

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827535.7

[51] Int. Cl.

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C08F 12/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345635C

[51] Int. Cl. (续)

C08F 20/30 (2006.01)

C08F 22/20 (2006.01)

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

[22] 申请日 2002.11.20 [21] 申请号 02827535.7

[30] 优先权

[32] 2001.11.26 [33] US [31] 09/994,135

[86] 国际申请 PCT/US2002/037304 2002.11.20

[87] 国际公布 WO2003/045552 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.26

[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 M·R·加涅 K·G·莫洛伊

N·S·拉杜 B·P·桑托拉

W·谭

[56] 参考文献

US6121184A 2000.9.19

CN1167769A 1997.12.17

CN1265093A 2000.8.30

US5959135A 1999.9.28

US6229052B1 2001.5.8

CN1224413A 1999.7.28

审查员 谢 蓉

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王 旭

权利要求书 4 页 说明书 56 页

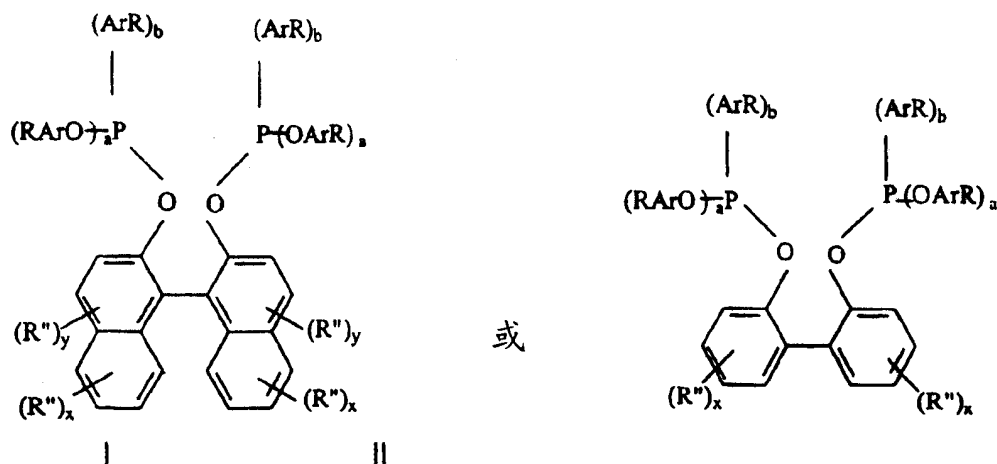
[54] 发明名称

聚合物型含磷组合物以及它们在氢氰化、不饱和腈的异构化和加氢甲酰基化反应中的用途

[57] 摘要

一种聚合物型含磷组合物，所述组合物通过在引发剂(优选游离基引发剂)和任选的一种或多种共聚单体存在下加热至少一种烯键式取代的膦羧化 2,2'-二羟基-1,1'-联萘或-联苯或者加热至少一种烯键式取代的 2,2'-二羟基-1,1'-联苯或-联萘，随后膦羧化制得。或者，可通过聚合包括至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的芳基氯亚磷酸酯，随后与 2,2'-二羟基-1,1'-联苯或-联萘偶合制备。这些聚合物和相应的膦羧化 2,2'-二羟基-1,1'-联萘或联苯单体可与 VIII 族金属结合以形成适于氢氰化、加氢甲酰基化或不饱和腈异构化的催化剂。

1. 一种式 I 或式 II 的含磷双齿配体单体化合物:



其中：

$x = 0$ 至 4 ;

 $y = 0$ 至 2 ;

对于每个磷原子来说, a 和 b 独立地为 0、1 或 2, 条件为 $a+b=2$;

每个 Ar 独立选自苯基、取代苯基、萘基和取代萘基，并且直接地或间接地键合到相同磷原子上的两个 Ar 基团可通过选自化学键、亚烷基、仲胺或叔胺、氧、硫键、砷和亚砷的连接单元彼此连接；

所述各 Ar 上的取代基为 C₁-C₂₀ 支链或直链烷基、C₁-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、缩醛、缩酮、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；

每个 R 独立选自氢、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；

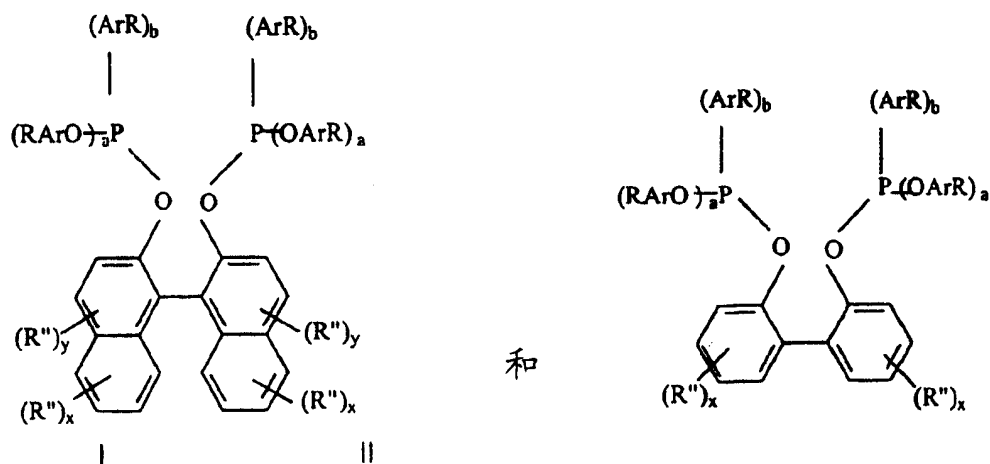
每个 R' 独立选自氢、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、

芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基和环醚；

条件为至少一个 R 代表丙烯酰基、甲基丙烯酰基或具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团。

2. 权利要求 1 的式 I 化合物，其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基，其中 $y \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联萘基团键合的氧邻位；或者权利要求 1 的式 II 化合物，其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基，其中 $x \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧邻位。

3. 一种制备包括式 I 的含磷双齿配体(单体)化合物或式 II 的化合物的组合物的方法，式 I 中 a 为 1 或 2 并且 b 为 0 或 1，同时满足 $a+b=2$ 的条件，式 II 中 a 为 1 或 2 并且 b 为 0 或 1，同时满足 $a+b=2$ 的条件：



其中：

$x = 0$ 至 4 ；

$y = 0$ 至 2 ；

每个 Ar 独立选自苯基、取代苯基、萘基和取代萘基，并且直接地或间接地键合到相同磷原子上的两个 Ar 基团可通过选自化学键、

亚烷基、仲胺或叔胺、氧、硫键、砜和亚砜的连接单元彼此连接；

所述各 Ar 上的取代基为 C_1 - C_{20} 支链或直链烷基、 C_1 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、缩醛、缩酮、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；

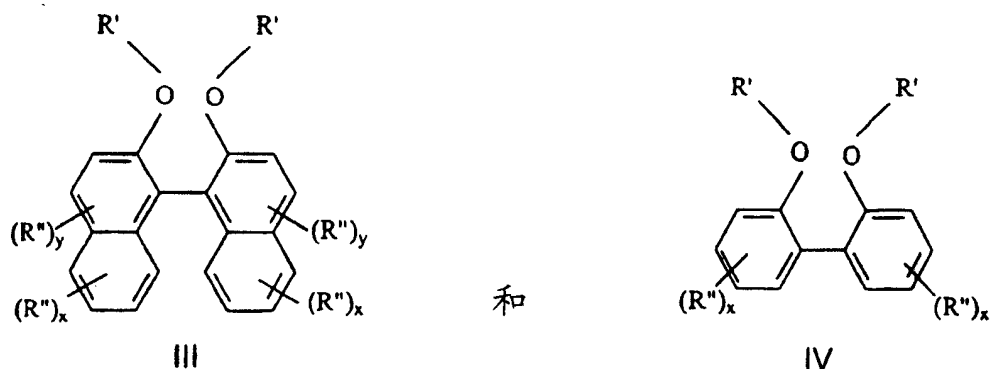
每个 R' 独立选自氢、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基和环醚；

每个 R 独立地选自氢、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；条件是至少一个 R 为丙烯酰基或甲基丙烯酰基或具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团，所述方法包括：

(1) 使至少一种丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯与多元醇反应以制备至少一种单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯，

(2) 使至少一种单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯与至少一种三氯化磷或二氯亚磷酸酯或芳基亚膦酰二氯(Cl_2P-Ar)反应以得到至少一种含氯亚磷酸酯-或芳基芳氧基亚膦酰氯的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，

(3) 使第(2)步的至少一种含氯亚磷酸酯-或芳基芳氧基亚膦酰氯的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯与至少一种式 III 的化合物和/或至少一种式 IV 的化合物反应，



其中：

每个 R' 独立地为氢或 M ，其中 M 为碱金属或碱土金属。

4. 权利要求 3 的方法，其中式 I 中 $a=2$ ， $b=0$ ， R 为位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基， $y \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联萘基团键合的氧邻位；或者，式 II 中 $a=2$ ， $b=0$ ， R 为位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基， $x \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧邻位。

聚合物型含磷组合物以及它们在氢氰化、不饱和腈的异构化和
加氢甲酰基化反应中的用途

发明背景

发明领域

本发明涉及烯键式不饱和含磷双齿配体(单体)及其聚合物型衍生物, 以及所述聚合物型衍生物的聚合物前体和制备这些物质的方法。本发明也涉及含带有聚合物型双齿配体的 VIII 族金属的催化剂组合物以及这类催化剂在氢氰化、异构化和加氢甲酰基化反应中的用途。

2. 相关领域的描述

催化领域通常都知道磷基配体, 这类配体可用于许多重要的工业化学转变。在催化中一般遇到的磷基配体包括膦、次亚膦酸酯、亚膦酸酯和亚磷酸酯。单齿磷配体(如单膦和单亚膦酸酯配体)为通常含有用作过渡金属的电子给体的单个磷原子的化合物。双齿磷配体(如双膦、双亚膦酸酯、双亚膦酸酯、双亚磷酸酯和双(膦)配体)通常包括两个磷电子给体原子并且一般与过渡金属形成环状螯合物结构。

工业上两个使用磷配体的特别重要的催化反应为烯烃的氢氰化和支化腈转化为线性腈的异构化。亚磷酸酯和次亚膦酸酯配体对这两个反应都是特别好的配体。在现有技术中, 许多文献证明可使用带单齿亚膦酸酯配体的过渡金属络合物以将烯键式不饱和化合物(烯烃)氢氰化。例如参见美国专利号 3,496, 215; 3,631,191; 3,655, 723; 3,766, 237 和 5,543, 536。双齿亚膦酸酯配体也表现为特别适于将活性烯键式不饱和化合物氢氰化的配体。例如参见 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991,1292; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 803; PCT Pat. App. WO 9303839; 和美国专利号 5,512, 696; 5,723, 641; 和

5,688,986。在美国专利号 5,817,850; 5,523,453 和 5,693,843 以及 PCT Pat. Apps. WO 9964155、WO 9913983、WO 9946044 和 WO 9843935 中描述了双齿次亚磷酸酯和亚磷酸酯配体。

加氢甲酰基化是另一个利用由含磷配体制备的催化剂的有用工业方法。已知膦配体(包括二膦)实现该目的的作用。也已知由亚磷酸酯配体制备的催化剂的用途。这类催化剂一般包括 VIII 族金属。例如参见美国专利号 5,235,113。

作为成功的工业方法重要的是能回收配体和催化剂。一般从催化剂和配体中取出产品的分离程序包括用不混溶的溶剂萃取或蒸馏。通常难以定量回收催化剂和配体。例如,从非挥发性催化剂中蒸馏挥发性产品将导致催化剂热降解。类似地,萃取会损失一些进入产品相的催化剂。为进行萃取,本领域技术人员可选择和/或控制配体和催化剂的溶解度,使得不利于在产品相中溶解。这些配体和金属通常非常昂贵,因此保持这种损失的程度在最低水平对工业上可行的方法来说相当重要。

一种解决催化剂与产品分离的问题的方法是使催化剂吸附在不溶载体上。先前已经描述了这种方法的实例,关于这个主题的主要参考文献可参见"Supported Metal Complexes", D. Reidel Publishing, 1985; Acta Polymer., 1996,47, 1;"Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, 1982, 第 55 章; J. Mol. Catal. A, 1995,104, 17 和 Macromol. Symp., 1994,80, 241。具体地讲,在这些参考文献中描述了吸附在固态载体上的单膦和单亚磷酸酯配体。双膦配体也可吸附在固态载体上并且用于催化,如下列文献所述: 美国专利号 5,432,289 和 5,990,318; J. Mol. Catal. A, 1996, 112,217; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996,653; J. Org. Chem., 1998,63, 3137; Spec. Chem., 1998,18, 224 和 PCT Pat. App. WO 9812202。PCT Pat. Apps. WO 9906146 和 WO 9962855 分别显示了载体上的磷配体在氢氰化和加氢甲酰基化反应中的用途。如美国专利号 6,121,184 所述双亚磷酸酯配

体也可接枝到固态载体上。在这些先有文献实施例中的固态载体实际上可为有机物质(例如聚合物树脂)或无机物质。

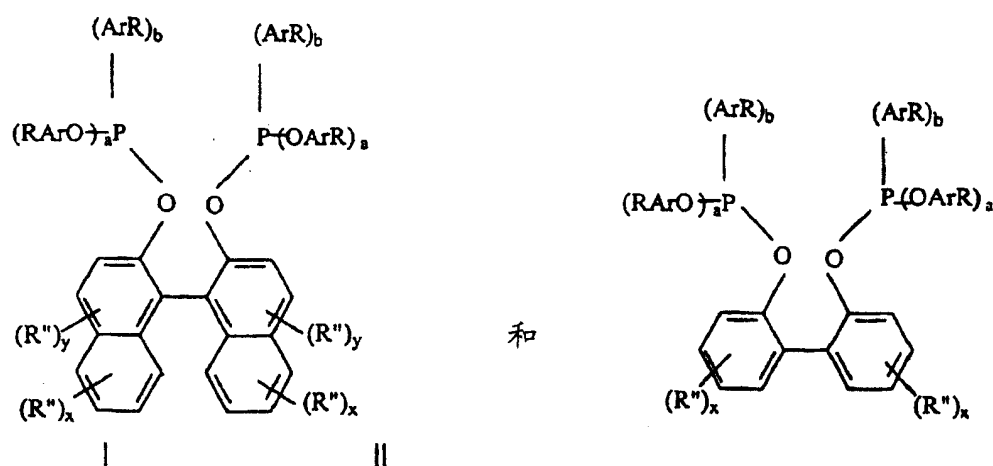
如美国专利号 4,769,498 和 4,668,651、PCT Pat. Apps. WO 9303839 和 WO 9906146 以及欧洲专利申请 EP 0864577 A2 和 EP 0877029 A2 所述,吸附在聚合物载体上的多齿磷配体可通过本领域熟知的各种方法制备。先有文献公开了含有含磷多齿配体作为侧基的侧链聚合物。

另一种解决从反应产物中分离出催化剂的问题的方法是将含磷配体与其它非配体单体共聚以制备不溶的含磷配体。在 J. Am. Chem. Soc., 2000,122, 6217 和 J. Org. Chem., 1986,51, 4189 中报道了这类聚合物固定的磷配体的例子。此外,近来在 Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999,72, 1911; J. Am. Chem. Soc., 1998,120, 4051; 和欧洲专利申请 EP 0864577 中描述了聚合物固定的磷-亚磷酸酯配体以及它们在加氢甲酰基化催化中的用途。

为了解决配体回收的重要问题,本发明提供了新型单体型双齿配体以及它们的合成方法、由所述单体型配体制备的聚合物型双齿配体以及它们的合成方法、单体型或聚合物型含磷组合物(可与 VIII 族金属结合)以及这种结合了 VIII 族金属的单体型或聚合物型含磷组合物作为氢氰化、加氢甲酰基化和异构化反应的催化剂的用途。所述聚合物型含磷催化剂组合物易于从所述反应产物中回收。

发明概述

本发明的第一方面提供了如式 I 或式 II 所示的新型含磷双齿配体(单体)化合物,该化合物由乙烯基和/或丙烯酸酯基取代[例如乙烯基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)、丙烯基($(\text{CH}_3)(\text{H})\text{C}=\text{CH}-$)、丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)或甲基丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)]:



其中：

$x = 0$ 至 4 ;

 $y = 0$ 至 2 ;

a 和 b 独立地为 0、1 或 2，条件为 $a+b=2$;

每个 Ar 独立地为苯基或萘基，并且直接地或间接地(经过氧)键合到相同磷原子上的两个 Ar 基团可通过选自化学键、亚烷基、仲胺或叔胺、氧、硫键、砷和亚砷的连接单元彼此连接；

每个 R 独立地为氢，乙烯基，丙烯基，丙烯酰基，甲基丙烯酰基，具有乙烯基、丙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团，线性或支化的烷基，环烷基，缩醛，缩酮，芳基，烷氧基，环烷氧基，芳氧基，甲酰基，酯，氟，氯，溴，全卤代烷基，烃基亚磺酰基，烃基磺酰基，烃基羰基或环醚；

每个 Ar 可进一步由支链或直链烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚取代;

每个 R' 独立地为氢、乙烯基、丙烯基、具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；

条件为至少一个 R 代表乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯

酰基或具有乙烯基、丙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团或者至少一个 R'' 代表乙烯基、丙烯基或具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团。

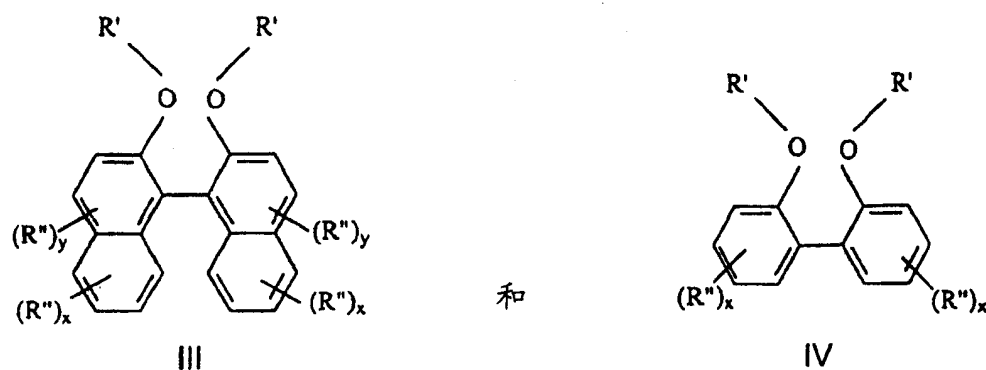
优选为式 I 的化合物, 其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧的邻位的伯烷基或仲烷基, 其中 $y \geq 1$, 至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联萘基团键合的氧的邻位, 或者优选为式 II 的化合物, 其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧的邻位的伯烷基或仲烷基, 其中 $x \geq 1$, 至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧的邻位。

本发明的第二方面提供了一种用于制备某种式 I 的含磷双齿配体(单体)化合物(其中 a 为 1 或 2 并且 b 为 0 或 1 同时满足 $a+b=2$ 的条件)或者某种式 II 的化合物(其中 a 为 1 或 2 并且 b 为 0 或 1 同时满足 $a+b=2$ 的条件)的方法。该方法包括:

(1) 使至少一种丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯与多元醇反应以制备至少一种单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯,

(2) 使至少一种单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯与至少一种三氯化磷或二氯亚磷酸酯或芳基亚膦酰二氯($\text{Cl}_2\text{P-Ar}$)反应以得到至少一种含氯亚磷酸酯-或芳基芳氧基亚膦酰氯的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,

(3) 使第(2)步的至少一种含氯亚磷酸酯-或芳基芳氧基亚膦酰氯的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯与至少一种式 III 的化合物和/或至少一种式 IV 的化合物反应,



其中：

$x = 0$ 至 4 ；

$y = 0$ 至 2 ；

每个 R' 独立地为氢或 M ，其中 M 为碱金属或碱土金属，

每个 R'' 独立地为氢、乙烯基、丙烯基、具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；

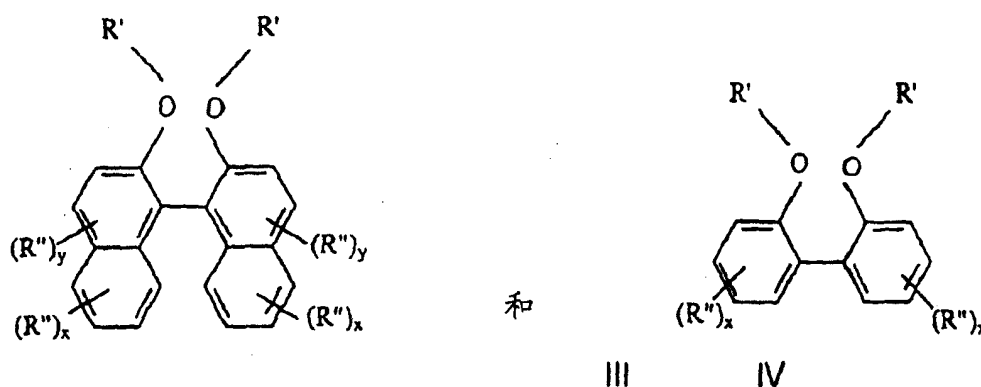
优选为式 III 的化合物，其中 $a=2$ ， $b=0$ ， R 为位于与 Ar 键合的氧的邻位的伯烷基或仲烷基，其中 $y \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧的邻位，或者优选为式 IV 的化合物，其中 $a=2$ ， $b=0$ ， R 为位于与 Ar 键合的氧的邻位的伯烷基或仲烷基，其中 $x \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧的邻位。

本发明的第三方面提供了一种制备聚合物型含磷组合物的方法，所述方法通过在引发剂(优选游离基引发剂)和任选的 VIII 族金属存在下，加热包括至少一种式 I 的化合物和/或至少一种式 II 的化合物的组合物，条件是至少一个 R 代表乙烯基，丙烯基，丙烯酰基，甲基丙烯酰基，具有乙烯基、丙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团或者至少一个 R'' 代表乙烯基、丙烯基、具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团。

本发明的第四方面提供了一种如上文第三方面所述制备的聚合物型含磷组合物。

本发明的第五方面提供了一种通过以下步骤制备聚合物型含磷组合物的方法：

(1)在引发剂存在下加热包括至少一种式 III 的化合物和/或式 IV 的化合物的组合物，



其中：

$x = 0$ 至 4 ；

$y = 0$ 至 2 ；

每个 R' 独立地为氢、碱金属、碱土金属或选自烷基、烷氧基烷基(例如 CH_3OCH_2-)、羰基烷基(例如 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-$)和由两个 R' 基团结合在一起形成的冠醚的羟基保护基；

每个 R'' 独立地为氢、乙烯基、丙烯基、具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团、线性或支化的烷基、环烷基、缩醛、缩酮、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、甲酰基、酯、氟、氯、溴、全卤代烷基、烃基亚磺酰基、烃基磺酰基、烃基羰基或环醚；

条件为至少一个 R'' 代表乙烯基、丙烯基或具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团；

通过使所述组合物与引发剂(优选自由基引发剂)接触并且加热至预设温度下一段时间以充分反应，并且

(2)将所得的聚合物磷羧化。

优选为式 III 的化合物, 其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧的邻位的伯烷基或仲烷基, 其中 $y \geq 1$, 至少一个 R' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧的邻位, 或者优选为式 IV 的化合物, 其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧的邻位的伯烷基或仲烷基, 其中 $x \geq 1$, 至少一个 R' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧的邻位。

本发明的第六方面提供了一种如上述第五方面制备的聚合物组合物。

本发明的第七方面提供了一种制备聚合物型含磷组合物的方法, 所述方法包括: 通过在引发剂(优选自由基引发剂)存在下加热包括至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的氯亚磷酸酯以制备含氯亚磷酸酯的聚合物, 并且使这种聚合物进一步与至少一种式 III 的化合物和/或式 IV 的化合物反应, 其中每个 R' 独立地为 H 或 M, 条件为 R' 受保护, 在使式 III 的化合物和/或式 IV 的化合物与含氯亚磷酸酯的聚合物反应之前, 必须除去所述保护基。

本发明的第八方面提供了一种如上文第七方面所述制备的聚合物组合物。

本发明的第九方面提供了一种催化剂组合物, 所述催化剂组合物包括至少一种第一方面的单体型含磷组合物和至少一种 VIII 族金属, 和/或至少一种第四方面和/或第六方面和/或第八方面的聚合物型含磷组合物和至少一种 VIII 族金属, 和/或至少一种第三方面聚合物型含磷催化剂材料(其中在至少一种 VIII 族金属存在下进行聚合)。

本发明的第十方面提供了本发明的任何催化剂组合物在氢氰化方法中的用途, 包括使不饱和有机化合物与 HCN 在所述催化剂组合物存在(同时存在或不存在路易斯酸)下反应。

本发明的第十一方面提供了本发明的任何催化剂组合物在异构化方法中的用途, 包括使不饱和有机腈化合物在所述催化剂组合物

存在下反应。

本发明的第十二方面提供了本发明的任何催化剂组合物在加氢甲酰基化方法中的用途，包括使不饱和有机化合物与 CO 和 H₂ 在上述催化剂组合物存在下反应。

发明的详细描述

可认为本发明的含磷组合物属于双齿配体族，因为每对三价磷原子可潜在地同时与一个 VIII 族的金属原子配位键合；也就是，所述磷原子相当于是所得的金属络合物的同一金属原子的电子给体。

在每种情况下，一个磷氧键是磷与 2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘或 2, 2'-二羟基-1, 1'-联苯结构的羟基中的氧键合。另外两个与三价磷键合的键包括一对磷与芳基碳成的键、一对磷与芳氧基氧成的键或者一个为磷与芳基碳成的键而另一个为磷与芳氧基氧成的键。每个芳基(Ar)或芳氧基(-O-Ar)独立地为苯基、萘基、取代的苯基或取代的萘基。两个直接地或间接地(通过氧)键合到相同磷原子上的 Ar 基团可通过选自化学键、亚烷基、仲胺或叔胺、氧、硫键、砷和亚砷的连接单元相互连接。

由式 I 和 II 代表的含磷双齿配体(单体)化合物包括双齿亚磷酸酯(具有三个磷氧键的式 I 或 II 的化合物)、次亚磷酸酯(具有一个磷氧键和两个磷碳键的式 I 或 II 的化合物)、亚磷酸酯(具有两个磷氧键和一个磷碳键的式 I 或 II 的化合物)以及混合的亚磷酸酯/次亚磷酸酯、亚磷酸酯/亚磷酸酯、次亚磷酸酯/亚磷酸酯。

本发明的双齿亚磷酸酯(具有三个磷氧键的式 I 或 II 的化合物)可如 Mitsubishi Kasei 公司的欧洲专利申请 92109599.8 和相应的美国专利号 5,235,113 所述(通过引用结合至本文中)制备。氯亚磷酸酯与由式 III 代表的联萘酚(其中 R' 为 H 或 M)反应可生成由式 I 代表的双齿亚磷酸酯。同样地，氯亚磷酸酯与由式 IV 代表的联苯酚(其中 R' 为 H 或 M)反应可生成由式 II 代表的双齿亚磷酸酯。美国专利号 6,031,120

和 6,069,267(通过引用结合至本文中)描述了双齿亚磷酸酯化合物的选择性合成。例如,可由三氯化磷和苯酚(如邻甲酚)原位制备氯亚磷酸酯,然后在同一反应容器中用芳族二醇处理以得到双齿亚磷酸酯。

当 R' 为 H 时,优选磷羧化过程中存在化学计量过量的碱以通过与内部伴随产生的氯化氢形成盐而驱动反应。优选所述碱为三烷基胺。更优选三烷基胺具有 C₁ 至 C₁₂ 的支链或直链烷基。最优选三乙胺。

本发明的双齿次亚磷酸酯(具有一个磷氧键和两个磷碳键的式 I 和 II 的化合物)和双齿亚磷酸酯(具有两个磷氧键和一个磷碳键的式 I 和 II 的化合物)可分别通过用二芳基次亚磷酰氯和 ClP(Ar)(-O-Ar-)将由式 III 和 IV 代表的结构磷羧化来制备。例如,参见美国专利号 5,523,453 中关于双齿次亚磷酸酯制备的描述,通过引用将其结合到本文中。

或者,可通过美国专利号 5,910,600 中描述的方法来实现磷羧化反应。第一步是将取代的联萘酚和/或取代的联苯酚的酚基转变成-OM 基团,其中 M 为碱金属或碱土金属,随后用磷羧化试剂如氯亚磷酸酯处理以得到有机二亚磷酸酯化合物。

本发明的第二方面为一种制备某种包括式 I 的化合物(其中 a 为 1 或 2 并且 b 为 0 或 1 同时满足 a+b=2 的条件)或式 II 的化合物(其中 a 为 1 或 2 并且 b 为 0 或 1 同时满足 a+b=2 的条件)的含磷双齿配体(单体)化合物的方法,该方法包括:

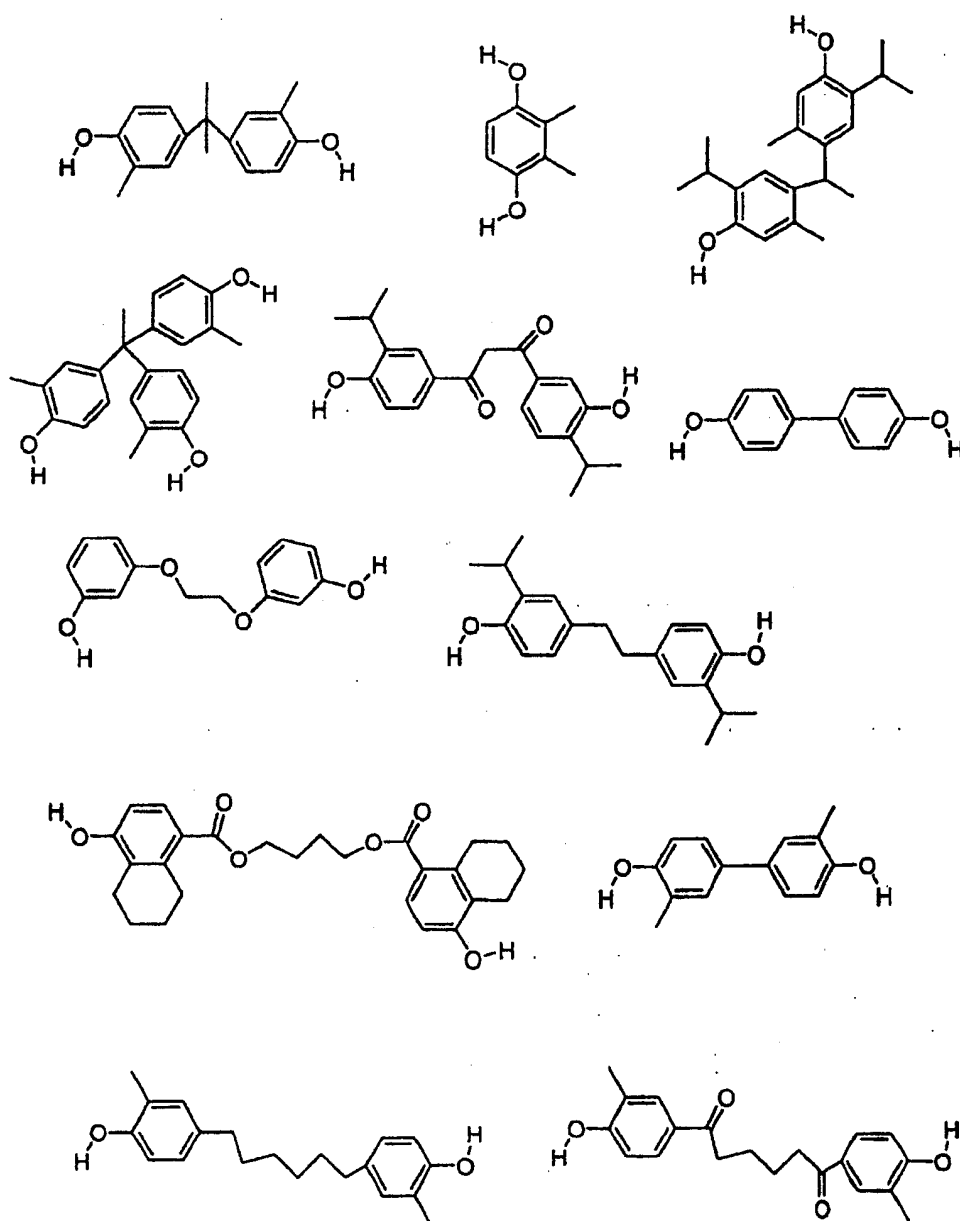
(1)使至少一种丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯与多元醇反应以制备至少一种单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯,

(2)使至少一种单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯与至少一种三氯化磷、二氯亚磷酸酯或芳基亚磷酰二氯(Cl₂P-Ar)反应以得到至少一种含氯亚磷酸酯-或芳基芳氧基亚磷酰氯的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,

(3)使第(2)步的至少一种含氯亚磷酸酯-或芳基芳氧基亚磷酰氯的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯与至少一种式 III 的化合物和/或至少一种式 IV 的化合物反应,其中每个 R' 独立地为氢或 M, M 为碱金属

或碱土金属。

除非另有说明，否则本发明使用的术语“多元醇”指具有两个或多个羟基的分子。每个羟基连在芳环(Ar²)上，其中每个 Ar² 独立地选自 C₆ 至 C₄₀ 的亚苯基、C₁₀ 至 C₄₀ 的亚萘基及其组合。多元醇的例子包括但不限于：



优选多元醇为二醇，其中每个羟基连接到选自亚苯基和亚萘基的芳基上，并且所述芳基进一步由伯烷基或仲烷基或环烷基在氧的邻位上取代。

所述多元醇与丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯反应以产生含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的溶液。根据多元醇的结构不同，可产生二元、三元和更多元丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。可用有机碱如三烷基胺与产物 HCl 反应。可通过本领域熟知的方法纯化所述混合物；例如可使用柱色谱法。所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯具有一个或多个能与二氯亚磷酸酯或三氯化磷或芳基亚膦酰二氯或其混合物反应以形成氯亚磷酸酯或二芳基次亚膦酰氯或其混合物反应的反应性芳族醇基。优选的二氯亚磷酸酯具有选自 $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}-\text{Ar}-\text{R})$ 的分子式，其中优选 R 基团与氧相邻。最优选的二氯亚磷酸酯源自含有一个邻位取代基(具有 1 至 12 个碳原子的伯烷基或仲烷基或环烷基)的酚。

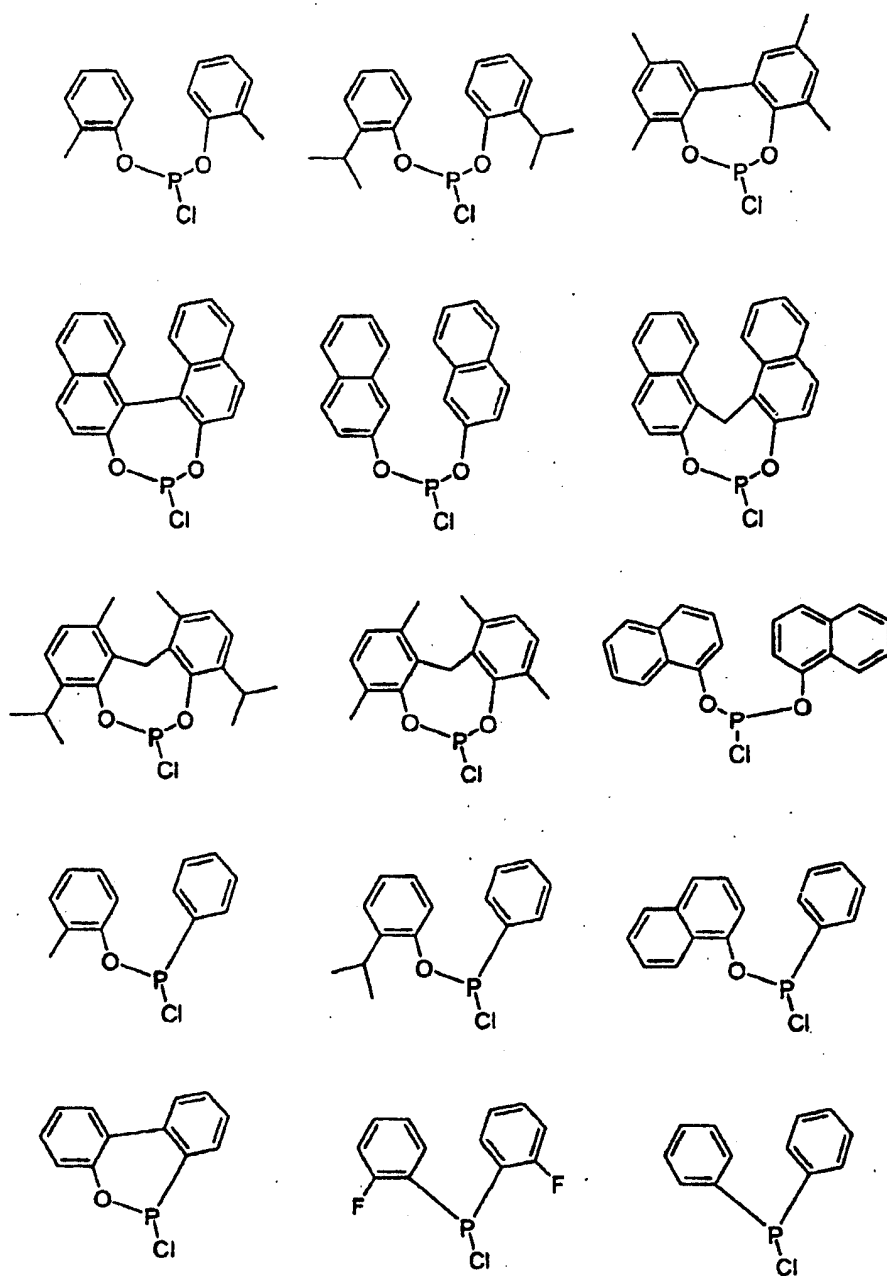
用 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ 和二芳基次亚膦酰氯的混合物与芳族二醇反应可得到同时具有亚磷酸酯和次亚膦酸酯基团的双齿含磷化合物。用氯亚磷酸酯和二芳基次亚膦酰氯的混合物与芳族二醇反应可得到同时具有亚磷酸酯和次亚膦酸酯基团的双齿含磷化合物。使用氯亚磷酸酯和 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ 的混合物可得到同时具有亚磷酸酯和亚膦酸酯基团的双齿含磷化合物。

一般每对三价磷原子可通过使二芳基次亚膦酰氯($\text{ClP}(\text{Ar})_2$)、二芳氧基亚膦酰氯($\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$)和芳基芳氧基亚膦酰氯($\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$)或类似物与 2, 2'-二羟基-1, 1'-联萘和 2, 2'-二羟基-1, 1'-联苯结构的羟基反应以结合到双齿配体部分中(也就是，结合到式 I 或式 II 的化合物中)。这样，可将任何受保护的二醇结构转变回(例如水解、质子化等)膦羧化之前的羟基。优选膦羧化反应[制备本文所指的二芳氧基亚膦酰基单元($-\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})_2$)、二芳基次亚膦酰基单元($-\text{P}(\text{Ar})_2$)或芳基芳氧基亚膦酰基单元($-\text{P}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ 或其混合物)]是用按化学计量计算至少相当于一当量二醇结构中的每个羟基的二芳基次亚膦酰氯

(ClP(Ar)₂)、二芳氧基亚磷酰氯(ClP(-O-Ar)₂)和芳基芳氧基亚磷酰氯(ClP(Ar)(-O-Ar))或其混合物实施磷羧反应。在磷羧化期间最好存在化学计量过量的三烷基胺或类似物,以通过与内部共同产生的氯化氢反应形成盐而驱动反应。此外,所述芳基(Ar)选自苯基、萘基、取代的苯基或取代的萘基,附带条件是对任何单独的磷来说,一对芳基或芳氧基或芳基和芳氧基的组合可任选直接或经连接单元彼此连接。当所述芳基为取代的苯基或取代的萘基时,芳环上的取代基优选包含一个或多个选自 C₁ 至 C₂₀ 的支链或直链烷基、C₁ 至 C₂₀ 的环烷基、缩醛、缩酮、全卤代烷基、环醚、CN、-CHO、F、Cl、C₆ 至 C₂₀ 的芳基、-OR¹、-CO₂R¹、-S(O)R¹、-SO₂R¹、-SO₃R¹ 和 -C(O)R¹ 的基团;其中每个 R¹ 独立选自 C₁ 至 C₂₀ 的支链或直链烷基、C₁ 至 C₂₀ 的环烷基或 C₆ 至 C₂₀ 的芳基。在优选实施方案中,与 O-Ar 基团中的氧相邻的一个取代基为氢并且另一个与氧相邻的取代基选自 C₁ 至 C₂₀ 的支链或直链烷基、C₁ 至 C₂₀ 的环烷基、缩醛、缩酮、C₆ 至 C₂₀ 的芳基、环醚或 OR¹,其中每个 R¹ 独立选自 C₁ 至 C₂₀ 的支链或直链烷基、C₁ 至 C₂₀ 的环烷基和 C₆ 至 C₂₀ 的芳基。

与二芳氧基亚磷酰基单元(-P(-O-Ar)₂)或二芳基次亚磷酰基单元(-P(Ar)₂)或芳基芳氧基亚磷酰基单元(-P(Ar)(-O-Ar))中的磷原子相连的两个芳基可直接经芳基碳-芳基碳键彼此相连或者经选自-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(R²)(R²)-和-N(R²)-的连接单元彼此相连;其中 R² 独立地选自 H、C₁ 至 C₂₀ 的支链或直链烷基、C₁ 至 C₂₀ 的环烷基和 C₆ 至 C₂₀ 的芳基。

适用于磷羧化的二芳基次亚磷酰氯(ClP(Ar)₂)、二芳氧基亚磷酰氯(ClP(-O-Ar)₂)和芳基芳氧基亚磷酰氯(ClP(Ar)(-O-Ar))氯亚磷酸酯的例子包括但不限于如下所示的化合物:



可通过本领域熟知的任何方法制备用于磷羧化的氯亚磷酸酯。例如，可在大约-40℃至10℃之间且不存在有机碱下，使一摩尔当量的 PCl_3 与大约两摩尔当量的取代苯酚反应以制备氯亚磷酸酯。然后，用至少两当量的碱(如有机碱)处理所得的溶液以制备氯亚磷酸酯。当用取代的联苯酚或取代的亚烷基二苯酚代替取代的苯酚时，可类似地通过在大约-40℃至10℃之间且不存在有机碱下混合一摩尔当量的

PCl_3 和大约 1 摩尔当量的取代的联苯酚或取代的亚烷基二苯酚以制备氯亚磷酸酯。然后, 用至少两当量的有机碱处理所得的溶液以制备氯亚磷酸酯。

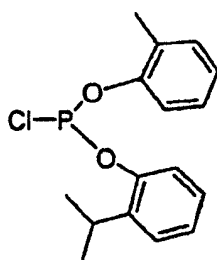
当用上述方法制备氯亚磷酸酯时, 重要的是在添加碱期间保持温度为 -40°C 至 10°C 。由于加入的碱与 HCl 中和而形成不溶的盐, 因而反应混合物变得粘稠, 使得难以均匀地混合碱。混合均匀对于避免反应混合物的温度梯度(会降低所需产物的产率)是重要的。实施该反应时应剧烈搅拌或者采用其它搅动方式以有效除去反应混合物的热量。可通过本领域熟知的方法冷却至所需的温度范围。用于制备配体的碱通常是无水的并且可溶于反应介质中。适合的碱为有机胺。特别优选三烷基胺。最优选的碱选自三丁胺、苄基二甲胺、三乙胺、二异丙基甲胺以及其中两种或多种的结合。

可通过本领域熟知的其它方法制备氯亚磷酸酯。例如, 一个方法包括用 PCl_3 处理酚类, 如 Polymer, 1992, 33, 161; Inorg. Syn., 1996, 8, 68; 美国专利号 5,210,260; PCT Pat. App. WO9622968; 和 Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, 535, 221 所述; 通过引用结合到本文中。当不能由 PCl_3 高产率地制备氯亚磷酸酯时, 优选的方法包括用 HCl 处理 N,N -二烷基二芳氧基亚磷酰胺衍生物。所述 N,N -二烷基二芳氧基亚磷酰胺衍生物的形式为 $(\text{R}^3)_2\text{NP}(\text{芳氧基})_2$, 其中 R^3 为 C_1 至 C_4 的烷基, 可通过本发明熟知的方法(例如在 WO9622968 和美国专利号 5,710,306 和 5,821,378 中公开的内容, 通过引用将其结合至本文中)使苯酚或取代的苯酚与 $(\text{R}^3)_2\text{NPCl}_2$ 反应以获得。例如, 可如 Tet. Lett., 1993, 34, 6451; Synthesis, 1988, 2, 142; 和 Aust. J. Chem., 1991, 44, 233 所述制备 N,N -二烷基二芳氧基亚磷酰胺。

例如, 三氯化磷与一当量取代苯酚反应可产生 $\text{Cl}_2\text{P-O-Ar}$, 即芳氧基亚磷酰二氯。也可由 $((\text{烷基})_2\text{N})\text{PCl}_2$ 与取代的苯酚反应随后用 HCl 处理以制备 $\text{Cl}_2\text{P-O-Ar}$ 。 $\text{Cl}_2\text{P-O-Ar}$ 与二价桥连基如取代的联苯酚或取代的联苯酚在碱存在下反应可生成单齿亚磷酸酯。 $\text{Cl}_2\text{P-O-Ar}$ 与含

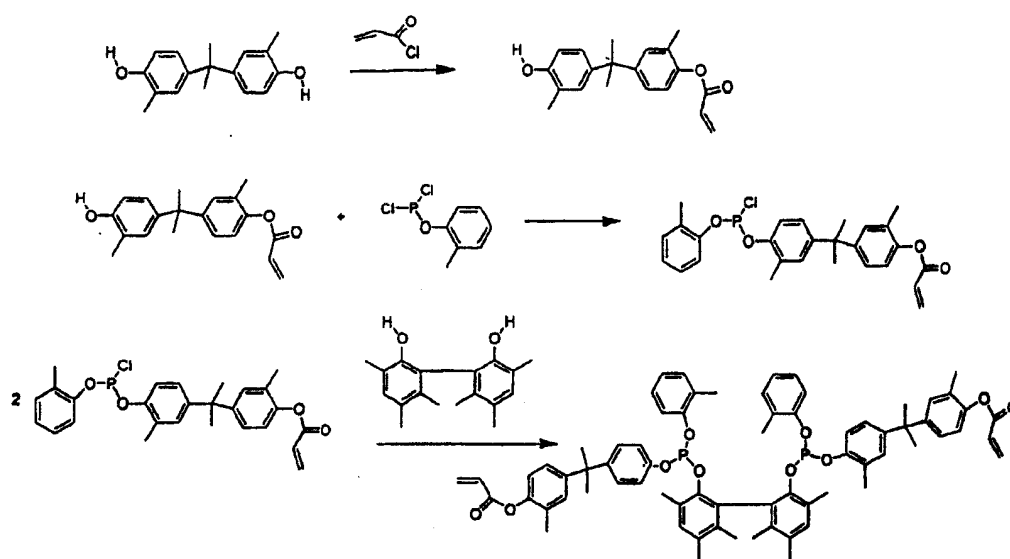
有羟基化联芳基化合物的聚合物在碱存在下反应可生成含有单齿亚磷酸酯部分的聚合物。优选的碱为有机碱如三烷基胺。使用芳基亚磷酸酯二氯和二芳基次亚磷酸酯氯[$\text{Cl}_2\text{P}(-\text{O}-\text{Ar})$ 、 $\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{P}(\text{Ar})$ 、 $\text{ClP}(\text{Ar})_2$]的混合物与含有羟基化联芳基化合物的聚合物反应可生成含有双齿次磷酸酯、双齿亚磷酸酯、单齿次亚磷酸酯和单齿亚磷酸酯基团的聚合物。类似地,含有 $\text{ClP}(\text{Ar})(-\text{O}-\text{Ar})$ 、 $\text{ClP}(-\text{O}-\text{Ar})_2$ 和 $\text{ClP}(\text{Ar})_2$ 的混合物可生成含有双齿亚磷酸酯、双齿亚磷酸酯和双齿次亚磷酸酯基团的聚合物。也可能为其它组合形式。

可由二氯亚磷酸酯与苯酚反应制备氯亚磷酸酯。一个例子为邻甲酚与异丙基苯酚的二氯亚磷酸酯反应以制备如下所述的氯亚磷酸酯。



所得的氯亚磷酸酯与选自至少一种式 III 和 IV 的芳族二醇(其中 R' 为 H 或 M, M 为碱金属或碱土金属)反应以制备包括至少一种式 I 的化合物和/或至少一种式 II 的化合物的组合物。在美国专利号 5,910,600 种描述了其中 R' 为 M 的情况。

一个例子如下所示:



本发明的第三方面提供了一种制备聚合物型含磷组合物的方法，所述方法包括在引发剂(优选游离基引发剂)存在下，加热包括至少一种式 I 的化合物和/或式 II 的化合物的组合物以实现聚合，条件是至少一个 R 代表乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或具有乙烯基、丙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基端基的有机基团或者至少一个 R' 代表乙烯基、丙烯基或具有乙烯基或丙烯基端基的有机基团。

可用先有领域中描述的用于聚合烯键式单体的已知方法来实施聚合。可用自由基、负碳离子或碳鎓离子引发烯键式单体聚合。优选引发剂为自由基引发剂，例如 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)或 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)。例如，将含有式 I 和/或式 II 的化合物的乙烯基衍生物(1-100 摩尔%)与一种或多种不同的共聚单体(例如苯乙烯或二乙烯苯)(1-99 摩尔%)的组合物溶于有机溶剂(例如甲苯或四氢呋喃)中。加入自由基引发剂(例如偶氮二异丁腈，AIBN)。使所述混合物在大气压和 20℃ 至 150℃ 下保持 1 至 100 小时以制备聚合物型组合物。

制备式 I 和/或 II 的化合物的方法通常生成不仅含有式 I 和/或 II 的化合物，而且还含有其它产物包括单齿磷化合物的混合产物。如此制备的这些组合物可直接用于生产聚合物型组合物。或者，可分

离式 I 和/或 II 的化合物并且处理成纯化的形式。如果制得的式 I 和/或 II 的化合物直接用于制备所述聚合物,则除式 I 和/或 II 的化合物之外,所述聚合物可包括单齿亚磷酸酯等。

包括式 I 和/或 II 的化合物的组合物也可包括如下定义的共聚单体:

- (1) 不在式 I 和/或 II 的化合物的范围内;
- (2) 选自由式 III 和 IV 代表的单体; 以及
- (3) 其它含有乙烯基和丙烯酸酯基团的单体。

一些代表性的共聚单体包括但不限于: 丙烯酸甲酯、双酚 A 型二甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的二丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的一丙烯酸酯、二乙烯基苯、1,1,1-三羟基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、氢醌二丙烯酸酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯和 2-乙烯基萘。

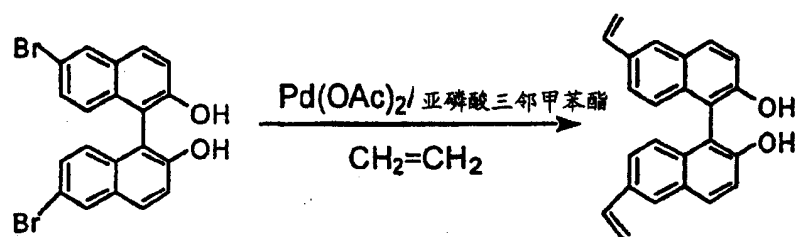
本发明的第五方面提供了一种制备聚合物型配体(可与前文所述的相同或不同)的方法,其中在引发剂存在下加热包括至少一种式 III 的化合物和/或至少一种式 IV 的化合物的组合物,随后将所得的聚合物前体磷羧化以制备聚合物型含三价磷原子的组合物。

可通过使包括至少一种式 III 的化合物和/或至少一种式 IV 的化合物的组合物(其中每个 R' 独立地为氢、碱金属、碱土金属或者选自烷基、烷氧基烷基(例如 CH_3OCH_2-)、羰基烷基(例如 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-$)或由两个 R' 基团形成的冠醚的羟基保护基)与引发剂(优选自由基引发剂)接触,将所得的混合物加热至预设温度并且保持一段预设的时间以充分反应,从而将所得的聚合物磷羧化形成聚合物前体。

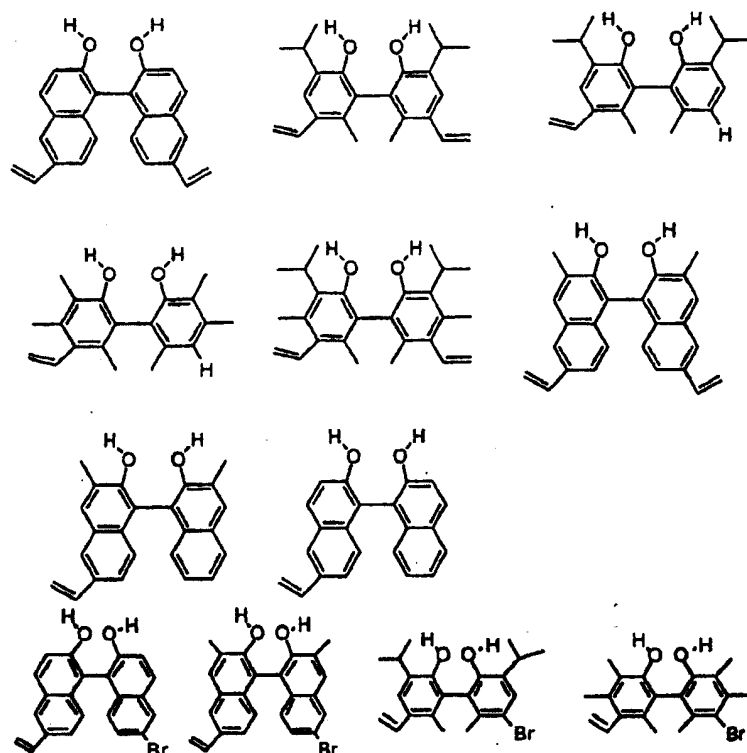
术语“磷羧化”表示用三官能团的磷代替 2,2'-二羟基-1,1'-联萘和 2,2'-二羟基-1,1'-联苯结构中的每个羟基或受保护的羟基。一般地(在通过水解等除去保护基之后),所述羟基可与二芳氧基亚磷酰氯 $\text{ClP}(\text{O}-\text{Ar})_2$ 、二芳基次亚磷酰氯 $\text{ClP}(\text{Ar})_2$ 或芳基芳氧基亚磷酰氯

ClP(Ar)(-O-Ar)或其混合物反应,生成磷氧化学键,同时消去氯化氢或等同物。或者,羟基(-OH)可转变成烷氧基(-OM),其中 M 为碱金属或碱土金属。用二芳氧基亚磷酰氯(ClP(-O-Ar)₂)、二芳基次亚磷酰氯(ClP(Ar)₂)或芳基芳氧基亚磷酰氯(ClP(Ar)(-O-Ar))或其混合物处理可生成磷氧化学键,同时消去金属氯化物(金属为 M)或等同物。

含烯键(包括双键)的式 III 和 IV 的化合物可通过相应的卤化物衍生物与乙烯在典型的 Heck-偶合条件下反应来制备。在 Organic Reactions, 1982, 27, 348; Acc. Chem. Res., 1995, 28, 2; 和 Pure & Appl. Chem., 1978, 50, 691 中描述了 Heck-偶合的典型反应条件。例如, 6,6'-二溴-2,2'-二羟基-1,1'-联萘与 Pd(OAc)₂(5 摩尔%)、P(邻-甲苯基)₃(15 摩尔%) 在乙烯(200psi)的压力和 75°C 下反应, 如下所示。



适合用作起始单体的式 III 和 IV 的化合物的例子包括但不限于如下所示的化合物:



优选的化合物为式 III 的化合物, 其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基, 其中 $y \geq 1$, 至少一个 R' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联萘基键合的氧的邻位, 或者优选为式 IV 的化合物, 其中 $a=2$, $b=0$, R 为位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基, 其中 $x \geq 1$, 至少一个 R' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧邻位。

与第三方面类似, 包括至少一种式 III 的单体和/或至少一种式 IV 的单体的组合物可使用先有领域所述聚合烯键式单体的已知方法进行聚合。可用自由基、负碳离子或碳鎓离子引发烯键式单体聚合。优选的引发剂为自由基引发剂, 具体为 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)或 2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷腈)。例如, 所述混合物可在自由基引发剂存在下, 在大气压和 20℃至 150℃下加热 1 至 100 小时以制备聚合物型组合物。

可在选自式 I 和 II 代表的单体以及含有乙烯基和丙烯酸酯基

团的其它单体的共聚单体存在下实施聚合。一些代表性的共聚单体包括但不限于：丙烯酸甲酯、双酚 A 型二甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的二丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的一丙烯酸酯、二乙烯基苯、苯乙烯、1,1,1-三羟基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、对苯二酚二丙烯酸酯、丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸甲酯。

在本文中使用的式 I、II、III 和 IV 以及表达式“2,2'-二羟基-1,1'-联苯”和“2,2'-二羟基-1,1'-联苯”中使用的结构不仅指二醇结构，也指相应的所谓受保护的二醇结构，其中羟基的氢临时由各种本领域熟知的有机基团代替。因此，乙烯基-和丙烯酸酯-取代的 2,2'-二羟基-1,1'-联苯或 2,2'-二羟基-1,1'-联苯(或其混合物)的聚合和/或共聚原则上可以二醇或者受保护的二醇形式实施。在式 III 和 IV 的受保护形式中，在聚合之前给任何苯或苯酚的羟基提供保护基，然后在腈羧化之前除去。合适的保护基包括醚、烷基、酯和冠醚、本领域人员通常熟知在反应期间保护羟基部分的其它保护基可用于实现该目的。

本发明的第七方面提供了一种制备聚合物型含磷组合物的方法，所述方法包括在引发剂(优选自由基引发剂)存在下加热包括至少一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的氯亚磷酸酯以制备含氯亚磷酸酯的聚合物，并且进一步使这种聚合物与包括至少一种式 III 和/或式 IV 的化合物的组合物反应，其中每个 R' 独立地为 H 或 M，附带条件为如果 R' 受保护，则在式 III 的化合物和/或式 IV 的化合物与含氯亚磷酸酯的聚合物反应之前，必须除去所述保护基。

当三价磷为二芳氧基亚磷酸基单元，即 -P(-O-Ar)_2 时，优选的化合物为式 III 的化合物，其中 $a=2$ ， $b=0$ ，Ar 基含有位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷基，其中 $y \geq 1$ ，至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧邻位，或者优选为式 IV 的化合物，其中 $a=2$ ， $b=0$ ，Ar 基含有位于与 Ar 键合的氧邻位的伯烷基或仲烷

基, 其中 $x \geq 1$, 至少一个 R'' 为伯烷基或仲烷基并且位于与联苯基团键合的氧邻位。

用于第七方面的氯亚磷酸酯可如上所述制备。在引发剂存在下加热氯亚磷酸酯以提供聚合物型氯亚磷酸酯。使所述聚合物型氯亚磷酸酯与包括至少一种式 III 和/或式 IV 的化合物反应以提供聚合物型含磷组合物。

上述方法描述了合成各种结构的聚合物型含磷配体。本领域熟知聚合物的溶解度受其结构影响。优选本发明的聚合物型配体尽可能不溶, 这样可保留基本的催化活性。如果所得的聚合物不溶, 可通过过滤将它们从反应混合物中分离出来, 其中可将它们再循环使用。如果所述聚合物型配体部分溶于反应混合物中, 可通过过滤分离出不溶的配体, 然后用溶剂(所述配体在其中的溶解度极低)沉淀可溶的配体, 或者沉淀可溶的配体并过滤反应混合物。如果所述配体完全溶于反应混合物中, 那么可通过用溶剂(所述配体在其中的溶解度极低)沉淀以分离它们。

含磷配体在催化剂组合物中的用途

本发明的第九方面提供了一种催化剂组合物, 所述催化剂组合物任选包括路易斯酸, 以及至少一种式 I 和/或 II 的单体配体组合物并结合至少一种 VIII 族过渡金属、过渡金属化合物和/或过渡金属络合物; 或者至少一种本发明的聚合物型配体组合物并结合至少一种 VIII 族过渡金属、过渡金属化合物和/或过渡金属络合物; 和/或本发明第三方面的催化剂材料(其中在至少一种 VIII 族过渡金属、过渡金属化合物或过渡金属络合物存在下实施聚合)。一般可将任何 VIII 族金属或金属化合物与所述组合物联合使用。术语“VIII 族”指 ACS 版的元素周期表, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 第 67 版, Boca Raton, Florida : CRC 出版社, 1986-1987。

一般 VIII 族金属或其化合物可与至少一种本发明的聚合物型配

体结合以提供所述催化剂。在 VIII 族金属化合物中, 优选用镍、钴和钯化合物作为氢氰化催化剂。更优选镍化合物。含有可被本发明聚合物型配体置换的配体的零价镍化合物是最优选的 VIII 族金属或 VII 族金属化合物源。可根据本领域熟知的方法制备或产生零价镍化合物, 如美国专利号 3,496, 217; 3,631,191; 3,846, 461; 3,847, 959 和 3,903, 120 所述, 将这些专利的内容通过引用结合到本文中。三个优选的零价镍化合物为本领域熟知的 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD 为 1,5-环辛二烯)、 $\text{INi}(\text{P}(\text{O}-\text{邻}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_3$ 和 $\text{Ni}\{\text{P}(\text{O}-\text{邻}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。

或者, 二价镍化合物可与还原剂结合以用作反应中的零价镍源。合适的二价镍化合物包括式 NiZ^2_2 的化合物, 其中 Z^2 为卤离子、羧酸根或乙酰丙酮根。合适的还原剂包括金属硼氢化物、金属铝氢化物、金属烷基化物、Li、Na、K 或 H_2 。如美国专利号 3,903, 120(通过引用结合到本文中)所述, 当单质镍(优选镍粉)与卤化的催化剂结合使用时, 也是合适的零价镍源。

在双齿配体中, 给电子原子的螯合作用产生配体-金属间的强相互作用, 因此使金属渗出的可能性减至最小。可改变螯合原子间的间距、这些原子的空间排列环境和给电子原子的电性能以控制配体的配位性能, 由此将催化剂的性能最优化。

用本发明的含磷配体的氢氰化

在本发明的第十方面, 可用本发明式 I 和/或 II 的单体和/或聚合物型配体组合物形成用于氢氰化有机化合物的催化剂(同时使用或不使用路易斯酸)。所述方法包括在催化剂存在下, 在足以产生腈的条件下使不饱和有机化合物与含有氰化氢的流体充分接触, 其中所述催化剂包括 VIII 族的金属、至少一种上述聚合物型配体和任选的路易斯酸。术语“流体”可为气体、液体或两者。可使用任何含有大约 1 至 100% HCN 的流体。可使用纯的氰化氢。优选所述 HCN 含有少于 40ppm 的硫酸、少于 20ppm 的二氧化硫、少于 20ppm 的氧、少

于 10ppm 的环氧化物、少于 10ppm 的 CO、少于 20ppm 的丙烯腈和少于 100ppm 的过氧化物。

例如，可通过在合适的容器如反应器中装入不饱和化合物、催化剂组合物和溶剂(若有的话)以形成反应混合物，从而实施氢氰化法。氰化氢可在一开始便与其它组分结合以形成混合物。但是，优选在其它组分合并之后再缓慢地将 HCN 加到所述混合物中。氰化氢可作为液体或作为蒸汽运送到所述反应中。作为替代的方法，可象美国专利号 3,655,723 那样使用羟腈做 HCN 源(通过引用将专利的内容结合到本文中)。优选所述不饱和化合物包括少于 100ppm 的过氧化物。

另一种合适的技术是将所用的催化剂和溶剂(若有的话)装入容器中，并且将不饱和化合物和 HCN 都缓慢地加入反应混合物中。

不饱和化合物与催化剂的摩尔比可为大约 10:1 至大约 100,000:1。对于间歇式操作，HCN 与催化剂的摩尔比一般可为大约 10:1 至 100,000:1，优选 100:1 至 5,000:1。在连续操作中，当使用固定床催化剂操作类型时，可使用更高比例的催化剂，如 HCN 与催化剂的比例为 5:1 至 100,000:1，优选 100:1 至 5,000:1。

优选例如通过搅拌或振动搅拌所述反应混合物。可由常规技术如蒸馏回收反应产物。所述反应可批量或连续地运行。

可在有或没有溶剂时实施氢氰化。所述溶剂(如果使用)在反应温度和压力下为液体并且对烯烃和催化剂呈惰性。合适的溶剂包括烃如苯、二甲苯或其结合；醚如四氢呋喃(THF)；腈如乙腈、苄腈或己二腈或者它们的两种或多种的组合。被氢氰化的不饱和化合物本身可用作溶剂。也可在气相实施氢氰化。

准确的温度在某种程度上取决于所用的具体催化剂、所用的具体不饱和化合物以及所需的反应速率。通常可使用 -25°C 至 200°C 的温度，优选 0°C 至 150°C 的温度。

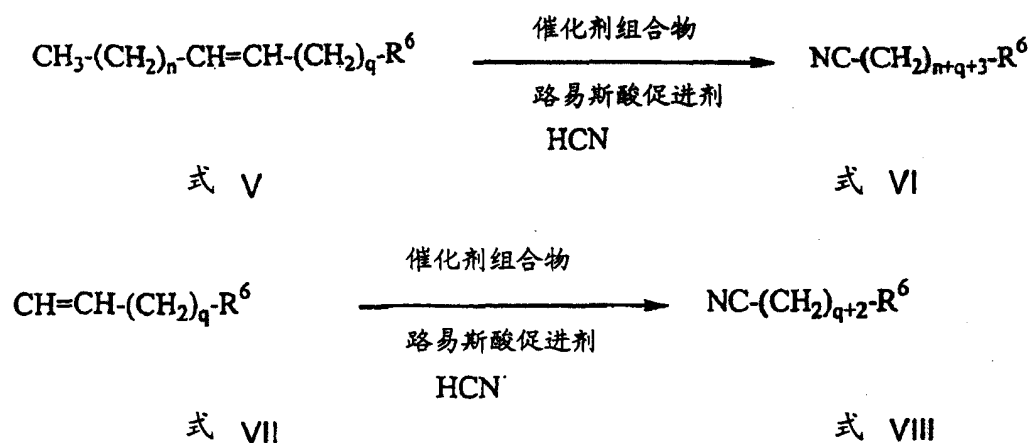
可在大气压下令令人满意地实施本反应，优选大约 0.05 至 10 个大

气压(50.6 至 1013 kPa)。如果需要,可使用更高的压力(高达 10,000 kPa 或更高),但应权衡由此所获得的任何益处及这样操作所增加的成本之间的关系。

所需的时间可为几秒至许多小时(如 2 秒至 24 小时),这取决于具体的操作条件和方法。

所述不饱和化合物在每个分子中可含有 2 至大约 30 个碳原子。可具有式 $R^4CH=CH-CH=CR^5$ 、 $CH=CH-(CH_2)_q-R^6$ 、 $CH_3-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_q-R^6$ 的结构及其两种或多种的组合,其中 R^4 和 R^5 各自独立为 H、 C_1 至 C_3 的烷基或其组合; R^6 为 H、CN、 CO_2R^7 、具有 1 至大约 20 个碳原子的全氟烷基; n 为 0 至 12 的整数;当 R^6 为 H、 CO_2R^7 或全氟烷基时, q 为 0 至 12 的整数;当 R^6 为 CN 时, q 为 1 至 12 的整数;并且 R^7 为 C_1 至 C_{20} 的烷基或环烷基、 C_6 至 C_{20} 的亚芳基或其组合。

所述不饱和化合物可为非环的、脂族单烯键式不饱和化合物或环状不饱和化合物或者它们的组合。烯键式不饱和化合物的非限制性例子如式 V 和 VII 所示,并且可分别由式 VI 和 VIII 举例说明所制得的相应端腈化合物,其中 R^6 与上文公开的相同。



所述氢氰化反应产生了内腈以及端腈。优选产物为端腈。式 V

的原料化合物产生式 VI 的端腈，而式 VII 的原料化合物产生式 VIII 的端腈。

适合的不饱和化合物包括但不限于含有 2 至大约 30 个碳原子的烯键式不饱和有机化合物。适合的烯键式不饱和化合物的例子包括乙烯、丙烯、1-丁烯、2-戊烯、2-己烯及其两种或多种的组合。所述不饱和化合物也可作为二烯键不饱和化合物，如丙二烯。其它适合的取代烯键式不饱和化合物为 3-戊烯腈、4-戊烯腈、3-戊烯酸甲酯、它们的两种或多种的组合，以及具有全氟烷基取代基的烯键式不饱和化合物，例如 C_bF_{2b+1} ，其中 b 为高达 20 的整数。也可使单烯键式不饱和化合物与酯基共轭，如 2-戊烯酸甲酯。优选的不饱和化合物为线性链烯、线性链烯腈、线性链烯酸酯、线性 2-链烯酸酯、全氟烷基乙烯和它们的两种或多种的组合。最优选的基体包括 3-和 4-戊烯腈、2-、3-和 4-戊烯酸烷基酯和 $C_bF_{2b+1}CH=CH_2$ (其中 b 为 1 至 12) 以及它们的两种或多种的组合。特别优选的烯烃为 3-戊烯腈和 4-戊烯腈。优选所述戊烯腈包括少于 100ppm 的过氧化物。

当使用非共轭非环脂族单烯键式不饱和化合物时，高达约 10% 重量的所述单烯键式不饱和化合物可以共轭异构体形式存在，其本身可经历氢氰化。例如，当使用 3-戊烯腈时，其中多至 10% 重量为 2-戊烯腈(本文使用的术语"戊烯腈"与"氟基丁烯"含义相同)。合适的不饱和化合物包括非取代烃以及用不攻击催化剂的基团(如氟基)取代的烃。

优选的产物为端烷烃腈、线性二氟基亚烷基、线性脂族氟基酯、3-(全氟烷基)丙腈及其两种或多种的组合。最优选的产物为己二腈、5-氟基戊酸烷基酯、 $C_bF_{2b+1}CH_2CH_2CN$ (其中 b 为 1 至 12) 以及它们的两种或多种的组合。

可在一种或多种同时影响催化剂体系的活性和选择性的路易斯酸促进剂存在下实施本发明的方法。所述促进剂可为无机或有机金属化合物，其中阳离子选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、锌、

硼、铝、钇、锆、铈、钼、镉、镱、镧、钕、钐和锡。实例包括 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoI_2 、 FeI_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 、 TiCl_2 、 $\text{ClTi}(\text{OiPr})_2$ 、 MnCl_2 、 ScCl_3 、 AlCl_3 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{异-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 Ph_2AlCl 、 PhAlCl_2 、 ReCl_5 、 ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3 、 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、 SmCl_3 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ ，其中 $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ 和 TaCl_5 。在美国专利号 3,496,217; 3,496,218 和 4,774,353 中公开了更多合适的促进剂，将这些公开的内容结合到本文中。这些促进剂包括金属盐(例如 ZnCl_2 、 CoI_2 和 SnCl_2)和有机金属化合物(例如 R^8AlCl_2 、 $\text{R}^8\text{SnO}_3\text{SCF}_3$ 和 R^8B ，其中 R^8 为烷基或芳基)。美国专利号 4,874,884(通过引用结合到本文中)描述了如何选择可增效的促进剂组合以提高催化剂体系的催化活性。优选的促进剂包括 CdCl_2 、 FeCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ 。反应中存在的促进剂与 VIII 族过渡金属的摩尔比可在大约 1:16 至大约 50:1 的范围。

也可用共轭烯烃实施氢氰化。使用共轭烯烃时，可任选使用路易斯酸。含有大约 4 至大约 15，优选 4 至 10 个碳原子的共轭烯烃的例子为 1,3-丁二烯、顺式-和反式-2,4-己二烯、顺式-和反式-1,3-戊二烯、1,3-环辛二烯以及它们的两种或多种的组合。特别优选丁二烯，因为它在制备己二腈时具有重大的商业价值。优选所述丁二烯包括少于 20 ppm 的叔丁基儿茶酚、少于 500 ppm 的乙烯基环己烯和少于 100ppm 的过氧化物。

下式 IX 和 X 举例说明了一些合适的原料共轭烯烃，其中每个 R^9 和 R^{10} 独立地为 H 或 C_1 至 C_3 的烷基。



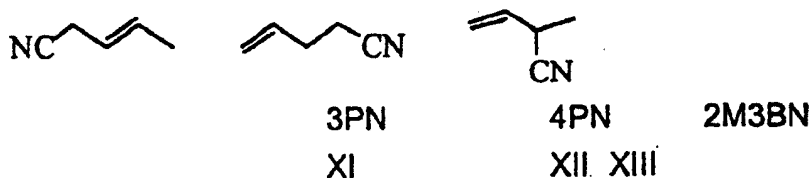
1,3-丁二烯

IX

X

式 XI、XII 和 XIII 代表由 1,3-丁二烯和 HCN 得到的产物，其中

3PN 为 3-戊烯腈, 4PN 为 4-戊烯腈和 2M3BN 为 2-甲基-3-丁烯腈。



可用与上述单烯键式不饱和化合物相同方法实施共轭烯烃与含 HCN 流体的反应。

使用本发明的含磷配体的异构化

在本发明的第十一方面, 可用式 I 和/或 II 的单体和/或本发明的配体组合物形成催化剂, 所述催化剂可用于将支化腈异构化成线性腈。所述异构化包括在足以形成烯基腈的条件下使烯基腈与上文公开的催化剂接触。所述方法可使用或不使用路易斯酸。适合的烯基腈的例子包括但不限于 2-烷基-3-单烯腈、3-烯腈或其组合。所述异构化可在与上述氢氰化基本相同的条件下实施。优选支化腈含有少于 100 ppm 的过氧化物。

可如上所述通过氢氰化二烯烃制备用作异构化原料的 2-烷基-3-单烯腈或者由任何其它来源获得。用作异构化原料的 2-烷基-3-单烯腈中的烯烃双键不能与氰基的三键共轭。适合的原料 2-烷基-3-单烯腈也可具有其它不攻击催化剂的基团, 包括例如另一个氰基。优选的原料 2-烷基-3-单烯腈包括 5 至 8 个碳原子, 同时不包括任何其它取代基。2-甲基-3-丁烯腈是特别重要的原料, 因为它可用于制备己二腈。其它代表性的腈原料包括 2-乙基-3-丁烯腈和 2-丙基-3-丁烯腈。

当所述原料腈为 2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN, 上式 XIII)时, 异构化产物为如上文式 XI 和 XII 所示的 3PN 和 4PN。

本发明的异构化法可在例如大气压和 10 至 200°C, 优选 60 至

150°C的任何温度下实施。但是,所述压力并不严格,可高于或低于大气压(如果需要的话)。可在液相或气相(与较易挥发的2-甲基-3-丁烯腈反应物和线性戊烯腈产物有关)中使用任何常规的间歇或连续流动法。所述反应器可为任何耐机械或化学腐蚀材料,一般为玻璃或惰性金属或合金,如镍、铜、银、金、铂、不锈钢、Monel®金属合金或Hastelloy®金属合金。

所述方法可在没有或有溶剂或稀释剂存在下实施。可使用任何对催化剂呈惰性或非破坏性的溶剂或稀释剂。适合的溶剂包括但不限于脂族或芳族烃(己烷、环己烷、苯)、醚(乙醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、苯甲醚)、酯(乙酸乙酯、苯甲酸甲酯)、腈(乙腈、苯甲腈)或其两种或多种的组合。

所述催化剂(VIII族金属的络合物,优选镍和聚合物型配体)基本上是不挥发的,而反应物2-甲基-3-丁烯腈和线性戊烯腈产物的挥发性较大。

因此,在连续流动法中,所述催化剂可为淤浆-液相操作流动体系的组分。它在半气相操作中也可作为可动的但非流动液态或者它在常规流动气相操作或流动液相操作中可为固定床态。

异构法所需的获得可行水平的转化(例如2-烷基-3-单烯腈至线性烯腈)的时间取决于反应温度,也就是在较低温度下操作一般比在较高温度下操作需要更长的时间。实际反应时间可为几秒至许多小时(2秒至大约24小时),取决于具体操作条件和方法。

对于间歇或连续操作来说,2-烷基-3-单烯腈与催化剂的摩尔比一般大于1:1,通常为大约5:1至20,000:1,优选100:1至5,000:1。

使用本发明的含磷配体的加氢甲酰基化

在本发明的第十二方面,可用式I和/或II的单体和/或本发明的配体形成催化剂,所得催化剂可用于将具有2至20个碳原子的不饱和和有机化合物或环状不饱和化合物加氢甲酰基化以制备相应的醛。

所述催化剂包括 VIII 族金属或与至少一种本发明的配体结合的 VIII 族金属的化合物。优选适于加氢甲酰基化的 VIII 族金属为铑、铱和铂，最优选铑。VIII 族金属可为化合物的形式，如氢化物、卤化物、有机酸盐、酮酸盐、无机酸盐、氧化物、羰基化合物、胺化合物或其两种或多种的组合。优选 VIII 族金属化合物为 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 IrSO_4 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ 、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ 和其中两种或多种的组合("acac"为乙酰丙酮酸酯基团；"OAc"为乙酰基；"COD"为 1,5-环辛二烯；"Ph"为苯基)。但是，应注意 VIII 族金属化合物不必限于上述列出的化合物。可根据本领域熟知的技术(例如 PCT 专利申请 WO 9530680、美国专利号 3,907,847 和 J. Am. Chem. Soc., 1993,115, 2066 中描述的技术，通过引用将其结合到本文中)制备或生成适于加氢甲酰基化的铑化合物。含用本发明的聚合物型亚磷酸酯配体置换的配体的铑化合物为优选铑源。这类优选的铑化合物的例子为 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCHCO}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$ 、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、 $\text{Rh}(\text{2-乙基己酸酯})$ 及其两种或多种的组合。

催化剂中过渡金属的用量可改变并且可通过权衡催化剂活性和方法的经济性来确定。一般聚合物型配体与过渡金属的摩尔比为大约 1:1 至大约 100:1, 优选大约 2:1 至大约 20:1 摩尔磷每摩尔金属。

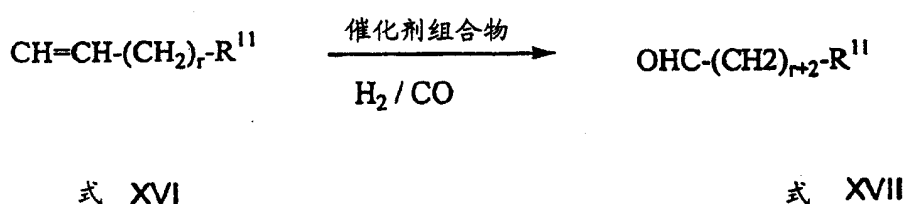
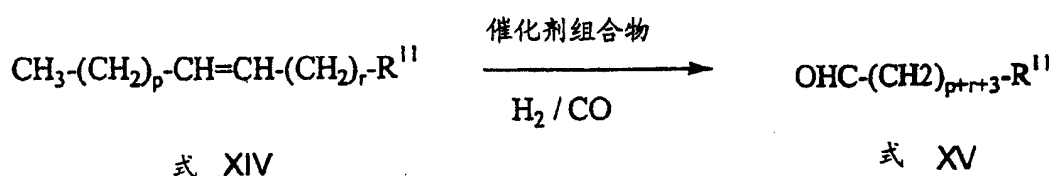
加氢甲酰基化法的反应物为分子中具有至少一个" $\text{C}=\text{C}$ "键和优选 2 至大约 20 个碳原子的不饱和有机化合物。适合的烯键式不饱和有机化合物的例子包括但不限于线性末端烯烃(即乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯和 1-十二碳烯)；环状烯烃(即环己烯、环戊烯)；支化末端烯烃(也就是异丁烯和 2-甲基-1-丁烯)；线性内烯烃(即顺式-和反式-2-丁烯、顺式-和反式-2-己烯、顺式-和反式-2-辛烯和顺式-和反式-3-辛烯)；支化的内烯烃(2,3-二甲基-2-丁烯、2-甲基-2-丁烯

和 2-甲基-2-戊烯); 端烯烃; 内烯烃混合物(即通过丁烯的二聚制备的辛烯); 环状烯烃(即环己烯和环辛烯); 以及其中两种或多种的组合。

适合的不饱和化合物的例子也包括用不饱和烃基取代的化合物, 包括含芳族取代基的烯烃化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和烯丙基苯。

也可用一个或多个含杂原子如氧、硫、氮或磷的官能团取代不饱和有机化合物。这些被杂原子取代的、烯键式不饱和有机化合物的例子包括乙烯基甲基醚、油酸甲酯、油醇、3-戊烯腈、4-戊烯腈、3-戊烯酸、4-戊烯酸、3-戊烯酸甲酯、7-辛烯-1-醛、丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯醛、烯丙基醇、3-戊烯醛、4-戊烯醛以及其中两种或多种的组合。

本发明的加氢甲酰基化方法可举例如下:



在上述反应方程式中, R^{II} 为 H、-CN、 $-\text{CO}_2\text{R}^{\text{I}2}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{I}2}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OR}^{\text{I}2}$ 、OH 及其两种或多种的组合; p 为 0 至 12 的整数; 并且 r 为 0 至 12 的整数。每个 $\text{R}^{\text{I}2}$ 独立地选自 H、 C_1 至 C_{20} 的支链或直链烷基、 C_1 至 C_{20} 的环烷基和 C_6 至 C_{20} 的芳基。

特别优选的不饱和有机化合物为 3-戊烯腈、3-戊烯酸、3-戊烯醛、烯丙基醇和 3-戊烯酸烷基酯如 3-戊烯酸甲酯及其两种或多种的组合。优选 3-戊烯腈、3-戊烯酸、3-戊烯醛、烯丙基醇和 3-戊烯酸烷基酯,

如 3-戊烯酸甲酯和它们的两种或多种的组合。对催化剂有害的杂质应保持在最低含量。优选不饱和有机化合物含有少于 100ppm 的过氧化物。按照本发明的方法，由这些化合物中的任一种制备的线性醛化合物可有利地用于制备尼龙-6 和/或尼龙-6,6 的前体，即 ϵ -己内酰胺、己二胺、6-氨基己酸、6-氨基己腈或己二酸。

本发明的加氢甲酰基化方法也可用包括两种或多种不饱和有机化合物的混合物来实施。例如，3-戊烯腈可存在于含有 4-戊烯腈的混合物中。由于 4-异构体以与对应的 3-异构体相似的方式反应生成所需的线性醛，所以异构体的混合物可直接用于本发明的方法中。

3-戊烯腈可存在于含不影响加氢甲酰基化反应的杂质的混合物中。这类杂质的例子有 2-戊烯腈。

可通过本领域技术人员熟知的任何方法来实施本发明的加氢甲酰基化过程，例如在美国专利号 4,769,498 中公开的方法，通过引用将其结合到本文中。一般可在任何足以制备所需醛的条件下实施本发明方法。例如，温度可为大约 0°C 至 200°C，优选大约 50 至 150°C，并更优选 85°至 110°C。压力可由大气压变至 5MPa，优选 0.1 至 2 MPa。压力通常等于混合的氢气和一氧化碳的分压。也可存在惰性气体；当存在惰性气体时，压力可由大气压变至 15MPa。氢气与一氧化碳的摩尔比通常在 10:1 至 1:10 之间，并且氢气摩尔数/一氧化碳摩尔数优选在 6:1 至 1:2 之间。最优选一氧化碳与氢气的比例为 1:1。

可选择催化剂的用量，这样可获得有利的催化剂活性和方法经济性。通常，反应物可包括不饱和有机化合物、催化剂组合物和溶剂(如果需要的话)，其中过渡金属的用量(按游离金属计算)可在 10 至 10,000 ppm 之间并且更优选在 50 至 1,000 ppm 之间。

溶剂可为加氢甲酰基化反应的反应物本身的混合物，例如起始的不饱和化合物、醛产物和/或副产物。其它适合的溶剂包括饱和烃(即煤油、矿物油或环己烷)、醚(即二苯醚或四氢呋喃)、酮(即丙酮、环己酮)、腈(即乙腈、己二腈或苯腈)、芳族化合物(即甲苯、苯或二甲

苯)、酯(即戊酸甲酯、己内酯)、二甲基甲酰胺或其中两种或多种的组合。

可在溶液或在气相中实施加氢甲酰基化法。当在气相中实施加氢甲酰化时,优选的温度范围是大约 50°C 至大约 180°C,最优选大约 90°C 至 110°C。必须选择足够高的温度以保持全部反应物和产物为气相,但是也须低至以防止催化剂分解的温度。具体的优选温度在某一程度上取决于所使用的催化剂、所使用的烯烃化合物和所需的反应速率。操作压力无需特别严格并且可为大约 0.1 至 1.0 MPa。必须选择压力与温度的组合,以致可保持反应物和产物为气相。将指定的催化剂装入反应器(如管状反应器)中,小心避免使对氧气敏感的催化剂暴露于空气的氧气中。然后,使所需烯烃化合物、一氧化碳和氢气以及任何需要的稀释剂如氮气、氦气或氩气的气态混合物流经反应器同时与催化剂接触。反应产物通常在室温下为液体并且可方便地通过冷却回收。反应器的流出物可直接与样品阀相连并且通过气相色谱分析。可定量地用 30 米长的 DB-Wax[®]毛细管气相色谱柱分离和分析醛产物,如由丙烯加氢甲酰基化得到的线性和支化的丁醛。

为实施本文描述的氢氰化,异构化和加氢甲酰基化,需要非氧化的环境以防止催化剂的氧化钝化。因此,虽然可使用空气(如果需要,可经氧化损失一定比例的催化剂活性),但是优选使用惰性气氛例如氮气。对催化剂有害的杂质应保持在最低含量。

提出以下实施例以进一步举例说明本发明的具体特征和实施方案,包括制备聚合物型基体(其上可形成含磷配体)的各种方法和形成含磷配体组合物的各种方法。以下实施例并非起限定作用。类似地,采用具体的反应和化合物(结构由化学式确定)举例说明形成相关含磷双齿配体组合物的反应路线。应理解可存在本领域熟知的其它产物种类和分布并且与这种组合物有关的任何性能数据是来自使用未经隔离或分离的具体化合物所制备的混合物。除非另外说明,否则所

有份数、比例和百分比是按重量计算。

在实施例中, 3PN 代表 3-戊烯腈, AND 代表己二腈, COD 代表 1,5-环辛二烯, THF 代表四氢呋喃, Vazo®64 自由基引发剂代表 E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. 的 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈); AIBN 代表 2,2'-偶氮二异丁腈, DVB 代表二乙烯基苯并且 oTTP 代表亚磷酸三(邻-甲基苯基)酯。

在评价各个含磷配体组合物的性能时, 除非另外说明, 否则使用以下通用方法:

氢氰化反应的催化剂的制备

方法 A 通过将 0.0039 克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.014 mmol) 在 0.320 mL 甲苯中的溶液加到各个定量溶于 0.200 mL THF 中的待评价聚合物型含磷配体组合物中以制备催化剂溶液。

方法 B 将指定重量的含 Ni 固体装入配有隔膜盖的反应管瓶中, 并将如此制备的催化剂溶液用于丁二烯的氢氰化和 2-甲基-3-丁烯腈 (2M3BN) 的异构化并且在用于 3-戊烯腈的氢氰化之前使其与 0.125 mL THF 接触 30 分钟。

反应的通用方法

丁二烯的氢氰化: 如果根据方法 A 制备所述催化剂, 则将 0.074 mL 上述催化剂溶液(名义上含有约 0.0020 mmol Ni)分别加到 2 个配有隔膜盖的反应管瓶中。如果根据方法 B 制备所述催化剂, 则可按照说明使用所有催化剂样品。将所述反应管瓶冷却至 -20°C 并且将 120 μL HCN 在戊腈中的溶液 (0.830 mmol HCN) 和 280 μL 丁二烯 (BD) 在甲苯中的溶液 (0.925 mmol BD) 加入各个管瓶中。密封管瓶并且放入温度设于 80°C 的热方形反应器中。在 3 小时后取出样品并且由冷却至 -20°C 猝灭反应。然后在乙醚中稀释反应混合物并且通过 GC (以戊腈为内标) 分析产物的分布。结果以转化成有效腈 (3-戊烯腈 (3PN) 和 2-甲基-3-

丁烯腈(2M3BN))的起始 HCN 的相对百分比表示。

2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)的异构化: 如果根据方法 A 制备所述催化剂, 则将 0.082mL 上述催化剂溶液(名义上含有 0.0022 mmol Ni)分别加到 2 个配有隔膜盖的反应管瓶中。如果根据方法 B 制备所述催化剂, 则可按照说明使用所有催化剂样品。将 130 μ L 含 2M3BN 和戊烯腈的冷溶液(0.930mmol 2M3BN)加到反应管瓶中。密封管瓶并且放入温度设于 125 $^{\circ}$ C 的热方形反应器中。在 3 小时后取出样品、冷却并且在乙醚中稀释。用 GC(以戊腈为内标)分析产物的分布。结果以 3PN/2M3BN 的比例表示。

3-戊烯腈(3PN)的氢氰化: 如果根据方法 A 制备所述催化剂, 则将 0.116mL 上述催化剂溶液(名义上含有 0.00312 mmol Ni)分别加到 2 个配有隔膜盖的反应管瓶中。如果根据方法 B 制备所述催化剂, 则可按照说明使用所有催化剂样品。将 13 μ L ZnCl₂(0.0067mmol ZnCl₂) 在 3PN 中的溶液加到配有隔膜的反应管瓶中。将管瓶冷却至 -20 $^{\circ}$ C 并且加入 125 μ L HCN、3PN 和 2-乙氧基乙基醚(0.396mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)溶液。用于氢氰化和加氢甲酰基化的 3PN 含有接近 97% 的叔-3-戊烯腈(GC)。密封管瓶并且在室温下放置 24 小时。用乙醚稀释反应混为并且用 GC(以 2-乙氧基乙基醚为内标)分析产物的分布。结果以转为二腈产物的起始戊烯腈的相对百分比和基于 HCN 的产率百分比表示。对线性己二腈(ADN)异构体的选择性以反应混合物中 AND 的百分比表示。

也可通过将 HCN 缓慢加至所述反应混合物中以实施 3-戊烯腈的氢氰化。在恒温控制的油浴中加热所述催化剂组合物和 3-戊烯腈。通过将干燥氮气载气通入液态 HCN(保持在 0 $^{\circ}$ C 的循环浴中)中以将 HCN 作为 HCN/N₂ 气体混合物输送到烧瓶中, 提供了含大约 35% 体积 HCN 的蒸汽流。氮气流的速率决定了 HCN 的运输速率。通过气相色谱(GC)定期分析样品。

3-戊烯腈的加氢甲酰基化: 根据以下方法实施加氢甲酰基化试

验。在干燥箱中，制备含有 3-戊烯腈(5.0g)、 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (2.5mg)和 1,2-二氯苯(内标, 0.27M)的溶液。将这种溶液加到包括接近两摩尔当量载体上的磷化合物/当量铑的有玻璃内衬的压力容器中。密封所述反应器，用 1:1 摩尔比的 CO/H_2 加压至 65psi，加热至 95°C 并保持 3 小时。冷却所述反应器并且减压，在具有 DB5 熔融石英毛细管柱(30 米, 0.32 mm 的内径, 0.25 μm 的膜厚)的 HP 5890A 色谱仪(购自 J. B. Scientific.公司)上对反应混合物的样品进行气相色谱分析。

实施例

实施例 1

第 2 方面：制备烯键式不饱和含磷双齿配体(1)：在氮气氛下，向配有磁力搅拌棒的 100 mL 烧瓶中加入 2.450 g 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、0.865g 丙烯酰氯、40mL 甲苯和 8mL THF。将所述混合物冷却至 -30°C 并且加入在 15mL 甲苯中的 1.2g 三乙胺。在真空下除去大约四分之一的溶剂并将所述混合物冷却至 -30°C 。向这个混合物中加入 2.266g 2-异丙基苯酚的二氯亚磷酸酯和 1.2g 三乙胺在 10mL 甲苯中的溶液。将所述混合物搅拌一个半小时并且冷却至 -30°C 。向所述混合物中加入 1.157g 3,3',5,5'-四甲基-2,2'-联苯酚和 1.2g 三乙胺。使所述混合物保持在 -30°C 下过夜，然后过滤。除去溶剂以得到 5.978 g 胶粘的棕色固体(^{31}P NMR, CDCl_3 : 142.21、142.15、135.20、135.11、134.74、134.29、132.01、131.96 和 131.13)。

实施例 1A

第 9 方面：制备催化剂：根据方法 A，用 50mg(0.042mmol)含有实施例 1 中描述的烯键式不饱和双齿磷配体的组合物制备催化剂。用上述方法评价丁二烯的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面：丁二烯的氢氰化：分析显示 87% 的起始 HCN 被转化成有效腈，同时 3-戊烯腈与 2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)

为 1.13。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)显示 19.4% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 54%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 93.7%。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC 分析(以戊腈为内标)表明 3PN/2M3BN 的比例为 1.1。

实施例 2

第 3 方面: 烯键式不饱和配体(1)的聚合: 向实施例 1 中制备的 1.230g 胶粘的棕色固体中加入 10mL 甲苯和 20 毫克 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(由 E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. 出售的 Vazo®64 自由基引发剂)。将所述混合物加热至 65℃ 并保持两天, 加热至 70℃ 并再保持一天。加入乙腈并在真空下除去甲苯溶剂。向残留物中加入 30mL 乙腈以制备黄色固体。倒出乙腈溶剂并在真空下干燥残留物(³¹P NMR, CDCl₃: 141.43、134.39、134.30、133.97、133.48、132.85 和 131.21; 元素分析: 74.81 % C; 6.99 % H; 4.31 % P)。

实施例 2A

第 9 方面: 制备催化剂: 根据方法 A, 用 50mg(0.042mmol)实施例 2 的聚合物制备催化剂。

用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 86.2% 的起始 HCN 被转化成有效腈(3PN/2M3BN = 1.6)。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)显示 33.2% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 92%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 93.3%。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分

析表明 3PN/2M3BN 的比例为 16.3。

实施例 2B

第 12 方面：用实施例 2 中描述的聚合物型亚磷酸酯将 3PN 加氢甲酰基化：GC 分析显示 34% 的 3PN 转变成含有单醛和戊腈的混合物；对 5-甲酰基戊腈的选择性：16% 摩尔；产物醛的线性：19%。

实施例 3

第 3 方面：烯键式不饱和配体(1)与丙烯酸甲酯的共聚：向实施例 1 中制备的 0.760g 胶粘的棕色固体中加入 10mL 甲苯、55 毫克丙烯酸甲酯和 20 毫克 Vazo®64 自由基引发剂。将所述混合物在 65℃ 下加热 2 天并且在 70℃ 下再加热一天。在真空下除去甲苯溶剂并加入 30mL 乙腈。倒出乙腈溶剂并在真空下干燥黄色固体(在 CDCl₃ 中的 ³¹P NMR: 142.22、135.21、135.13、134.78、134.32、133.63、132.04 和 131.30；元素分析：73.56% C；7.09% H；4.61% P)。

实施例 3A

第 9 方面：制备催化剂：根据方法 A，用 54mg(0.042mmol)实施例 3 中的聚合物制备催化剂。

用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面：丁二烯的氢氰化：分析显示 86.1% 的起始 HCN 被转化成有效腈(3PN/2M3BN = 2.0)。

第 10 方面：3-戊烯腈的氢氰化：GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)显示 32.7% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 90.3%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 93.3%。

第 11 方面：2-甲基-3-丁烯腈的异构化：GC(以戊腈为内标)分析表明 3PN/2M3BN 的比例为 15.6。

实施例 3B

第 12 方面: 用实施例 3 中描述的聚合物型亚磷酸酯将 3PN 加氢甲酰基化: GC 分析显示 33% 的 3PN 转变成含有单醛和戊腈的混合物; 对 5-甲酰基戊腈的选择性: 31% 摩尔; 产物醛的线性: 39%。

实施例 4

第 3 方面: 烯键式不饱和配体(1)与双酚 A 二甲基丙烯酸酯的共聚: 向实施例 1 中制备的 0.650g 胶粘的棕色固体中加入 10mL 甲苯、199 毫克双酚 A 二甲基丙烯酸酯和 20 毫克 Vazo®64 自由基引发剂。将所述混合物在 65℃ 下加热 2 天并且在 70℃ 下再加热一天。在真空下除去甲苯溶剂并加入 30mL 乙腈。倒出乙腈溶剂并在真空下干燥残留的聚合物型黄色固体。所述固体在 CDCl_3 中溶胀但不溶。

第 9 方面: 制备催化剂: 向 0.725g 上述黄色固体中加入 4mL 甲苯。搅拌所述混合物 30 分钟, 然后加入 87mg $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和另外的 4mL 甲苯。在减压除去溶剂之前, 搅拌所述混合物一小时。

实施例 4A

每次筛选使用 14 毫克实施例 4 制备的催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 72.9% 的起始 HCN 被转化成有效腈($3\text{PN}/2\text{M3BN} = 7.78$)。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 30.3% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 84%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 94.0%。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 $3\text{PN}/2\text{M3BN}$ 的比例为 15.2。

实施例 5

第 3 方面: 烯键式不饱和配体(1)与 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙

烷的二丙烯酸酯的共聚: 向实施例 1 中制备的 0.640g 胶粘的棕色固体中加入 10mL 甲苯、0.196 克 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的二丙烯酸酯和 20 毫克 Vazo®64 自由基引发剂。将所述混合物在 65℃ 下加热 2 天并且在 70℃ 下再加热一天。在真空下除去甲苯溶剂并加入 30mL 乙腈。倒出乙腈溶剂并在真空下干燥残留的聚合物型黄色固体。所述固体在 CDCl_3 中溶胀但不溶。

第 9 方面: 制备催化剂: 向 0.707g 实施例 5 的固体中加入 4mL 甲苯。在搅拌 30 分钟后, 加入 85mg $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 。加入另外的 4mL 甲苯并搅拌所述混合物一小时。在真空下除去溶剂并且真空干燥残余物。

实施例 5A

每次筛选使用 14 毫克实施例 5 制备的催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 80.4% 的起始 HCN 被转化成有效腈($3\text{PN}/2\text{M3BN} = 4.95$)。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 31.3% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 86%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 94.5%。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 $3\text{PN}/2\text{M3BN}$ 的比例为 15.5。

实施例 5B

第 12 方面: 用实施例 5 中描述的聚合物型亚磷酸酯将 3PN 加氢甲酰基化: GC 分析显示 26% 的 3PN 转变成含有单醛和戊腈的混合物; 对 5-甲酰基戊腈的选择性: 34% 摩尔; 产物醛的线性: 45%。

实施例 6

第 2 方面: 制备烯键式不饱和配体(6): 向配有磁力搅拌棒的烧

瓶中加入 0.248 g 邻甲酚的二氯亚磷酸酯、0.391 克 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷单丙烯酸酯(源自丙烯酰氯和 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的反应)和 15mL 甲苯。将所述混合物冷却至-30℃并且加入预冷的三乙胺(0.212g)在 10mL 甲苯中的溶液。将所述淤浆搅拌 2 小时。溶液的 ^{31}P NMR: 162.91(主峰)以及在 165.46 和 161.65 的次峰。将所述混合物冷却至-30℃并加入 0.206g 3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯酚。加入更多三乙胺(0.2g)。使所述混合物搅拌过夜,然后过滤并除去溶剂以得到 0.765 g 胶粘不透明的固体(^{31}P NMR(CDCl_3): 135.45、135.17、135.13、135.03、132.84、132.76、132.67、132.56、132.51、132.45、132.35、132.27、132.07、131.98、127.75 和 127.70)。

实施例 6A

第 9 方面: 制备催化剂: 根据方法 A, 用 51mg(0.042mmol)含有实施例 6 中的单体型双齿磷配体制备催化剂。

用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 88.0% 的起始 HCN 被转化成有效腈($3\text{PN}/2\text{M3BN} = 0.87$)。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 21.5% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 59%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 95.8%。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 $3\text{PN}/2\text{M3BN}$ 的比例为 2.05。

实施例 7

第 3 方面: 聚合烯键式不饱和配体(6): 向 0.700 克实施例 6 中制备的胶粘的不透明固体中加入 10mL 甲苯。将所述混合物冷却至-30℃并且加入 20 毫克 Vazo[®]64 自由基引发剂。将所述混合物在 65℃下

加热 2 天并且在 70℃ 下再加热一天。在真空下除去甲苯溶剂并加入 30mL 乙腈。倒出乙腈溶剂并在真空下干燥以得到白色固体(元素分析: 74.30 % C; 7.35 % H; 4.34 % P)。

实施例 7A

第 9 方面: 制备催化剂: 根据方法 A, 用 51mg(0.042mmol)含有实施例 7 中的聚合物制备催化剂。

用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 86.1 % 的起始 HCN 被转化成有效腈($3PN/2M3BN = 0.76$)。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 32.6 % 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 90 %)。对线性 ADN 异构体的选择性为 89.0 %。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 $3PN/2M3BN$ 的比例为 16.5。

实施例 7B

第 12 方面: 用实施例 7 中描述的聚合物型亚磷酸酯将 3PN 加氢甲酰基化: GC 分析显示 41 % 的 3PN 转变成含有单醛和戊腈的混合物; 对 5-甲酰基戊腈的选择性: 54 % 摩尔; 产物醛的线性: 71 %。

实施例 8

第 2 方面: 制备烯键式不饱和配体(8): 在氮气氛围下, 向配有磁力搅拌棒的 100mL 烧瓶中加入 1.880 克 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、0.664 g 丙烯酰氯和 40mL THF。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且加入预冷(在 -30℃)的三乙胺(1g)在 15mL THF 中的溶液。在真空下除去 THF 并且将剩余物溶于 50mL THF 中。向这种淤浆中加入 0.503 克三氯化磷。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且加入预冷(在 -30℃)的三乙

胺(0.5g)在 10mL THF 中的溶液。将所述淤浆搅拌几天后,加入 0.598 克 3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'联苯酚,同时加入 1.2 克三乙胺。使所述混合物搅拌四十分钟,过滤并在真空下除去溶剂以得到 3.146g 黄色固体(^{31}P NMR(CDCl_3): 135.58、135.25、135.18、134.80、134.71、132.71、131.90、130.80、127.94 和 127.87)。

实施例 8A

第 9 方面: 制备催化剂: 根据方法 A, 用 68mg(0.042mmol)含有实施例 8 中的单体型双齿磷配体的组合物制备催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 84.8% 的起始 HCN 被转化成有效腈($3\text{PN}/2\text{M3BN} = 0.51$)。

第 10 方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 31.0% 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 86%)。对线性 ADN 异构体的选择性为 92.8%。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 $3\text{PN}/2\text{M3BN}$ 的比例为 2.0。

实施例 9

第 3 方面: 聚合烯键式不饱和配体(8): 向 0.700 克实施例 8 中制备的单体型黄色固体中加入 1mL 甲苯并且加入 20 毫克 Vazo[®]64 自由基引发剂和 0.2mL THF。将所述混合物在 70℃ 下加热一天。除去溶剂并收集黄色聚合物固体。

第 9 方面: 制备镍催化剂: 向 565 毫克上述聚合物固体中加入 2mL 甲苯和 64 毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 。另外加入 1mL 甲苯并且搅拌所述淤浆 2 小时。将所述混合物在 -30℃ 的冰箱中储存过夜, 然后倒出甲苯溶剂并在真空下干燥所述固体。

实施例 9A

每次筛选使用 15 毫克实施例 9 的催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面：丁二烯的氢氰化：分析显示 75.0 % 的起始 HCN 被转化成有效腈($3PN/2M3BN = 2.35$)。

第 10 方面：3-戊烯腈的氢氰化：GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 30.9 % 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 85 %)。对线性 ADN 异构体的选择性为 92.2 %。

第 11 方面：2-甲基-3-丁烯腈的异构化：GC(以戊腈为内标)分析表明 $3PN/2M3BN$ 的比例为 15.8。

实施例 10

第 3 方面：烯键式不饱和配体(8)与丙烯酸甲酯的共聚：向 0.600 克实施例 8 的黄色固体中加入 1mL 甲苯、0.032 克丙烯酸甲酯、20 毫克 Vazo®64 自由基引发剂和 0.2mL THF。将所述混合物在 70℃ 下加热一天。除去溶剂并收集黄色固体。

第 9 方面：制备镍催化剂：向 550 毫克上述固体中加入 3mL 甲苯中并且搅拌所述混合物 30 分钟。向这个混合物中加入 59 毫克 $Ni(COD)_2$ 。搅拌所得的红色淤浆 45 分钟，在真空下除去甲苯溶剂并在真空下干燥残留的固体。

实施例 10A

每次筛选使用 15 毫克实施例 10 的催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面：丁二烯的氢氰化：分析显示 70.6 % 的起始 HCN 被转化成有效腈($3PN/2M3BN = 2.58$)。

第 10 方面：3-戊烯腈的氢氰化：GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 30.6 % 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 85 %)。对线性 ADN 异构体的选择性为 92.3 %。

第11方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 3PN/2M3BN 的比例为 15.2。

实施例 11

第3方面: 烯键式不饱和配体(8)与双酚 A 二甲基丙烯酸酯共聚: 向 0.600 克实施例 8 的黄色固体中加入 1mL 甲苯、0.134 克双酚 A 二甲基丙烯酸酯、20 毫克 Vazo®64 自由基引发剂和 0.2mL THF。将所述混合物在 70℃ 下加热一天。除去 THF 溶剂并收集黄色固体。

第9方面: 制备镍催化剂: 向 675 毫克上述固体中加入 3mL 甲苯并且搅拌所述混合物 30 分钟。向这个混合物中加入 62 毫克 Ni(COD)_2 。搅拌所得的红色淤浆 30 分钟, 在真空下除去甲苯溶剂并在真空下干燥所述固体。

实施例 11A

每次筛选使用 18 毫克来自实施例 11 的催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第10方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 75.3 % 的起始 HCN 被转化成有效腈($3\text{PN}/2\text{M3BN} = 3.04$)。

第10方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC 分析(用 2-乙氧基乙醚做内标)结果显示 30.3 % 的起始戊烯腈转为二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 84 %)。对线性 ADN 异构体的选择性为 91.5 %。

第11方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 3PN/2M3BN 的比例为 15.9。

实施例 11B

第10方面: 用镍催化剂将 3-戊烯腈半间歇式氢氰化: 将装有 0.567 克上述催化剂、0.027 克氯化锌、5mL 甲苯和 0.2mL 3PN 的反应混合物的密闭反应器置于 50℃ 的油浴中, 通入用 HCN 饱和的氮气(流速为 24cc/min.)。所述反应物在 50℃ 下加热 1 小时, 然后在 70℃ 下加

热 30 分钟。将氮气流速降低至 12cc/min.并且使所述反应在 70℃下再运行 90 分钟。然后升温至 80℃并且再持续反应 90 分钟。GC 分析显示 68% 的 3-戊烯腈转变成二腈, 同时 AND 的选择性为 89%。

实施例 12

第 2 方面: 制备烯键式不饱和配体(12): 在氮气氛下, 向配有磁力搅拌棒的 100mL 烧瓶中加入 0.931 克 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的单丙烯酸酯(由丙烯酰氯与的 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷反应制备)、0.627 g 邻甲酚的二氯亚磷酸酯和 40mL 甲苯。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且加入经预冷(在 -30℃)的 0.4 克三乙胺在 15mL 甲苯中的溶液。搅拌 2 小时之后, ^{31}P NMR(CDCl_3)显示 162.8ppm 处有一个峰。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且加入 0.448 克 3,3',4,4',5,5'-六甲基-2,2'-联苯酚和 0.65 克三乙胺在 2mL THF 中的溶液。搅拌过夜之后, 将所述混合物过滤并且在真空下除去 THF 以得到黄色固体。将所述固体溶于 10mL 甲苯并且加入 0.8 克三乙胺在 5mL THF 中的溶液。将所述混合物搅拌过夜并过滤。除去溶剂。 ^{31}P NMR 显示仍然存在一些二氯亚磷酸酯。将所述残留物溶于 THF 中并且加入 0.75 克三乙胺。在搅拌过夜之后, 使所述混合物经硅胶过滤, 并且在真空下除去溶剂。可回收 1.225 克黄色固体(^{31}P NMR(CDCl_3): 137.47、137.31、135.29、135.21、135.15、135.00、134.82、134.73、134.40、134.31、133.41、133.40、132.07、131.98、130.44、127.74 和 127.69)。

实施例 12A

第 9 方面: 制备催化剂: 根据方法 A, 用 50mg(0.042mmol)含有实施例 12 的单体型双齿磷配体制备催化剂。

用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化和 3PN 的氢氰化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 80.0% 的起始 HCN 被

转化成有效腈($3PN/2M3BN = 0.95$)。

第10方面: 3-戊烯腈的氢氰化: GC分析(用2-乙氧基乙醚做内标)结果显示26.8%的起始戊烯腈转为二腈产物(基于HCN计算的产率为74%)。对线性ADN异构体的选择性为95.5%。

第11方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明3PN/2M3BN的比例为4.0。

实施例 12B

第3方面: 聚合烯键式不饱和配体(12): 向0.657克在实施例12中制备的黄色单体型固体中加入0.9mL甲苯、100mL THF和20毫克Vazo®64自由基引发剂。将所述混合物在70℃下加热一天。除去THF溶剂并收集黄色聚合物型固体。

第9方面: 制备镍催化剂: 向375毫克上述聚合物型固体中加入5mL甲苯和58毫克 $Ni(COD)_2$ 。搅拌所述混合物过夜。

第10方面: 3-戊烯腈的氢氰化: 将29毫克 $ZnCl_2$ 和5mL3PN加入混合物中。使所述混合物在50℃的油浴加热中并且以24cc/min.氮气流速通入HCN。反应90分钟后, GC分析显示3-戊烯腈的转化率为57.6%同时AND的选择性为92%。向所述混合物中加入5mL3PN并且使所述反应持续90分钟。此时, 停止输送HCN但是继续在50℃下反应120分钟。使所述混合物在氮气氛围和室温下静置过夜。GC分析显示3-戊烯腈的转化率为62%同时AND的选择性为91.3%。

配体循环: 此时, 经注射器将溶剂从反应器中除去。加入5mL甲苯、5mL3PN和29毫克 $ZnCl_2$ 以开始另外的反应。将所述反应物放在70℃的油浴中并且以30cc/min氮气流速通入HCN。然后使反应在室温下储存过夜。接着使所述混合物在70℃的油浴加热中并且以30cc/min氮气流速输送HCN 30分钟。GC分析显示3-戊烯腈的转化率为75%同时AND的选择性为92.2%。向这个混合物中加入5mL3PN。使所述混合物在70℃的油浴加热中并且以30cc/min氮气

流速输送 HCN 210 分钟。GC 分析显示 3-戊烯腈的转化率为 65 % 同时 AND 的选择性为 91.8 %。

实施例 12C

第 9 方面: 制备镍催化剂: 向 179 毫克来自实施例 12B 中制备的聚合物固体中加入 15mL THF。搅拌所述混合物过夜, 然后加入 27.5 毫克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 。在真空下除去溶剂并且真空干燥所述残留物。

每次筛选使用 11 毫克上述催化剂。用上述方法评价 BD 的氢氰化、2M3BN 的异构化。

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 分析显示 54 % 的起始 HCN 被转化成有效腈($3\text{PN}/2\text{M3BN} = 1.1$)。

第 11 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: GC(以戊腈为内标)分析表明 $3\text{PN}/2\text{M3BN}$ 的比例为 18.5。

实施例 13

制备 6,6'-二乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘:

在 75 °C, 用乙烯(200psi)给在 DMF(2mL)中的 6,6'-二溴-2,2'-二羟基-1,1'-联萘(0.694g, 1.56mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.020g, 5mol%)、 $\text{P}(\text{邻-甲基苯基})_3$ (0.080g, 15mol%)和 Et_3N (0.5mL)溶液加压 18 小时。用醋酸乙酯(20mL)稀释所得的混合物并且经 Celite 过滤, 随后用水(20mL)和盐水(20mL)洗涤。用 MgSO_4 干燥所述溶液并且蒸发以制得褐色的固体, 其中该固体由柱色谱纯化, 得到产率为 54 % 的所需产物(0.286g)。

第 2 方面: 制备二亚磷酸酯配体(13): 在氮气氛围下, 将冷(-30 °C)的 6,6'-二乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘(0.051g, $1.5 \times 10^{-4}\text{mol}$)和 Et_3N (0.040g, $3.9 \times 10^{-4}\text{mol}$)的 Et_2O (5mL)溶液缓慢地加到 2-异丙氧基苯酚(0.140g, $3.9 \times 10^{-4}\text{mol}$)的氯亚磷酸酯的 Et_2O (5mL)溶液中。使所述溶液温热至室温并且搅拌一小时。使反应混合物经 Celite 和氧化铝过滤。蒸发出挥发物, 得到白色粉末(0.100g), 产率为 67 %。

实施例 13A

第3方面：烯键式不饱和化合物(13)与二乙烯基苯聚合：在氮气气氛下，往配有 Teflon[®]氟聚合物树脂螺帽的管瓶中装入实施例 13 中描述的二亚磷酸酯(0.027g, 2.7×10^{-5} mol)、AIBN(0.002g)、DVB(0.1900g)和 THF(0.184g)。将这个管瓶拧紧并在 70℃的油浴中放置 24 小时。在聚合之后，将所述聚合物碾碎并且在真空下除去挥发物。所得的白色聚合物(0.350g)不溶于所有有机溶剂。元素分析：： 1.51%，基于 P 计算。

第9方面：制备镍催化剂：将甲苯(1mL)和 Ni(COD)₂(0.020g)的混合物加入上述聚合物。所述白色聚合物立即变成黄橙色。在搅拌接近一分钟之后，从吸附了溶液的聚合物中滤出溶液。用 THF(2 × 3mL)清洗黄橙色聚合物并且在真空下干燥。

第10方面：3-戊烯腈的氢氰化：按照上述方法，用样品(0.052g 聚合物，0.042mmol 二亚磷酸酯)评价 3PN 的氢氰化。GC 分析(用 2-乙氧基乙醚)显示 27.5% 的起始戊烯腈被转化成二腈产物(基于 HCN 计算的产率为 76%)。对线性 AND 异构体的选择性为 92.1%。

实施例 14

第2方面：制备烯键式不饱和二亚磷酸酯配体(14)：在氮气气氛下，将冷(-30℃)的 3,3',4,4',5,5',6,6'-八甲基-2,2'-二羟基-1,1'-联苯(0.100g, 0.67mmol)和 Et₃N(0.152g, 1.5mmol)的 Et₂O(5mL)溶液缓慢地加到反式-2-乙氧基-5-(1-丙烯基)苯酚(0.631g, 1.5mmol)的氯亚磷酸酯的 Et₂O(5mL)溶液中。使所述溶液温热至室温并且搅拌一小时。使反应混合物经 Celite 和氧化铝过滤。蒸发出挥发物，得到产率为 86% 的白色粉末(0.623g)。

实施例 14A

第3方面：烯键式不饱和化合物(14)与二乙烯基苯和苯乙烯聚合：

在氮气氛围下，往配有 Teflon[®]氟聚合物树脂螺帽的管瓶中装入实施例 14 中描述的二亚磷酸酯(0.100g, 0.09mmol)、AIBN(0.005g)、DVB(0.40g)、苯乙烯(0.70g)和 THF(1.5mL)。将这个管瓶拧紧并在 70 °C 的油浴中放置 48 小时。其后，加入 DVB(0.75g)和 AIBN(0.005g)并且将所述管瓶放回油浴。在 48 小时之后，将不透明地聚合物碾碎并且在真空下除去挥发物。所得的白色聚合物(0.137g)不溶于所有有机溶剂。

第 9 方面：制备镍催化剂：将甲苯(1mL)和 Ni(oTTP)₃(0.112g)的混合物加入上述聚合物。所述白色聚合物立即变成黄橙色。在搅拌接近一分钟之后，从吸附了溶液的聚合物中滤出溶液。用 THF(2 × 3mL)清洗所述黄橙色聚合物并且在真空下干燥。

实施例 14B

第 8 方面：丁二烯的氢氰化：通过将 5g HCN 与 15g 戊腈混合以制备 HCN 的溶液。通过将 2g 丁二烯与 6g 甲苯混合以制备丁二烯的溶液。向 30mg 实施例 14A 制备的镍催化剂中加入 0.28mL 丁二烯溶液和 0.12mL HCN 溶液。将所述混合物在 80 °C 下加热 3 小时。GC 分析显示 3-戊烯腈为 81 % 并且 2-甲基-3-丁烯腈为 5.7 %。

实施例 15

第 5.1 方面：6,6'-二乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘与苯乙烯聚合：在氮气氛围下，往配有 Teflon[®]氟聚合物树脂螺帽的管瓶中装入 6,6'-二乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘(0.500g, 1.48mmol)、AIBN(0.040g)、苯乙烯(4.0mL)和 THF(4.0mL)。将这个管瓶拧紧并在 70 °C 的油浴中放置 24 小时。在聚合之后，将所述聚合物碾碎并且在真空下除去挥发物。所得的白色聚合物(4.8g)不溶于所有有机溶剂。

实施例 16

第 5.2 方面：由实施例 15 的聚合物前体形成二亚磷酸酯配体：

在氮气氛围下，将邻甲酚(0.027g, 0.25mmol)在甲苯(5mL)中的冷(-30℃)溶液加到苯酚的氯亚磷酸酯(0.045g, 0.25mmol)和三正丁胺(0.047g, 0.25mmol)的甲苯(5mL)溶液中。使所述混合物在室温下搅拌 1.5 小时，其后，使其冷却至-30℃。将这个冷却的溶液加到实施例 15 的聚合物(0.328g, 0.10mmol)和三正丁胺(0.047g, 0.25mmol)的在甲苯(5mL)中的冷淤浆中。使这个混合物在室温下搅拌五小时。通过过滤分离所述聚合物产物并且用甲苯和乙腈洗涤。真空干燥之后，可得到胶粘的固体(0.350g)。

第 9 方面：制备镍催化剂：将这个聚合物(0.186g)与甲苯(3mL)混合并且冷却(-30℃)30 分钟，然后，加入 Ni(oTTP)_3 (0.055g)在甲苯(3mL)中的溶液并且在室温下搅拌 20 分钟。通过过滤分离所得的黄橙色固体(0.140g)并且在真空下干燥。

实施例 16A

第 10 方面：用实施例 16 中制备的镍催化剂将 BD 氢氰化：通过将 5g HCN 与 15g 戊腈混合以制备 HCN 的溶液。通过将 2g 丁二烯与 6g 甲苯混合以制备丁二烯的溶液。向 44mg 实施例 16 中制备的镍催化剂中加入 0.28mL 丁二烯溶液和 0.12mL HCN 溶液。将所述混合物在 80℃下加热 2 小时。GC 分析显示 3-戊烯腈为 8% 并且 2-甲基-3-丁烯腈为 5%。

实施例 17

第 2 方面：制备烯键式不饱和含磷双齿配体(17)：向配有磁力搅拌棒的 500mL 烧瓶中加入 8.500 g 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)和 3.001 克丙烯酰氯在 120mL THF 中的溶液。将三乙胺(3.542g)在 30mL THF 中的溶液在 60 分钟内滴加到所述无色溶液中。将所述淤浆在室温下搅拌四小时。基于峰面积计算，GC 分析(DB5 柱)显示含有 22% 的起始二醇、51% 的单丙烯酸酯和 25% 的二丙烯酸酯。将所述混合物冷

却至-30℃并且加入 1.821g 三氯化磷和 1.386g 邻甲酚的二氯亚磷酸酯在 10mL THF 中的溶液。将三乙胺(3.542g)在 30mL THF 中的预冷溶液(-30℃)在 60 分钟内滴加完毕。在室温下搅拌所述混合物两小时之后, ^{31}P NMR 显示在 161.96 和 161.77 处有主峰并且在 182.44、131.04 和 126.71 处有次要峰。再将所述淤浆冷却至-30℃并且加入 3.248g 3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-二羟基-1,1'-联苯和 3.2g 三乙胺。将所述混合物在室温下搅拌 2.5 小时。 ^{31}P NMR 显示在 131.82 处有主峰并且在 134.62、134.50、134.23、131.08 和 130.99 处有次要峰。所述淤浆经 Celite 过滤,用 THF 洗涤并用真空除去溶剂以得到 14.866 g 乳白色固体。元素分析: 3.70 % P。

实施例 17A

第 9 方面: 制备镍催化剂: 将 7mL 甲苯和 110 克 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 加到 1.000 克实施例 17 的固体中。搅拌所述混合物 1 小时并由真空除去溶剂。

实施例 17B

第 3 方面: 聚合镍催化剂: 向实施例 17A 的残留物中加入 1.0mL 甲苯和 20 毫克 Vazo[®]64 自由基引发剂中。将所述混合物在 60℃下加热过夜。将深黄色固体碾碎并且在 60℃下再加热 2 小时。真空除去溶剂并且将 10mL 乙腈加到残留物中。搅拌 25 分钟之后, 滤出所得固体, 用乙腈和乙醚洗涤并经真空干燥后得到 1.048g 黄色固体。

实施例 17C

第 10 方面: 丁二烯的氢氰化: 向 13mg 实施例 17B 中制备的催化剂中加入 1.045mL 含丁二烯和 HCN 的溶液。通过将 6.734g 戊腈、6.572g 3-戊烯腈、5.476g 丁二烯和 2.187g HCN 混合以制备所述溶液。将所述混合物在 80℃下加热 2 小时。GC 分析显示转化为腈的转化率为 38 % 并且 3PN/2M3BN 为 0.53。

实施例 17D

第 10 方面: 2-甲基-3-丁烯腈的异构化: 向 13mg 实施例 17B 制备的催化剂中加入 0.266mL 2M3BN 的戊腈溶液(通过混合 20.7g 2M3BN 和 1.8g 戊腈制备)。将所述混合物在 80℃下加热 2 小时然后在 100℃下加热一小时。GC 分析显示 3PN/2M3BN 为 0.6。

实施例 18

第 2 方面: 制备烯键式不饱和含磷双齿配体(18): 与实施例 17 类似地制备含双齿亚磷酸酯的混合物。向 500mL 烧瓶中加入搅拌棒、8.204g 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2.896 克丙烯酰氯和 175mL THF。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且在 40 分钟内滴加完三乙胺(3.490g)在 50mL THF 中的预冷溶液(-30℃)。将所述淤浆温热至室温并且搅拌 90 分钟。基于峰面积计算, GC 分析显示含有 26% 的起始二醇、45% 的单丙烯酸酯和 26% 的二丙烯酸酯。将所述混合物经 Celite 过滤并且用 THF 洗涤。在真空下除去溶剂以将所述溶液浓缩至 160mL。向 40mL 这个溶液中加入 440mg 三氯化磷和 334mg 邻甲酚的二氯亚磷酸酯在 10mL THF 中的溶液。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且加入三乙胺(950mg)在 10mL THF 中的预冷溶液(-30℃)。在室温下搅拌所述混合物 30 分钟。向这个混合物中加入 784mg 3,3'-二异丙基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-二羟基-1,1'-联苯和 1.2g 三乙胺。将所述混合物搅拌过夜。³¹P NMR 显示在 135.07、135.01、134.90、132.23、131.48、131.38ppm 处有峰。所述淤浆经 Celite 过滤, 用 THF 洗涤, 真空除去溶剂并在真空下干燥所述固体。得到褐色固体(3.473g)。

实施例 18A

第 3 方面: 聚合烯键式不饱和配体(18): 将所述固体溶于 6mL 甲苯和 30 毫克 Vazo®64 自由基引发剂中。将所述混合物在 50℃下加热 6 小时, 然后保持在 60℃下过夜。将所述固体碾碎并且在 70℃下

加热 3 小时。真空除去所述溶剂并且滤出所述固体，用乙醚洗涤并经真空干燥后得到 3.483g 黄色固体。元素分析：3.72 % P。

实施例 18B

第 9 方面：制备催化剂：由实施例 18A 中所述的聚合物型配体制备镍催化剂。向 3.28g 聚合物配体中加入 43mL THF。搅拌所述混合物过夜，然后加入 361mg $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 。搅拌所述混合物 1 小时，真空干燥所述固体 3.5 小时并且加入 20mL 3PN。滤出固体并且用 3PN 和乙腈洗涤，真空干燥后得到 3.170 黄色固体。

实施例 18C

第 10 方面：丁二烯的氢氰化：向 15mg 实施例 18B 中制备的催化剂中加入 0.280mL 含丁二烯的溶液(通过混合 6.8g 甲苯和 2.0g 丁二烯以制备所述溶液)和 0.120mL 含 HCN 的溶液(通过混合 5g HCN 和 15g 戊腈以制备所述溶液)。将所述混合物在 80℃ 下加热 2 小时。GC 分析显示转化为腈的转化率为 69 % 并且 3PN/2M3BN 为 28。

实施例 18D

第 11 方面：2-甲基-3-丁烯腈的异构化：向 15mg 实施例 18B 中制备的催化剂中加入 0.266mL 2M3BN 的戊腈溶液(通过混合 20.7g 2M3BN 和 1.8g 戊腈制备)。将所述混合物在 100℃ 下加热一小时。GC 分析显示 3PN/2M3BN 为 20.1。

实施例 18E

第 10 方面：3-戊烯腈的半间歇式氢氰化：向 0.388g 实施例 18B 的催化剂中加入 19mg 氯化锌和 5mL 3PN。将反应混合物放到 70℃ 的油浴并且以 12cc/min 的流速送入氮气/HCN。180 分钟之后。GC 显示转变成二腈的转化率为 93.9 % 同时 AND 的选择性为 88.4 %。

实施例 19

第7方面：制备聚合物型氯亚磷酸酯：向 200mL 圆底烧瓶中加入 8.716g 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、3.077 克丙烯酰氯和 80mL THF。将所述混合物冷却至 -30℃ 并且加入三乙胺(3.643g)在 20mL THF 中的预冷溶液(-30℃)。将所述混合物在室温下搅拌 45 分钟，然后再冷却至 -30℃。向这个混合物中加入 7.106 克邻甲酚的二氯亚磷酸酯在 20mL THF 中的溶液，然后加入三乙胺(3.9g)在 25mL THF 中的预冷溶液(-30℃)。在室温下搅拌 45 分钟之后，³¹P NMR 显示在 157.16 和 157.14ppm 处有峰并且在 126.73 和 126.46ppm 处有小峰。将所述溶液过滤并且加入 THF 调节总体积至 150mL。

真空从所述溶液中除去 10mL 溶剂并且真空干燥剩余物。将所述剩余物溶于 0.5mL 甲苯中并且加入 10 毫克 Vazo®64 自由基引发剂。将所述混合物在 70℃ 下加热 3 小时。将所述固体碾碎并且在 70℃ 下再加热一小时。真空除去甲苯并且将所述固体真空干燥过夜。用乙醚洗涤所述固体并且在真空下干燥后得到 807mg 棕色固体。

实施例 19A

第7方面：聚合聚合物型亚磷酸酯：

往管瓶中装入 0.750g 实施例 19 中制备的聚合物型氯亚磷酸酯、210mg 3,3',5,5',6,6'-六甲基-2,2'-二羟基-1,1'-联苯和 10mL THF。向这个混合物中加入 0.800g 三(正丁胺)并且搅拌所述混合物过夜。真空除去所述溶剂，随后加入乙腈。滤出所述固体并用乙腈洗涤以得到 770mg 浅褐色固体。元素分析：3.16 % P。

实施例 18B

第9方面：制备催化剂：向 0.560g 在实施例 19A 中制备的聚合物型亚磷酸酯中加入 5mL THF。搅拌所述混合物过夜并且另外加入 1mL THF。向所述混合物中加入 0.052g Ni(COD)₂，得到橙色淤浆。

在室温下搅拌四小时之后，真空除去溶剂并且真空干燥残余物三小时。向残余物中加入 5mL 3PN，滤出固体并且连续用乙腈、3PN 和乙腈洗涤，真空干燥后得到 593mg 橙色固体。

实施例 19C

第 10 方面：丁二烯的氢氰化：向 16mg 实施例 19B 制备的催化剂中加入 1.045mL 含丁二烯和 HCN 的溶液(通过将 6.734g 戊腈、6.572g 3-戊烯腈、5.476g 丁二烯和 2.187g HCN 混合以制备所述溶液)。将所述混合物在 80℃ 下加热 2 小时。GC 显示转化为腈的转化率为 82 % 并且 3PN/2M3BN 比例为 1.9。

实施例 19D

第 11 方面：2-甲基-3-丁烯腈的异构化：向 16mg 实施例 19C 制备的催化剂中加入 0.266mL 2M3BN 的戊腈溶液(通过混合 20.7g 2M3BN 和 1.8g 戊腈制备)。将所述混合物在 100℃ 下加热一小时。GC 分析显示 3PN/2M3BN 为 10.1。

以上对本发明作出的描述和举例说明具有一定的特殊性，应理解以下的权利要求并不受其限制。以上说明对权利要求及其等同物提供了措词相称的范围。