金刚烷基包含超过1个的取代基时,优选地每个取代基是完全相同的。特别优选的取代基是未取代的C₁-C₈烷基和卤代烷基,特别是未取代的C₁-C₈烷基比如甲基和氟化的C₁-C₈烷基比如三氟甲基。

[0342] 优选地,2-金属-金刚烷基代表未取代的2-金属-金刚烷基或用一个或多个未取代的C₁-C₈烷基取代基来取代的2-金属-金刚烷基,或其组合。

[0343] 优选地,2-金属-金刚烷基在2-金属-金刚烷基骨架中包含除了2-Q原子的另外的杂原子。适当的另外的杂原子包括氧原子和硫原子,特别是氧原子。更优选地,2-金属-金刚烷基在6位、9位以及10位中包含一个或多个另外的杂原子。甚至更优选地,2-金属-金刚烷基在每个6位、9位以及10位中包含另外的杂原子。最优选地,当2-金属-金刚烷基在2-金属-金刚烷基骨架中包含两个或多个另外的杂原子时,每个另外的杂原子是完全相同的。优选地,2-金属-金刚烷基在2-金属-金刚烷基骨架中包含一个或多个氧原子。可以任选地用如本文所限定的一个或多个取代基来取代的特别优选的2-金属-金刚烷基在2-金属-金刚烷基骨架的每个6位、9位以及10位中包含氧原子。

[0344] 如本文所限定的高度优选的2-金属-金刚烷基包括2-膦杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-膦杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-膦杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基、以及2-膦杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基。最优选地,2-膦杂-金刚烷基选自2-膦杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-膦杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基。

[0345] 优选地,当超过一个的2-金属-金刚烷基存在于式I-II的化合物中时,每个2-金属-金刚烷基是完全相同的。然而,还可能有利的是,如果不对称配体被制备,并且如果这样的配体包含嵌入Q¹原子的2-金属-金刚烷基,那么其它基团可以在Q²原子上被找到,或反之亦然。

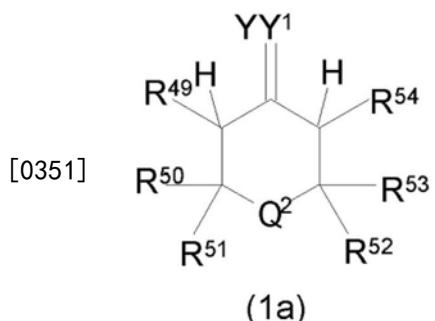
[0346] 2-金属-金刚烷基可以通过本领域技术人员熟知的方法被制备。适当地,某些2-膦杂-金刚烷基化合物从Cytec Canada Inc,Canada获得。同样地,式I-II等的相应的2-金属-金刚烷基化合物可以从同样的供应商获得或通过类似的方法来制备。

[0347] 本发明的优选实施方案包括以下那些,其中:

[0348] X³代表CR⁷(R⁸)(R⁹),X⁴代表CR¹⁰(R¹¹)(R¹²),X¹代表CR¹(R²)(R³)并且X²代表CR⁴(R⁵)(R⁶);

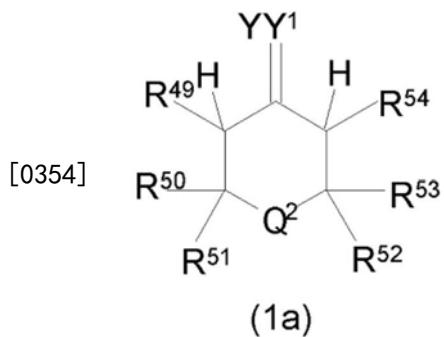
[0349] X³代表CR⁷(R⁸)(R⁹),X⁴代表CR¹⁰(R¹¹)(R¹²),并且X¹和X²与它们被附接至的Q²共同形成2-膦杂-金刚烷基;

[0350] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$; 并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成式1a的环系;



[0352] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表金刚烷基, 并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成2-膦杂-金刚烷基;

[0353] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表金刚烷基, 并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成式1a的环系;



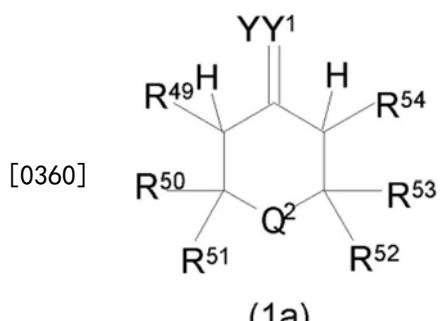
[0355] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表金刚烷基, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;

[0356] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表国会烷基, 并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成2-膦杂-金刚烷基;

[0357] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表国会烷基, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;

[0358] X^3 和 X^4 独立地代表金刚烷基, 并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成2-膦杂-金刚烷基;

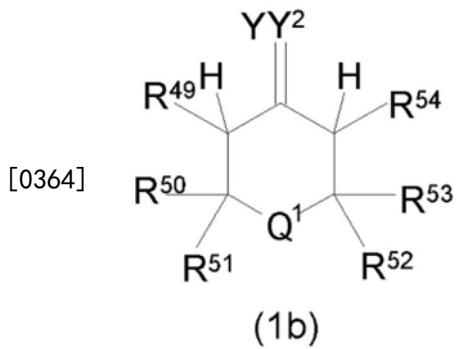
[0359] X^3 和 X^4 独立地代表金刚烷基, 并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成式1a的环系;



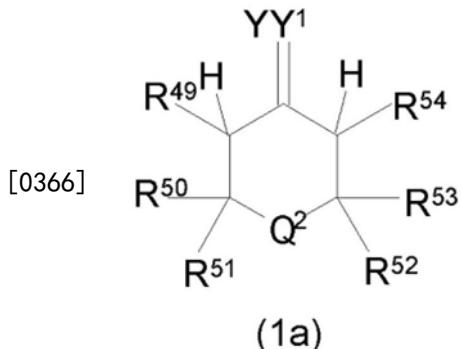
[0361] X^3 和 X^4 独立地代表金刚烷基, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;

[0362] X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 代表金刚烷基;

[0363] X^3 和 X^4 与它们被附接至的 Q^1 一起可以形成式1b的环系,

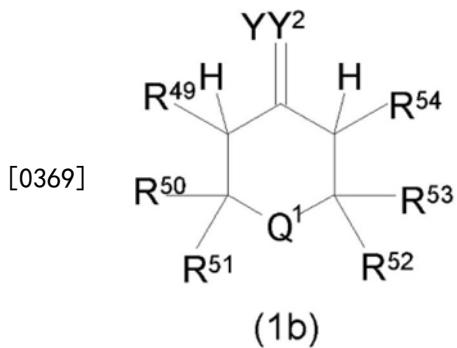


[0365] 并且X¹和X²与它们被附接至的Q²共同形成式1a的环系；



[0367] X³和X⁴独立地代表国会烷基，并且X¹和X²与它们被附接至的Q²共同形成2-膦杂-金刚烷基；

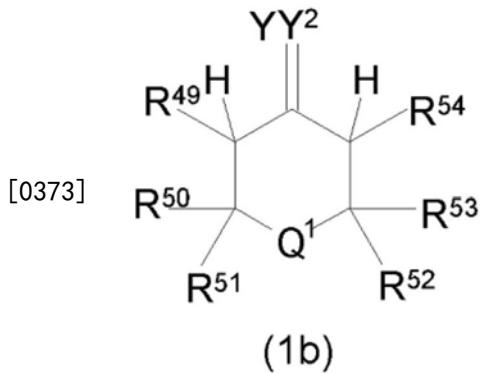
[0368] X³和X⁴与它们被附接至的Q¹一起可以形成式1b的环系，



[0370] 并且X¹和X²与它们被附接至的Q²共同形成2-膦杂-金刚烷基；

[0371] X³和X⁴独立地代表国会烷基，并且X¹代表CR¹(R²)(R³) 并且X²代表CR⁴(R⁵)(R⁶)；

[0372] X³和X⁴与它们被附接至的Q¹一起可以形成式1b的环系，



[0374] X¹代表CR¹(R²)(R³) 并且X²代表CR⁴(R⁵)(R⁶)；

[0375] X^3 和 X^4 与它们被附接至的 Q^1 共同形成2-膦杂-金刚烷基,并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成2-膦杂-金刚烷基。

[0376] 本发明的高度优选实施方案包括以下那些,其中:

[0377] X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;特别地,其中 R^1-R^{12} 是甲基。

[0378] 特别地,在式II的化合物中, X^3 与 X^4 相同和/或 X^1 与 X^2 相同。

[0379] 本发明中特别优选的组合包括以下那些,其中:-

[0380] (1) X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;

[0381] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0382] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0383] R代表4-(三甲基甲硅烷基)-苯-1,2-二基。

[0384] (2) X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;

[0385] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0386] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0387] R代表4-叔丁基-苯-1,2-二基。

[0388] (3) X^3 和 X^4 与它们被附接至的 Q^1 共同形成2-膦杂-金刚烷基,并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成2-膦杂-金刚烷基;

[0389] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0390] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0391] R代表4-(三甲基甲硅烷基)-苯-1,2-二基。

[0392] (4) X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 代表金刚烷基;

[0393] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0394] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0395] R代表4-(三甲基甲硅烷基)-苯-1,2-二基。

[0396] (5) X^3 代表 $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 代表 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 代表 $CR^1(R^2)(R^3)$ 并且 X^2 代表 $CR^4(R^5)(R^6)$;

[0397] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0398] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0399] R代表二茂铁或苯-1,2-二基。

[0400] (6) X^3 和 X^4 与它们被附接至的 Q^1 共同形成2-膦杂-金刚烷基,并且 X^1 和 X^2 与它们被附接至的 Q^2 共同形成2-膦杂-金刚烷基;

[0401] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0402] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0403] R代表二茂铁或苯-1,2-二基。

[0404] (7) X^1 、 X^2 、 X^3 以及 X^4 代表金刚烷基;

[0405] A和B相同并且代表- CH_2 -或A是- CH_2 -并且B不存在以便磷被直接联接至基团R;

[0406] Q^1 和 Q^2 两者皆代表在环的1位和2位被联接至R基团的磷;

[0407] R代表二茂铁或苯-1,2-二基。

[0408] 优选地,在式II的化合物中,A和/或B各自独立地代表如本文所限定例如用烷基来任选地取代的C₁-C₆亚烷基。优选地,A和/或B代表的低级亚烷基是未取代的。A和B可以独立地代表的特别优选的亚烷基是-CH₂-或-C₂H₄-。最优先地,每个A和B代表如本文所限定的相同的亚烷基,特别是-CH₂-,或A代表-CH₂-并且B不存在或反之亦然。

[0409] 式I-II的还另外优选的化合物包括以下那些,其中:

[0410] R¹至R¹²是烷基并且是相同的,并且优选地每个代表C₁至C₆烷基,特别是甲基。

[0411] 式I-II的特别优选的具体的化合物包括以下那些,其中:

[0412] 每个R¹至R¹²是相同的并且代表甲基;

[0413] A和B是相同的并且代表-CH₂-;

[0414] R代表苯-1,2-二基、二茂铁-1,2-二基、4-叔丁基-苯-1,2-二基、4-(三甲基甲硅烷基)-苯-1,2-二基。

[0415] 除了氢原子以外,金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基可以任选地包含一个或多个取代基,所述一个或多个取代基选自:烷基、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、卤素、硝基、-C(O)R²¹、-C(O)OR²²、氰基、芳基、-N(R²³)R²⁴、-C(O)N(R²⁵)R²⁶、-C(S)N(R²⁷)R²⁸、-SR²⁹、-C(O)SR³⁰、-CF₃、-P(R⁵⁶)R⁵⁷、-PO(R⁵⁸)(R⁵⁹)、-PO₃H₂、-PO(OR⁶⁰)(OR⁶¹)、或-SO₃R⁶²,其中R¹⁹-R³⁰、烷基、卤素、氰基以及芳基如本文所限定并且R⁵⁶至R⁶²各自独立地代表氢、烷基、芳基或Het。

[0416] 适当地,当金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基用如上文所限定的一个或多个取代基被取代时,高度优选的取代基包括未取代的C₁至C₈烷基、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、苯基、-C(O)OR²²、氟代、-SO₃H、-N(R²³)R²⁴、-P(R⁵⁶)R⁵⁷、-C(O)N(R²⁵)R²⁶以及-PO(R⁵⁸)(R⁵⁹)、-CF₃,其中R¹⁹-R²⁶如本文所限定,R⁵⁶至R⁵⁹各自独立地代表未取代的C₁-C₈烷基或苯基。在特别优选的实施方案中取代基是C₁至C₈烷基,更优选地甲基,比如在1,3-二甲基金刚烷基中所找到的。

[0417] 适当地,除了氢原子以外,金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基可以包含至多10个如上文所限定的取代基,优选地至多5个如上文所限定的取代基,更优选地至多3个如上文所限定的取代基。适当地,当除了氢原子以外金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基包含一个或多个如上文所限定的取代基时,优选地每个取代基是完全相同的。优选的取代基是未取代的C₁-C₈烷基和三氟甲基,特别是未取代的C₁-C₈烷基比如甲基。高度优选的金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基仅包含氢原子,即金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基是不取代的。

[0418] 优选地,当超过一个的金刚烷基、国会烷基、降冰片基或1-降冰片二烯基存在于式I-II的化合物中时,每个这样的基团是完全相同的。

[0419] 优选地,双齿配体是双齿膦配体、双齿胂配体或双齿锑配体,优选地双齿膦配体。特别优选的是双齿膦配体1,2-双(二-叔丁基膦基)邻二甲苯。

[0420] 本申请还提供了以下项目:

[0421] 项目1.一种用于生产烷基酯产物的连续方法,所述方法包括在C₁-6烷醇共反应物的存在下,用一氧化碳羧基化乙烯以形成所述烷基酯产物的步骤,其中所述羧基化在催化剂体系的存在下发生,所述催化剂体系包括:

[0422] a. 双齿配体,

[0423] b. 催化金属,其选自第8族、第9族或第10族的金属或其化合物,以及

[0424] c. 磺酸,其能与所述C₁₋₆烷醇形成酸的烷基酯,

[0425] 所述方法包括通过适当的处理从羧基化的粗产物流中分离出所形成的烷基酯产物的步骤,所述适当的处理有效地在单级闪蒸式蒸馏塔中气化所述烷基酯产物并且提供与所述双齿配体和催化金属分离的纯化的烷基酯产物流,其中所述蒸馏塔包括另外的分离装置,所述另外的分离装置有效地提供所述产物的进一步分离。

[0426] 项目2.如项目1中所述的方法,其中所述另外的分离装置是在所述闪蒸式蒸馏塔的上部区域中的填料或与所述闪蒸式蒸馏塔的上部区域相关联的填料和/或通过塔板被提供。

[0427] 项目3.如项目1或2中所述的方法,其中所述填料是规整填料或随机填料。

[0428] 项目4.如项目2或3中所述的方法,其中所述填料提供用于分离的在0.01和5之间的另外的理论塔板。

[0429] 项目5.如项目2、3或4中所述的方法,其中所述填料占用在5%和40%之间的所述塔。

[0430] 项目6.如项目1-5中任一项所述的方法,其中一定量的回流被引入到所述闪蒸式蒸馏塔内。

[0431] 项目7.根据项目6所述的方法,其中所述回流的组分为所述反应的烷基酯产物或其混合物的分离流。

[0432] 项目8.根据项目1-7中任一项所述的方法,其中所述烷基酯产物在适当的温度和压力下在闪蒸式蒸馏塔中通过有效的热处理从所述粗产物流内被气化,所述适当的温度和压力有效地气化所述产物和/或其与存在的其它组分的共沸物。

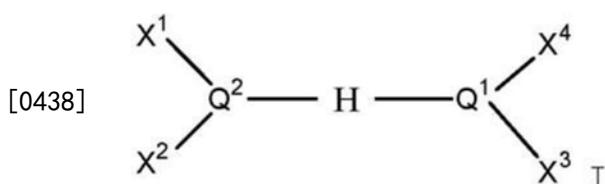
[0433] 项目9.根据项目1-8中任一项所述的方法,其中所述纯化的烷基酯产物流随后经受磺酸处理步骤,所述磺酸处理步骤有效地从所述纯化的烷基酯产物流中分离出所述酸或中和所述纯化的烷基酯产物流中的所述酸。

[0434] 项目10.根据项目1-9中任一项所述的方法,其中所述磺酸处理步骤用碱来进行以至少部分地中和所述纯化的产物流中的所述酸,或通过适当的热和/或压力处理来进行,所述适当的热和/或压力处理有效地优先气化来自所述纯化的流中的所述烷基酯产物,因此留下所述酸及其酯作为重馏分,所述气化例如是通过蒸馏。

[0435] 项目11.如任一前述项目中所述的方法,其中所述磺酸当在25°C下在稀的水溶液中被测量时具有小于6的pKa。

[0436] 项目12.如任一前述项目中所述的方法,其中所述磺酸选自由以下组成的组:甲磺酸、氯磺酸、氟磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、甲苯磺酸(例如对甲苯磺酸)、叔丁基磺酸、2-羟基丙磺酸、C₂-C₁₂链烷磺酸、樟脑磺酸或1-金刚烷磺酸和2-金刚烷磺酸。

[0437] 项目13.如任一前述项目中所述的方法,其中所述双齿配体是具有通式(I)的双齿配体,



[0439] 其中H是在桥中具有1-6个原子的二价有机桥连基团；

[0440] 基团X¹、X²、X³以及X⁴独立地代表至多30个原子的单价原子团,任选地具有至少一个叔碳原子,所述基团经由所述至少一个叔碳原子被联接至Q¹或Q²原子;或X¹和X²和/或X³和X⁴共同形成至多40个原子的二价原子团,任选地具有至少两个叔碳原子,所述原子团经由所述至少两个叔碳原子被联接至Q¹和/或Q²原子;并且

[0441] Q^1 和 Q^2 各自代表磷、砷或锑。

[0442] 项目14. 如任一前述项目中所述的方法,其中所述烷醇共反应物是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、苯酚或正丁醇。

[0443] 项目15. 如项目13中所述的方法,其中所述双齿配体选自:1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)苯、1,2-双-(二-叔戊基膦基甲基)苯、1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)萘、1,2-双(二金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(二-3,5-二甲基金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(二-5-叔丁基金刚烷基膦基甲基)苯、1,2-双(1-金刚烷基叔丁基-膦基甲基)苯、1,2-双-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-邻二甲苯、1,2-双-(2-(磷杂-金刚烷基))-邻二甲苯、1-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二国会烷基膦基甲基)苯、1-(二-叔丁基膦基)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二金刚烷基膦基)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二-叔丁基膦基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))邻二甲苯、1-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-2-(磷杂-金刚烷基)邻二甲苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基)苯、1-(磷杂-金刚烷基)-2-(磷杂-金刚烷基)甲基苯、1-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)苯、1-(2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-苄基)-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))苯、1-(叔丁基,金刚烷基膦基甲基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)苯、1-[(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)甲基)]-2-(磷杂-金刚烷基)苯、1,2-双-(二叔丁基膦基甲基)二茂铁、1,2,3-三-(二叔丁基膦基甲基)二茂铁、1,2-双(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基甲基)二茂铁、1,2-双- α , α -(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二甲基二茂铁、以及1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))二茂铁以及1,2-双(1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-2-磷杂-金刚烷基甲基)苯基;其中“磷杂-金刚烷基”选自2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-磷杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基;顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-5-甲基环戊烷;顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1,2-双(二-金刚烷基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二甲基环己烷;顺-1-(P,P-金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)4,5-二甲基环己烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-5-甲基环戊烷;顺-1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,

基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-叔丁基苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)苯;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-叔丁基苯;1,2-双-(P-(2,2,6,6-四甲基-膦基甲基-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(磷杂-金刚烷基)-4-(三甲基甲硅烷基)甲基苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(二金刚烷基膦基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(二-叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮)-4-(三甲基甲硅烷基)苯、1-(2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-4-三甲基甲硅烷基苄基)-2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮、1-(叔丁基,金刚烷基膦基)-2-(二-金刚烷基膦基甲基)-4-(三甲基甲硅烷基)苯-并且其中“磷杂-金刚烷基”选自2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5-三甲基-6,9,10三氧杂金刚烷基、2-磷杂-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基或2-磷杂-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧杂金刚烷基;1-(二叔丁基膦基甲基)-2-(P-(2,2,6,6-四甲基-磷杂-环己-4-酮))-4-(三甲基甲硅烷基)二茂铁、1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双(二-金刚烷基膦基)

{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')苯基二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-双-(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')(三甲基甲硅烷基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-叔丁基二茂铁;1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-叔丁基二茂铁;1,2-双(2-金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1-(P,P金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(P,P金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(P,P金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1-(P,P金刚烷基,叔丁基膦基甲基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂-金刚烷基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,

9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1,2-双(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二-叔丁基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧杂三环-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金刚烷基膦基甲基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1,2-双-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}-癸基)-4-(或1')叔丁基二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')(2'-苯基丙-2'-基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二-叔丁基)二茂铁;1,2-双-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟-甲基)-6,9,10-三氧杂三环{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')叔丁基二茂铁。

[0444] 项目16.一种如上文所描述并且根据实施例和/或附图的方法。

[0445] 定义

[0446] 在式I-II的化合物中的A和B所代表的术语“低级亚烷基”，当在本文中被使用时，包括C₀-C₁₀基团或C₁至C₁₀基团，其在后者的情况下，可以被在基团上的两个位置处键合，以由此把基团Q¹或Q²联接至R基团，并且在后者的情况下，其按照与以下的“烷基”相同的方式被另外限定。然而，在后者的情况下，亚甲基是最优选的。在前者的情况下，对于C₀意指基团Q¹或Q²被直接联接至R基团并且没有C₁-C₁₀低级亚烷基并且在这种情况下A和B中只有一个C₁-C₁₀低级亚烷基。在任何情况下，当A或B中之一是C₀时那么另一基团不能是C₀并且必须是如本文所限定的C₁-C₁₀基团，因此A和B中的至少一个是C₁-C₁₀“低级亚烷基”基团以便术语“任选的”应该被据此理解。

[0447] 当在本文中被使用时,术语“烷基(alkyl)”意指C₁至C₁₀烷基并且包括甲基、乙基、乙烯基、丙基、丙烯基、丁基、丁烯基、戊基、戊烯基、己基、己烯基以及庚基。除非另有说明,

否则当有足够的碳原子时,烷基可以是直链的或支链的(特别优选的支链基团包括叔丁基和异丙基),是饱和的或不饱和的,是环状的、无环的或部分环状的/无环的,是未取代的、被一个或多个取代基取代的或封端的和/或是被一个或多个(优选地少于4)氧原子、硫原子、硅原子中断的或被硅烷基或二烷基硅基或其混合物中断的,所述一个或多个取代基选自卤素、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 、 $C(S)NR^{27}R^{28}$ 、未取代的或取代的芳基、或未取代的或取代的Het。

[0448] R^1 至 R^{12} 和 R^{13} – R^{18} 各自独立地代表烷基、芳基、或Het,除非 X^1 或 X^2 经由非叔碳被接合至 Q^2 原子,在这种情况下其还可以各自代表氢。

[0449] R^{19} 至 R^{30} 在本文中各自独立地代表氢、卤素、未取代的或取代的芳基或未取代的或取代的烷基,或在 R^{21} 的情况下,另外代表卤素、硝基、氰基、硫基以及氨基。优选地, R^{19} 至 R^{30} 代表氢、未取代的 C_1 – C_8 烷基或苯基,更优选地,氢或未取代的 C_1 – C_8 烷基。

[0450] 当在本文中被使用时,术语“Ar”或“芳基”包括五至十元的、优选地五至八元碳环的芳香族的或拟芳香族的基团,比如苯基、环戊二烯基以及茚基阴离子以及萘基,这些基团可以是未取代的或作为一种选择,可以被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自未取代的或取代的芳基、烷基(这些基团本身可以是如本文所限定的未取代的或取代的或被封端的)、Het(这些基团本身可以是如本文所限定的未取代的或取代的或被封端的)、卤素、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)NR^{27}R^{28}$,其中 R^{19} 至 R^{30} 如本文所限定。

[0451] 当在本文中被使用时,术语“烯基”意指 C_2 至 C_{10} 烯基并且包括乙烯基、丙稀基、丁烯基、戊烯基、以及己烯基。除非另有说明,否则当有足够的碳原子时,烯基可以是直链的或支链的,是饱和的或不饱和的,是环状的、无环的或部分环状的/无环的,是未取代的、被一个或多个取代基取代的或封端的,所述一个或多个取代基选自卤素、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 、 $C(S)NR^{27}R^{28}$ 、未取代的或取代的芳基、或未取代的或取代的Het,其中 R^{19} 至 R^{30} 在本文中被限定和/或被一个或多个(优选地少于4)氧原子、硫原子、硅原子中断的或被硅烷基或二烷基硅基或其混合物中断的。

[0452] 当在本文中被使用时,术语“炔基”意指 C_2 至 C_{10} 炔基并且包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、以及己炔基。除非另有说明,否则当有足够的碳原子时,炔基可以是直链的或支链的,是饱和的或不饱和的,是环状的、无环的或部分环状的/无环的,是未取代的、被一个或多个取代基取代的或封端的,所述一个或多个取代基选自卤素、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 、 $C(S)NR^{27}R^{28}$ 、未取代的或取代的芳基、或未取代的或取代的Het,其中 R^{19} 至 R^{30} 在本文中被限定和/或被一个或多个(优选地少于4)氧原子、硫原子、硅原子中断的或被硅烷基或二烷基硅基或其混合物中断的。

[0453] 在不存在相反的信息时,只要基团的烷基(alkyl)或烷基(alk)部分被涉及,术语“烷基”、“芳烷基”、“烷芳基”、“亚芳基烷基”或类似的应该被看作是根据上文的“烷基”的定义。

[0454] 以上所述的Ar或芳基可以通过一个或多个共价键被附接,然而本文提到的“亚芳基”或“亚芳基烷基”或类似物应该被理解为两个共价键附接,但是被定义为上文的Ar或芳基,只要基团的亚芳基部分被涉及。只要基团的Ar或芳基部分被涉及,提到的“烷芳基”、“芳烷基”或类似物应该被认为是上文提到的Ar或芳基。

[0455] 上述的基团可以被其取代或封端的卤素基团包括氟代、氯代、溴代以及碘代。

[0456] 当在本文中被使用时,术语“Het”包括四至十二元的、优选地四至十元的环系,这些环包含一个或多个杂原子,所述一个或多个杂原子选自氮、氧、硫以及其混合物,并且这些环不包含双键或包含一个或多个双键或性质可以是非芳香性的、部分芳香性的或完全芳香性的。环系可以是单环的、二环的或稠合的。本文中所确定的每个“Het”基团可以是未取代的或被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自卤素、氰基、硝基、氧代、烷基(这些烷基本身可以是如本文所限定的未取代的或取代的或被封端的)、-OR¹⁹、-OC(O)R²⁰、-C(O)R²¹、-C(O)OR²²、-N(R²³)R²⁴、-C(O)N(R²⁵)R²⁶、-SR²⁹、-C(O)SR³⁰或-C(S)N(R²⁷)R²⁸,其中R¹⁹至R³⁰如本文所限定。术语“Het”因此包括基团比如任选地取代的氮杂啶基、吡咯烷基、咪唑基、吲哚基、呋喃基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噁二唑基、三唑基、噁三唑基、噻三唑基、哒嗪基、吗啉基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、哌啶基、吡唑基以及哌嗪基。在Het的取代可以在Het环的碳原子处,或在适当的情况下在一个或多个杂原子处。

[0457] “Het”基团还可以呈N氧化物的形式。

[0458] 如本文所述的术语杂代意指氮、氧、硫或其混合物。

[0459] 本发明的催化剂化合物可以作为“非均相”催化剂或“均相”催化剂起作用,优选地,均相催化剂。

[0460] 对于术语“均相”催化剂,我们意指未被负载而是被与羧基化反应的反应物简单地原位混合或形成,优选地在如本文所描述的适当的溶剂中的催化剂,即本发明的化合物。

[0461] 对于术语“非均相”催化剂,我们意指其被负载在载体上的催化剂,即本发明的化合物。

[0462] 在本文的式(例如式I-II)的化合物包含如所限定的烯基或环烷基部分的情况下,顺式(E)和反式(Z)异构现象还可以发生。本发明包括本文所限定的任何式的化合物的单个立体异构体以及在适当的情况下其单个的互变异构形式以及其混合物。非对映异构体或顺式和反式异构体的分离可以通过常规技术来实现,例如通过具有一种式的化合物或其适当的盐或其衍生物的立体异构体混合物的分步结晶、色谱分析或H.P.L.C.一种式的化合物的单个对映体还可以从相应的光学纯的中间体来制备或通过拆分来制备,例如通过使用适当的手性载体H.P.L.C相应的外消旋体或通过分步结晶由相应的外消旋体与视情况而定的适当的光学活性的酸或碱反应所形成的非对映异构体的盐。

[0463] 本发明现在将通过以下非限制性的实施例和比较实施例被描述和被阐述,其中:-

[0464] 图1是本发明所述方法的示意图;

[0465] 图2是实际的反应器酸对理论的反应器酸的图;并且

[0466] 图3是实际的闪蒸塔酸对理论的闪蒸塔酸的图。

[0467] 参阅图1,一种用于一氧化碳、乙烯以及甲醇的纯化流在液相中在催化剂体系的存在下反应以产生所期望的产物丙酸甲酯的方法被示出。反应器罐2容纳液相4和气相6。液相包含甲醇、丙酸甲酯(MEP)、溶解的工艺气体以及催化剂组分。液相6借助位于液相表面下在由马达14驱动的驱动轴12上处于轴向隔开关系的一对搅拌叶片8、10来搅拌。60%乙烯、20%一氧化碳以及20%的惰性气体的通常的输入气体流16在接近反应器罐底部的侧壁18以及在罐2中液相的液面以下进入反应器罐2。20%的惰性气体由乙烷8%、甲烷4%、二氧化碳0.4%、以及补足剩余的7.6%的氮气和氩气组成。惰性气体的级别和组成将根据存在于

进料气中的杂质以及保护床层的效率而变化。在底部进入到反应器容器中的气体向上连续地穿过反应混合物并且被搅拌器的搅拌叶片8、10分散成细小的气泡。这样，乙烯和一氧化碳被溶解在反应混合物中。输入气体流16包含乙烯进料流30和一氧化碳进料流32，所述乙烯进料流30和一氧化碳进料流32从其来源(未示出)各自经由各自的保护床34、36前行至输入气体流。反应器罐2具有位于其底部壁22的液相排出管20以利于输送不纯的丙酸甲酯产物流至闪蒸塔24和位于反应器2的顶部壁28的气相排出管26以利于输送顶部空间的气体回到输入进料流。

[0468] 产物流被供应至单级“闪蒸”类型蒸馏塔24用于分离，其中大部分MeP和甲醇与小部分的磺酸以及其酯一起在塔顶被闪蒸并且经由闪蒸塔塔顶导管42被引导至净化塔40。在被传送到闪蒸塔内之后仍保持为液体的重馏分包含催化剂组分并且经由位于闪蒸塔24底部的排出管44被再循环回到反应器2内。某些重馏分可以被循环经过催化剂浓缩回路46并且回到闪蒸塔底部直到其已经达到所期望的浓度或以避免太多的催化剂返回到反应器2。

[0469] 如果丙酸甲酯产物被要求不含甲醇，二级蒸馏塔被需要。丙酸甲酯的闪蒸塔塔顶流因此被供应到净化塔40内，其中纯的丙酸甲酯和继续存在的磺酸或磺酸酯被作为重馏分从其底部除去并且经由净化塔底部的排出管48被供应至丙酸甲酯产物罐50。这样的物质在浓缩后通过GC已经关于甲磺酸甲酯被分析并且已经被示出含有这样的化合物。在MeP的净化塔中选择性地从闪蒸塔被除去的硫是重物。甲醇和丙酸甲酯的低沸腾混合物作为轻质产物被产生，并且从MeP净化塔的顶部被连续地除去。从净化塔40被除去含有MeP和甲醇的较轻的馏分的液体部分可以被在循环至反应器2。

[0470] 酸在纯化的丙酸甲酯产物中可以简单地通过添加化学计量的碱被中和。然而，添加过量的碱通常是优选的。通常，碱是碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物，更通常地，氢氧化钠被使用。

[0471] 在一种实施方案中，氢氧化钠被便利地溶解于福尔马林，所述福尔马林被使用在由甲醛催化转化丙酸甲酯为甲基丙烯酸甲酯中。通过引入氢氧化钠到福尔马林内，其更容易地被溶解，因为在福尔马林中存在甲醇和水。丙酸甲酯与福尔马林的接触导致丙酸甲酯流中酸的中和。通过再循环未反应的丙酸甲酯流，无酸的丙酸甲酯可以被再循环到与福尔马林的转化反应中。

[0472] 为了再循环的目的，净化塔再循环管56与闪蒸塔排出管44连接。合并的再循环管还被连接到进入新鲜催化剂的进料管57以形成用于反应器2的二级液体输入管58。

[0473] 反应在反应器容器2中在100°C下以及在9巴和15巴之间的压力下被进行。

[0474] 闪蒸塔24适于在其上端包含填料25。填料被布置为规整填料并且仅占用少于四分之一的闪蒸塔。填料为由位于塔顶部的Sulzer Mellapak type 202Y床组成的规整填料。填料的作用是给出大约两个另外的平衡分离阶段。

[0475] 催化剂体系组成如下。11600升的丙酸甲酯和117升的甲醇被添加到氮气覆盖的15m³催化剂补充罐内。这样的材料用氮气喷洒3小时以确保其被完全脱氧。5.1Kg的钯dba(三(二苯叉丙酮)二钯(Pd₂(dba)₃)和三(二苯叉丙酮)钯(Pd(dba)₃)的混合物，Heraeus-Pd测定19.60%的Pd(等于1.0Kg的Pd金属))和23.35Kg的20%w/w的1,2-双(二-叔丁基膦基甲基)苯在MeP中的溶液被添加到此溶液。这相当于9.40mol的钯和11.85mol的膦配体，1:1.26的钯:膦比例。在添加13.9升的70%w/w的甲磺酸在水中的溶液(133.53mol的MSA)之前，钯

盐和膦配体被允许络合12小时。这样导致1:14.2的钯:甲磺酸的摩尔比。这样完成了催化剂的制备,该催化剂现在准备用于使用并且以低而连续的流速经过新鲜催化剂进料管48被直接供应到反应器2内。催化剂溶液的钯浓度为如从上述值计算出的大约93ppm Pd。用于计算被使用的钯的进料速率的钯的MW为106.4道尔顿。钯催化剂以这样的浓度供应通常在反应器中导致在25–40ppm之间的Pd浓度。被供应至所述方法的甲磺酸 (MSA) 的总量可以基于被供应至所述方法的总催化剂批次的数量被计算出。存在的实际的MSA水平可以通过滴定反应器溶液和闪蒸塔溶液被计算出。MSA水平通过从由酸滴定法所测定的总的酸值中减去丙酸 (PA) 值 (由气相色谱分析所测定) 被计算出。除了MSA和PA以外没有酸存在于该体系中。

[0476] 在上述连续操作期间,钯在催化剂中以低而稳定的速率分解,并且通过添加如上组成的新鲜催化剂来替换。

[0477] 在连续反应器单元启动之后,当丙酸甲酯产物的所期望的产生速率已经被获得时,逐渐减少催化剂组分的进料速率的过程被进行。

[0478] 为了维持丙酸甲酯的产生速率,发现有必要以平衡损失速率的速率用新鲜的钯和配体连续地替换被损失于分解的钯和配体的催化剂组分。然而,催化剂组分还包括活化钯所必需的酸并且该酸不会分解并且可能因此在反应器中积累。

实施例

[0479] 从乙烯、一氧化碳以及甲醇制备丙酸甲酯

[0480] 反应器的液相出口、闪蒸塔的液相以及产物流的相关的酸分析在表1中被示出。如果没有酸从所述过程中被除去,实际的反应器MSA值和闪蒸塔MSA值与所获得的理论值之间的比较在图2和3中被示出。

[0481] 表1

在线天数	实际的反应器 MSA (ppm)	理论的反应器 MSA (ppm)	实际的闪蒸塔液体 MSA (ppm)	理论的闪蒸塔液体 MSA(ppm)
[0482]	180	3631	7531	27259
	210	3780	8191	29647
	240	2493	8851	32036
	270	2134	9511	34425
[0483]	300	2194	10171	36814
	510	2080	14791	53536
	540	1801	15451	55925
	570	2096	16111	58314
	600	2583	16771	60703
	630	2710	17431	63092
	740	3670	19851	71851
	770	3396	20511	74240
	800	3552	21171	76629
	830	3790	21831	79018
	860	3680	22491	81407

[0484] 理论的酸值是基于每十四天添加的一个催化剂批次和3.62的闪蒸塔:反应器的平

均浓度因子。可以从图2和3中看出本发明的闪蒸塔出人意料地防止酸在反应器中积累。

[0485] 注意力被引导至与本说明同时提交的或在本说明之前提交的与本申请相关并且开放以供公众查阅本说明的所有的文章和文件,并且所有的这样的文章和文件的内容通过引用被并入本文。

[0486] 在本说明书(包括任何所附的权利要求、摘要以及附图)中公开的所有特征,和/或如此公开的任何方法或过程的所有步骤,可以以任何组合被结合,除了其中至少某些这样的特征和/或步骤是互相排斥的组合之外。

[0487] 除非另有明确说明,否则在本说明书(包括任何所附的权利要求、摘要以及附图)中公开的每个特征可以被用作同样的、等效的或类似的目的的备选的特征替换。因此,除非另有明确说明,否则每个所公开的特征只是一般系列的等效的或类似的特征的一个实例。

[0488] 本发明不限于前述实施方案的细节。本发明扩展至在本说明书(包括任何所附的权利要求、摘要以及附图)中公开的特征中的任何新颖的特征或任何新颖的组合、或扩展至如此公开的任何方法或过程的步骤中的任何新颖的步骤或任何新颖的组合。

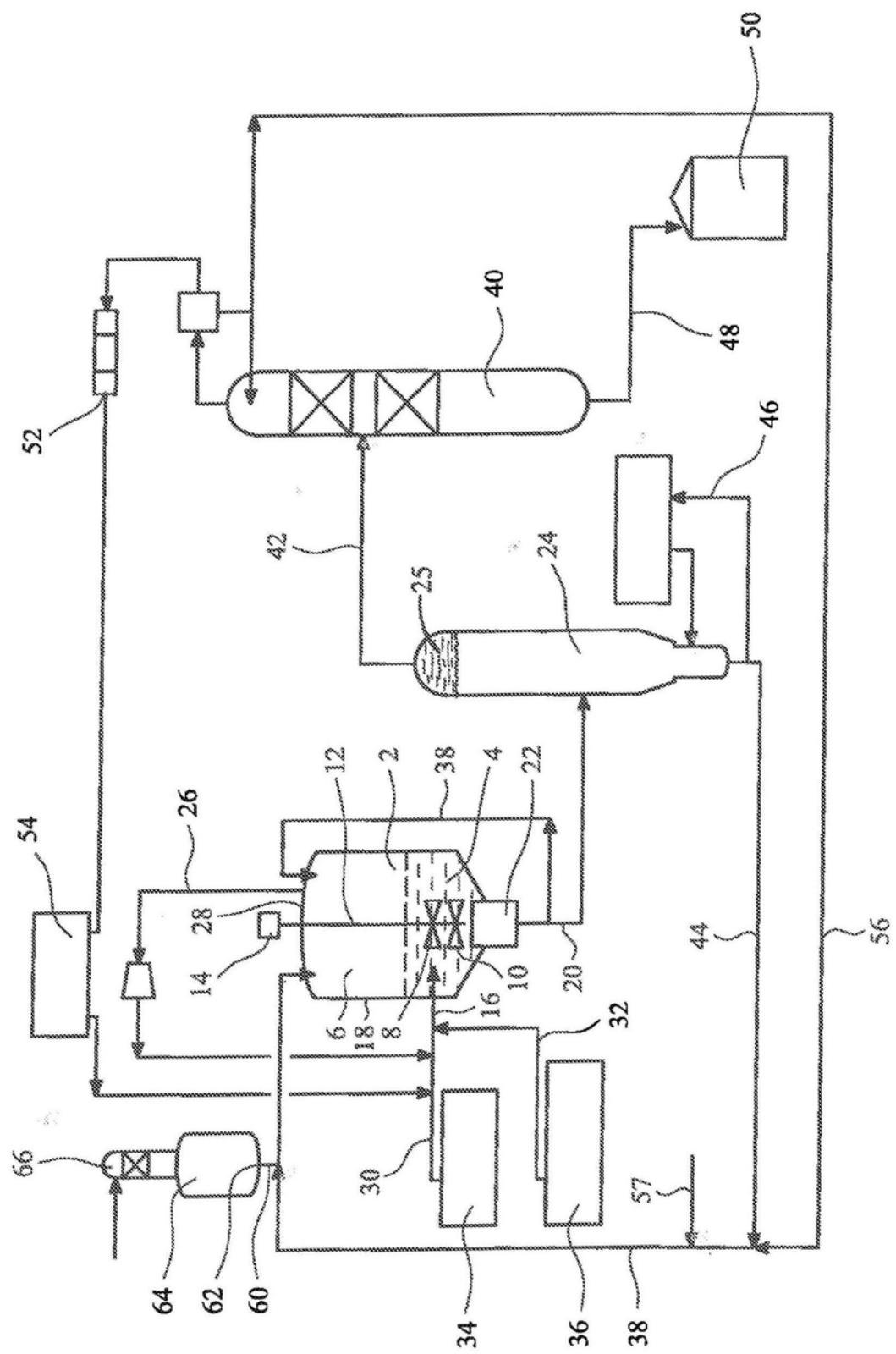


图1

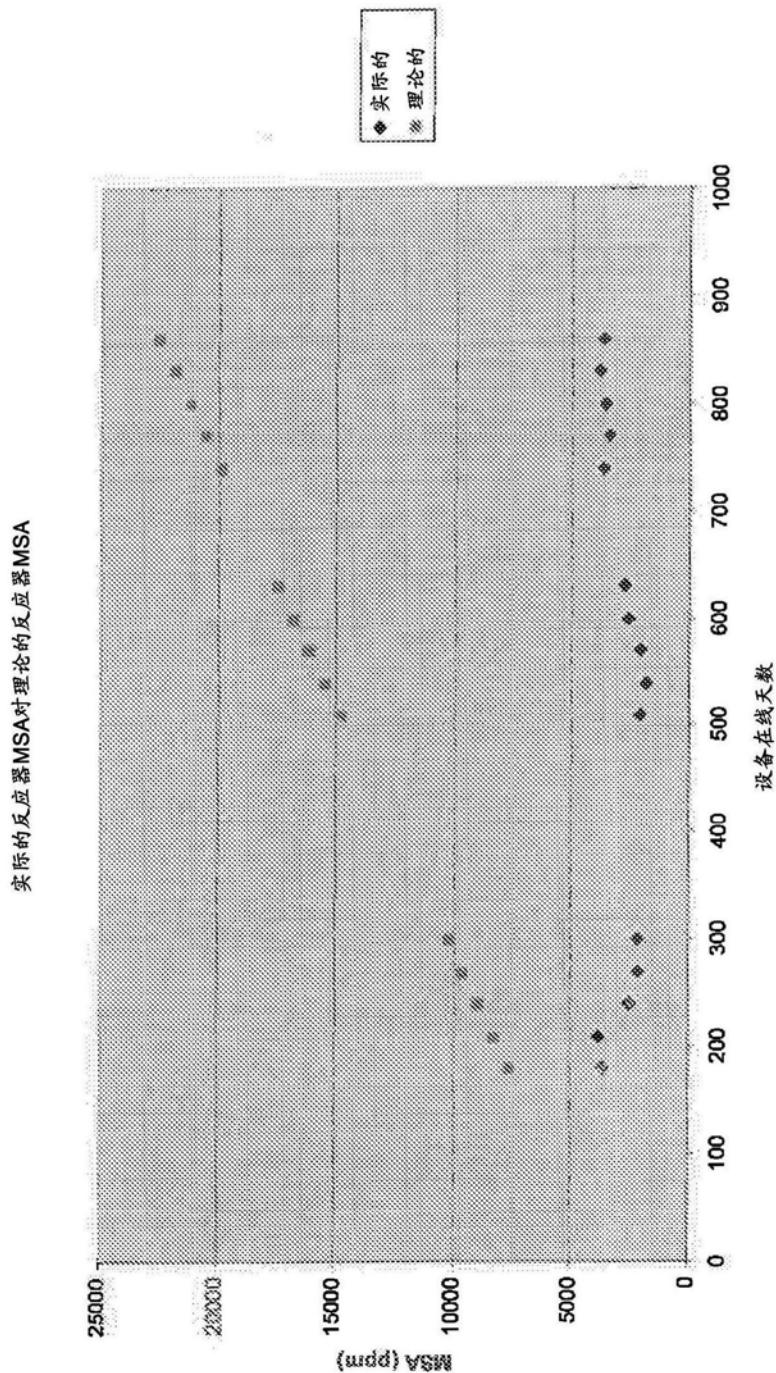


图2

闪蒸塔MSA的实际值对理论值

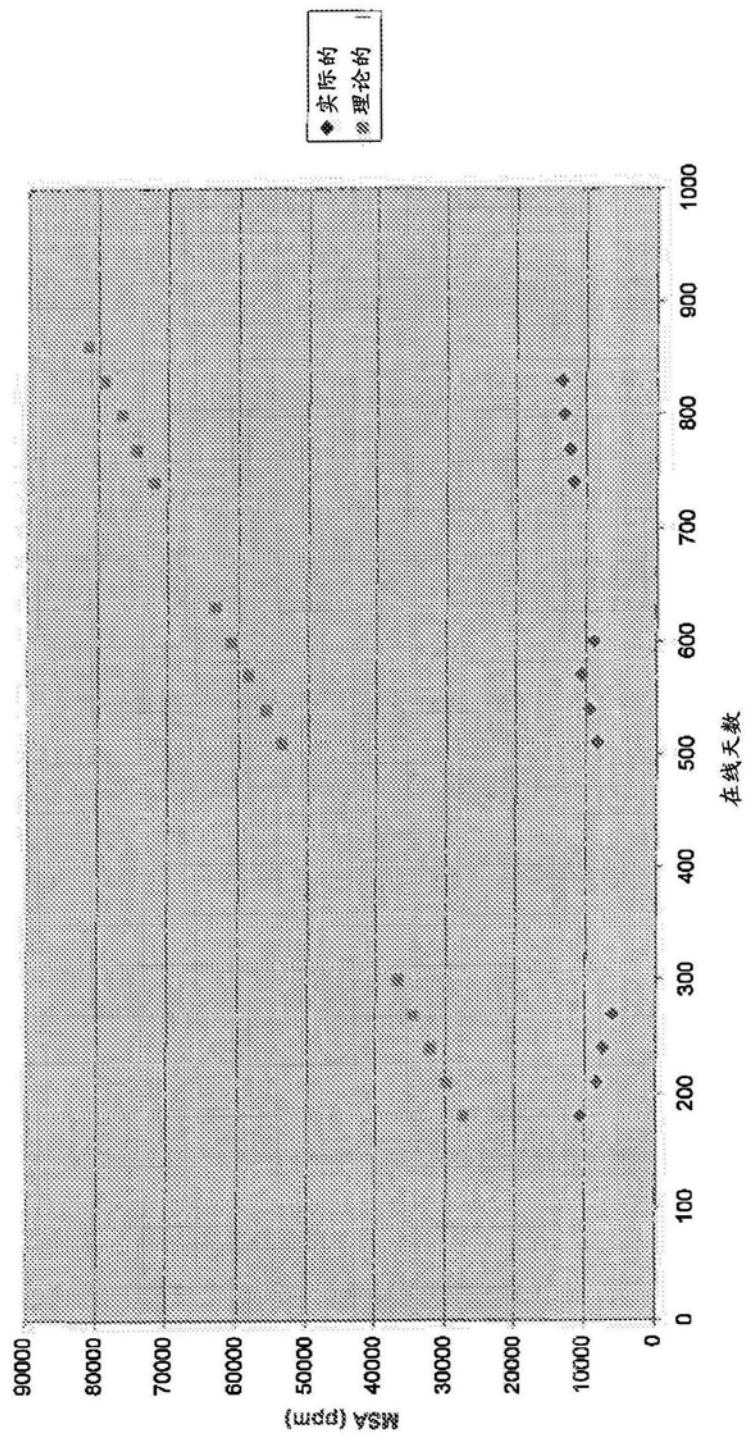


图3