



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102625731 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201080045209. X

(22) 申请日 2010. 09. 01

(30) 优先权数据

09011313. 5 2009. 09. 03 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/062797 2010. 09. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/026860 EN 2011. 03. 10

(71) 申请人 丹麦科技大学

地址 丹麦林比

(72) 发明人 安德斯·里萨厄 拉斯穆斯·费尔曼

雄建民

爱德华多·J·加西亚苏亚雷斯

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 王春伟

(51) Int. Cl.

B01J 31/02 (2006. 01)

C07C 51/00 (2006. 01)

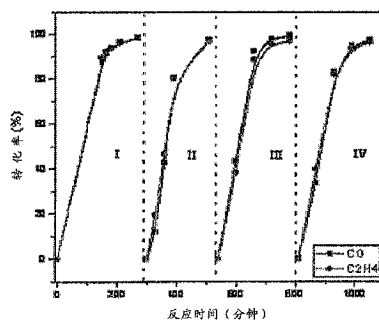
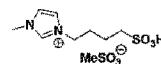
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 5 页

(54) 发明名称

包含两性离子和 / 或酸功能化的离子液体的钯催化剂体系

(57) 摘要

本发明涉及催化剂体系,尤其是含有钯(Pd)、两性离子和 / 或酸功能化的离子液体以及一种或更多种膦配体的催化剂体系,其中所述Pd催化剂可通过配合物前体如Pd(CH₃COO)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)、Pd(CF₃COO)₂、Pd(PPh₃)₄或Pd₂(二亚苄基丙酮)₃提供。这种催化剂体系可用于例如烷氧羰基化反应、羧化反应和 / 或用于共聚反应中,例如制备丙酸甲酯和 / 或丙酸,任选地用于形成甲基丙烯酸甲酯和 / 或甲基丙烯酸的工艺中。根据本发明的催化剂体系适用于形成可分离的产品和催化剂相的反应以及负载离子液体相SILP的应用。

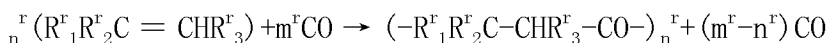
P(CO:C₂H₄) = 1:1; η = 22 g/L, T = 80 °C.

1. 一种催化剂体系,包括:钯(Pd)催化剂和
 - a) 两性离子;和/或
 - b) 酸功能化的离子液体,和
 - c) 一种或更多种膦配体。
2. 根据权利要求1所述的催化剂体系,其中所述Pd催化剂包括溶解的Pd配合物,任选地由一种或更多种配合物前体来提供或形成,任选地由一种或更多种钯(II)或钯(0)配合物前体来提供或形成,并且任选地,其中所述配合物前体为Pd(CH₃COO)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)、Pd(CF₃COO)₂、Pd(PPh₃)₄或Pd₂(二亚苄基丙酮)₃。
3. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系,其中所述两性离子选自1-(4-磺酰基丁基)吡啶鎓、1-(4-磺酰基丁基)3-甲基咪唑鎓、1-(4-磺酰基丁基)三乙铵和1-(4-磺酰基丁基)三苯基磷鎓。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中所述一种或更多种膦配体选自单膦、双膦、单齿膦、三苯基膦、三己基膦、三环己基膦、三-邻-甲苯基膦、二齿膦、1,2-双(二叔丁基膦基)乙烷、1,2-双(二苯基膦基)乙烷和1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)苯,以及它们的任意衍生物、组合和/或混合物。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,还包括一种或更多种无机和/或有机布朗斯台德酸。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中所述体系包括一种或更多种膦、一种或更多种两性离子和一种或更多种酸。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,还包括一种或更多种溶剂和/或一种或更多种离子液体,其中所述离子液体是在反应条件下熔化的盐。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,包括:(a)Pd催化剂;和(b)一种或更多种酸功能化的离子液体;以及任选地,其中所述体系除所述功能化的离子液体之外不包括任何其他酸。
9. 根据权利要求8所述的催化剂体系,其中所述酸功能化的离子液体包括一种或更多种阳离子A和一种或更多种阴离子B的组合,所述酸功能化的离子液体具有式[AH]⁺[B]⁻或[A]⁺[BH]⁻,以及任选地,其中H是源自pK_a小于5的布朗斯台德酸的质子。
10. 根据权利要求9所述的催化剂体系,其中所述酸功能化的离子液体选自1-(4-磺酰基丁基)吡啶鎓硫酸氢盐、1-(4-磺酰基丁基)三乙铵硫酸氢盐、1-(4-磺酰基丁基)咪唑鎓硫酸氢盐、1-(4-磺酰基丁基)咪唑鎓甲磺酸盐和1-(4-羧基丁基)咪唑鎓盐酸盐,包括它们的任意组合。
11. 根据权利要求8-10中任一项所述的催化剂体系,还包括一种或更多种两性离子和一种或更多种膦。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其催化以下反应:

$$R_1^r R_2^r C = CHR_3^r + CO + R_4^r OH \rightarrow R_1^r R_2^r CH - CHR_3^r COOR_4^r$$
 其中R₁^r、R₂^r、R₃^r和R₄^r能够独立地选自H、CH₃、CH₃CH₂、烷基、芳基、环状基团、C₁-C₂₀烷基、C₆-C₁₈芳基、任选地包含一个或更多个杂原子的具有4-12个碳原子的环状基团,例如在所述环状基团的环中的氮;n^r=2-100,000或更大;并且m^r大于n^r;以及任选地,其中R₁^r、

R_2^r 和 R_3^r 为 H, 并且 R_4^r 为 CH_3 。

13. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系, 其催化以下反应:



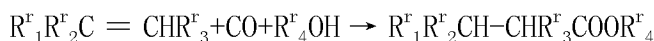
其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 能够独立地选自 H、 CH_3 、 CH_3CH_2 、烷基、芳基、环状基团、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、任选地包含一个或更多个杂原子的具有 4-12 个碳原子的环状基团, 例如在所述环状基团的环中的氮; $n^r = 2-100,000$ 或更大; 并且 m^r 大于 n^r ; 以及任选地, 其中 R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H, 并且 R_4^r 为 CH_3 。

14. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系, 其中所述体系包括两相体系, 并且其中所述 Pd 催化剂和所述反应产物基本上包含于不同的相中; 以及任选地, 其中所述体系除了一种或更多种基质和 / 或一种或更多种反应产物之外不包含挥发性化合物。

15. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系, 其中所述催化剂是负载离子液体相 (SILP) 催化剂; 任选地, 其中所述 SILP 催化剂负载在多孔载体上; 任选地其中所述催化活性 Pd 以至多 25 重量%, 优选至多 10 重量%的量存在, 任选地其中所述多孔载体选自二氧化硅、有机聚合物、碳、沸石、粘土、氧化铝、二氧化钛、氧化锆, 以及它们的任意衍生物、混合物和组合; 任选地包含以至多 66 重量%, 优选至多 33 重量%的量存在的离子液体。

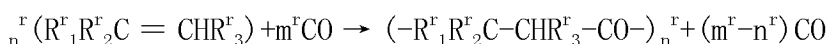
16. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系在烷氧羰基化反应、羧化反应和 / 或共聚反应中、任选地在丙酸甲酯和 / 或丙酸的制备中、任选地在形成甲基丙烯酸甲酯和 / 或甲基丙烯酸的工艺中的用途。

17. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系用于催化以下反应的用途:



其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 能够独立地选自 H、 CH_3 、 CH_3CH_2 、烷基、芳基、环状基团、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、任选地包含一个或更多个杂原子的具有 4-12 个碳原子的环状基团, 例如在所述环状基团的环中的氮; $n^r = 2-100,000$ 或更大; 并且 m^r 大于 n^r ; 以及任选地, 其中 R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H, 并且 R_4^r 为 CH_3 。

18. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系用于催化以下反应的用途:



其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 能够独立地选自 H、 CH_3 、 CH_3CH_2 、烷基、芳基、环状基团、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、任选地包含一个或更多个杂原子的具有 4-12 个碳原子的环状基团, 例如在所述环状基团的环中的氮; $n^r = 2-100,000$ 或更大; 并且 m^r 大于 n^r ; 以及任选地, 其中 R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H, 并且 R_4^r 为 CH_3 。

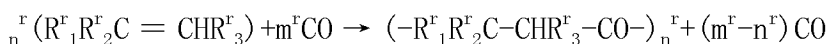
19. 一种用于催化以下反应的方法:



其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 能够独立地选自 H、 CH_3 、 CH_3CH_2 、烷基、芳基、环状基团、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、任选地包含一个或更多个杂原子的具有 4-12 个碳原子的环状基团, 例如在所述环状基团的环中的氮; $n^r = 2-100,000$ 或更大; 并且 m^r 大于 n^r ; 以及任选地, 其中 R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H, 并且 R_4^r 为 CH_3 ,

所述方法包括使用根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系。

20. 一种用于催化以下反应的方法:



其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 能够独立地选自 H、 CH_3 、 CH_3CH_2 、烷基、芳基、环状基团、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、任选地包含一个或多个杂原子的具有 4-12 个碳原子的环状基团,例如在所述环状基团的环中的氮; $n^r = 2-100,000$ 或更大;并且 m^r 大于 n^r ;以及任选地,其中 R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H,并且 R_4^r 为 CH_3 ,

所述方法包括使用根据权利要求 1-11 中任一项所述的催化剂体系。

包含两性离子和 / 或酸功能化的离子液体的钯催化剂体系

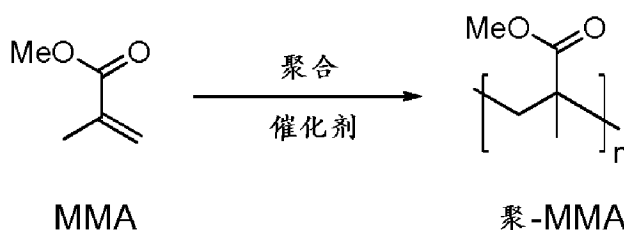
发明领域

[0001] 本发明涉及催化剂体系,尤其是含有钯 (Pd) 和两性离子和 / 或酸功能化的离子液体以及一种或更多种膦配体的催化剂体系。这样的催化剂体系适用于例如羧化反应、烷氧羰基化反应和 / 或聚合反应,包括负载离子液体相 (SILP) 应用。

[0002] 发明背景

[0003] 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 是具有式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的有机化合物。该无色液体是甲基丙烯酸 (MAA) 的甲酯,是大规模制造的用于生产聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 例如 plexiglass 的单体。

[0004]

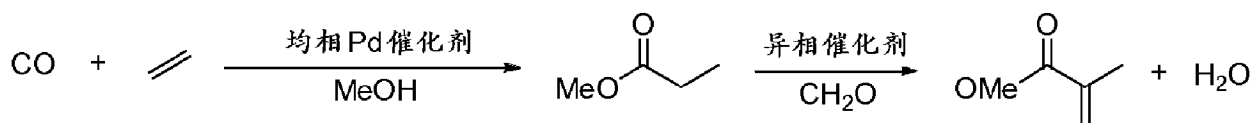


[0005] 消耗大约 80% 的 MMA 的主要应用是制造聚甲基丙烯酸甲酯丙烯酸塑料。甲基丙烯酸甲酯还用于制备用作 PVC 改性剂的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 共聚物。

[0006] MMA 可通过数种方法来制造,主要的一种是丙酮氰醇 (ACH) 路线,利用丙酮和氰化氢作为原料。中间产物氰醇用硫酸转化为甲基丙烯酰胺的硫酸酯,甲基丙烯酰胺的硫酸酯进行甲醇分解得到硫酸氢铵和 MMA。尽管 ACH 路径被广泛使用,但其共同产生大量硫酸铵副产物。一些生产商自异丁烯或者等价的叔丁醇开始,随后首先氧化成异丁烯醛,然后氧化成甲基丙烯酸,然后用甲醇使甲基丙烯酸酯化。丙烯可在酸的存在下羰基化为异丁酸,异丁酸进行后续脱氢。图 1-3 示出了不同的合成路线。联合技术每年提供超过 30 亿吨。MMA 还可由丙酸甲酯和甲醛制备。

[0007] 已知的是,可利用 Pd 催化剂使乙烯甲氧羰基化为丙酸甲酯:

[0008]



[0009] Wang 等人的 US 7115763 涉及用于烯烃的共聚反应的钯催化剂体系,所述钯催化剂体系包括“两性离子配合物”。这些两性离子配合物与根据本发明的两性离子和 / 或酸功能化的离子液体不同。

[0010] 已经在离子液体中进行了不同的钯催化的反应,例如氢化、Suzuki 偶合和 Heck 偶合反应等,并且 W006122563 涉及一种通过负载离子液体相 (SILP) 催化剂进行连续羰基化的方法。

[0011] Balázs 等人 (2006) 报道了苯乙烯在常规离子液体中用膦和添加的布朗斯特德 (Brønsted) 酸进行的钯催化烷氧羰基化。

[0012] 令人意外且出乎意料地, 本发明人已经发现 Pd 催化剂体系的稳定性和重复使用性可通过使用一种或更多种两性离子和 / 或一种或更多种酸功能化的离子液体得以改善而不引起显著的活性改变。特别地, 发现所述包含两性离子的 Pd 催化剂体系无需添加作为稳定剂的常规布朗斯台德酸即为稳定的, 即使当含有优选的单膦配体如三苯基膦时也是如此。

[0013] 当使用酸功能化的离子液体时, 反应之后可得到可相分离的体系, 其中产物和离子液体催化剂由于相互间的低混溶性而可以保留在单独相中。这使得产物易于分离并且允许重复使用离子液体催化剂相。

[0014] 由于酸功能化的离子液体的不挥发性, 因而本发明的 Pd 催化剂体系也被认为适用于 SILP 催化。

发明内容

[0015] 本发明涉及催化剂体系, 特别是含有钯 (Pd)、两性离子和 / 或酸功能化的离子液体的催化剂体系, 其中所述 Pd 催化剂可通过配合物前体提供。这种催化剂体系可用于例如烷氧羰基化反应、羧化反应和 / 或用于共聚反应中。根据本发明的催化剂体系适用于形成可分离的产品和催化剂相的反应以及负载离子液体相 SILP 的应用。

[0016] 因此, 在第一方面, 本发明涉及一种含有钯 (Pd) 催化剂和两性离子、和 / 或酸功能化的离子液体, 以及一种或更多种膦配体的催化剂和 / 或催化剂体系。

[0017] 根据一个实施方案, 所述催化剂体系含有 Pd 催化剂、以及一种或更多种膦配体。

[0018] 根据一个实施方案, 所述催化剂体系含有 Pd 催化剂、酸功能化的离子液体以及一种或更多种膦配体。

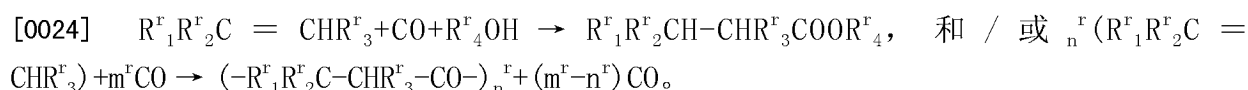
[0019] 根据一个实施方案, 所述催化剂体系含有 Pd 催化剂、两性离子、酸功能化的离子液体以及一种或更多种膦配体。

[0020] 根据一个实施方案, 所述催化剂体系含有两相体系, 其中 Pd 催化剂和反应产物基本上包含在不同的相中。

[0021] 根据一个实施方案, 催化剂为负载离子液体相 (SILP) 催化剂。

[0022] 本发明的第二方面涉及由根据第一方面的催化剂体系所催化的反应, 包括例如羧化反应、烷氧羰基化反应和 / 或聚合反应。

[0023] 根据一个实施方案, 反应为



[0025] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可如下所述进行选择。

[0026] 本发明的第三方面涉及根据第一方面的催化剂或催化剂体系的用途, 例如在根据第二方面的反应中的用途。

[0027] 根据一个实施方案, 催化剂用于制备甲基丙烯酸甲酯和 / 或用于制备甲基丙烯酸。

[0028] 本发明的第四方面涉及一种提供根据第一方面的催化剂的方法。

[0029] 附图

[0030] 图 1 示出制备甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 (MMA/MAA) 的 C-3 路径。

- [0031] 图 2 示出制备 MMA/MAA 的 C-2 路径。
- [0032] 图 3 示出制备 MMA/MAA 的 C-4 路径。
- [0033] 图 4 示出分别含有添加的酸和增加浓度的添加两性离子（从左到右）的 Pd 催化剂溶液。
- [0034] 图 5 示出酸功能化的 Pd 催化剂体系的连续使用。
- [0035] 图 6 示出反应之前（左）和反应之后（右）的反应混合物，由此提供两相体系。
- [0036] 图 7 示出膦的不同实施方案。
- [0037] 发明详述
- [0038] 在本发明的上下文中，术语“大约”、“约”、“~”或“大致”可互换使用并且指代所要求保护的数值，并且可包括如 $\pm 0.1\%$ 、 $\pm 1\%$ 或 $\pm 10\%$ 一样大的变化。尤其在 $\log_{10}$ 区间的情况下，所述变化可更大并且包括所要求保护的数值 $\pm 50\%$ 或 100% 。术语“大约”、“约”、“~”或“大致”也可反映在本领域中常见和 / 或一般接受的不确定度和 / 或变化。
- [0039] 在本发明的上下文中，术语“任选地”和“替代地”可互换使用。通常，这些术语用于指代任选和 / 或替代的实施方案。
- [0040] 取代基的定义
- [0041] 如本发明所用，术语“ C_1 - C_{20} 烷基”是指具有 1 至 20 个碳原子（包括端值）的直链或支链的饱和烃。这类基团的实例包括但不限于甲基、2- 丙基、1- 丁基、2- 丁基、2- 甲基 -2- 丙基、2- 甲基 -1- 丁基、1- 己基、1- 辛基、1- 癸基和 1- 十二烷基。
- [0042] 类似的，术语“ C_1 - C_6 烷基”是指具有 1 至 6 个碳原子（包括端值）的直链或支链的饱和烃。
- [0043] 类似的，术语“ C_1 - C_4 烷基”是指具有 1 至 4 个碳原子（包括端值）的直链或支链的饱和烃。
- [0044] 如文中所用，术语“ C_3 - C_6 环烷基”通常是指环丙基、环丁基、环戊基和环己基。
- [0045] 如文中所用，术语“ C_1 - C_6 烷氧基”是指具有 1 至 6 个碳原子（包括端值）并且在氧上具有开放价键的直链或支化的饱和烷氧基。这类基团的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、正丁氧基、2- 甲基 - 戊氧基和正己氧基。
- [0046] 如文中所用，术语“ C_1 - C_6 醇盐”是指在氧原子上带负电荷并且具有 1 至 6 个碳原子（包括端值）的直链或支化的饱和醇的阴离子。典型的实例包括甲醇盐和叔丁醇盐。
- [0047] 如文中所用，术语“烯烃”是指具有从 1 至 20 个碳原子（包括端值）和可以是孤立的或共轭的一个、两个或更多个双键的直链烃、支化烃或环状烃。
- [0048] 如文中所用，术语“卤化物”是指卤原子的阴离子。
- [0049] 如文中所用，术语“膦”是指如上述通式 (II) 的化合物。类似的，如文中所用，术语“氧化膦”是指被氧化成其相应氧化物的通式 (II) 的膦。
- [0050] 如文中所用，术语“芳烃”和“芳基”均指具有 6 至 12 个碳原子（包括端值）的单环或双环芳香基团。这类基团的实例包括但不限于苯基、萘基、蒽基、四氢萘基和蒽满基。
- [0051] 如文中所用，术语“双 (C_6 - C_{12} 芳基)”是指由单键连接的两个单环或双环芳基，各个基团具有 6 至 12 个碳原子（包括端值）。这类基团的典型非限制性实例是联苯基。
- [0052] 如文中所用，术语“芳基 - C_1 - C_4 烷基”是指由如上所述的 C_1 - C_4 烷基取代的如上所述的芳基，其中在 C_1 - C_4 烷基的末端碳上有开放的价键。这类基团的实例包括但不限于苄基

和苯乙基。

[0053] 如文中所用,术语“肿”是指式为 $\text{As}(\text{R})_3$ 的化合物,其中 R 可以相同或不同,并且选自如上所述的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基和芳基。

[0054] 如文中所用,术语“杂芳基”是指具有 5 至 10 个碳原子和 1 至 3 个杂原子(包括端值)的单环或双环芳基,其中杂原子各自选自 N、O 和 S。这类基团的实例包括但不限于吡啶基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、喹啉基和萘啶基。

[0055] 缩写

[0056] 除非另有不同定义,否则下列缩写是指包括如下含义:

[0057] Bn:苄基

[0058] COD:1,5-环辛二烯

[0059] Cy:环己基

[0060] Cyp:环戊基

[0061] ICy:1,3-二环己基咪唑-2-亚基

[0062] IⁱPr:1,3-二异丙基咪唑-2-亚基

[0063] IMe:1,3-二甲基咪唑-2-亚基

[0064] IMes:1,3-二**菜**基咪唑-2-亚基

[0065] Imid:咪唑

[0066] I^tBu:1,3-二叔丁基咪唑-2-亚基

[0067] KHMDS:双(三甲基甲硅烷基)酰胺钾

[0068] Me:甲基

[0069] Mes:**菜**基,即 2,4,6-三甲基苯基

[0070] NHC:N-杂环卡宾

[0071] Q:定量

[0072] RCM:闭环易位反应

[0073] 催化剂

[0074] 根据本发明的金属催化剂是 Pd 或包含 Pd。已知 Pd 催化剂配合物在分解后形成被称为“钯黑”的深色或黑色沉淀。这些沉淀据信由单质钯组成。催化剂体系可通过配合物前体提供、由配合物前体形成或衍生自配合物前体。

[0075] 溶解的 Pd 配合物

[0076] 在本发明的上下文中,术语“溶解的 Pd 配合物”意在包括通过将一种或更多种 Pd 前体配合物溶于溶剂中形成的 Pd 配合物。

[0077] 配合物前体

[0078] 在本发明的上下文中,术语“配合物前体”意在包括具有式 PdX_m° 、 $\text{PdX}_m^\circ\text{Y}_n^\circ$ 或 PdZ° 的配合物前体,其中 X° 可独立地选自 $\text{R}_1^\circ\text{R}_2^\circ\text{R}_3^\circ\text{CCOO}$ 、 CH_3COO 、 CF_3COO 、Cl、Br、I、 NO_3 、 SO_4 、乙酰丙酮化物、二亚苄基丙酮、三环己基膦和三邻甲苯基膦中的一种或更多种,包括它们的任意混合物,其中 $\text{R}_1^\circ\text{R}_2^\circ\text{R}_3^\circ\text{CCOO}$ 中的 R_1° 、 R_2° 和 R_3° 独立地选自 H、Cl、Br、I 或 F;其中 Y° 可独立地选自降冰片二烯、1,5-环辛二烯、三邻甲苯基膦、三苯基膦、三叔丁基膦、三环己基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷、苯甲腈、乙腈、2-双(苯基亚磺酰)乙烷和 2-甲代烯丙基中的一种或更多种,包括它们的任意混合物;其中 Z° 可独立地

选自三苯基膦、乙腈、三叔丁基膦和二亚苄基丙酮中的一种或更多种,包括它们的任意混合物;并且其中“ m^c ”、“ n^c ”或“ o^c ”可独立地选自例如 1、2、3 和 / 或 4,例如 $m^c = 1$ 或 2, $n^c = 1$, $o^c = 4$ 。

[0079] 两性离子

[0080] 在本发明的上下文中,术语“两性离子”意在包括总体呈电中性的化学分子,其在分子中的不同原子上带有形式性正电荷和负电荷。这种两性离子可以是,例如式为 $Q^z-R^z-S^z$ 的共价分子,其中 Q^z 为一个或多个带正电的官能团,例如选自任选被一个或多个有机基团取代的季氮-、季磷-、叔硫-、叔硒 (selenium)- 的官能团,所述有机基团包括任选被取代的直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、任选被取代的 C_6-C_{18} 芳基和 / 或任选被取代的具有 4-12 个碳原子的环状基团,其中所述环状基团的环包含一个或多个杂原子如氮、氧和 / 或硫,包括它们的任意组合;其中 R^z 是有机桥接基团或间隔基团,所述有机桥接基团或间隔基团例如选自具有 1-20 个共价连接碳原子的基团中的一种或更多种,所述具有 1-20 个共价连接碳原子的基团包括任选被取代的直链或支链的 C_1-C_{10} 亚烷基例如三亚甲基和四亚甲基,或者任选被取代的 C_6-C_{18} 芳基或任选被取代的具有 4-12 个碳原子的环状基团,其中所述环状基团的环包含一个或多个杂原子如氮、氧、硫,包括它们的任意组合;并且有机桥接基团上的示例性取代基包括例如卤素、烷氧基和羧基;并且其中 S^z 为一个或多个带负电的官能团,例如选自羧酸根、硫代羧酸根、碳酸根、磺酸根、硫酸根、硒醇酸根 (selenonate)、硒酸根、膦酸根和磷酸根的官能团,所述官能团任选包括被取代的直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基 (其任选被一个或多个 C_6-C_{18} 芳基取代),或其任选被取代的环状或 N-、O- 或 S- 杂环烃类衍生物。对于 Q^z 、 R^z 和 / 或 S^z 而言,所有基团均可独立地进行选择,并且合适的烷基尤其包括甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基或环辛基等。示例性的含有杂原子的环状基团尤其包括 1-吡啶基和 3-甲基硝酸萘甲唑啉。芳基包括例如苯基、苄基、枯烯基、茱基、甲苯基和二甲苯基。

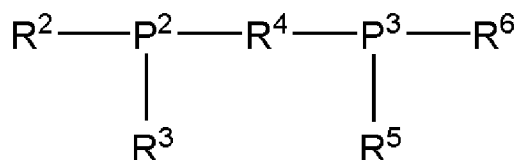
[0081] 两性离子配合物

[0082] 在本发明的上下文中,术语“两性离子配合物”意在包括呈电中性的实体 (entity),其包括 (consisting of or comprising) 带正电的中心金属离子,所述中心金属离子经由提供给中心金属离子的电子对配位到一个或多个带负电的配体。

[0083] 膦

[0084] 在本发明的上下文中,术语“膦”通常意在包括式 I: $(R^p)_3-P$ 的单齿膦或者下式 II 的双齿膦:

[0085]



[0086] 在式 I 中, P 表示磷原子, R^p 表示任意取代的有机基团。该有机基团优选为 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或具有 4-12 个碳原子的环状基团,其中所述环状基团的环还包含一个或多个杂原子如氮。烷基尤其包括甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基或环辛基等。示例性的含有杂原子的环状基团尤其包括 6-甲基-2-吡啶基和 4,6-二甲基-2-吡

啶基。芳基包括例如萘基、苯基、苄基、枯烯基、~~茚~~基、甲苯基和二甲苯基。所述有机基团可以被例如卤原子（例如 Cl、Br 或 F）或者 C₁-C₆ 烷基、C₆-C₁₈ 芳基、C₁-C₆ 烷氧基、羧基、烷氧羰基、酰基、三卤甲基、氰基、二烷基氨基、磺酰基烷基或烷酰基氧基所取代。取代基可以为具有吸电子或给电子性质的基团。

[0087] 单齿膦配体包括例如三苯基膦、三对甲苯基膦、三邻甲苯基膦、二甲基苯基膦、乙基二苯基膦或环己基二苯基膦。

[0088] 在式 II 的膦中，P² 和 P³ 表示磷原子，R^P₂、R^P₃、R^P₅ 和 R^P₆ 表示可相同或不同的任选被取代的有机基团。R^P₂、R^P₃、R^P₅ 和 R^P₆ 可为如前面针对 R^P₁ 所规定的任意基团。R^P₄ 为具有 3-20 个碳原子的有机桥接基团，任选地 R^P₄ 可为如针对 R² 所定义的任意基团。

[0089] 另外，选自 R^P₂、R^P₃、R^P₅ 和 R^P₆ 中任一个并且同时与一个 P 原子键合的两个基团可以形成二价有机基团，例如二芳基或 C₂-C₂₀ 亚烷基。示例性的链烯基为丁烯基。二芳基的实例包括二苯基和二萘基。

[0090] 有机基团 R^P₂、R^P₃、R^P₅ 和 R^P₆ 的取代基可与以上针对单齿膦配体所述的相同。可能的脂肪族基团和芳基的实例可以包括针对 R^P₂、R^P₃、R^P₅ 和 R^P₆ 所述的基团。

[0091] 二价有机桥接基团如 R^P₄ 可以包括 C₄-C₁₀ 亚烷基，例如四亚甲基、五亚甲基或反式 -1,2- 环丁烯；和 C₆-C₂₀ 二价芳基如例如二萘基或二苯基。一个杂原子例如氮、氧或硫可存在于 R^P₄ 中。

[0092] 在本发明的上下文中合适的膦配体包括例如图 7 中所示的一种或更多种膦，例如三苯基膦、三己基膦、三环己基膦、(PCy₃)、1,2- 双（二叔丁基膦基甲基）苯（“（P-P）”或“（P-P）配体”）、三邻甲苯基膦和 1,2- 双（二叔丁基膦基）乙烷。

[0093] 酸

[0094] 在本发明的上下文中，术语“酸”意在包括一种或更多种无机和 / 或有机布朗斯台德酸，包括它们的任意组合。布朗斯台德 - 洛瑞酸（**Brønsted-Lowry acid**）（或仅布朗斯台德酸）为向布朗斯台德 - 洛瑞碱给质子的物质。

[0095] 挥发性 - 不挥发性

[0096] 在本发明的上下文中，术语挥发性和 / 或不挥发性通常与一种或更多种化合物联用。一般而言，不挥发性化合物的特征在于在预期使用化合物的条件下具有不可测的、可忽略的和 / 或不明显的蒸汽压。相反，挥发性化合物具有可测量的、不可忽略的和 / 或明显的蒸汽压并且在使用中可蒸发。

[0097] 酸功能化的离子液体

[0098] 在本发明的上下文中，术语“酸功能化的离子液体”是指包括一个或更多个阳离子 A 和一个或更多个阴离子 B 的组合，通常具有式 [AH]⁺[B]⁻ 或 [A]⁺[BH]⁻。“H”表示 pKa 通常小于 5 的布朗斯台德酸质子。所述布朗斯台德酸质子 H 可例如来自以共价方式包含在所述 A 和 / 或 B 阳离子中的羧酸、磺酸或膦酸基团；其中 A 可选自基于季氮、季磷、叔硫和叔硒阳离子中的一种或更多种，包括其任意组合；B 可选自卤离子、硝酸根、硫酸根、磺酸根、磺酰胺、磷酸根、硼酸根、亚砷酸根、醋酸根，任选包括它们的氢 -、卤素 -、羟基 - 或 C₁-C₆ 烷氧基取代的烃衍生物。

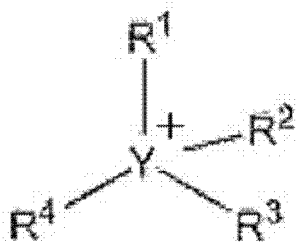
[0099] 酸功能化的离子液体可包括化合物，其中阳离子 A 为羧酸和 / 或磺酸和 / 或膦酸

和 / 或它们的任意衍生物, 任选地选自 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 或 (v) ;

[0100] 其中

[0101] (i) 具有式 :

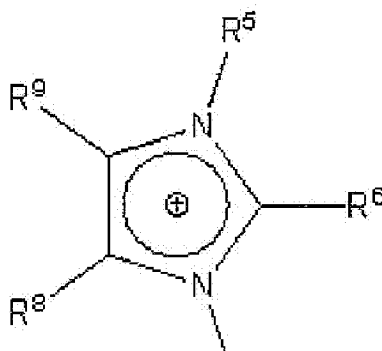
[0102]



[0103] 其中 R_1^f 、 R_2^f 、 R_3^f 和 R_4^f 独立地选自任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基 ; 并且 Y 是 N 或 P ;

[0104] (ii) 具有式 :

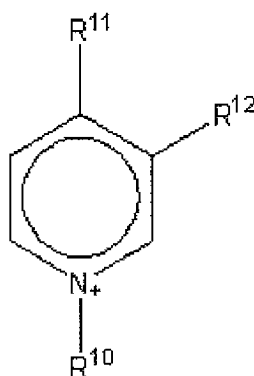
[0105]



[0106] 其中 R_5^f 和 R_7^f 独立地选自任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基 ; 并且 R_6^f 、 R_8^f 和 R_9^f 独立地选自氢、任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基 ;

[0107] (iii) 具有式 :

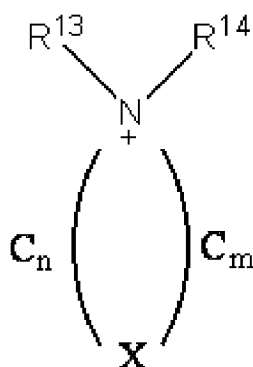
[0108]



[0109] 其中 R_{10}^f 可独立地选自任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基 ; 并且 R_{11}^f 和 R_{12}^f 可独立地选自氢、任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基 ;

[0110] (iv) 具有式 :

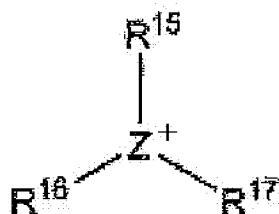
[0111]



[0112] 其中 R_{13}^f 和 R_{14}^f 可独立地选自任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基；X 是 C、N、O 或 S； n^f 和 m^f 彼此独立地为 0-6 的整数，条件是 $1 \leq m^f + n^f \leq 6$ ；以及

[0113] (v) 具有式：

[0114]



[0115] 其中 R_{15}^f 、 R_{16}^f 和 R_{17}^f 可独立地选自任选被取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、任选被取代的环状 C_3 - C_{20} 烷基和任选被取代的 C_6 - C_{20} 芳基；并且 Z 是 S 或 Se。

[0116] 溶剂

[0117] 在本发明的上下文中，术语“溶剂”意指包括固体或液体化合物可溶解于其中从而形成均一溶液的反应介质、化合物和/或组合物。根据本发明，溶剂在使用和/或反应之前、之中或之后都通常呈现物质的液态。溶剂可为包括基质 (substrate) 和/或反应产物如水、一种或更多种离子液体和/或一种或更多种有机液体（例如乙醇）的液体混合物。溶剂在室温或环境温度下或在反应条件下可为例如液体。离子液体和/或酸功能化的离子液体也可以是溶剂。

[0118] 负载离子液体相 (SILP)

[0119] 在本发明的上下文中，术语“负载离子液体相”或“SILP”可互换使用，意指包括例如 W006122563 中所公开的任意实施例或实施方案，所述参考文献通过全文引用并入本文中。通常，SILP 催化剂负载在多孔载体上。合适的载体材料可包括例如二氧化硅、有机聚合物、碳、沸石、粘土、氧化铝、二氧化钛、氧化锆及其任意混合物和组合。

[0120] 本发明的第一方面涉及一种含有钯 (Pd) 催化剂、两性离子和/或酸功能化的离子液体以及一种或更多种膦配体的催化剂和/或催化剂体系。

[0121] 因此，根据一个实施方案，催化剂体系包括 Pd 催化剂、一种或更多种两性离子，和一种或更多种膦配体。

[0122] 根据另一个实施方案，催化剂体系包括 Pd 催化剂、一种或更多种酸功能化的离子液体，和一种或更多种膦配体。

[0123] 根据再一个实施方案，催化剂体系包括 Pd 催化剂、一种或更多种两性离子、一种或更多种酸功能化的离子液体，和一种或更多种膦配体。

[0124] 根据一个实施方案,所述体系包括两相体系,其中所述 Pd 催化剂和反应产物基本上包含于不同相中。

[0125] 根据一个实施方案,催化剂为负载离子液体相 (SILP) 催化剂。

[0126] 根据一个实施方案,催化剂体系包括溶解的 Pd 配合物。所述配合物可例如由一种或更多种配合物前体来提供或形成。通常,但是不排他地,配合物前体将包括一种或更多种钯 (II) 或钯 (0) 配合物前体或者由一种或更多种钯 (II) 或钯 (0) 配合物前体构成。合适的配合物前体可包括例如 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 、 $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}_2(\text{二亚苄基丙酮})_3$ 中的一种或更多种,包括它们的任意衍生物、组合和 / 或混合物。

[0127] 在催化剂体系含有两性离子或一种或更多种两性离子的情况下,合适的两性离子可选自 1-(4-磺酰基丁基)吡啶𬝓、1-(4-磺酰基丁基)3-甲基咪唑𬝓、1-(4-磺酰基丁基)三乙铵和 1-(4-磺酰基丁基)三苯基磷𬝓,包括它们的任意组合和 / 或混合物。根据本发明的一个实施方案,所述一种或更多种两性离子可以为如上所述的式为 $\text{Q}^z\text{-R}^z\text{-S}^z$ 的共价分子。

[0128] 根据本发明的催化剂体系还包括一种或更多种膦。根据本发明的一个实施方案,所述一种或更多种膦是式为 $\text{I}:(\text{R}^{\text{P}})_3\text{-P}$ 的共价分子或为下式 II 的二齿膦,如上所述。

[0129]



[0130] 根据一个实施方案,所述一种或更多种膦配体可以选自单膦、双膦、单齿膦、三苯基膦、三己基膦、三环己基膦、三邻甲苯基膦、双齿膦,1,2-双(二叔丁基膦基)乙烷、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)苯,以及它们的任意组合和 / 或混合物。根据再一个实施方案,所述一种或更多种膦是图 7 所图示的膦。

[0131] 根据本发明的催化剂体系还可以包括一种或更多种酸,例如一种或更多种无机和 / 或有机布朗斯台德酸。在本发明上下文中合适的酸是指包括例如选自甲磺酸、乙磺酸、2-丁磺酸、丙磺酸、1,2-乙烷二磺酸、苯磺酸、乙基-苯磺酸、氟磺酸、氯磺酸、氨基磺酸、全氟辛烷磺酸、辛烷磺酸、1-萘磺酸、2-萘磺酸、1,5-萘二磺酸、亚甲基二磺酸、邻甲酚磺酸、苯酚-4-磺酸、2-吡啶磺酸、4-碘代苯磺酸、4-氯代苯磺酸、对甲苯磺酸、4-联苯基磺酸、苯肼-4-磺酸、苯酚-4-磺酸、1,3-丙二磺酸、1,4-丁二磺酸、二甲基苯磺酸、5-磺基水杨酸脱水物、甲酸、草酸、2,6-吡啶二羧酸、丙三羧酸、硫酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、高氯酸、三氟甲基磺酸和氟磺酸-五氟化锑魔酸 (pentafluoroantimon magic acid) 以及它们的任意组合和混合物中的一种或更多种的任意酸。根据另一个实施方案,膦是图 7 所图示的膦。

[0132] 根据本发明的一个实施方案,催化剂体系可包括一种或更多种两性离子和一种或更多种酸。

[0133] 根据本发明的一个实施方案,催化剂体系包括一种或更多种溶剂。

[0134] 根据本发明的一个实施方案,催化剂体系包括一种或更多种离子液体,其中所述离子液体是完全或基本上由离子构成的盐,其中所述盐在反应条件下熔化。根据另一个实施方案,一种或更多种离子液体可为酸功能化的离子液体。

[0135] 根据本发明的一个实施方案, 催化剂体系包括一种或更多种溶剂和一种或更多种离子液体。

[0136] 根据另一个实施方案, 离子液体和 / 或酸功能化的离子液体用作溶剂。

[0137] 根据本发明的一个实施方案, 催化剂体系包括: (a) Pd 催化剂; (b) 一种或更多种酸功能化的离子液体; 和 (c) 一种或更多种膦配体。根据另一个实施方案, 催化剂体系除所述功能化的离子液体之外不包括任何其他酸。

[0138] 根据本发明的一个实施方案, 酸功能化的离子液体包括一种或更多种阳离子 A 和一种或更多种阴离子 B 的组合, 所述酸功能化的离子液体具有如上所述的式 $[AH]^+[B]^-$ 或 $[A]^+[BH]^-$ 。根据本发明的一个实施方案, 酸功能化的离子液体的“H”是布朗斯台德酸质子, 即源自布朗斯台德酸的质子, 其中布朗斯台德酸的 pKa 为约 5 或小于 5, 或作为另外一种选择, 为约 4 或小于 4。

[0139] 根据本发明的一个实施方案, 一种或更多种酸功能化的离子液体可选自 1-(4-磺酰基丁基) 吡啶鎓硫酸氢盐、1-(4-磺酰基丁基) 三乙基胺硫酸氢盐、1-(4-磺酰基丁基) 咪唑鎓硫酸氢盐、1-(4-磺酰基丁基) 咪唑鎓甲磺酸盐和 1-(4-羧基丁基) 咪唑鎓盐酸盐, 包括它们的任意组合。

[0140] 根据本发明, 合适的 $[AH]^+[B]^-$ 型的酸功能化的离子液体还可以包括选自以下的一种或更多种的任意化合物: 1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓三氟甲基磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓对甲苯磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓甲磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓硫酸氢盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓三氟乙酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓盐酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓氢溴酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓硝酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓四氟硼酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓六氟磷酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓二乙基磷酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基) 酰胺、1-甲基-3-(3-磺丙基) 咪唑鎓三氟甲基磺酸盐、1-甲基-3-(3-磺丙基) 咪唑鎓甲磺酸盐、1-乙基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓三氟甲基磺酸盐、1-乙基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓对甲苯磺酸盐、1-乙基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓甲磺酸盐、1-乙基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓硫酸氢盐、1-乙基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓三氟乙酸盐、1-乙基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓盐酸盐、1-乙基-3-(3-磺丙基) 咪唑鎓三氟甲基磺酸盐、1-乙基-3-(3-磺丙基) 咪唑鎓甲磺酸盐、1-丁基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓三氟乙酸盐、1-丁基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓三氟甲基磺酸盐、1-丁基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓对甲苯磺酸盐、1-丁基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓甲磺酸盐、1-丁基-3-(4-磺丁基) 咪唑鎓硫酸氢盐、1-丁基-3-(3-磺丙基) 咪唑鎓三氟甲基磺酸盐、1-丁基-3-(3-磺丙基) 咪唑鎓甲磺酸盐、三苯基(4-磺丁基) 磷三氟乙酸盐、三苯基(4-磺丁基) 磷三氟甲基磺酸盐、三苯基(4-磺丁基) 磷对甲苯磺酸盐、三苯基(4-磺丁基) 磷甲磺酸盐、三苯基(4-磺丁基) 磷硫酸氢盐、三苯基(3-磺丙基) 磷三氟甲基磺酸盐、三苯基(3-磺丙基) 磷甲磺酸盐、1-(4-磺丁基) 吡啶鎓三氟乙酸盐、1-(4-磺丁基) 吡啶鎓三氟甲基磺酸盐、1-(4-磺丁基) 吡啶鎓对甲苯磺酸盐、1-(4-磺丁基) 吡啶鎓甲磺酸盐、1-(4-磺丁基) 吡啶鎓硫酸氢盐、1-(4-磺丁基) 吡啶鎓盐酸盐、1-(3-磺丙基) 吡啶鎓三氟甲基磺酸盐、1-(3-磺

丙基)吡啶鎓甲磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基)吡咯烷三氟乙酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基)吡咯烷三氟甲基磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基)吡咯烷鎓对甲苯磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基)吡咯烷鎓甲磺酸盐、1-甲基-3-(4-磺丁基)吡咯烷鎓硫酸氢盐、1-甲基-3-(3-磺丙基)吡咯烷三氟甲基磺酸盐、1-甲基-3-(3-磺丙基)吡咯烷鎓甲磺酸盐、N-(4-磺丁基)三甲基铵三氟乙酸盐、N-(4-磺丁基)三甲基铵三氟甲基磺酸盐、N-(4-磺丁基)三甲基铵对甲苯磺酸盐、N-(4-磺丁基)三甲基铵甲磺酸盐、N-(4-磺丁基)三甲基铵硫酸氢盐、N-(3-磺丙基)三甲基铵三氟乙酸盐、N-(3-磺丙基)三甲基铵甲磺酸盐、N-(4-磺丁基)三乙基铵三氟乙酸盐、N-(4-磺丁基)三乙基铵三氟甲基磺酸盐、N-(4-磺丁基)三乙基铵对甲苯磺酸盐、N-(4-磺丁基)三乙基铵甲磺酸盐、N-(4-磺丁基)三乙基铵硫酸氢盐、N-(3-磺丙基)三乙基铵三氟甲基磺酸盐、N-(3-磺丙基)三乙基铵甲磺酸盐、N-(4-磺丁基)三丁基铵三氟乙酸盐、N-(4-磺丁基)三丁基铵三氟甲基磺酸盐、N-(4-磺丁基)三丁基铵对甲苯磺酸盐、N-(4-磺丁基)三丁基铵甲磺酸盐、N-(4-磺丁基)三丁基铵硫酸氢盐、N-(3-磺丙基)三丁基铵甲磺酸盐、N-(3-磺丙基)-三丁基铵三氟甲基磺酸盐、二甲基(4-磺丁基)铊三氟甲基磺酸盐、二甲基(4-磺丁基)铊甲磺酸盐、二乙基(4-磺丁基)铊三氟甲基磺酸盐、二乙基(4-磺丁基)铊甲磺酸盐,以及它们的任意混合物和组合。

[0141] 根据本发明,合适的 $[A]^+[BH]^-$ 型的酸功能化的离子液体可以包括选自以下的一种或更多种的任意化合物:1-甲基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、1-乙基-3-乙基咪唑鎓硫酸氢盐、1-乙基-3-乙基咪唑鎓硒酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓硒酸氢盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、1-甲基-3-辛基咪唑鎓硫酸氢盐、N-甲基吡啶鎓硫酸氢盐、N-丁基吡啶鎓硫酸氢盐、N-丁基吡啶鎓硒酸氢盐、N-二甲基吡咯烷鎓硫酸氢盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓硫酸氢盐、三己基(十四烷基)磷硫酸氢盐、四甲基铵硫酸氢盐、四甲基铵硒酸氢盐、四乙基铵硫酸氢盐、四乙基铵硒酸氢盐、四丁基铵硫酸氢盐、四丁基铵硒酸氢盐和三乙基铊硫酸氢盐,以及它们的任意混合物和组合。

[0142] 根据本发明的一个实施方案,催化剂体系包括 Pd 催化剂、两性离子和一种或更多种膦配体,但所述体系不包括酸、离子液体、酸功能化的离子液体和两性离子配合物。根据另一个实施方案,催化剂体系包括 Pd 催化剂、酸功能化的离子液体和一种或更多种膦配体,但所述体系不包括酸、除了酸功能化的离子液体之外的离子液体、两性离子和两性离子配合物。根据再一个实施方案,催化剂体系包括 Pd 催化剂、两性离子和酸功能化的离子液体和一种或更多种膦配体,但所述体系不包括酸、除了酸功能化的离子液体之外的离子液体、两性离子和两性离子配合物。

[0143] 根据本发明的一个实施方案,催化剂体系包括两相体系,并且其中 Pd 催化剂和反应产物基本上包含于不同的相中。

[0144] 根据本发明,催化剂体系可以适用于负载离子液体相(SILP)应用。根据一个实施方案,催化剂为负载离子液体相(SILP)催化剂。SILP 催化剂可被局限在多孔载体上的离子液体催化剂溶液中,所述多孔载体可例如选自二氧化硅、有机聚合物、碳、沸石、粘土、氧化铝、二氧化钛、氧化锆,及其任意衍生物、混合物和组合。根据一个实施方案,催化活性 Pd 的存在量为至多 25 重量%,优选至多 10 重量%。根据本发明的一个实施方案,SILP 催化剂

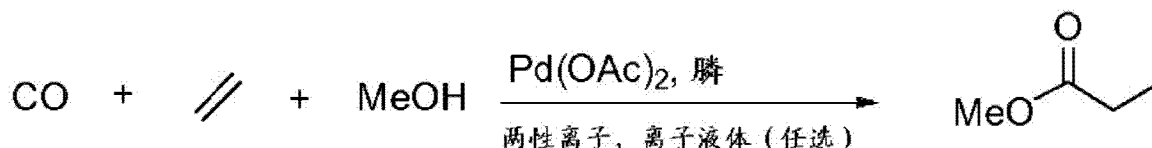
包括以至多 5、10、15、20 或 25 重量%的量存在的 Pd。在另一个实施方案中, SILP 催化剂包括以至多约 10 重量%的量存在的 Pd。根据一个实施方案, (酸功能化的) 离子液体的存在量为例如至多 66 重量%、至多 50 重量%或至多 33 重量%。

[0145] 根据本发明的一个实施方案, 催化剂体系催化以下催化反应: $R_1^r R_2^r C = CHR_3^r + CO + R_4^r OH \rightarrow R_1^r R_2^r CH-CHR_3^r COOR_4^r$, 或 $(R_1^r R_2^r C = CHR_3^r)_n^r + m^r CO \rightarrow (-R_1^r R_2^r C-CHR_3^r-CO-)_n^r + (m^r - n^r) CO$ 其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 可独立地选自 H、 CH_3 、 CH_3CH_2 、烷基、芳基、环状基团、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、任选地包括一个或更多个杂原子的具有 4-12 个碳原子的环状基团, 例如在环状基团的环中的氮; $n^r = 2-10,000$ (或 100,000) 或更大; 并且 m^r 大于 n^r 。在另一个实施方案中, R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H。在又一个实施方案中, R_1^r 、 R_2^r 和 R_3^r 为 H, 并且 R_4^r 为 CH_3 。

[0146] 本发明的第二方面涉及根据第一方面的催化剂体系所催化的反应, 包括例如羧化反应、烷氧羰基化反应和 / 或聚合反应。

[0147] 根据一个实施方案, 所述反应为例如:

[0148]



[0149] $R_1^r R_2^r C = CHR_3^r + CO + R_4^r OH \rightarrow R_1^r R_2^r CH-CHR_3^r COOR_4^r$, 和 / 或 $n^r (R_1^r R_2^r C = CHR_3^r) + m^r CO \rightarrow (-R_1^r R_2^r C-CHR_3^r-CO-)_n^r + (m^r - n^r) CO$;

[0150] 其中 R_1^r 、 R_2^r 、 R_3^r 和 R_4^r 可如上述进行选择 and / 或限定。

[0151] 在本发明的一个实施方案中, 基质为烯键式不饱和化合物, 例如烯烃或烯炔的混合物。合适的烯键式不饱和化合物尤其包括乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、戊烯腈、甲基-3-戊烯酸酯、2-戊烯酸和 3-戊烯酸。

[0152] 本发明的第三方面涉及根据第一方面的催化剂或催化剂体系在根据第二方面的反应中的用途。

[0153] 根据一个实施方案, 催化剂用于制备甲基丙烯酸甲酯和 / 或制备甲基丙烯酸。

[0154] 根据本发明的一个实施方案, 根据第一方面的催化剂体系用于烷氧羰基化反应、羰基化反应、羧化反应和 / 或聚合反应。

[0155] 根据本发明的一个实施方案, 催化剂体系用于烷氧羰基化反应、羧化反应和 / 或共聚反应, 任选地用于制备丙酸甲酯和 / 或丙酸, 任选地用于形成甲基丙烯酸甲酯和 / 或甲基丙烯酸的工艺。

[0156] 根据本发明的又一个实施方案, 催化剂体系用于制备甲基丙烯酸甲酯和 / 或用于制备甲基丙烯酸和 / 或用于制备聚 MMA。

[0157] 本发明的第四方面涉及一种提供根据第一方面的催化剂的方法。

[0158] 还表明, 在烯烃、CO 和醇选择性反应产生酯的烷氧羰基化时, 在两性离子和 / 或离子液体存在下, 可提高钯催化剂配合物的稳定性和重复利用。

[0159] 一种或更多种两性离子和 / 或一种或更多种酸功能化的离子液体作为共催化剂和 / 或稳定剂和 / 或加工助剂的用途和 / 或应用可以有效进行钯催化的烷氧羰基化而无需酸添加剂, 从而简化了处理。

[0160] 无意受限于任何理论, 据信更昂贵的膦可用较廉价的膦代替, 从而提供例如成本

降低。

[0161] 离子液体作为溶剂的应用提供了可相分离的反应体系,例如使得产物易于分离(例如通过倾析法)并且例如通过有效固定重复利用钨催化剂体系。

[0162] 无意被解释为是对本发明的限制,下面的部分中给出实验证据。这包括具有两性离子/离子液体的钨催化剂体系的实例。催化的反应包括用 CO 和甲醇对乙烯的甲氧基羰基化以产生丙酸甲酯。

[0163] 无意受限于任何理论,据信离子液体或酸功能化的离子液体实质上是不挥发的,并且通常具有低易燃性和/或低毒性。作为溶剂,它们具有宽的液体范围、良好的热/化学稳定性和可调的溶解度特性。它们改善金属催化剂的稳定性,并且它们的粘度可限制在本体系中的扩散。离子液体或酸功能化的离子液体的作用可包括它们作为催化剂、共催化剂、配体源、反应介质和分离介质的用途。

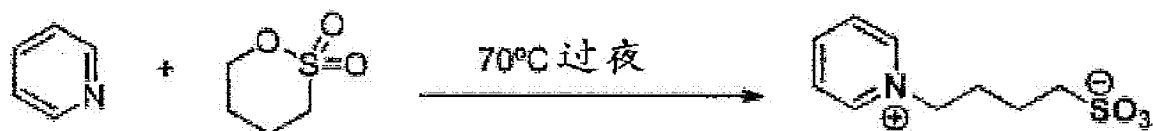
[0164] 在以下非限制性实施例(包括表格和附图)中进一步例示本发明。

实施例

[0165] 实施例 1

[0166] 1-(4-磺酰基丁基)吡啶鎓

[0167]

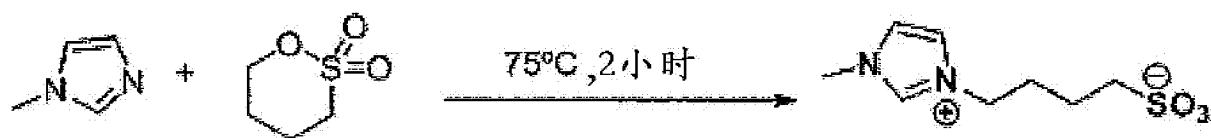


[0168] 将吡啶 (0.077mol) 和 1,4-丁磺酸内酯 (0.07mol) 的混合物在 70°C 下搅拌加热过夜。完成后,所得的白色固体用 80mL 二乙醚清洗三次。最后,将产物在真空下干燥。产率为 97.6%。

[0169] 实施例 2

[0170] 1-(4-磺酰基丁基)3-甲基咪唑

[0171]

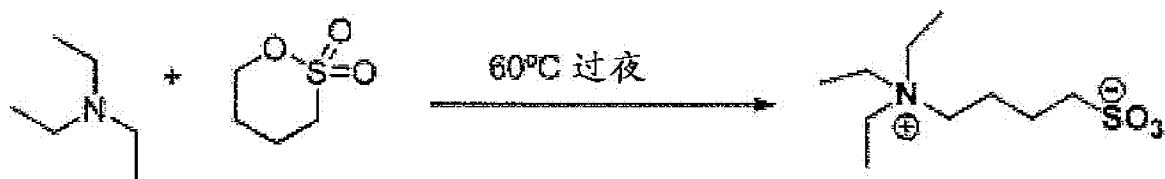


[0172] 将 3-甲基咪唑 (0.099mol) 和 1,4-丁磺酸内酯 (0.09mol) 的混合物在 75°C 下搅拌加热 2 小时。完成后,所得的白色固体用 80mL 二乙醚清洗三次。最后,将产物在真空下干燥。产率为 93.4%。

[0173] 实施例 3

[0174] 1-(4-磺酰基丁基)三乙铵

[0175]

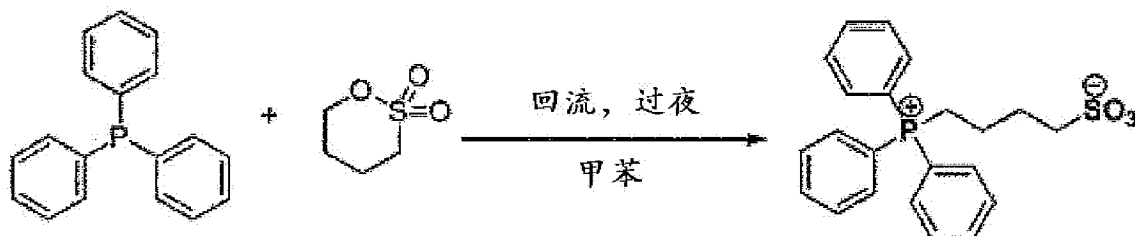


[0176] 将三乙胺 (0.077mol) 和 1,4-丁磺酸内酯 (0.07mol) 的混合物在 60℃ 下搅拌加热过夜。完成后,所得的白色固体用 80mL 二乙醚清洗三次。最后,将产物在真空下干燥。产率为 60.5%。

[0177] 实施例 4

[0178] 1-(4-磺酰基丁基)三苯基磷

[0179]



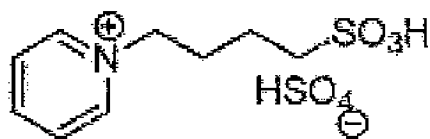
[0180] 将三苯基磷 (0.05mol) 和 1,4-丁磺酸内酯 (0.045mol) 的混合物在 30mL 甲苯中搅拌回流 (约 120℃) 过夜。完成后,所得的白色固体用 20mL 甲苯清洗两次并用 80mL 二乙醚清洗三次。最后,将产物在真空下干燥。产率为 7.2%。

[0181] 无意受限于任何理论,低产率可用所用甲苯的体积和选择的反应条件来解释。该两性离子在 MeOH 中显示出非常差的溶解性。

[0182] 实施例 5

[0183] 1-(4-磺酰基丁基)吡啶鎓硫酸氢盐

[0184]

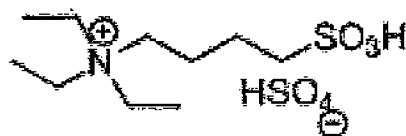


[0185] 将 1-(4-磺酰基丁基)吡啶鎓 (0.077mol) 和硫酸 (0.07mol) 的混合物在 60℃ 下搅拌加热过夜。在该过程中,固体液化,导致形成微黄的粘性油状 1-(4-磺酰基丁基)吡啶鎓硫酸氢盐,将其在真空下干燥过夜。产率为 97.6%。

[0186] 实施例 6

[0187] 1-(4-磺酰基丁基)三乙铵硫酸氢盐

[0188]

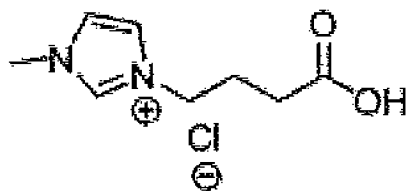


[0189] 将 1-(4-磺酰基丁基)三乙铵 (0.077mol) 和硫酸 (0.07mol) 的混合物在 60℃ 下搅拌加热过夜。在该过程中,固体液化,导致形成微黄的粘性油状 1-(4-磺酰基丁基)三乙铵硫酸氢盐,将在真空下干燥过夜。产率为 92.7%。

[0190] 实施例 7

[0191] 1-(4-羧基丁基)咪唑鎓盐酸盐

[0192]

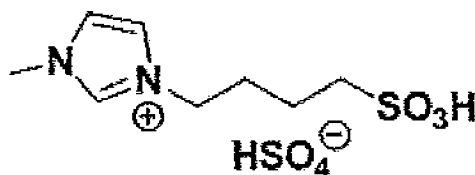


[0193] 将 1-甲基咪唑 (0.077mol) 和 4-氯丁酸 (0.05mol) 的混合物在 70℃ 下搅拌加热过夜。完成后,加入醚。固体-油用醚清洗 (50mL×3)。将微黄粘性油在真空下干燥过夜。

[0194] 实施例 8

[0195] 1-(4-磺酰基丁基)咪唑鎓硫酸氢盐

[0196]

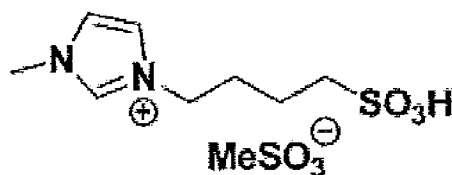


[0197] 将 1-(4-磺酰基丁基)咪唑 (0.077mol) 和硫酸 (0.07mol) 的混合物在 60℃ 下搅拌加热过夜。在该过程中,固体液化,导致形成微黄的粘性油状 1-(4-磺酰基丁基)咪唑鎓硫酸氢盐,将其在真空下干燥过夜。

[0198] 实施例 9

[0199] 1-(4-磺酰基丁基)咪唑鎓甲磺酸盐

[0200]



[0201] 将 1-(4-磺酰基丁基)咪唑 (0.077mol) 和甲磺酸 (0.07mol) 的混合物在 60℃ 下搅拌加热过夜。在该过程中,固体液化,导致形成微黄的粘性油状 1-(4-磺酰基丁基)咪唑鎓甲磺酸盐,将其在真空下干燥过夜。

[0202] 实施例 10

[0203] 催化运行:(A) 未经预活化的体系

[0204] 催化反应在 50mL 的 Parr 高压釜中进行。反应器中包含溶于甲醇中的醋酸钯 (11.2mg, 0.05mmol), 不含两性离子或者两性离子 (1、2、3 或 4 = 实施例 1、2、3 或 4 中的两性离子) 为 1mmol 两性离子 (Pd/两性离子 = 1/20)、2mmol (Pd/两性离子 = 1/40) 或 3mmol 两性离子 (Pd/两性离子 = 1/60)、1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)苯 (0.25mmol), 用气体混合物 CO/乙烯/N₂ (40/40/20) 将反应器吹扫 3 次。然后使用相同的气体混合物 CO/乙烯/N₂ (40/40/20) 将高压釜加压到 20 巴, 然后从室温加热到 80℃。在反应过程中压力允许下降。反应时间过后, 通过快速冷却高压釜终止反应, 并且排出未反应的气体。然后过滤反应浆料, 并且保留液体用于 GC 分析。用气相色谱确定形成丙酸甲酯的活性。

[0205] 实验的选择结果包括在表 I 中。

[0206] 实施例 11

[0207] 催化运行:(B) 催化剂体系的重复使用

[0208] 通过快速冷却高压釜终止反应之后,排出未反应的气体。然后进行运行 2,再次将气体混合物(20 巴)充入高压釜,并且从室温加热到 80℃。在反应过程中压力允许下降。反应时间过后,通过快速冷却高压釜终止反应,并且排出未反应的气体。对催化剂体系的重复利用,按照相同的程序来进行。

[0209] 实验的选择结果包括在表 II 中。

[0210] 实施例 12

[0211] 催化运行:(C) 用 1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)或三苯基膦作为膦配体预处理的体系

[0212] 催化反应在 50mLParr 高压釜中进行。反应器中含有溶于甲醇中的醋酸钯(11.2mg,0.05mmol),不含两性离子或者两性离子(1、2、3 或 4 = 实施例 1、2、3 或 4 中的两性离子)为 1mmol 两性离子(Pd/两性离子 = 1/20)、2mmol(Pd/两性离子 = 1/40)或 3mmol 两性离子(Pd/两性离子 = 1/60)、1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)苯(0.25mmol)或三苯基膦(0.5mmol(1 : 10)(Pd/P)或 1.25mmol(1 : 25)(Pd/P)),用氩气将反应器吹扫 3 次。然后使用氩气将高压釜加压到 2 巴并且加热到 80℃过夜(12 小时、14 小时或 16 小时)。然后将高压釜冷却到室温,并且用气体混合物 CO/乙烯/N₂(40/40/20)吹扫 3 次。之后,使用相同的气体混合物 CO/乙烯/N₂(40/40/20)将高压釜加压到 20 巴,并且从室温加热到 80℃(在 1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)的情况下)或从室温加热到 100℃(在三苯基膦的情况下)。在反应过程(间歇模式)中压力允许下降。反应时间过后,通过快速冷却高压釜终止反应,并且排出未反应的气体。然后过滤反应浆料,并且保留液体用于 GC 分析。用气相色谱确定形成丙酸甲酯的活性。

[0213] 三苯基膦两性离子仅微溶于 MeOH。无意受限于任何理论,举行一旦选择对于两性离子的增溶合适的溶剂,则该两性离子在例如乙烯的例如烷氧羰基化反应中的活性能够更大。

[0214] 实验的选择结果包括在表 III 中。

[0215] 实施例 13

[0216] 催化运行:(D) 使用 1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)配体的具有酸功能化的离子液体的体系

[0217] 催化反应在 50mL 的 Parr 高压釜中进行。反应器中含有醋酸钯(22.6mg,0.1mmol)和 1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)苯(0.5mmol)(1 : 10)(Pd/P),其溶于单独的甲醇中或者溶于含有甲磺酸的甲醇-离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑鎓)乙酸盐或 1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐)或者含有实施例 8 和 9 的酸功能化的离子液体的甲醇中,用气体混合物 CO/乙烯/N₂(40/40/20)将反应器吹扫 3 次。然后使用相同的气体混合物 CO/乙烯/N₂(40/40/20)将高压釜加压到 20 巴,并且从室温加热到 80℃。在反应过程(间歇模式)中压力允许下降。反应时间过后,通过快速冷却高压釜终止反应,并且排出未反应的气体。然后过滤反应浆料,并且保留液体用于 GC 分析。用气相色谱确定形成丙酸甲酯的活性。

[0218] 实验的选择结果包括在表 IV 中。

[0219] 实施例 14

[0220] 相分离:(E) 使用 1,2-双((二叔丁基膦基)甲基)配体的具有酸功能化的离子液体的体系

[0221] 图6中示出了具有酸功能化的离子液体1-(4-磺酰基-丁基)咪唑鎓甲磺酸盐的反应混合物,所述酸功能化的离子液体具有如实施例13所述的溶解的Pd催化剂。反应前的均一反应混合物示出于左侧,反应完成后的相分离反应混合物示出于右侧。分离的上层澄清相由丙酸甲酯和痕量的甲醇组成,而下层有色相由含有溶解的Pd催化剂的离子液体组成。

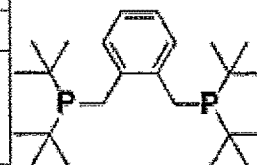
[0222] 本实施例说明产物与可循环的Pd催化剂体系易于分离。

[0223] 表

[0224] 表 I

[0225]

用CO和MeOH 对乙烯的甲氧基羰基化 ^a				
两性离子	反应时间 (小时)	转化率 (%)	比率 (Pd/两性离子)	产物 ^b
无	8	42.1	无	丙酸甲酯
1	8	92.3	(1/60)	丙酸甲酯
2	8	84.6	(1/60)	丙酸甲酯
3	8	44.3	(1/60)	丙酸甲酯
4	8	72.7	(1/40)	丙酸甲酯
^a Pd(OAc) ₂ 0.05 mmol; 配体 (P-P) 0.25 mmol; MeOH 体积6mL; 总压力 (N ₂ /CO/ 乙烯)(1/2/2) 20 巴; 反应温度80℃. ^b 100% 选择性				



[0226] (P-P) 配体

[0227] 表 II

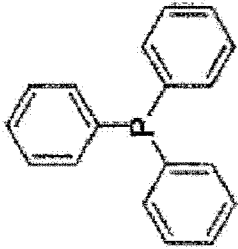
[0228]

用CO和MeOH 对乙烯的甲氧基羰基化 ^a				
两性离子	反应时间 (小时)	转化率 (%)	比率 (Pd/两性离子)	产物 ^b
无-运行1	7	35.7	无	丙酸甲酯
无-运行2	7	17.1	无	丙酸甲酯
1-运行1	8	92.3	(1/60)	丙酸甲酯
1-运行2	1	90.1	(1/60)	丙酸甲酯
2-运行1	8	84.6	(1/60)	丙酸甲酯
2-运行2	1	91.9	(1/60)	丙酸甲酯
2-运行3	1	85.3	(1/60)	丙酸甲酯
3-运行1	8	44.3	(1/60)	丙酸甲酯
3-运行2	8	22.3	(1/60)	丙酸甲酯
4-运行1	8	72.7	(1/60)	丙酸甲酯
4-运行2	6	11.5	(1/60)	丙酸甲酯
^a Pd(OAc) ₂ 0.05 mmol; 配体 (P-P) 0.25 mmol; MeOH 体积6mL; 总压力 (N ₂ /CO/ 乙烯) (1/2/2) 20 巴; 反应温度80℃; ^b 100% 选择性				

[0229]

表III

用CO和MeOH 对乙烯的甲氧基碳化 ^a (预活化模式)					
两性离子	反应时间 (小时)	转化率 (%)	比率 (Pd/配体/两性离子)	预活化时间 (小时)	产物 ^c
无	6	0	(1/10/无)	16	丙酸甲酯
1	5	89.3	(1/25/60)	14	丙酸甲酯
1	3	92.6	(1/10/60)	14	丙酸甲酯
2	1	93.8	(1/10/60)	16	丙酸甲酯
^a Pd(OAc) ₂ 0.05 mmol; 配体三苯基膦; MeOH 体积6mL; 总压力 (N ₂ /CO/ 乙烯) (1/2/2) 20 巴; 反应温度100℃; ^b 预活化温度 80℃; ^c 100% 选择性					



三苯基膦

[0230]

表 IV: 酸功能化的离子液体

酸促进剂	酸性 (mmol H ⁺ /g)	TOF ^a (小时 ⁻¹)	转化率 (%) ^b		线性选择性 (%)
			CO	C ₂ H ₄	
甲磺酸	10.3	193	99.2	98.7	> 99
1-(4-磺丁基)咪唑鎓 甲磺酸盐	3.17	97	93.7	93.5	> 99
1-(4-磺丁基)咪唑鎓 硫酸氢盐	6.57	96	87.1	86.1	> 99
1-丁基-3-甲基咪唑鎓醋酸盐	0.06	0	--	--	--
1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐	4.21	0	--	--	--

甲醇体积4mL.

^a 根据气体吸收曲线计算的60分钟后的转换频率 [每mol的Pd每小时消耗的CO摩尔数]。

^b 3小时反应后的数据。P (CO: C2H4=1: 1) =22巴, T=80℃

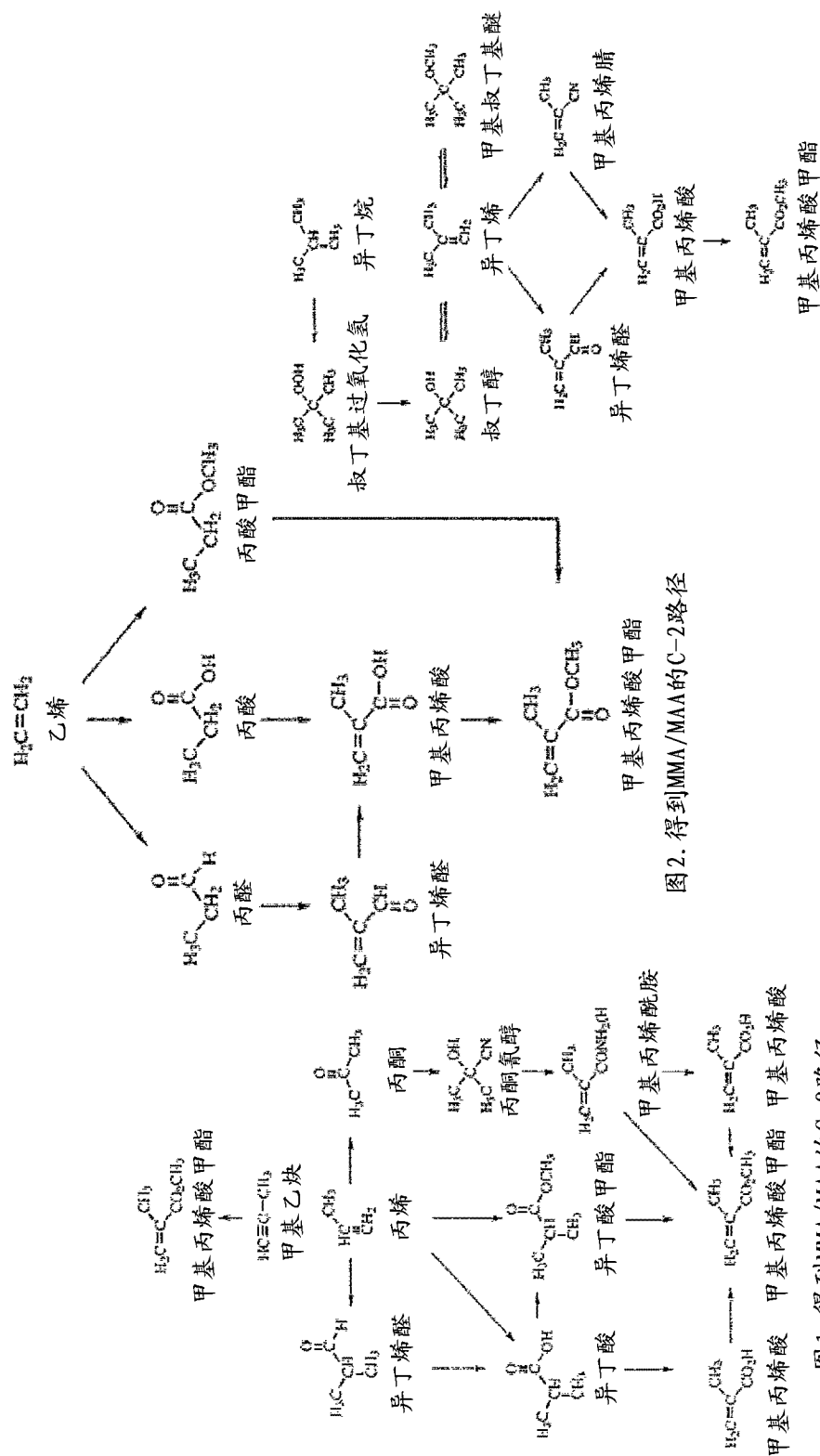


图3. 得到MMA/MAA的C-4路径

图2. 得到MMA/MAA的C-2路径

图1. 得到MMA/MAA的C-8路径

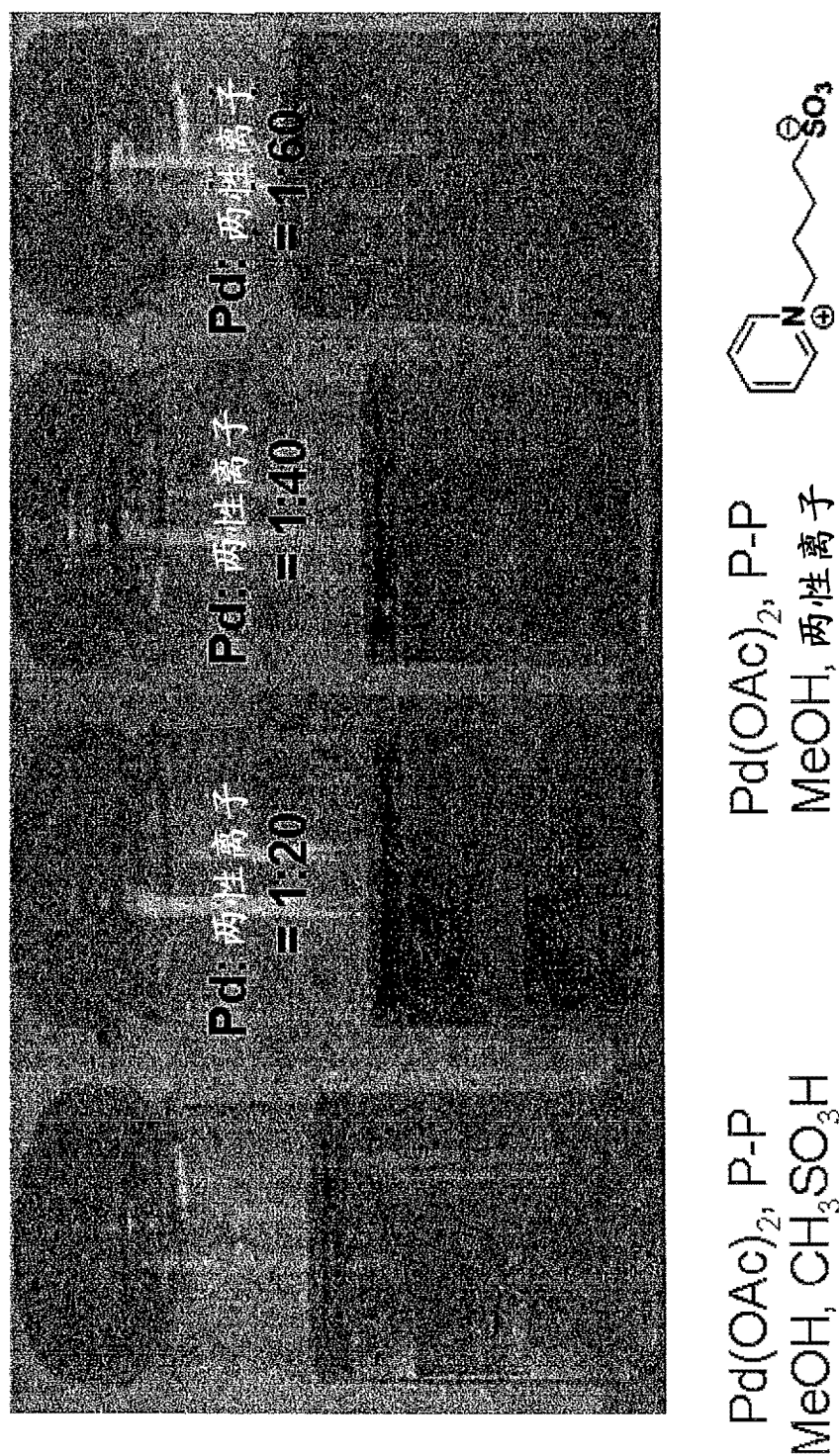


图 4

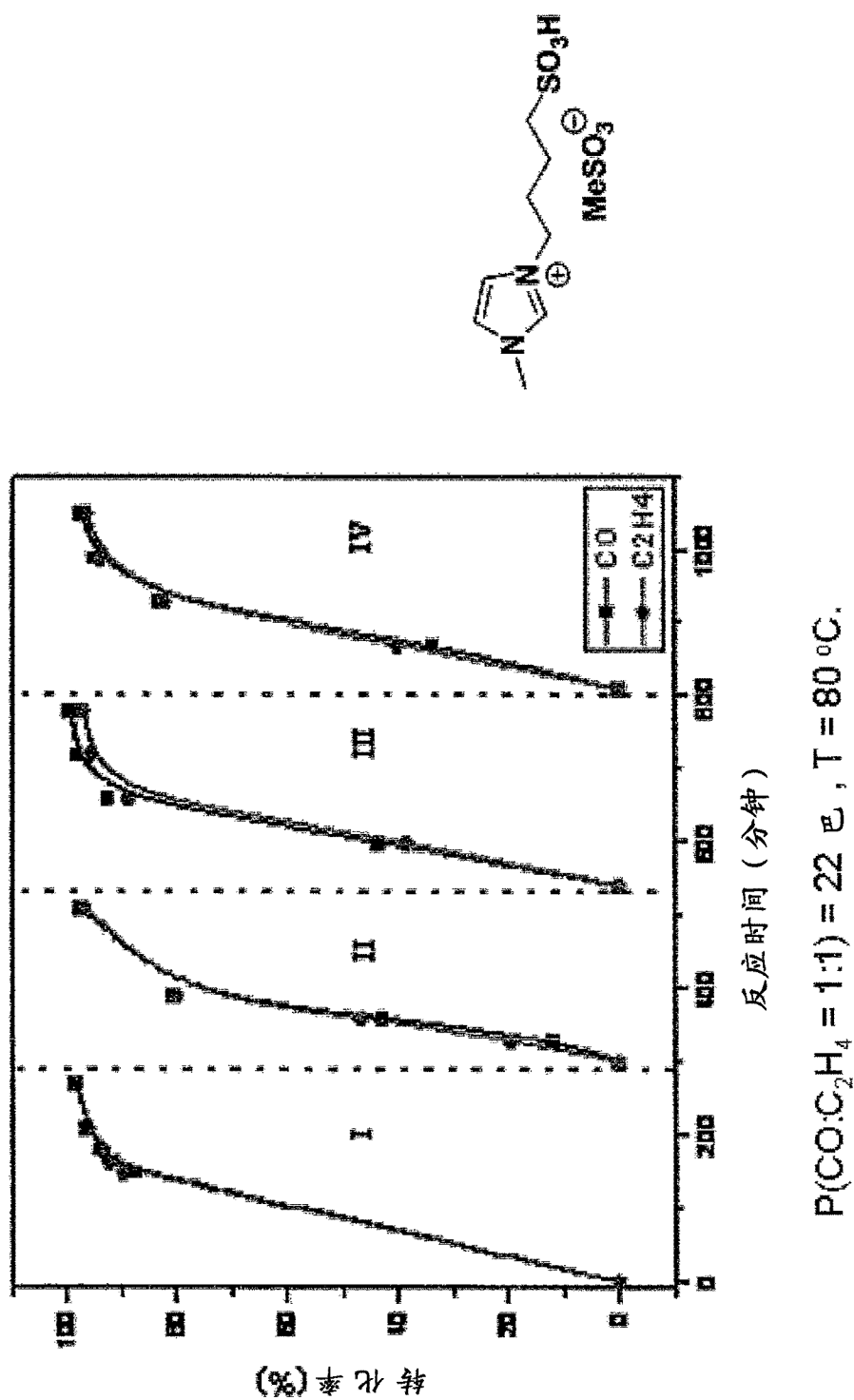


图 5

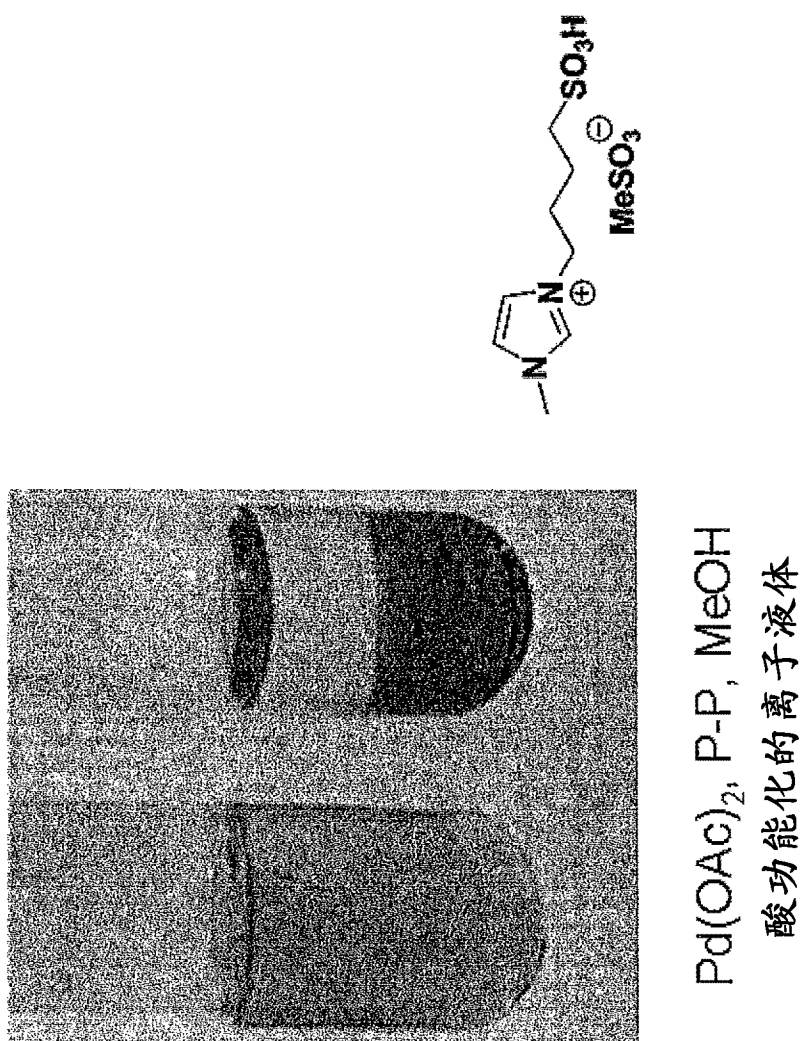
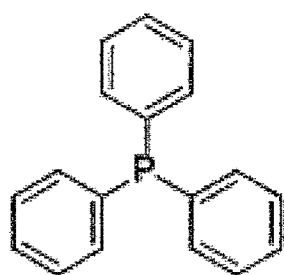
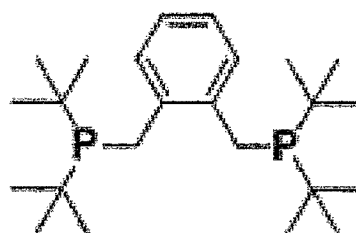


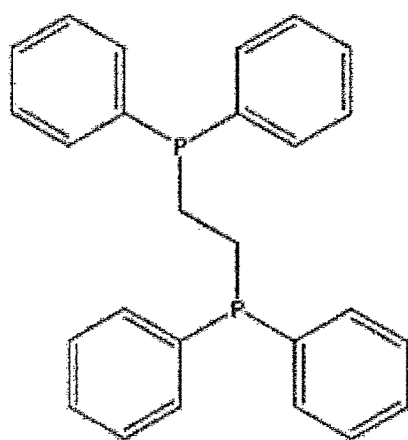
图 6



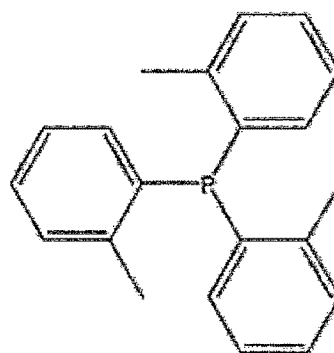
三苯基膦



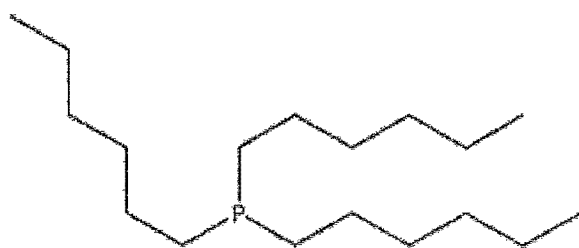
1,2-双(二叔丁基膦基甲基)苯



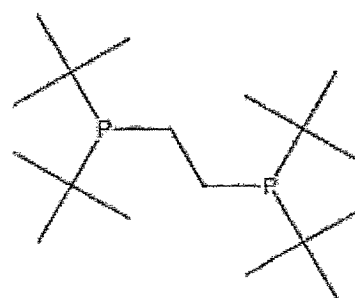
1,2-双(二苯基膦基)乙烷



三邻甲苯基膦



三乙基膦



1,2-双(二叔丁基膦基)乙烷

图 7