[19] **المملكة العربية السعودية SA**
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] **رقم البراءة :** ٢١٢٤
[45] **تاريخ المنح :** ١٤٢٩/١١/٢٠ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٨/١١/١٨ م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** ماتياس ماس، كليمينز ماسون، كلاوس هالبريتر، رالف نوي، ميشيل بارتش، ولفجانج سيجيل، فيت ستيجمان، ميجيل فلور، اوليفر هونتلوش، ميشيل بيكر

[73] **مالك البراءة :** بي ايه اس اف اكتنجسلشافت
عنوانه: لودويجشافين ٧٠٥٦، المانيا
جنسيته: المانية

[74] **الوكيل:** ناصر علي كدسة

[21] **رقم الطلب:** ٠٣٢٣٠٥٢٠

[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤٢٣/١١/١٩ هـ
الموافق : ٢٠٠٣/٠١/٢٢ م

[30] **بيانات الأسبقية:**
٢٠٠٢/١٠/٣١ م المانيا [DE] ١٠٢٥١١٤٠

[51] **التصنيف الدولي(IPC[8]) :** C07F 9/22

[56] **المراجع:**
براءة امريكية ٥٧١٠٣٤٤ ١٩٩٨/٠١/٢٠ م

اسم الفاحص: محمد بن ناصر الذروي

[54] **اسم الاختراع:** إزالة الأحماض من مخاليط تفاعل كيميائي بمساعدة سوائل أيونية

Removal of acids from chemical reaction mixtures with the aid of ionic liquids

[57] **الملخص:** طريقة لإزالة الأحماض removal of acids من مخاليط التفاعل reaction mixtures بإستخدام قاعدة مساعدة، وفيها تقوم القاعدة الإضافية (ب) بالإتحاد مع الحمض acid لتكوين ملح يكون سائل عند درجات الحرارة التي عندها لا يتفكك الناتج الذي له قيمته على نحو مدهش أثناء إزالة الملح removal of the salt والسائل، و (ج) يكون الملح الخاص بالقاعدة الإضافية مع الناتج الذي له قيمته أو محلول الناتج الذي له قيمته في مذيب مناسب طورين سائلين غير قابلين للامتزاج.

عدد عناصر الحماية (١٣)

إزالة الأحماض من مخاليط تفاعل كيميائي بمساعدة سوائل أيونية

Removal of acids from chemical reaction mixtures with the aid of ionic liquids

الوصف الكامل

خلفية الاختراع:-

يبين هذا الاختراع عملية للازالة البسيطة للاحماض removal of acids من مخاليط التفاعل reaction mixtures بإستخدام أيوني ionic.

يواجه الكيميائي المتمرس في المجال مشكلة تنحصر في إزالة الأحماض removal of acids المنطلقة أثناء تفاعل كيميائي chemical reaction أو إزالة الأحماض removing acids من مخاليط التفاعل reaction mixtures. وتشتمل الأمثلة على التفاعلات التي فيها تنطلق الأحماض acids أثناء التفاعل على عملية إدخال مجموعة سيليل silylation في الكحولات alcohols أو الأمينات amines بإستخدام هالو سيلانات halosilanes، عملية إدخال مجموعة فوسفوريل phosphorylation للامينات amines أو الكحولات alcohols بإستخدام هاليدات الفوسفور phosphorus halides، تكوين إسترات السلفونات sulfonate esters أو السلفونااميدات sulfonamides من الكحولات alcohols أو الأمينات amines وكلوريدات السلفونيل sulfonyl chlorides أو أنهيدريدات السلفونيك sulfonic anhydrides، عمليات النزع والاحلال.

وتعمل تلك التفاعلات على إنطلاق أحماض acids، ولهذا السبب يتم بصورة إضافية إضافة قاعدة مساعدة لا تشارك عموماً في التفاعل الحقيقي كمادة متفاعلة. وبوجه عام يكون من الضروري إرتباط الأحماض المنطلقة بتلك القاعدة بواسطة تكوين ملح، وذلك بغرض منع التفاعلات الجانبية والتفاعلات التالية، أو بطريقة أخرى مبسطة لإزالة الحمض acid من ناتج التفاعل المرغوب فيه، وإختيارياً إرجاعه إلى العملية. وعندما لا تتم إزالة الأملاح الخاصة بالقواعد في البداية، فإنها قد تعالج أيضاً في وجود الناتج الذي له قيمته، مثلاً بواسطة إضافة قاعدة أخرى أقوى، مثل القواعد المائية، مثلاً هيدروكسيد بوتاسيوم potassium hydroxide. وهذا يؤدي إلى تكوين الملح الخاص بالقاعدة الأقوى

التي تمت إضافتها في هذه الخطوة. وأيضاً، تتحرر القاعدة المستخدمة في الأصل. وهذان المكونان، أي ملح القاعدة الأقوى والقاعدة المستخدمة في البداية التي تم تحررها (قاعدة مساعدة)، يجب عموماً إزالتهما بالمثل من الناتج المرغوب. وهذه الخطوة عادة ما يكون لها عيب ينحصر في أن الناتج المرغوب الذي يتواجد في المعالجة قد يتفكك كنتيجة للقاعدة الأقوى المضافة نفسها أو نتيجة لمواد أخرى في هذه القاعدة، مثلاً الماء في قاعدة مائية.

وبوجه عام تكون أملاح القاعدة المساعدة مع الأحماض غير قابلة للذوبان في المذيبات العضوية ولها نقاط غليان مرتفعة، ولذلك فإنها تكون معلقات في وسط عضوي تكون أكثر صعوبة في معالجتها، على سبيل المثال، السوائل. ولذلك قد يكون من المرغوب فيه أن تكون قادرة على إزالة الأملاح من القواعد المساعدة في صورة سائلة. وهذا قد يعمل أيضاً على إزالة العيوب الهندسية المعروفة للعملية بالنسبة للمعلقات. وهذه العيوب هي، على سبيل المثال، تكوين القشور الصلدة، تقليل إنتقال الحرارة، الخلط الضعيف وقابلية التقليب الضعيفة، وأيضاً تكوين تركيزات موضعية مرتفعة ومنخفضة والمواضع الساخنة.

ويكون المجال السابق الذي يتعلق بالطرق التي يتم تشغيلها على نطاق صناعي تبعاً لذلك على العيوب التالية:

(١) إضافة مادتين مساعدتين، القاعدة المساعدة وأيضاً قاعدة قوية أخرى، والحاجة التالية لفصل المادتين المساعدتين عن الناتج المرغوب وعن بعضها البعض،

(٢) معالجة المعلقات،

(٣) إزالة ملح removal of the salt القاعدة القوية كمادة صلبة.

وعلى أية حالة، قد يكون من المرغوب فيه فصل الطور بواسطة فصل طور سائل- سائل الذي يكون بسيطاً من وجهة النظر الهندسية للطريقة.

تبين DE-A 19724884 و DE-A 19826936 طريقة لتحضير كربونيل ثاني إيميدازولات carbonyldiimidazoles بواسطة إدخال مجموعة فوسجين phosgenation في الاميدازولات imidazoles، التي تتضمن على إزالة الهيدروكلوريد hydrochloride الناتج

للاميدازول imidazole المستخدم كمادة بداية عند إنصهارها من خليط التفاعل. وتبين DE- A 198 26 936 عند الصفحة ٣، السطر ٥ أن هيدروكلوريد الايميدازول imidazole hydrochloride يكون سائل بصورة مدهشة عند درجات الحرارة التي تتراوح من ١١٠ إلى ١٣٠°م وتنصهر جيداً عند أقل من درجة حرارة الانصهار التي تتراوح من ١٥٨ إلى ١٦١°م. ويقترح المخترعون أن السبب في ذلك هو إما تكوين مخلوط بوتيكتي [تصلدي أي يتجمد في درجة معينة دون تغير في تركيبه] لهيدروكلوريد الايميدازول imidazole hydrochloride مع ناتج كربونيل ثاني إيميدازول carbonyldiimidazole الذي له قيمته في تكوين مخلوط ثلاثي لهيدروكلوريد الايميدازول imidazole hydrochloride ناتج كربونيل ثاني إيميدازول carbonyldiimidazole الذي له قيمته ومذيب كلورو بنزين chlorobenzene. وعلى الرغم من أن هيدروكلوريد الايميدازول imidazole hydrochloride يجب الا يكون سائلاً، إلا أن تلك كانت هي الحالة على نحو مدهش في هذه الحالة الخاصة. ولم تبين قابلية الاستخدام الخاصة بهذا التصور للتفاعلات خلاف عملية إدخال مجموعة فوسجين phosgenation للايميدازول imidazoles.

الوصف العام للاختراع:-

يعد من أحد أهداف هذا الاختراع هو إعداد طريقة مبسطة لإزالة الأحماض للتفاعلات الكيميائية الأخرى أو لإزالة الاحماض التي تتواجد في المخاليط ولكن لم يتم فصلها أثناء تفاعل كيميائي بواسطة إزالة ملح متكون من قاعدة إضافية مضافة وحمض بواسطة فصل طور سائل- سائل التي تعتبر بسيطة من وجهة النظر الهندسية للعملية.

لقد وجدنا أن هذا الهدف يتم تحقيقه بواسطة طريقة لإزالة الأحماض من مخاليط التفاعل بإستخدام قاعدة مساعدة، وتتضمن القاعدة الإضافية

(ب) بالإتحاد مع الحمض لتكوين ملح يكون سائل عند درجات الحرارة التي عندها لا يتفكك الناتج الذي له قيمته على نحو مدهش أثناء إزالة الملح removal of the salt السائل، و

(ج) الملح الخاص بالقاعدة الإضافية مع الناتج الذي له قيمته أو محلول الناتج الذي له قيمته في مذيب مناسب مكوناً طورين سائلين غير قابلين للامتزاج.

من المعروف لهؤلاء ذوي الخبرة في المجال أن فصل الطور السائل عن الطور السائل الثاني يكون أسهل بدرجة ملحوظة من وجهة النظر الهندسية للطريقة عند فصل السائل.

وينشأ الاستخدام الصناعي للطريقة موضوع الاختراع من القدرة على إجراء إزالة المادة المساعدة بواسطة فصل بسيط لطور السائل- السائل، ولذلك تكون معالجة المواد الصلبة التي تكون غير ملائمة من وجهة النظر الهندسية للطريقة غير ضرورية.

وقد يحدث معالجة المواد الإضافية في عدم وجود الناتج المرغوب، ولذلك يتعرض الأخير إلى ضغط أقل.

يتم تحقيق الهدف المذكور بواسطة الطريقة المبينة هنا. وهذا يتم بواسطة القواعد الإضافية المتواجدة في مخاليط التفاعل أو التي تضاف بعد ذلك، وأملاحها مع الأحماض، التي تتحرر أثناء التفاعل أو تضاف، أي لا تنطلق أثناء التفاعل تحت ظروف التفاعل و/ أو ظروف المعالجة، وتكون سائلة وتعمل على تكوين طور غير قابل للامتزاج مع أي ناتج ذائب مرغوب فيه. وغالباً ما يشار إلى تلك الأملاح السائلة بالسوائل الأيونية. ولكي يتم إرتباط الأحماض فإنها قد تكون حرة في خليط التفاعل أو تكون مركب معقد أو ناتج إضافة مع الناتج المرغوب فيه أو مادة أخرى متواجدة في خليط التفاعل. وقد يتم تكسير تلك المركبات المعقدة بواسطة القاعدة الإضافية، التي تبعاً لهذا الاختراع تؤدي إلى تكوين الملح من القاعدة الإضافية وحمض لويس المراد إزالته.

وقد تكون القواعد الإضافية قواعد غير عضوية أو عضوية، ويفضل عضوية.

وقد تستخدم مخاليط أو محاليل من القواعد الإضافية لتحقيق الهدف.

ويعني عدم القابلية للامتزاج أنه يتم تكوين طورين سائلين على الأقل، يتم فصلهما بواسطة حد الطور.

وعندما يكون الناتج النقي المرغوب فيه قابل للامتزاج بالكامل أو تماماً مع الملح المتكون بواسطة القاعدة الإضافية والحمض، فإنه قد تضاف مادة إضافية، مثلاً مذيب إلى الناتج المرغوب فيه، وذلك لتحقيق الفصل أو إنخفاض في قابلية الذوبان. وهذا يكون من الممكن إدراكه، عندما، على سبيل المثال، تكون قابلية ذوبان الملح في الناتج المرغوب

فيه أو العكس بالعكس قدرها ٢٠% بالوزن، أو أكثر، ويفضل ١٥% بالوزن أو أكثر، والاكثر تفضيلاً ١٠% بالوزن أو أكثر والأفضل ٥% بالوزن أو أكثر. ويتم تعيين قابلية الذوبان تحت ظروف كل فصل. وتعطى الاولوية لتعيين قابلية الذوبان عند درجة حرارة تزيد عند نقطة الانصهار للملح وتقل عن أقل درجة من درجات الحرارة التالية، والاكثر تفضيلاً عند درجة تقل بمقدار ١٠°م عن أقل درجة حرارة والافضل عند درجة تقل بمقدار ٢٠°م من أقل درجة لـ:

- نقطة غليان الناتج المرغوب فيه
- نقطة غليان المذيب
- درجة حرارة التحلل الكبير للناتج المرغوب فيه

قد يتم إعتبار المذيب مناسباً عندما يكون مخلوط الناتج المرغوب فيه والمذيب قادر على إذابة الملح، أو يكون الملح قادر على إذابة الناتج المرغوب فيه أو خليط الناتج المرغوب فيه والمذيب، إلى مدى أقل من الكميات المذكورة أعلاه. وتشتمل الامثلة على المذيبات المفيدة على البنزين، الطولوين، أورثو- ميتا- أو بارا- زيلين، هكسان حلقي، بنتان حلقي، بنتان، هكسان، هبتان، أوكتان، إثير بترولي، أسيتون، أيزوبيوتيل مثيل كيتون، ثاني إثيل كيتون، بيوتيل ثلاثي مثيل إثيل، بيوتيل ثلاثي إثيل إثير، رابع هيدروفيوران، ثاني أوكسان، إثيل أسيتات، مثيل أسيتات، ثاني مثيل فورماميد، ثاني مثيل سلفوكسيد، أسيتونيتريل، كلوروفورم، ثاني كلورو ميثان، مثيل كلوروفورم

toluene, o-, m- or p-xylene, cyclohexane, cyclopentane, pentane, hexane, heptane, octane, petroleum ether, acetone, isobutyl methyl ketone, diethyl ketone, diethyl ether, tert-butyl methyl ether, tert-butyl ethyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, ethyl acetate, methyl acetate, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, chloroform, dichloromethane, methylchloroform

أو مخاليط منها.

وبوجه عام يكون الناتج المرغوب فيه عبارة عن مركب غير قطبي عضوي أو غير عضوي.

وتشتمل التفاعلات الكيميائية التي تكون أساس الاختراع على كل التفاعلات التي فيها يتم تحرير الأحماض، بإستثناء عملية إدخال مجموعة فوسجين phosgenations، والاكثر تفضيلاً بإستثناء عمليات إدخال مجموعة أسيل acylations، أي تفاعلات هاليدات halides الأحماض والانهيدريدات الكربوكسيلية carboxylic anhydrides.

تشتمل الأمثلة على التفاعلات التي فيها قد تستخدم الطريقة موضوع الاختراع على:

عملية الالكلة alkylations بإستخدام الكيل alkyl أو هاليدات أر الكيل aralkyl halides (الكيل أروماتي)، مثلاً كلوريد مثيل methyl chloride، يوديد مثيل methyl iodide، كلوريد بنزيل benzyl chloride، ١، ٢- ثاني كلورو إيثان 1,2-dichloroethane أو ٢- كلورو إيثانول 2-chloroethanol.

عمليات إدخال مجموعة أسيل acylations، أي تفاعلات هاليدات halides الأحماض والانهيدرات الكربوكسيلية carboxylic anhydrides لأي مواد أساسية مرغوبة، على سبيل المثال الكحولات alcohols أو الأمينات amines.

عمليات إدخال مجموعة سيليل silylations، أي التفاعلات مع المركبات التي تحتوي على رابطة Si-Hal واحدة على الأقل، مثلاً $SiCl_4(H_3C)zSiCl_2$ أو ثالث مثيل سيليل كلوريد trimethylsilyl chloride.

عمليات إدخال مجموعة فوسفوريل phosphorylations، أي التفاعلات مع المركبات التي تحتوي على رابطة P-Hal واحدة على الأقل، مثلاً PCl_3، $PC\ l_5$، $POCl_3$، $POBr_3$، ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine أو ثاني فنيل كلورو فوسفين diphenylchlorophosphine، كما هو مبين بالمثل، على سبيل المثال، بواسطة Chojnowski et al., lac cit.

الكبرتة sulfurizations، أي عمليات إدخال مجموعة كبريتيد sulfidations، إدخال كبريت sulfations، السلفنة sulfonations وإدخال مجموعة كبريتون sulfatations، وإدخال مجموعة كبريتات sulfatations على سبيل المثال بإستخدام كلوريد كبريتيل sulfuryl chloride (SO_2Cl_2)، كلوريد ثيونيل thionyl chloride ($SOCl_2$)، حمض كلورو

سلفونيك chlorosulfonic acid ($ClSO_3H$)، هاليدات سلفونيل sulfonyl halides، مثلاً كلوريد طولوين سلفونيل toluenesulfonyl chloride، كلوريد ميثاسلفونيل mathanesulfonyl chloride أو كلوريد ثالث فلورو ميثان سلفونيل trifluoromethanesulfonyl chloride، أو إنهيدريدات سلفونيك sulfonic anhydrides، كما هو مبين، على سبيل المثال بواسطة

Dobrynin, V.N. at al. Bioorg. Khim. 9(5),1983,706-10,

عمليات الإزالة، بينما يتم تكون رابطة C=C مزدوجة مع إزالة الحمض، على سبيل المثال HCl، HBr، حمض خليك أو حمض بارا- طولوين سلفونيك para-toluenesulfonic acid، أو عمليات إزالة البروتون، عندما يتم نزع ذرة الهيدروجين hydrogen الحامضية من القاعدة الإضافية.

ومن بين أنواع التفاعلات المشار إليها، تعطى الاولية إلى عمليات الالكلة، إدخال مجموعة سيليل silylations، إدخال مجموعة فوسفوريل phosphorylations، الكبرتة sulfurizations، إدخال مجموعة أسيل acylations مع إستبعاد عمليات إدخال الفوسجين phosgenations والنزع.

وتعطى الافضلية بصفة خاصة إلى عمليات إدخال مجموعة سيليل silylations، فوسفوريل phosphorylations والكبرتة sulfurizations.

الوصف التفصيلي:-

تبعاً للاختراع، قد يزال حمض من مخاليط التفاعل بينما تمت إضافة حمض لم يتحدد أثناء التفاعل، على سبيل المثال لضبط الاس الهيدروجيني أو لتحفيز التفاعل. وهذا يسمح، لأحماض لويس، التي تستخدم كعوامل حفاز لتفاعلات فريديل- كرافتس Friedel-Crafts للالكلة أو الاسيلة، لتزال بطريقة بسيطة.

قد تكون الاحماض المراد إزالتها طبقاً للاختراع عبارة عن أحماض برونستد أو لويس، وتبين تسمية الاحماض بأحماض برونستد ولويس في

Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anqrganischen Chemie, 91 st-1 00th edition, Walter de Gruyter, Berlin New York 1985, p. 235 and 239.

وتشتمل أحماض لويس طبقاً لهذا الاختراع على أحماض لويس المستخدمة كعوامل حفازة لفريديل كرافتس، المبينة في George A. Olah، فريديل- كرافتس والتفاعلات المتعلقة به، المجلد I، ١٩١ إلى ١٩٧، ٢٠١ و ٢٨٤- ٩٠ (١٩٦٣). وتشتمل الامثلة على ثالث كلوريد الالومنيوم aluminum trichloride ($AlCl_3$)، كلوريد الحديد iron(lll) chloride ($FeCl_3$)، ثالث بروميد الالومنيوم aluminum tribromide ($AlBr_3$) وكلوريد الزنك zinc chloride ($ZnCl_2$).

بوجه عام، يمكن أن تتضمن أحماض لويس التي يمكن إزالتها طبقاً للاختراع على صور كاتيونية لفلزات المجموعات

Ib, IIIb, IIIa, IVa, IVb, Va, Vb, VIIb, VIIb and VIII

من الجدول الدوري للعناصر أو غيرها من العناصر الأرضية النادرة، على سبيل المثال اللانثانام، السيريوم، البراسيديوم، النيوديوم، الساميريوم، الأيروبيم، الجادولينيوم، التربيوم، الديسبروسيوم، الهولوميوم، الأربيوم، الثاليوم، اليتربيوم أو الليتيتيوم

lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium or lutetium.

تشتمل الأمثلة الخاصة على الزنك، الكادميوم، البيريليوم، البورون، الالومنيوم، الجاليوم، الانديوم، الثاليوم، التيتانيوم، الزركونيوم، الهافانيوم، الايريبيوم، الجيرمانيوم، القصدير، الفاناديوم، النيوبيوم، السكانديوم، اليتيريوم، الكروم، الموليبدنيوم، التنجستين، المنجنيز، الرنيوم، البادلايوم، الثوريوم، الحديد، النحاس، والكوبلت

zinc, cadmium, beryllium, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, titanium, zirconium, hafnium, erbium, germanium, tin, vanadium, niobium, scandium, yttrium, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, rhenium, palladium, thorium, iron, copper and cobalt.

وتعطى الأفضلية إلى البورون boron ، الزنك zinc ، الكادميوم cadmium ، التيتانيوم titanium ، القصدير، الحديد والكوبلت. وتشتمل الأيونات المضادة في الشحنة المفيدة على

F, Cl-, ClO-, ClO_3^-, ClO_4^-, Br-, I^-, $1O_3^-$, CN, OCN^-, SCN-, NO_2-, NO_3^-, HCO_3^- CO_3^{2-}, S^{2-}, SH-, HSO_3^-, SO_3^{2-}, HSO_4^-,SO_4^{2-}, $S_2O_2^{2-}$, $SO_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$,

ثاني ثيوكربامات dithiocarbamate، ساليسيلات salicylate (OC_nH_{2n+1})، ($C_nH_{2n-1}O_2$)، ($C_nH_{2n-3}O_2$) و $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$، حيث n هو عدد يتراوح من ١ إلى ١٠، ميثان سلفونات methanesulfonate (CH_3SO_3)، ثالث فلورو ميثان سلفونات trifluoromethanesulfonate (CF_3SO_3)، طولوين سلفونات ($CH_3C_6H_4SO_3^-$) toluenesulfonate، بنزين سلفونات ($CSH_5SO_3^-$) benzenesulfonate، هيدروكسيد (OH^-) hydroxide، أنيونات الأحماض الاروماتية مثل حمض البنزويك benzoic acid، حمض الفثاليك phthalic acid وما شابه ذلك، ومركبات ١، ٣- ثاني كربونيل 1,3-dicarbonyl.

تشتمل الأمثلة وما شابه ذلك، ومركبات ١، ٣- ثاني كربونيل 1,3-dicarbonyl.

تشتمل الأمثلة الأخرى على الكربوكسيلات carboxylates، ويجب الإشارة بصفة خاصة إلى الفورمات formate، الاسيتات acetate ، ثالث فلورو أسيتات trifluoroacetate، البروبيونات propionate، الهكسانوات hexanoat و ٢- إثيل هكسانوات 2-ethylhexanoate، ستيارات starate وأيضاً الاوكسالات oxalate، أسيتيل أسيتون acetylacetonate، طرطرات tartrate، أكريلات acrylate ومثيل أكريلات methacrylate. ويفضل فورمات formate، أسيتات acetate، بروبيونات propionate، أوكسالات oxalate، أسيتيل أسينونات acetylacetonate، أكريلات acrylate وميثاكريلات methacrylate.

تشتمل أحماض لويس المفيدة الأخرى على بوروهيدريدات borohydrides ومركبات البورون العضوية التي لها الصيغة العامة BR''''_3 و $B(OR'''')_3$، حيث تكون R'''' بشكل مستقل عبارة عن هيدروجين hydrogen، الكيل C_1-C_{18} alkyl، أو الكيل C_2-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{12}-aryl، الالكيل الحلقي C_5-C_{12}-cycloalkyl، كل منها قد يتقاطع إختيارياً بواسطة واحدة أو أكثر من ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحد أو أكثر من مجموعات الايمينو imino المستبدلة أو الغير مستبدلة، أو حلقة مخلطة خماسية- إلى سداسية، تحتوي على اكسجين oxygen، نيتروجين nitrogen و/ أو

كبريت sulfur أو يتحد إثنان منها لتكوين حلقة أروماتية غير مشبعة، مشبعة أو أروماتية تتقاطعه إختيارياً بواحدة أو أكثر من ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو بواسطة واحد أو أكثر من مجموعات الايمينو imino المستبدلة أو الغير مستبدلة، وقد تكون الشقوق المذكورة في كل حالة مستبدلة بمجموعات وظيفيـــة، أريـــل aryl، الكيـــل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هـــالوجين halogen، ذرات مخالفـــة (مخلطة) و/ أو حلقات مخلطة. وقد ترتبط الشقات ""R أيضاً ببعضها البعض.

وبالإضافة إلى الامثلة المذكورة سابقاً $AlCl_3$، $FeCl_3$، $AlBr_3$ و $ZnCl_2$، تـــشتمل الامثلة المفضلة على أحماض لويس على

$BeCl_2$. $ZnBr_2$,Znl_2, $ZnSO_4$, $CuCl_2$, CuCl, $Cu(O_3SCF_3)_2$, $CoCl_2$, Col_2, Fel_2. $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_4(THF)_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $ClTi(OiPr)_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $Sn(SO_4)$, $Sn(SO_4)_2$, $MnCl_2$, $MnBr_2$, $ScCl_3$. Bph_3, BCl_3, BBr_3, Bt_3,OEt_2, BF_3,OMe_2, BF_3.MeOH, $BF_3.CH_3COOH$, $BF_3.CH_3CN$, $B(CF_3COO)_3$, $B(OEt)_3$, $B(OMe)_3$, $B(OiPr)_3$, $PhB(OH)_3$, 3.MeO-$PhB(OH)_2$, 4-MeO-$PhB(OH)_2$, 3-F-$PhB(OH)_2$, 4-F-$PhB(OH)_2$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlCl_2$, $(C_8H_{17})AlCl_2$, $(C_8H_{17})_2AlCl_2$, $(isoC_4H_9)$ AlCl, Ph_2AlCl, $Al(acac)_3$, $Al(OiPr)_3$, Al $(OnBu)_3$, Al(Osecu), $Al(OEt)_3$, $GaCl_3$. ReC_{l3}, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, VCl_3, $CrCl_2$, $MOCl_3$, YCl_3, $CdCl_2$, $CdBr_2$, $SbCl_3$. $SbCl_3$, $BiCl_3$, $ZrCl_4$, UCl_4, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $Er(O_3SCF_3)$. $Yb(O_2CCF_3)$, $SmCl_3$, Sml_2, $S(C_6H_5)_3$ $TaCl_5$.

وقد يتم إتزان أحماض لويس بواسطة هاليدات الفلـــزات القاعديـــة أو الفلـــزات القاعدية الأرضية، على سبيل المثال LiCL أو NaCl. وعند هذه النقطة، يتم خلط هاليدات الفلزات القاعدية أو الفلزات القاعدية الأرضية مع أحماض لويس بنسبة جزيئية جراميـــة تتراوح من صفر- ١٠٠: ١.

وفي هذا الوصف الكامل، يشير الهالوجين أو Hal إلى الفلور (F)، الكلور (Cl)، البروم (Br) أو اليود (I) ويفضل الكلور.

وفي حالة عملية إدخال مجموعة سيليل، فوسفوريل، أو الكبرتة، يتم بوجه عـــام

تحول المركبات التي بها رابطة H-O، S-H، أو N-H، حرة واحدة على الأقل، وإختيارياً بعد عملية إزالة البروتون بواسطة القاعدة الاضافية.

وتشتمل القواعد الاخرى المفيدة موضوع الاختراع على المركبات التي:

(ب) بالإتحاد مع الحمض المتمرر لتكوين ملح يكون سائل عند درجة الحرارة التي عندها لا يتفكك الناتج الذي له قيمته على نحو مدهش أثناء إزالة الملح removal of the salt السائل، و

(ج) يكون الملح الخاص بالقاعدة الإضافية مع الناتج الذي له قيمته أو محلول الناتج الذي له قيمته في مذيب مناسب طورين سائلين غير قابلين للامتزاج.

وتعطى الأفضلية إلى تلك القواعد التي:

(أ) لا تشارك كمادة متفاعلة في التفاعل.

ويفضل أيضاً بالنسبة لتلك القاعدة الإضافية:

(د) أن تعمل في نفس الوقت كحفاز نيوكليوفيلي في التفاعل، أي تزيد معدل التفاعل على مقارنة بالعملية التي تتم في عدن وجود المساعدة بحوالي ١,٥ مرة على الأقل، ويفضل بحوالي مرتين على الأقل، والاكثر تفضيلاً بواسطة خمسة حوالي مرات، والافضل عشرة مرات وبصفة خاصة بحوالي ١٢ مرة.

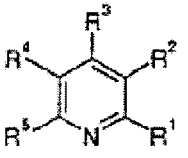
وقد تحتوي تلك المركبات التي قد تستخدم كقواعد على ذرات فوسفور phosphorus، كبريت sulfur أو نيتروجين nitrogen، على سبيل المثال ذرة نيتروجين nitrogen واحدة على الأقل. ويفضل من واحد إلى عشرة ذرات نيتروجين nitrogen، والاكثر تفضيلاً من واحد إلى خمسة، والاكثر تفضيلاً من واحد إلى ثلاثة وبصفة خاصة من واحد إلى إثنين. وقد تتواجد ذرات مخالفة أخرى، مثلاً ذرات أكسجين oxygen، كبريت sulfur أو فوسفور phosphorus.

وتعطى الأفضلية إلى تلك المركبات التي تحتوي على حلقة مخلطة واحدة على الأقل بها من خمسة إلى ستة أعضاء وتحتوي على ذرة نيتروجين nitrogen واحدة على الأقل وإختيارياً أيضاً ذرة أكسجين oxygen أو كبريت sulfur، وتكون الأفضلية الاكبر لتلك المركبات التي تحتوي على حلقة مخلطة واحدة على الأقل خماسية إلى سداسية

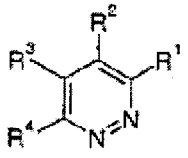
تحتوي على واحدة، إثنين أو ثلاثة نيتروجين nitrogen وذرة كبريت sulfur أو أكسجين oxygen، وتعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك التي بها ذرتي نيتروجين nitrogen.

وتعطى الأفضلية الأكبر لتلك المركبات التي وزن جزيئي يقل عن ١٠٠٠ جم/ مول، وتكون الأفضلية المثلى لتلك التي لها وزن جزيئي يقل عن ٥٠٠ جم/ مول وبصفة خاصة التي لها وزن جزيئي يقل عن ٢٥٠ جم/ مول.

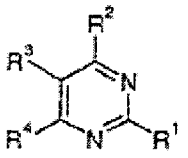
وتعطى الأفضلية أيضاً إلى تلك المركبات التي يمكن إستخدامها كقواعد مختارة من المركبات التي لها الصيغ (Ia) إلى (Ir)



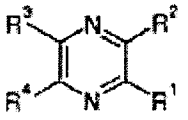
(a)



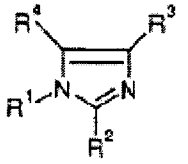
(b)



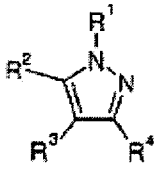
(c)



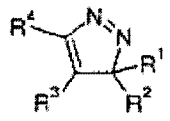
(d)



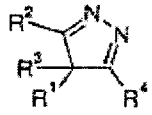
(e)



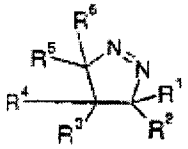
(f)



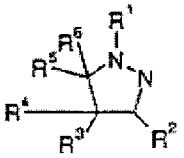
(g)



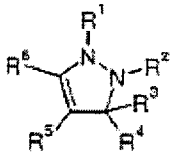
(h)



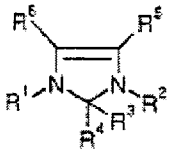
(i)



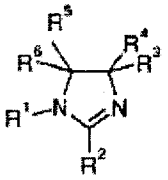
(j)



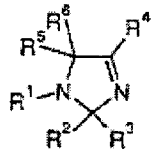
(k)



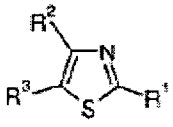
(l)



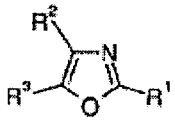
(m)



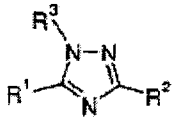
(n)



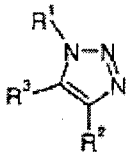
(o)



(p)



(q)



(r)

وأيضاً أوليجوميرات oligomers (مركبات مصغرة الأصل) أو بوليمرات polymers تحتوي على تلك التركيبات، حيث:

٥ R^1، R^2، R^3، R^4، R^5 و R^6 كل منها على حدة عبارة هيدروجين hydrogen،

الكيل C_1-C_{18}-alkyl، أو الكيل C_2-C_{18}-alkyl، أريل C_6-C_{12}-aryl، الكيل حلقي C_5-C_1,-cycloalky$_l$، كل منها قد يتقاطع إختيارياً بواسطة واحد أو أكثر من ذرات الأكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحد أو أكثر من مجموعات الايمينو المستبدلة أو الغير مستبدلة، أو حلقة مخلطة خماسية إلى سداسية، تحتوي على ذرة أكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur أو يتحد إثنان منهم لتكوين حلقة غير مشبعة، مشبعة أو أروماتية التي تتقاطع إختيارياً بواسطة واحد أو أكثر من ذرات الأكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحد أو أكثر من مجموعات الايمينو المستبدلة أو الغير مستبدلة، وقد تكون الشقات المذكورة في كل حالة مستبدلة بمجموعات وظيفية، أريل aryl، ألكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة.

وفيها، تكون الامثلة على التحديدات هي

الكيل C_1-C_{18}-alkyl تكون مستبدلة إختيارياً بمجموعات وظيفية، أريل aryl، ألكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة تشتمل على مثيل، إثيل، بروبيل، أيزوبروبيل، بيوتيل عادي، بيوتيل ثانوي، بيوتيل ثلاثي، بنتيل، هكسيل، هبتيل، أوكتيل، ٢- إثيل هكسيل، ٢، ٤، ٤- ثالث مثيل فنيل، ديسيل، دوديسيل، رابع ديسيل، سادس ديسيل، أوكتا ديسيل، ١، ١- ثاني مثيل بروبيل، ١، ١- ثاني مثيل بيوتيل، ١، ١، ٣، ٣- رابع مثيل بيوتيل، بنزيل، ١- فنيل إثيل، ٢- فنيل إثيل، α، α- ثاني مثيل بنزيل، بنزهيدريل، بارا- طوليل مثيل، ١- (بارا- بيوتيل فنيل)- إثيل، بارا- كلورو بنزيل، ٢، ٤- ثاني كلورو بنزيل، بارا ميثوكسي بنزيل، ميتا- إيثوكسي بنزيل، ٢- سيانو إثيل، ٢- سيانو بروبيل، ٢- ميثوكسي كربونيل إثيل، ٢- إيثوكسي كربونيل إثيل، ٢- بيوتوكسي كربونيل بروبيل، ١، ٢- ثاني (ميثوكسي كربونيل) إثيل، ٢- ميثوكسي إثيل، ٢- إيثوكسي إثيل، ٢- بيوتوكسي إثيل، ثاني إيثوكسي مثيل، ثاني إيثوكسي إثيل، ١، ٣- ثاني أوكسولان-٢- يل، ١، ٣- ثاني أوكسان- ٢- يل، ٢- مثيل- ١، ٣- ثاني أوكسولان- ٢- يل، ٤- مثيل- ١، ٣- ثاني أوكسولان- ٢- يل، -٢- أيزوبروبوكسي إثيل، ٢- بيوتوكسي

بروبيل، ٢- أوكتيل أوكسي إثيل، كلورو مثيل، ٢- كلورو إثيل، ثالث كلورو مثيل، ثالث فلورو مثيل، ١، ١-ثاني مثيل- ٢- كلورو إثيل، ٢- ميثوكسي أيزوبروبيل، ٢- إيثوكسي إثيل، بيوتيل ثيومثيل، ٢- دوديسيل ثيو إثيل، ٢- فنيل ثيو إثيل، ٢، ٢، ٢- ثالث فلورو إثيل، ٢- هيدروكسي إثيل، ٢- هيدروكسي بروبيل، ٣- هيدروكسي بروبيل، ٤- هيدروكسي بيوتيل، ٦- هيدروكسي هكسيل، ٢- أمينو إثيل، ٢- أمينو بروبيل، ٣- أمينو بروبيل، ٤- أمينو بيوتيل، ٦- أمينو هكسيل، ٢- مثيل أمينو إثيل، ٢- مثيل أمينو بروبيل، ٣- مثيل أمينو بروبيل، ٤- مثيل أمينو بيوتيل، ٦- مثيل أمينو هكسيل، ٢- ثاني مثيل أمينو إثيل، ٢- ثاني مثيل أمينو بروبيل، ٣- ثاني مثيل أمينو بروبيل، ٤- ثاني مثيل أمينو بيوتيل، ٦- ثاني مثيل أمينو هكسيل، ٢- هيدروكسي- ٢، ٢- ثاني مثيل إثيل، ٢- فينوكسي إثيل، ٢- فينوكسي بروبيل، ٣- فينوكسي بروبيل، ٤- فينوكسي بيوتيل، ٦- فينوكسي هكسيل، ٢- ميثوكسي إثيل، ٢- ميثوكسي بروبيل، ٣- ميثوكسي بروبيل، ٤- ميثوكسي بيوتيل، أو ٦- ميثوكسي هكسيل، ٢- إيثوكسي إثيل، ٢- إيثوكسي بروبيل، ٣- إيثوكسي بروبيل، ٤- إيثوكسي بيوتيل أو ٦- إيثوكسي هكسيل

methyl, ethyl, propyl. isopropyl, n-butyl, secbutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, 2,4,4-trimethylpentyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl, 1, 1-dimethylpropyl, 1, 1-dimethylbutyl, 1,1 ,3.3-tetramethylbutyl, benzyl, 1-phenylethyl, 2-phenyfethyl, α,α-dimethylbenzyl, benzhydryl, p-tolylmethyl, 1-(pbutylphenyl)-ethyl, p-chlorobenzyl, 2,4-dichlorobenzyl, p-methoxybenzyl, m-ethoxybenzyl, 2-cyanoethyl. 2-cyanopropyl, 2-methoxycarbonylethyl, 2-ethoxycarbonylethyl, 2-butoxycarbonylpropyl, 1,2-di(methoxycarbonyl)ethyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-butoxyethyl, diethoxymethyl, diethoxyethyl, 1,3-dioxolan-2-yl, 1 ,3-dioxan-2-yl, 2-methyl-1 ,3-dioxolan- 2-yl, 4-methyl-1,3-dioxolan- 2-yl, 2 -isopropoxyethyl, 2-butoxypropyl, 2-octyl oxyethyl, chloromethyl, 2-chloroethyl, trichloromethyl,

trifluoromethyl, 1, 1-dimethyl-2-chloroethyl, 2-ethoxyisopropyl, 2-ethoxyethyl, butylthromethyl, 2-dodecylthioethyl, 2-phenylthioethyl, 2,2,2 trifluoroethyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl, 6-hydroxyhexyl, 2-aminoethyl, 2-aminopropyl, 3-aminopropyl, 4-aminobutyl, 6-aminohexyl, 2-methylaminoethyl, 2-methylaminopropyl, 3-methylaminopropyl, 4-methylaminobutyl, 6-methylaminohexyl, 2-dimethylaminoethyl, 2-dimethylaminopropyl, 3-dimethylaminopropyl, 4-dimethylaminobutyl, 6-dimethylaminohexyl, 2-hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-phenoxyethyl, 2-phenoxypropyl, 3-phenoxypropyl, 4-phenoxybutyl, 6-phenoxyhexyl, 2-methoxyethyl, 2-methoxypropyl, 3-methoxypropyl, 4-methoxybutyl, 6-methoxyhexyl, 2-ethoxyethyl, 2-ethoxypropyl, 3-ethoxypropyl. 4-ethoxybutyl or 6-ethoxyhexyl

والكيل C_2-C_{18}-alkyl تكون متقاطعة إختيارياً بواحدة أو أكثر من ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحدة أو أكثر من مجموعات الايمينو imino المستبدلة أو الغير مستبدلة وتشتمل على ٥- هيدروكسي- ٣- أوكسا بنتيل، ٨- هيدروكسي- ٣، ٦- ثاني أوكسا أوكتيل، ١١- هيدروكسي- ٣، ٦، ٩- ثالث أوكسا إنديسيل، ٧- هيدروكسي- ٤- أوكسا هبتيل، ١١- هيدروكسي، ٤، ٨- ثاني أوكسا إنديسيل، ١٥- هيدروكسي- ٤، ٨، ١٢- ثالث أوكسا بنتا ديسيل، ٩- هيدروكسي- ٥- أوكسانونيل، ١٤- هيدروكسي- ٥، ١٠- أوكسا رابع ديسيل، ٥- ميثوكسي- ٣- أوكسا بنتيل، ٨- ميثوكسي، ٣، ٦- ثاني أوكسا أوكتيل، ١١- ميثوكسي- ٣، ٦، ٩- ثالث أوكسا إنديسيل، ٧- ميثوكسي- ٤- أوكسا هبتيل، ١١- ميثوكسي- ٤، ٨- ثاني أوكسا أنديسيل، ١٥- ميثوكسي- ٤، ٨، ١٢- ثالث أوكسا بنتا ديسيل، ٩- ميثوكسي- ٥- أوكسانونيل، ١٤- ميثوكسي- ٥، ١٠- أوكسا رابع ديسيل، ٥- إيثوكسي-٣- أوكسا بنتيل، ٨- إيثوكسي- ٣، ٦- ثاني أوكسا أوكتيل، ١١- إيثوكسي، ٣، ٦، ٩- ثالث أوكسا ديسيل، ٧- إيثوكسي- ٤- أوكسا هبتيل، ١١- إيثوكسي- ٤، ٨- ثاني أوكسا

ديسيل، ١٥- إيثوكسي- ٤، ٨، ١٢- ثالث أوكسا بنتا ديسيل، ٩- إيثوكسي- ٥- أوكسانونيل أو ١٤- إيثوكسي- ٥، ١٠- أوكسا رابع ديسيل

5-hydroxy-3-oxapentyl, 8-hydroxy-3,6-dloxaoctyi, n-hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-hydroxy-4-oxaheptyl, 11-hydroxy-4,8-dioxaundecyl, 15-hydroxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-hydroxy-5-oxanonyl, 14-hydroxy-5,10-oxatetradecyl, 5-methoxy-3-oxapenty!, 8-melhoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-methoxy-3,6,9-trioxaundecyl, 7-methoxy-4-oxaheptyl, 11-methoxy-4,8-dioxaundecyl, 15-methoxy-4,8,12-trioxapentadecyl. 9-methoxy-5-oxartonyl, 14-methoxy-5,10-oxatetradecyl, 5-ethoxy-3-oxapentyl, 8-ethoxy-3,6-dioxaoctyl, 11-ethoxy-3,6,9-trioxaundecyi, 7-ethoxy-4-oxaheptyl,11-ethoxy-4.8-dioxaundecyl, 15-ethoxy-4,8,12-trioxapentadecyl, 9-ethoxy-5-oxanonyl or 14-ethoxy-5,10-oxalelradecyl.

عندما يعمل شقان على تكوين حلقة، فإن هذين الشقين المتحدين قد يكونا عبارة عن ١، ٣- بروبيلين، ١، ٤- بيوتيلين، ٢- أوكسا- ١، ٣- بروبيلين، ١- أوكسا- ١، ٣- بروبيلين، ٢- أوكسا- ١، ٣- بروبيلين، ١- أوكسا- ١، ٣- بروبيلين، ١- أزا- ١، ٣- بروبينلين، ١- الكيل- C_{1-4}- أزا- ١، ٣- بروبينلين، ١، ٤- بيوتا- ١، ٣- ثاني أنيلين، ١- أزا- ١، ٤- بيوتا- ١، ٣- ثاني أنيلين أو ٢- أزا- ١، ٤- بيوتا- ١، ٣- ثاني أنيلين

1,3-propylene, 1 ,4-butylene, 2-oxa-1,3-propylene, 1-oxa-1 ,3-propylene, 2-oxa-1,3-propylene, 1-oxa-1 ,3-propenylene, 1-aza- 1,3-propenylene, 1-C_1-C_4-alkyl-1-aza-1 ,3-propenylene, 1 ,4-buta-1 ,3-dienylene, 1-aza-1 ,4-buta1 ,3-dienylene or 2-aza-1 ,4-buta-1 ,3-dienylene.

ولا يكون عدد ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو مجموعات الايمينو imino محدوداً. وبوجه عام، لا يزيد عن ٥ في الشق، ويفضل ألا يزيد عن ٤ والاكثر تفضيلاً ألا يزيد عن ٣.

وأيضاً، يتم بوجه عام وضع ذرة كربون واحدة على الأقل، ويفضل أثنين على

الأقل بين ذرتين مخالفتين.

وقد تكون مجموعة الايمينو imino المستبدلة والغير مستبدلة، على سبيل المثال، عبارة عن إيمينو imino، مثيل إيمينو methylimino، أيزو- بروبيل إيمينو *iso*propyl imino، بيوتيل عادي إيمينو n-butylimino أو بيوتيل ثلاثي إيمينو tert-butylimino.

وعلاوة على ذلك، تشتمل المجموعات الوظيفية على كربوكسيل، كربوكساميد، هيدروكسيل، ثاني (الكيل C_{1-4}) أمينو، الكيل C_{1-4} أوكسي كربونيل، سيانو أو الكيلوكسي C_{1-4}

carboxyl, carboxamide, hydroxyl, di(C_1-C_4-alkyl)amino, C_1-C_4-alkyloxycarbonyl, cyano or C_1-C_4-alkyloxy,

وتشتمل الأمثلة على الاريل C_6-C_{12}-aryl التي قد تستبدل إختيارياً بمجموعات وظيفية، أريل aryl، الكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة على فنيل، طوليل، زيلين، α - نفثيل، ٤- ثاني فنيل يل، كلورو فنيل، ثاني كلورو فنيل، ثالث كلورو فنيل، ثاني فلورو فنيل، مثيل فنيل، ثاني مثيل فنيل، ثالث مثيل فنيل، إثيل فنيل، إثيل فنيل، ثاني إثيل فنيل، أيزو- بروبيل فنيل، بيوتيل رباعي فنيل، دوديسيل فنيل، ميثوكسي فنيل، ثاني ميثوكسي فنيل، إيثوكسي فنيل، هكسيل أوكسي فنيل، مثيل نفثيل، أيزوبروبيل نفثيل، كلورو نفثيل، إيثوكسي نفثيل، ٢، ٦- ثاني مثيل فنيل، ٢، ٤، ٦- ثالث مثيل فنيل، ٢، ٦- ثاني ميثوكسي فنيل، ٢، ٦- ثاني كلورو فنيل، ٤- برومو فنيل، ٢- أو ٤- نيترو فنيل، ٢، ٤- أو ٢، ٦- ثاني نيترو فنيل، ٤- ثاني مثيل أمينو فنيل، ٤- أسيتيل فنيل، ميثوكسي إثيل فنيل وإيثوكسي مثيل فنيل

phenyl, tolyl, xylyl, α-naphthyl, β-naphthyl, 4-diphenylyl, chlorophenyl, dichlorophenyl, trichlorophenyl, difluoropheny!, methylphenyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, diethylphenyl, iso-propyl phenyl, tert-butylphenyl, dodecylphenyl, methoxyphenyl, dimethoxyphenyl, ethoxyphenyl,

hexyloxyphenyl, methylnaphthyl, isopropylnaphthyl, chloronaphthyl, ethoxynaphthyl, 2,6-dimethylphenyl, 2,4,6-trimethylphenyl, 2,6-dimethoxyphenyl, 2,6-dichlorophenyl, 4-bromophenyl, 2- or 4-nitrophenyl, 2,4- or 2,6-dinitrophenyl, 4-dimethylaminophenyl, 4-acetylphenyl, methoxyethylphenyl and ethoxymethylphenyl,

وتشتمل الأمثلة على الالكيل الحلقي C_5-C_{12} التي قد تستبدل إختيارياً بمجموعة وظيفية، أريل aryl، الكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة على بنتيل حلقي، هكسيل حلقي، أوكتيل حلقي، دوديسيل حلقي، مثيل بنتيل حلقي، ثاني مثيل بنتيل حلقي، مثيل هكسيل حلقي، ثاني مثيل هكسيل حلقي، ثاني إثيل هكسيل حلقي، بيوتيل هكسيل حلقي، ميثوكسي هكسيل حلقي، ثاني ميثوكسي هكسيل حلقي، ثاني إيثوكسي هكسيل حلقي، بيوتيل ثيو هكسيل حلقي، كلورو هكسيل حلقي، ثاني كلورو هكسيل حلقي، ثاني كلورو بنتيل حلقي

cyclopentyl, cyclohexyl, cyclooctyl, cyclododecyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, methylcyclohexyl, dimethylcyclohexyl, diethylcyclohexyl, butylcyclohexyl, methoxycyclohexyl, dimethoxycyclohexyl, diethoxycycloh exyl, butylth iocyclohexyl, chlorocyclohexyl, dichlorocyclohexyl, dichlorocyclopentyl

وأيضاً نظام ثنائي الحلقة مشبع أو غير مشبع، مثلا نوربورنيل norbornyl أو نوربرونينيل norbornenyl.

وتشتمل الأمثلة على الحلقات المخلطة الخماسية إلى السداسية التي تحتوي على ذرة أكسجين oxygen، نيتروجين nitrogen و/ أو كبريت sulfur على فيوريل، ثيوفنيل، بيرريل، بيريديل، إندوليل، بنزواكسازوليل، ثاني أوكسوليل، ثاني أوكسيل، بنزايميدازوليل، بنزوثيازوليل، ثاني مثيل بيريديل، مثيل كينوليل، ثاني مثيل بيرريل، ميثوكسي فيوريل، ثاني ميثوكسي بيريديل، ثاني فلورو بيريديل، مثيل ثيو فنيل، أيزوبروبيل، ثيوفنيل وبيوتيل ثلاثي ثيوفنيل

furyl, thiophenyl, pyrryl, pyridyl, indolyl, benzoxazolyl, dioxolyl, dioxyl, benzimidazolyl, benzothiazolyl, dimethyJpyridyl. methylquinolyl, dimethylpyrryl, methoxyturyl, dimethoxypyridyl, difluoropyridyl, methylthiophenyl, isopropylthiophenyl and tert-butylthiophenyl

تشتمل الأمثلة على الالكيل C_1 - C_4-alkyl على مثيل methyl ، إثيل ethyl ، بروبيل propyl ، أيزوبروبيل isopropyl ، بيوتيل عادي n-butyl ، بيوتيل ثانوي see-butyl أو بيوتيل ثلاثي tert-butyl.

وتعطى الافضلية بالنسبة إلى R^1، R^2، R^3، R^4، R^5 و R^6 على حدة الهيدروجين، المثيل، الاثيل، البيوتيل العادي، ٢- هيدروكسي إثيل، ٢- سيانو إثيل، ٢- (ميثوكسي كربونيل) إثيل، ٢- (إيثوكسي كربونيل إثيل) ٢- (بيوتوكسي عادي كربونيل) إثيل، ثاني مثيل أمينو، ثاني إثيل أمينو أو كلور

hydrogen, methyl, ethyl, nbutyl, 2-hydroxyethyl, 2-cyanoethyl, 2-(methoxycarbonyl) ethyl, 2-(ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(n- butoxycarbonyl)ethyl, dimethylamino, diethylamino or chlorine.

وتعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك البريدينات (Ia) pyridines حيث تكون الشقات R^1 إلى R^5 هي المثيل methyl، إثيل ethyl، أو كلور chlorine ويكون كله عبارة عن هيدروجين hydrogen، وتكون R^3 عبارة عن ثاني مثيل أمينو dimethylamino ويكون الباقي عبارة عن هيدروجين أو تكون كلهما عبارة عن هيدروجين hydrogen أو تكون R^2 عبارة عن كربوكسيل carboxyl أو كربوكساميد carboxamide وتكون كل الشقات الأخرى عبارة هيدروجين أو تكون R^1 و R^2 المتحدتان أو R^2 و R^3 المتحدتان عبارة عن ١، ٤- بيوت buta-1, 4- ١، ٣- ثاني إنيلين 1 ,3-dienylene وتكون الشقات الأخرى عبارة عن هيدروجين hydrogen.

وتعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك البريديزينات (Ib) pyridazines حيث تكون إحدى الشقات R^1 إلى R^4 عبارة عن المثيل methyl، إثيل ethyl وتكون كل الشقات الباقية عبارة عن هيدروجين أو تكون كلها الشقات عبارة هيدروجين.

وتعطى الافضلية الاكبر إلى تلك البيريميدينات pyrimidines (Ic) حيث تكون R^2 إلى R^4 عبارة عن هيدروجين hydrogen أو مثيل methyl وتكون R^1 عبارة عن هيدروجين hydrogen، مثيل methyl أو إثيل ethyl، أو تكون R^2 و R^4 عبارة عن هيدروجين hydrogen و R^1 عبارة عن هيدروجين hydrogen، مثيل methyl أو إثيل ethyl.

وتعطى الأفضلية الاكبر لتلك البيرازينات pyrazines (Id) التي فيها R^1 إلى R^4 كلها عبارة عن مثيل methyl أو كلها عبارة عن هيدروجين hydrogen.

وتعطى الأفضلية إلى تلك الايميدازولات imidazoles (Ie) التي فيها، على حدة،

R^1 تختار من المثيل methyl، الاثيل ethyl، البروبيل العادي n-propyl، البيوتيل العادي n-butyl، البنتيل العادي n-pentyl، الأوكتيل العادي n-octyl، ٢-هيدروكسي إثيل 2-hydroxyethyl أو ٢-سيانو إثيل 2-cyanoethyl، و

R^2 إلى R^4 كل منها على حدة عبارة عن هيدروجين hydrogen، مثيل methyl أو إثيل ethyl.

تعطى الأفضلية الاكبر إلى 1H-بيرازولات 1H-pyrazoles (1f) هذه التي فيها على حدة،

R^1 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl والاثيل ethyl.

R^2، R^3 و R^4 تختار من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

وتعطى الأفضلية الأكبر إلى 3H-بيرازولات 3H-pyrazoles (Ig) هذه التي فيها، على حدة،

R^1 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl والاثيل ethyl.

R^2، R^3 و R^4 تختار من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

وتعطى الأفضلية الأكبر إلى 4H-بيرازولات 4H-pyrazoles (Ih) هذه التي فيها، على حدة، يتم إختيار كل من R^1 إلى R^4 من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

وتعطى الأفضلية الأكبر إلى ١-بيرازولينات 1-pyrazolines (Ii) التي فيها على حدة،

يتم إختيار كل من R^1 إلى R^6 من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

وتعطى الأفضلية الأكبر إلى ٢- بيرازولينات (Ij) 2-pyrazolines حيث،

R^1 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl، الاثيل ethyl، وفنيل phenyl و

R^2 إلى R^6 تختار من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى ٣- بيرازولينات (Ik) 3-pyrazolines التي فيها على حدة،

R^1 و R^2 تختار كل منها من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl، الاثيل ethyl، والفنيل phenyl و

R^3 إلى R^6 تختار كل منها من الهيدروجين hydrogen أو المثيل methyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك الايميدازولينات (II) imidazolines التي فيها، على حدة،

R^1 و R^2 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl، الاثيل ethyl، البيوتيل العادي n-butyl والفنيل phenyl و

R^3 و R^4 تختار كل منها من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl والاثيل ethyl و

R^5 و R^6 تختار كل منهما من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك الايميدازولينات (1m) imidazolines التي فيها، R^1 و R^2 تختار كل منها على حدة من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl والاثيل ethyl.

R^3 إلى R^6 تختار كل منها من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك الايميدازولينات (In) imidazolines التي فيها، على حدة.

يتم إختيار R^1، R^2 و R^3 من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl والاثيل ethyl و

R^4 إلى R^6 تختار كل منها هيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى تلك الثيازولات (1o) thiazoles أو الأوكسازولات oxazoles (Ip) التي فيها، على حدة،

R^1 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl، الاثيل ethyl والفنيل phenyl و

R^2 إلى R^3 تختار من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى ١، ٢، ٤- ثالث أزولات (Iq) 1,2,4-triazoles هذه التي فيها، على حدة،

R^1 و R^2 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl، الاثيل ethyl والفنيل phenyl و

R^3 تختار من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl والفنيل phenyl.

تعطى الأفضلية الأكبر إلى ١، ٢،٤- ثالث أزولات (Ir) 1,2,4-triazoles هذه التي فيها،

R^1 تختار كل منها من الهيدروجين hydrogen، المثيل methyl، الاثيل ethyl و

R^2 و R^3 تختار كل منها من الهيدروجين hydrogen والمثيل methyl أو

R^2 و R^3 المتحدتان عبارة عن ١، ٤- بيوتا buta-1, 4, 1,3-dienylene وكل الشقات الأخرى عبارة عن هيدروجين hydrogen.

ومن بينها، تعطى الأفضلية إلى البيريدينات pyridines والايميدازولات imidazoles.

تعطى الأفضلية الاكبر إلى القواعد ٣- كلورو بيريدين، ٤- ثاني مثيل أمينو بيريدين، ٢- إثيل- ٤- أمينو بيريدين، ٢- مثيل بيريدين (ألفا- بيكولين)، ٣- مثيل بيريدين (بيتا- بيكولين)، ٤- مثيل بيريدين (γ- بيكولين)، ٢- إثيل بيريدين، ٢- إثيل- ٦- مثيل بيريدين، كينولين، أيزوكينولين، ١- الكيل إيميدازول C_{1-4}، ١- مثيل إيميدازول، ١، ٢- ثاني مثيل إيميدازول، ١- بيوتيل عادي إيميدازول، ١، ٤، ٥- ثالث مثيل إيميدازول، ١، ٤- ثاني مثيل إيميدازول، إيميدازول، ٢- مثيل إيميدازول، ١- بيوتيل-

٢- مثيل إيميدازول، ٤- مثيل إيميدازول، ١- بنتيل عادي إيميدازول، ١- هكسيل عادي إيميدازول، ١- أوكتيل عادي إيميدازول، ١- (٢'- أمينو إثيل) إيميدازول، ٢- إثيل- ٤- مثيل إيميدازول، ١- فينيل إيميدازول، ٢- إثيل إيميدازول، ١- (٢'- سيانو إثيل) إيميدازول، وبنزو ثالث أزول

3-chloropyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-ethyl-4aminopyridine, 2-methylpyridine (α-picoline), 3-methylpyridine (β-picoline), 4-methylpyridine (γ-picoline), 2-ethylpyridine, 2-ethyl-6-methytpyridine, quinoline, isoquinoline, 1-C_1,-C_4 alkylimidazole, 1-methylimidazole, 1,2-dimethylimidazole, 1-n-butylimidazole, 1,4,5-trimethylimidazole, 1,4-dimethylimidazole, imidazole, 2-methylimidazole, 1-butyl-2-methylimidazole, 4-methylimidazole, 1-n-pentylimidazole, 1-n-hexylimidazole, 1-noctylimidazole, 1-(2'-aminoethyl)imidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 1-vinylimidazole, 2-ethylimidazole, 1-(2' -cyanoethyl)imidazole and benzotriazole.

وتعطى الأفضلية الخاصة إلى ١- بيوتيل إيميدازول 1-n-butylimidazole، ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole، ٢- مثيل بيريدين 2-methylpyridine و ٢- إثيل بيريدين 2-ethylpyridine.

وتشتمل القواعد المناسبة الأخرى على أمينات amines ثلاثية لها الصيغة (XI)

NRaRbRc (XI)

حيث R^a، R^b و R^c، كل منها على حدة عبارة عن الكيل C_{1-18}، أو الكيل C_{2-18}، أريل C_{6-12}، أو الكيل حلقي C_{5-12}، كل منها قد يتم تقاطعها إختيارياً بواسطة واحدة أو أكثر من ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحد أو أكثر من مجموعات الايمينو imino المستبدلة أو الغير مستبدلة، أو حلقة مخلطة خماسية إلى سداسية، تحتوي على ذرة اكسجين oxygen، نيتروجين nitrogen و/ أو كبريت sulfur أو يتحد إثنان منها لتكوين حلقة أروماتية غير مشبعة، مشبعة أو أروماتية تتقاطع إختيارياً بواحدة أو أكثر من ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو بواسطة واحد

أو أكثر من مجموعات الايمينو imino المستبدلة أو الغير مستبدلة، وقد تكون الشقات المذكورة في كل حالة مستبدلة بمجموعات وظيفية، أريل aryl، الكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة، بشرط أن:

يكون إثنان على الأقل من الشقات الثلاثة R^a، R^b و R^c مختلفتين و

تكون الشقات R^a، R^b و R^c سوياً بها ٨ على الأقل، ويفضل ١٠ على الأقل، والاكثر تفضيلاً ١٢ على الأقل والأفضلا ١٣ على الأقل من ذرات الكربون.

ويفضل أن تكون R^a، R^b و R^c كل على حدة عبارة عن الكيل C_{1-18}، أريل C_{6-12}، أو الكيل حلقي C_{5-12} والاكثر تفضيلاً الكيل C_{1-18} وقد تستبدل الشقات المذكورة في كل حالة بمجموعات وظيفية، أريل aryl، الكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة.

لقد تم ذكر الأمثلة على المجموعات الخاصة بالفعل فيما سبق.

وتشتمل الدلالات المفضلة على شقات R^a، R^b و R^c على مثيل، إثيل، بروبيل عادي، أيزوبروبيل، بيوتيل عادي، بيوتيل ثانوي، بيوتيل ثلاثي، بنتيل عادي، (أميل عادي)، بنتيل (أميل ثانوي)، ٣- بنتيل، ٢، ٢- ثاني مثيل بروب- ١- يل (نيوبنتيل)، هكسيل عادي، هبتيل عادي، أوكتيل عادي، أيزوأوكتيل، ٢- إثيل هكسيل، ١، ٢- ثاني مثيل بروبيل، ١، ١- ثاني مثيل بيوتيل، بنزيل، ١- فنيل إثيل، ٢- فنيل إثيل، α، α- ثاني مثيل بنزيل، فنيل، طوليل، زيليل، α- نفثيل- β- نفثيل، بنتيل أو هكسيل حلقي

methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, see-butyl, tert-butyl, n-pentyl (n - amyl), 2-pentyl (see-amyl), 3-pentyl, 2,2-dimethylprop-1-yl (neopentyl), n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, isaoctyl, 2-ethylhexyl, 1, 1-dimethylpropyl, 1,1dimethylbutyl, benzyl, 1-phenylethyl, 2-phenylethyl, α,α-dimethylbenzyl, phenyl, tolyl, xylyl, α-naphthyl, β-naphthyl, cyclopentyl or cyclohexyl.

وعندما يكون إثنان من شقات R^a، R^b و R^c سلسلة، فإنها قد تكون، على سبيل المثال عبارة عن ١، ٤- بيوتيلين 1 ,4-butylene أو ١، ٥- بنتيلين 1,5-pentylene.

وتشتمل الامينات الرباعية التي لها الصيغة (XI) على ثاني إثيل- بيوتيل أمين عادي، ثاني إثيل بيوتيل ثلاثي أمين، ثاني إثيل بنتيل عادي أمين، ثاني إثيل هكسيل أمين، ثاني إثيل أوكتيل أمين، ثاني إثيل- (٢- إثيل هكسيل)- أمين، ثاني بروبيل عادي بيوتيل أمين، ثاني- بروبيل عادي، بنتيل عادي أمين، ثاني- بروبيل عادي هكسيل أمين، ثاني بروبيل عادي، أوكتيل أمين، ثاني بروبيل عادي (٢- إثيل هكسيل) أمين، ثاني أيزوبروبيل إثيل أمين، ثاني أيزوبروبيل، بروبيل عادي أمين، ثاني أيزوبروبيل بيوتيل أمين، ثاني أيزوبروبيل بنتيل أمين، ثاني أيزوبروبيل هكسيل أمين، ثاني أيزوبروبيل أوكتيل أمين، ثاني أيزوبروبيل- (٢- إثيل هكسيل) أمين، ثاني- بيوتيل عادي إثيل أمين، ثاني بيوتيل عادي بروبيل عادي أمين، ثاني بيوتيل عادي بنتيل عادي أمين، ثاني بيوتيل عادي هكسيل أمين، ثاني بيوتيل عادي أوكتيل أمين، بيوتيل عادي (٢- إثيل هكسيل) أمين، N- بيوتيل عادي بيروليدين، N- بيوتيل ثانوي بيروليدين، N- بيوتيل رباعي بيروليدين، N- بنتيل عادي بيروليدون، N، N- ثاني مثيل هكسيل حلقي أمين، N، N- ثاني إثيل هكسيل حلقي أمين، N، N- ثاني بيوتيل عادي هكسيل حلقي أمين، N- بروبيل عادي بيبريدين، N- أيزوبروبيل بيبريدين، N- بيوتيل عادي بيريدين، N- بيوتيل ثاني بيبريدين، N- بيوتيل ثلاثي بيبريدين، N- بنتيل عادي بيبريدين، N- بيوتيل عادي مورفولين، N- بيوتيل ثانوي مورفولين، N- بيوتيل رباعي مورفولين، N- بنتيل عادي مورفولين، N- بنزيل- N- إثيل أنيلين، N- بنزيل-N - بروبيل إنيلين، N- بنزيل- N- أيزوبروبيل أنيلين، N- بنزيل- N- بيوتيل عادي أنيلين، N، N- ثاني مثيل- بارا- طوليدين، N، N- ثاني إثيل- بارا- طوليدين، N، N- ثاني بيوتيل عادي- بارا طوليدين، ثاني إثيل بنزيل أمين، ثاني بروبيل عادي بنزيل أمين، ثاني بيوتيل عادي بنزيل أمين، ثاني إثيل فنيل أمين، ثاني- بروبيل عادي فنيل أمين وثاني- بيوتيل عادي فنيل أمين

Diethyl-n-butylamine, diethyl-tertbutylamine, diethyl-n-pentylamine, diethylhexylamine, diethyloctylamine, diethyl- (2-ethylh exyl)amine, di-n-propylbutylamjne, di-n-propyl-n-pentylamine, di-n-propylhexylamine, di-n-

propy!octylamine, di-n-propyl-(2-ethyl hexyl) amine, diisopropylethylamine, di isopropyl-n-propylam ine, diisopropylbutylamine, di-isopropyl pentyl amine, diisopropyl hexyl amine, diisop ro pyloctylamine, diisopropyl-(2-ethylh exyl) amine, di-n-butyl ethylamine, di-n-butyl-n-propylamine, di-n-butyl-npentytamine, di-n-butylhexylamine, di-n-butyloctylamine, di-n-butyl-(2-ethylhexyl) amine, N-nbutylpyrrolidine, N-sec-butylpyrrolidine, N-tert-butylpyrrolidine, N-n-pentylpyrrolidine, N,N –di-methylcyclohexylam ine, N, N-diethylcycloh exylam ine, N, N -di-n-butylcycloh exylam ine, N -npropylpiperidine, N-lsopropylpiperidine, N-n-butylpiperidine, N-sec-butylpiperidine, N-tert-butyl-piperidine, N-n-pentylpiperidine, N-n-butylmorpholine, N-sec-butylmorpholine, N-tertbutylmorpholine, N-n-pentylmorpholine, N-benzyl-N-ethylaniline, N-benzyl-N-n-propylaniline, Nbenzyl-N-isopropylan iline, N - benzyl- N-n-butylaniline, N, N -dimethyl-p- toluidine, N, N-diethyl-ptoluidine, N,N-di-n-butyl-p-taluidine, diethylbenzylamine, di-n-propylbenzylamine, di-n-butylbenzylamine, diethylphenylamine, di-n-propylphenylamine and di-n-butylphenylamine.

ومن الأمينات amines الثلاثية المفضلة (XI) نجد ثاني أيزوبروبيل إثيل أمـين، ثاني إثيل- بيوتيل ثلاثي أمين، ثاني أيزوبروبيل بيوتيل أمين، بيوتيل عادي بنتيل أمـين، N، N- ثاني بيوتيل عادي هكسيل حلقي أمين وأمينات ثلاثية لايزوميـرات (مـشابهات أصل) البنتيل

diisopropylethylamine, diethyl-tert-butylamine, diisopropylbutylamine, di-n-butyl-n-pentylamine, N ,N-di-n-butylcyclohexylamine and tertiary amines of pentyl isomers.

ومن الأمينات amines الثلاثية المفضلة بصفة خاصة نجد ثاني بيوتيـل عـادي بنتيل عادي أمين di-n-butyl-n-pentylamine والامينات amines الثلاثيـة لايزوميـرات

البنتيل pentyl isomers.

وبالمثل يكون الامين الثلاثي والذي يمكن إستخدامه طبقاً للاختراع، ولكن على العكس من الامينات amines المذكورة فيما سبق يكون له ثلاث شقات متماثلة، هو ثالث الليل أمين triallylamine.

وتكون الامينات amines الثلاثية، يفضل التي لها الصيغة (XI)، مفضلة بوجه عام من المركبات الحلقية المخلطة، على سبيل المثال التي لها الصيغة (Ia) إلى (Ir) عندما تكون قلوية الاضافية الاخيرة غير كافية للتفاعل، على سبيل المثال لعمليات النزع.

وتشتمل الأمثلة على الأحماض التي قد تكون مع القواعد أملاح على حمض الهيدرويوديك (HI)، فلوريد الهيدروجين (HF)، كلوريد الهيدروجين (HCI)، حمض النيتريك (HNO_3)، حمض النيتروز (HNO_2)، حمض الهيدروبرميك (HBr)، حمض الكربونيك (H_2CO_3)، كربونات الهيدروجين (HCO_3^-)، حمض مثيل كربونيك ($HO(CO)OCH_3$)، حمض إثيل كربونيك ($HO(CO)OC_2H_5$)، حمض بيوتيل عادي كربونيك، حمض سلفوريك (H_2SO_4)، كبريتات هيدروجين (HSO_4^-)، حمض مثيل كبريتيك ($HO(SO_2)OCH_3$)، حمض إثيل كبريتيك ($HO(SO_2)OC_2H_5$)، حمض فوسفوريك (H_3PO_4)، فوسفات ثاني هيدروجين (H_2PO_4)، حمض فورميك (HCOOH)، حمض أستيك (CH_3COOH)، حمض بروبيونيك، حمض بيوتيرك عادي، وأيزوبيوتيريك، حمض بيفاليك، حمض بارا- طولوين سلفونيك، حمض بنزين سلفونيك، حمض بنزويك، حمض ٢، ٤، ٦- ثالث مثيل بنزويك، حمض ماندياليك، حمض ميثان سلفونيك، حمض إيثان سلفونيك وحمض ثالث فلورو ميثان سلفونيك

hydroiodic acid (HI), hydrogen fluoride (HF), hydrogen chloride (HCI), nitric acid (HNO_3), nitrous acid (HNO_2), hydrobromic acid (HBr), carbonic acid (H_2CO_3), hydrogen carbonate (HCO_3^-), methylcarbonic acid ($HO(CO)OCH_3$), ethylcarbonic acid ($HO(CO)OC_2H_5$), n-butylcarbonic acid, sulfuric acid (H_2SO_4), hydrogen sulfate (HSO_4^-), methylsulfuric acid ($HO(SO_2)OCH_3$), ethylsulfuric acid ($HO(SO_2)OC_2H_5$), phosphoric acid (H_3PO_4), dihydrogen phosphate (H_2PO_4),

formic acid (HCOOH), acetic acid (CH_3COOH), propionic acid, n- and iso-butyric acid, pivalic acid, paratoluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid, benzoic acid, 2,4,6-trimethylbenzoic acid, mandelic acid, methanesulfonic acid, ethanesulfonic acid and trifluoromethanesulfonic acid,

٥ وتعطى الأفضلية لكلوريد الهيدروجين، حمض الاسيتيك، حمض بارا- طولوين سلفونيك، حمض ميثان سلفونيك، ٢، ٤، ٦- حمض ثالث مثيل بنزويك وحمض ثالث فلورو ميثان سلفونيك

hydrogen chloride, acetic acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, 2,4,6-trimethylbenzoic acid and trifluoromethanesulfonic acid

١٠ وفي تجسيم مفضل لإزالة أحماض برونستد (أحماض بروتيك protic acids)، تتم إزالتها بدون نسب كبيرة من أحماض لويس، أي في الملح المزال من الحمض بواسطة القاعدة المساعدة، وتكون النسب الجزيئية الجرامية لأحماض برونستد إلى أحماض لويس أكبر من ٤: ١، ويفضل أكبر من ٥: ١، والاكثر تفضيلاً من ٧: ١، والافضل أكبر من ٩: ١ وبصفة خاصة أكبر من ٢٠: ١.

١٥ وتعطى الأفضلية إلى تلك القلويات المساعدة التي تكون أملاحها الخاصة بالقواعد المساعدة والأحماض لها درجة أنصهار التي عندها لا يحدث أثناء إزالة الملح removal of the salt كطور سائل تفكك أو تحلل كبير للناتج الذي له قيمته، أي أقل من ١٠ مول% لكل ساعة، ويفضل أقل من ٥ مول% لكل ساعة، والاكثر تفضيلاً أقل من ٢ مول% لكل ساعة والأفضل أقل من ١ مول% لكل ساعة.

٢٠ وبوجه عام تكون نقاط إنصهار أملاح القواعد الإضافية الاكثر تفضيلاً تقل عن ١٦٠°م، والأفضل أن تقل عن ١٠٠°م والأفضل أن تقل عن ٨٠°م.

ومن بين القواعد الإضافية، تعطى الافضلية الاكبر لتلك القواعد التي تكون أملاحها لها قيمة $E_T(30)$ أكبر من ٣٥، ويفضل أقل من ٤٠، والاكثر تفضيلاً أكبر من ٤٢. وتكون قيمة $E_T(30)$ مقياس للقطبية وتبين بواسطة

٢٥ C. Reichardt in Reichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry

Weinheim ; VCH, 1979. - XI, (Monographs in Modern Chemistry; 3), ISBN 3-527 -25793_4 page 241 .

وتكون القاعدة المفضلة بدرجة كبيرة التي، على سبيل المثال، تفي بالغرض المطلوب هي ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole. وتتم الإشارة إلى إستخدام ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole كقاعدة، مثلاً في DE-A 35 02 106، ولكن إستعمالها كسائل أيوني لم يشار إليه هنا.

ويكون ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole أيضاً فعالاً كحفاز نيوكليوفيلي [Julian Chojnowski, Marek Cypryk, Witold Fortuniak, Heteroatom. Chemistry, 1991, 2, 63-70]. Chojnowski et al.

ولقد وجد أن ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole مقارنة بثالث إثيل أمين triethylamine يعمل على زيادة سرعة عملية إدخال مجموعة فوسفوريل phosphorylation للبيوتانول butanol الثلاثي بمعامل قدره ٣٣ وعملية إدخال مجموعة سيليل silylation لخامس مثيل ثاني سيلاكسانول pentamethyldisiloxanol بمعامل قدره ٩٣٠.

ولقد وجد أيضاً أن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole يكون له نقطة إنصهار قدرها حوالي ٧٥°م ويكون غير قابل للامتزاج على الاطلاق بالنواتج العضوية الغير قطبية التي لها قيمتها، مثلا ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine، ثالث إثيل فوسفيت triethyl phosphite، إيثوكسي ثاني فنيل فوسفين ethoxydiphenylphosphine، الكيل كيتين دايمر alkyl ketene dimer، الكوكسي سيلانات alkoxyseanes أو إسترات esters، أو مذيبات، على سبيل المثال، يعمل ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole. HCl، على العكس من الماء الذي يعتبر مذيب قطبي، على تكوين طورين غير قابلين للامتزاج حتى مع الاسيتون acetone. وقد يعمل ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole في نفس الوقت كقاعدة إضافية وحفاز نيوكليوفيلي ويتم فصله كهيدروكلوريد hydrochloride سائل من الوسط العضوي بواسطة فصل طور سائل- سائل الذي يعتبر صورة بسيطة من وجهة النظر الهندسية للطريقة.

وبدلاً من ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole، قد يستخدم ١- بيوتيل إيميدازول 1-butylimidazole أيضاً. ويكون هيدروكلوريد hydrochloride ١- بيوتيل إيميدازول 1-butylimidazole سائلاً بالفعل عند درجة حرارة الغرفة، فإن ١- بيوتيل إيميدازول 1-butylimidazole قد يستخدم كقاعدة مساعدة وحفاز للتفاعلات التي فيها تتم معالجة المواد التي تكون عرضة للتحلل حتى عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة. وبالمثل تكون أسيتات acetate وفورمات formate ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole سائلة عند درجة حرارة الغرفة.

وبالمثل، قد تستخدم كل مشتقات الايميدازول imidazole التي أملاحها لها قيمة $E_T(30)$ أكبر من ٣٥، ويفضل أكبر من ٤٠، والاكثر تفضيلاً أكبر من ٤٢ ونقطة إنصهار لا يحدث عندها أثناء إزالة الملح removal of the salt كطور سائل تفكك كبير للناتج الذي له قيمته. وتكون الأملاح القطبية لتلك الايميدازولات imidazoles طورين قابلين للامتزاج مع وسط عضوي أقل قطبية كما هو مبين فيما سبق.

وهناك قاعدة أخرى مفضلة بشكل كبير تعمل على تحقيق الهدف المذكور وهي ٢- إثيل بيريدين 2-ethylpyridine. ويبين إستخدام البيريدينات pyridines المختلفة كقواعد إضافية على سبيل المثال في DE 19850 624، ولكن لم يتم التعرف على إستخدامها كسائل أيوني هناك.

يعتبر البيريدين Pyridine نفسه ومشتقات Pyridine معروفاً لهؤلاء ذوي الخبرة في المجال كعوامل حفاز نيوكليوفيلية

[Jerry March, "Advanced Organic Chemistry, 3td Edition, John Wiley & Sons, New York 1985, PP. 294, 334: 347),

لقد وجد أيضاً أن الهيدروكلوريد ٢- إثيل بيريدين له نقطة إنصهار قدرها حوالي ٥٥°م وغير قابل للامتزاج بالنواتج العضوية الغير قطبية المرغوب فيها (إنظر فيما سبق) أو المذيبات. وقد يعمل ٢- إثيل بيريدين أيضاً في الوقت كقاعدة إضافية ويتم فصل الحفاز النيوكليوفيلي كهيدروكلوريد سائل من الوسط العضوي بواسطة فصل طور سائل- سائل يكون بسيط من وجهة النظر الهندسي للعملية.

وبالمثل، قد تستخدم مشتقات البيريدين التي أملاحها لها قيمة $E_T(30)$ أكبر من ٣٥، ويفضل أكبر من ٤٠، والاكثر تفضيلاً أكبر من ٤٢ ونطقة إنصهار عندها لا يحدث أثناء إزالة الملح removal of the salt كطور سائل تفكك كبير للناتج المرغوب فيه. وتكون الاملاح القطبية الخاصة بهذه البيرينات طورين غير قابلين للامتزاج مع وسط عضوي أقل قطبية.

ويكون تشغيل التفاعل غير محدود، وطبقاً للاختراع، قد يجرى مع إزالة (كسح) الا حماض المتحررة أو المضافة، إختيارياً بواسطة الحفز النيوكليوفيلي، إما على دفعات أو بصورة مستمرة وتحت الهواء أو جو غاز حامي.

بالنسبة للنواتج الحساسة لدرجة الحرارة المرغوب فيها، قد يكون كافياً السماح لملح القاعدة الاضافية والحمض بالترسيب كملح صلب أثناء التفاعل ولا يسمح له بالانصهار حتى المعالجة أو الازالة التالية لمعظم الناتج المرغوب في عملية فصل صلب- سائل. وبهذه الطريقة، يتم تعريض الناتج إلى إجهاد حراري أقل.

يعمل الاختراع أيضاً على إعداد طريقة لازالة القواعد الإضافية المذكورة سابقاً أو القواعد الإضافية المستخدمة كعوامل حفازة نيوكليوفيلية من خليط تفاعل بواسطة خلط خليط التفاعل مع مول واحد على الأقل من الحمض لكل مول من القاعدة الإضافية. وهذا يسمح بإزالة تلك القواعد الإضافية كسوائل أيونية بمساعدة فصل سائل- سائل.

قد تستخلص القاعدة الحرة من ملح القاعدة الإضافية المستخلص من الناتج المرغوب فيه بواسطة الطرق المعروفة لهؤلاء ذوي الخبرة في المجال وإعادة دورته إلى العملية.

وهذا قد يتم، على سبيل المثال، بواسطة تحرير ملح القاعدة الإضافة بإستخدام قاعدة قوية، مثلاً NaOH، KOH، $Ca(OH)_2$، لبن الجير، Na_2CO_3، $NaHCO_3$، K_2CO_3 أو $KHCO_3$، وإختيارياً في مذيب، مثلاً الماء، الميثانول methanol، الايثانول ethanol، البروبانول العادي أو الايزوبروبانول n- or Iso-propanol، البيوتانول العادي n-utanol، مخاليط أيزوميرية isomeric من البنتانول العادي n-pentanol أو البيوتانول butanol، أو مخاليط أيزوميرية isomeric من البنتانول pentanol، أو الاسيتون acetone. وقد تزال

القاعدة الإضافية المنطلقة بهذه الطريقة إذا كونت طور خاص بها، وإذا كانت غير قابلة للامتزاج بملح القاعدة الاقوى أو محلول ملح القاعدي الاقوى أو محلول ملح القاعدة الأقوى، وقد تزال من الخليط بواسطة التقطير. وعند الضرورة، قد تتم أيضاً إزالة القاعدة الإضافية المنطلقة من ملح القاعدة الأقوى أو محلول ملح القاعدة الأقوى بواسطة الاستخلاص بإستخدام مادة إستخلاص. وتكون المواد الاستخلاصيه، على سبيل المثال، عبارة عن مذيبات، كحولات alcohols أو أمينات amines.

وعند الضرورة، قد تم غسل القاعدة الإضافية بالماء أو محلول NaCl أو Na_2SO_4 مائي وبعد ذلك تجفيفها، مثلاً، بواسطة إزالة أي ماء متواجد وذلك بمساعدة تقطير أزيوتروبي azeotropic بإستخدام بنزين benzene، طولوين toluene، زيلين xylene، بيوتانول butanol أو هكسان حلقي cyclohexane.

وعند الضرورة، قد يتم تقطير القاعدة قبل إعادة إستخدامها.

وهناك إمكانية أخرى لإعادة الدوران وهي تقطير ملح القاعدة الإضافية الذي يسبب تفكك أو تحلل الملح حرارياً لإعطاء مواد البداية أي القاعدة الحرة والحمض الذي تم إزالتها. ويتم تقطير الجزء المنخفض الغليان من الملح، بينما يظل الجزء المرتفع الغليان في الناتج السفلي. وتكون القاعدة الإضافية الحرة أما الجزء المنخفض الغليان أو الجزء المرتفع الغليان. وبهذه الطريقة، مثلاً يتم فصل ١- بيوتيل إيميدازول فورمات 1-butylimidazole formate بطريقة التقطير لإنتاج حمض فورميك formic acid (ناتج علوي) و ١- بيوتيل إيميدازول 1butylimidazole (ناتج سفلي)، كما هو مبين في EP-A 181 078.

وتكون عمليات إدخال مجموعة فوسفوريل phosphorylations التي يمكن أن تجرى بواسطة الطريقة موضوع الاختراع هي تلك التفاعلات التي فيها تم تكوين مركبات الفوسفور phosphorus، على سبيل المثال، فوسفينات إسترات، فوسفينيك، إسترات فوسفينيوز (فوسفينيتات)، إسترات فوسفونيك، هاليدات فوسفونيك، أميدات فوسفونيك، إسترات فوسفونوز (فوسفونيتات)، أميدات فوسفونوز، هاليدات فوسفونوز، إسترات فوسفوريك، هاليدات ثاني فوسفوريك، أميدات ثاني إستر فوسفوريك، ثاني هاليدات إستر

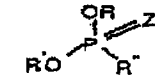
فوسفوريك، ثاني أميدات إستر فوسفوريك، إسترات فوسفوروز (فوسفيتات)، هاليدات ثاني إستر فوسفورية، أميدات ثاني إستر فوسفورية، ثاني هاليدات إستر فوسفوروز أو ثـــاني أميدات إستر فوسفوروز

phosphines, phosphinic esters, phosphinous esters (phosphinites), phosphonic esters, phosphonic halides, phosphonic amides, phosphonous esters (phosphonites), phosphonous amides, phosphonous halides, phosphoric esters, phosphoric diester halides, phosphoric diester amides, phosphoric ester dihalides, phosphoric ester diamides, phosphorous esters (phosphites), phosphorous diester halides, phosphorous diester amides, phosphorous ester dihalides or phosphorous ester diamides.

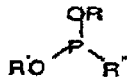
وتتم إزالة حمض أثناء التفاعل ويتكون ملح بواسطة القاعدة الاضافية كما هو مبين فيما سبق.

استرات فوسفينيك

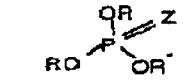
استرات فوسفينوز = فوسفينيتات



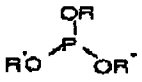
استرات فوسفونيك



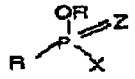
استرات فوسفونوز = فوسفونيتات



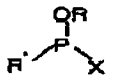
استرات فوسفوريك



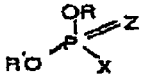
استرات فوسفوروز = فوسفينتات



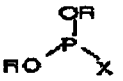
هاليد أو أميد استر فوسفونيك



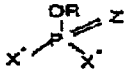
هاليدات أو أميدات استر فوسفونوز



هاليد أو أميد ثاني استر فوسفوريك



هاليد أو أميد ثاني استر فوسفوروز



ثاني هاليد أو أميد استر فوسفوريك

ثاني هاليد أو أميد استر فوسفوروز

وفي تلك الصيغ تكون R، R^1 و R^{11} كل منها عبارة عن أي شق مرغوب فيه، X و 'X كل منها عبارة هالوجين halogen أو هالوجين زائف، على سبيل المثال F، Cl، Br، I، CN، OCN أو SCN، أو مجموعات أمينو amino غير مستبدلة، أحادية الاستبدال أو ثنائية الاستبدال وتكون Z عبارة عن أكسجين oxygen، كبريت sulfur أو ذرة نيتروجين nitrogen غير مستبدلة أو أحادية الاستبدال.

قد تكون مركبات الفوسفور phosphorus هذه بها واحدة أو أكثر، على سبيل المثال إثنان، ثلاثة أو أربعة، ويفضل إثنان أو ثلاثة، والاكثر تفضيلاً إثنان من ذرات الفوسفور phosphorus. وفي تلك المركبات، يفضل أن ترتبط ذرات الفوسفور phosphorus بواسطة قنطرة.

وتشتمل الامثلة على تلك المركبات المرتبطة بواسطة قنطرة بها ذرتي فوسفور phosphorus على:

ثاني فوسفيتات diphosphites

(RO) (R'O) P-O-Z-O-P (OR") (OR'") الصيغة (II)،

ثاني فوسفونيتات diphosphonites

(RO) R' P-O-Z-O-PR"(OR'") الصيغة (III)،

ثاني فوسفينيتات diphosphinites

(P) (P') P-O-Z-P(R")(R'") الصيغة (IV)،

فوسفيت- فوسفونيتات phosphite-phosphonites

(RO) (R'O) P-O-Z-O-P (OR") (R'") الصيغة (V)،

فوسفيت- فوسفينيتات phosphite-phosphinites

(RO) (R'O) P-O-Z-P (OR") (R'") الصيغة (VI)،

فوسفونيت- فوسفينيتات phosphonite-phosphinites

(R) (R'O) P-O-Z-O-P (R") (R'") الصيغة (VII)،

وفي تلك الصيغ، قد تكون R، 'R، "R و '"R عبارة عن أي شقات عضوية مرغوب فيها وقد تكون Z عبارة عن أي رابطة قنطرية ثنائية التكافؤ مرغوب فيها.

وقد تكون تلك الشقات على حدة، على سبيل المثال، عبارة عن شقات خطية أو متفرعة، مستبدلة أو غير مستبدلة، أروماتية أو اليفاتية كل منها به ٢٠ ذرة كربون carbon، مثلاً الكيل C_{1-18}، أو الكيل C_{2-18}، الكينيل C_{2-18}، أريل C_{5-12}، الكيل حلقي C_{5-12}، كل منها قد يتقاطع إختيارياً بواحدة أو أكثر من ذرات الاكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحدة أو أكثر من مجموعات الايمينو imino مستبدلة أو غير مستبدلة، أو

حلقة مخلطة خماسية إلى سداسية، تحتوي على ذرة أكسجين oxygen، نيتروجين nitrogen و/ أو الكبريت sulfur، حيث قد تكون الشقات المذكورة في كل حالة مستبدلة بأريل aryl، الكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، ذرات مخلطة و/ أو حلقات مخلطة.

وقد يكون كل من المركبات المذكورة مستبدلة بطريقة متماثلة أو غير متماثلة. وتشتمل الامثلة على مركبات الفوسفور phosphorus التي بها ذرة فوسفور واحدة على تلك التي لها الصيغة (VIII)

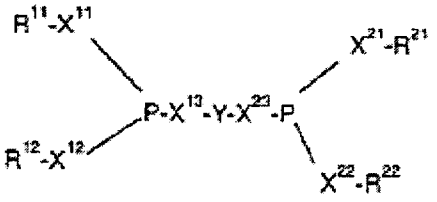
$$P(X^1R^7)(X^2R^8)(X^3R^9) \qquad (VIII)$$

حيث

تكون X^1، X^2 و X^3 كل منها على حدة عبارة عن أكسجين، كبريت، NR10 أو رابطة أحادية.

R^7، R^8، R^9 و R^{10} كل منها على حدة تمثل شقات متماثلة أو مختلفة.

وتشتمل الامثلة على مركبات الفوسفور phosphorus التي بها ذرتي فوسفور على تلك التي لها الصيغة (IX)



(IX)

حيث

X^{11}، X^{12}، X^{13}، X^{21}، X^{22} و X^{23} على حدة عبارة عن أكسجين oxygen، كبريت sulfur، NH^{10} أو رابطة أحادية.

R^{11} و R^{12} كل منها على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة، فردية أو مرتبطة بواسطة قنطرية.

R^{21} و R^{22} كل منها على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة، فردية أو مرتبطة بواسطة قنطرية.

Y تمثل مجموعة الربط القنطري.

تكون مركبات الفوسفور phosphorus المبينة، على سبيل المثال، مناسبة كليجاندات (الذرات أو الايونات التي تحيط بالذرة المركزية في المركب المعقد) للعوامل الحفازة catalysts الخاصة بالمعالجة بسيانيد الهيدروجين hydrocyanation للبيوتادايين butadiene لخليط من بنتين نيتريلات أيزوميري isomeric pentenenitriles. وبالإضافة إلى المعالجة بسيانيد الهيدروجين لمخاليط هيدروكربونية hydrocyanation من ١، ٣-بيوتادايين 1,3-butadien، فإن العوامل الحفازة تكون مناسبة بوجه عام لكل عمليات المعالجة بسيانيد الهيدروجين المعروفة. وتشتمل تلك بصفة خاصة على المعالجة بسيانيد الهيدروجين للاوليفينات olefins الغير منشطة، على سبيل المثال الستيرين styrene و ٣-بنتين نيتريل 3-pentenenitrile. ومن الملائم أيضاً إستخدامها للهدرجة hydrogenation، المعالجة بالهيدروفورميل hydroformylation، عملية المعالجة بهيدروكربوكسيل hydrocarboxylation، عملية المعالجة بهيدروواميد hydroamidation، الاسترة في وجود الهيدروجين وتكاثف الاندول.

وتلك العوامل الحفازة قد يكون بها واحد أو أكثر من مركبات الفوسفور phosphorus كليجاندات. وبالإضافة إلى مركبات الفوسفور كليجاندات، فإنها قد تكون بها أيضاً ليجاند آخر واحد على الأقل مختار من السيانيد cyanide، الهاليدات halides، الامينات amines، الكربوكسيلات carboxylates، الاستيل أسيتون، أريل- أو الكيل سلفونات، هيدريد، CO، الاوليفينات oletins، الدايينات dienes، الاوليفينات الحلقية cycloolefins، النيتريلات nitriles، N- الحلقات المخلطة N-heterocycles، المركبات الأروماتية aromatics، المركبات الاروماتية المخلطة heteroaromatics، الاثيرات ethers، PF3 وأيضاً ليجاندات أحادي، ثاني ومتعدد دينتات فوسفين multidentate phosphine، فوسفينيت phosphinite، فوسفونيت phosphonite وفوسفيت phosphite. وقد تكون تلك الليجاندات الأخرى بالمثل أحادي، ثاني، أو متعدد دينيات وتتناسبق مع الفلز. وتشتمل الأمثلة على ليجاند الفوسفور phosphorus ligands الاخرى على ليجاندات الفوسفين phosphine، الفوسفينيت phosphinite والفوسفيت phosphite المبينة فيما سبق في المجال السابق.

يفضل أن يكون الفلز عبارة عن فلز من المجموعة VIII الانتقالية بالجدول الدوري، والاكثر تفضيلاً ذرات الكوبلت cobalt، الروديوم rhodium، الروثينيوم ruthenium، البادلايوم palladium أو النيكل nickel في أي حالة أكسدة مرغوب فيها وعندما يتم إستخدام العوامل الحفازة موضوع الاختراع للمعالجة بسيانيد الهيدروجين hydrocyanation، فإن الفلز يكون من المجموعة VIII الانتقالية في الجدول الدوري، وبصفة خاصة النيكل.

وعندما يستخدم النيكل nickel، فإنه قد يكون في حالات تكافؤ مختلفة، مثلاً، صفر، +١، +٢ أو +٣. وتكون الافضلية للنيكل nickel (صفر) والنيكل nickel (+٢)، وبصفة خاصة النيكل nickel (صفر).

وبوجه عام تكون العوامل الحفازة لعمليات المعالجة بهيدروفورميل الشقوق الفعالة حفزياً من العوامل الحفازة أو مواد التشكيل الاولية للعوامل الحفازة المستخدمة في كل حالة تحت ظروف المعالجة بالهيدروفورميل hydroformylation.

ويفضل أن تكون الفلزات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن كولبت cobalt، روثينيوم ruthenium، روديوم rhodium، بادلايوم palladium، بلاتينيوم platinum، أوسميوم osmium أو ايريديوم iridium وبصفة خاصة (الكوبت) الروديوم rhodium أو الروثينيوم ruthenium في أي حالة تأكسد مرغوب فيها.

ويكون تحضير تلك العوامل الحفازة مكلفاً وغير مريح. وهذا يكون صحيحاً بصفة خاصة بسبب أن الأنظمة الحفازة يتم تحطيمها تدريجياً أثناء إستخدامها ولذلك فإنه يجب أن يتم تفريغه وإستبدالة بحافز جديد.

وتعتبر الطرق الخاصة بتحضير مركبات الفوسفور phosphorus والعوامل الحفازة المناظرة في حد ذاتها، على سبيل المثال في

US 3,903,120, US 5,523,453, US 5,981,772, US 6,127,567, US 5,693,843, US 5,847,191, WO 01/14392, WO 99/13983 and WO 99/64155.

ولتحضير مركبات الفوسفور المستخدمة في العوامل الحفازة كليجاندات، يمكن في البداية أن يتم تفاعل مركب ثاني هالوجي فوسفور (dihalogenphosphorus(III، على سبيل

المثال، مع كحول أحادي لتكوين إستر ثنائي diester- وعند الرغبة، قد يتم فصل هذا المركب و/ أو تنقيته، على سبيل المثال بواسطة التقطير، قبل تفاعل آخر. وهذا الاستر الثنائي بعد ذلك، على سبيل المثال يتفاعل مع دايول diol لإنتاج ليجاند فوسفونيت phosphonite ligand ثاني دينتات. وفي الحالة التي يراد فيها الحصول على ليجاندات متماثلة، فإنه قد يتم تفاعل مكافئين من الاستر الثنائي في تفاعل من خطوة واحدة مع مكافئ واحد من الدايول. وبطريقة أخرى، يتم في البداية تفاعل مكافئ واحد من الاستر الثنائي مع مكافئ واحد من الدايول و، بعد تكوين ناتج التكثيف الاحادي، تتم إضافة دايول ثاني ويتفاعل أيضاً لتكوين المركب الفوسفوري.

وطبقاً للاختراع، قد تتم إزالة الحمض المتحرر في التفاعل بواسطة إحدى القواعد المساعدة المحددة لتكوين ملح سائل، ولذلك فإن هذا التخليق قد يتم تبسيطه بطريقة ملحوظة.

وتعتبر ثاني الفوسفونيتات diphosphonites العضوية التي لها الصيغة III، وأيضاً الانظمة الحفازة التي تتضمن على ثاني الفوسفونيتات العضوية هذه معروفة، على سبيل المثال من WO 99/64155. ولتحضير ثاني الفوسفونيتات diphosphonites العضوية هذه التي لها الصيغة III، تبين WO 99/64155 تفاعل $R'PCl_2$ مع مول واحد من ROH وبعد ذلك تفاعل (RO)R'PCl الذي تم الحصول عليه مع نصف مول، إعتماداً على مول واحد من (RO)R'PCl، من مركب HO-Z-OH عند درجة حرارة تتراوح في المدى من ٤٠ إلى حوالي ٢٠٠°م. ويجب على نحو مفضل أن تكون إزالة هاليد الهيدروجين في الخطوة الاولى حراري تماماً. وبالإضافة إلى ذلك، فإنها يجب أن يكون من الممكن أجراء كل الخطوتين في وجود قاعدة.

وتبعاً للاختراع، يتم إجراء عمليات المجال السابق، على سبيل المثال الموجودة بـ WO 99/64155، لتحضير المركبات الفوسفورية المحددة بطريقة مشابهة، مع إختلاف ينحصر في أنه، طبقاً للاختراع، يتم إستخدام قاعدة إضافية كما هو مبين فيما سبق وتتم إزالة الحمض المتحرر من خليط التفاعل بمساعدة القاعدة الاضافية، وكما سبق، فإن القاعدة الاضافية والحمض يكونان ملح يكون سائل عند درجات الحرارة التي عندها

لايتفكك (يتحلل) مركب الفوسفور بدرجة كبيرة أثناء إزالة الملح removal of the salt السائل وملح القاعدة الاضافية مع مركب الفوسفور أو محلول مركب الفوسفور في مذيب مناسب من طورين سائلين قابلين للامتزاج.

وبوجه عام، قد يتم تحضير مركبات الفوسفور المحددة، على سبيل المثال، كما يلي:

يتم خلط المواد المتفاعلة مع بعضها البعض بنسبة الاتحاد العنصري المرغوب فيها، وإختيارياً تذاب في مذيب أو منتشر، أي معلق أو مستحلب. وقد يكون من المعقول تقسيم المتفاعلات إلى واحد أو أكثر من التركيبات، أي تيارات منفصلة عن بعضها البعض، ولذلك لا يحدث التفاعل قبل الخلط. ويمكن أن تضاف القاعدة الاضافية التي، طبقاً للاختراع، تكون ملح سائل مع الحمض إلى واحد أو أكثر من تلك التيارات أو تشحن إلى التفاعل بشكل منفصل عن التيارات كتيار منفصل. ومن الممكن أيضاً، على الرغم من أن ذلك يكون أقل تفضيلاً، إلا تضاف القاعدة الاضافية حتى بعد التفاعل لإزالة الحمض.

ويتم شحن المتفاعلات أو التركيبات المحددة إلى مفاعل وتفاعلها مع بعضها البعض تحت ظروف التفاعل التي تؤدي إلى تفاعل المتفاعلات للحصول على الناتج. ونتوقف ظروف التفاعل على المتفاعلات المستخدمة والنواتج المرغوب فيها والمحددة بواسطة المجال السابق المذكور في هذا المستند.

وقد يكون التفاعل مستمر، شبه مستمر، على دفعات. وتتراوح درجة الحرارة من ٤٠°م إلى ٢٠٠°م، ولا يكون الضغط كبيراً طبقاً للاختراع وقد يكون أقل من الضغط الجوي، أكبر من الضغط الجوي أو مساوياً للضغط الجوي، على سبيل المثال من ١٠ ملي بار إلى ١٠ بار، ويفضل من ٢٠ ملي بار إلى ٥ بار، والاكثر تفضيلاً من ٥٠ ملي بار إلى ٢ بار وبصفة خاصة من ١٠٠ ملي بار إلى ١,٥ بار. وقد يكون زمن البقاء لخليط التفاعل في المفاعل متراوحاً من ثواني قليلة إلى عدد من الساعات ويكون متوقعاً على درجة حرارة التفاعل، وبوجه عام إلى مدى أقل، إعتماداً على الضغط المستخدم.

ويفضل أن يكون زمن البقاء المختار في تفاعل مستمر عند درجة حرارة كافية للتفاعل قصيراً، أي يتراوح من ثواني قليلة إلى حوالي ساعتين، ويفضل من ١ ثانية إلى ٢ ساعة، والاكثر تفضيلاً من ١ ثاني إلى ١ ساعة، والاكثر تفضيلاً أيضاً من ١ ثانية إلى ٣٠ دقيقة، وبصفة خاصة من ١ ثانية إلى ١٥ دقيقة ويفضل جداً من ١ ثانية إلى ٥ دقائق.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، يتم إجراء تحضير مركبات الفوسفور، يفضل تلك التي بها أكثر من ذرة فوسفور واحدة، والاكثر تفضيلاً التي بها ٢ أو ٣ ذرات فوسفور والاكثر تفضيلاً التي بها ٢ ذرة فوسفور، من المتفاعلات المناظرة بشكل مستمر عند درجة حرارة تتراوح من ٦٠°م إلى ١٥٠°م، ويفضل عند درجة حرارة تزيد عند نقطة إنصهار الملح الخاص بالقاعدة الاضافية المستخدمة مع الحمض المتحرر عند درجة تصل إلى ١٣٠°م، عند زمن بقاء أقل من ١ ساعة، ويفضل أقل من ٣٠ دقيقة، والاكثر تفضيلاً أقل من ١٥ دقيقة، والاكثر تفضيلاً أيضاً من ١ ثانية إلى ٥ دقائق، وبصفة خاصة من ١ ثانية إلى ١ دقيقة ويفضل أيضاً من ١ إلى ٣٠ ثانية.

ويعاني مثل هذا التجسيم من تغيير البدائل التي قد تتواجد على ذرات الفوسفور phosphorus وبذلك يكون من الممكن تحضير المركبات تحت ضبط حركي به أكثر من ذرة فوسفور واحدة، على سبيل المثال المركبات التي لها الصيغة (IX)، وقد تكون مركبات الفوسفور التي بها بدائل مخلطة، على سبيل المثال المركبات التي لها الصيغة (VIII) والتي بها شقات مختلفة من R^7، R^8 و/ أو R^9 بدون أن يتم تبادل البدائل كنتيجة للاتزان على ذرة أو ذرات الفوسفور.

وأثناء التفاعل، يجب التأكيد من الخلط الجيد، على سبيل المثال بواسطة التقليب أو الدوران بواسطة الضخ عن طريق خلاطات أستاتيكية أو فوهات.

وتشتمل المفاعلات المفيدة على الجهاز المعروف لهؤلاء ذوي الخبرة في المجال، على سبيل المثال مفاعل واحد أو أكثر من المفاعلات المزودة بمقلب أو الانبوبة في مجموعة ذات تسخين داخلي أو خارجي ويفضل مضخات خلط التفاعل.

ويتم توصيل تيار التفاعل إلى جهاز فيه يتم فصل الاطوار المتكونة أثناء التفاعل عن بعضها البعض، على سبيل المثال وحدات فصل الاطوار أو جهاز خلط- ترسيب. وفي هذا الجهاز، يتم فصل طور من الاطوار الذي يتضمن غالباً على سائل أيوني عن الطور الذي يتضمن أساساً على ناتج التفاعل المرغوب فيه عند درجة حرارة يكون عندها ملح القاعدة الاضافية مع الحمض سائلاً. وعند الضرورة، قد يضاف المذيب لكي يعمل على زيادة سرعة فصل الطور.

وقد تستخلص القاعدة الا ضافية، كما هو مبين فيما سبق، من الطور الذي يتضمن غالباً على سائل أيوني.

وقد يتم فصل ناتج التفاعلات و/ أو تنقيته من الطور الذي يتضمن على ناتج التفاعل المرغوب فيه بواسطة الطرق المعروفة في حد ذاتها، على سبيل المثال، بواسطة التقطير، التكرير (التصفية)، الاستخلاص، التقطير التجزيئي أو البسيط، عمليات الفصل الغشائي، الفصل اللوني أو مجموعات متحدة منها.

وقد يكون المذيب المستخدم في التفاعل عبارة عن أحد المذيبات المذكورة فيما سبق.

وبوجه عام يتم إستخدام القاعدة الاضافية المستخدمة في هذا التفاعل، إعتماداً على كمية الحمض المتوقعة، بكمية إتحاد عنصري أو زيادة قليلة، على سبيل المثال من ١٠٠ إلى ٢٠٠ مول%، على أساس كمية الحمض المتوقعة، ويفضل من ١٠٠ إلى ١٥٠ مول% والاكثر تفضيلاً من ١٠٥ إلى ١٢٥ مول%.

وتعتبر المواد المتفاعلة الخاصة بتحضير مركبات الفوسفور المرغوب فيها معروفة لهؤلاء ذوي الخبرة في المجال في حد ذاتها سهلة الاستخلاص، وتبين، على سبيل المثال، في المجال السابق المذكور في هذا المستند، كنسب الاتحاد العنصري وذلك تتفاعل المواد المتفاعلة مع بعضها البعض.

وإذا أمكن، يتم إستخدام المتفاعلات كسوائل أو مواد مصهورة، وعند هذه النقطة تتم إذابتها إختيارياً، في مذيب أو منتشر. وعلى أية حال، سوف يكون مقدراً أنه من الممكن إستخدام جزء على الأقل من المتفاعلات في صورة صلبة.

وعندما يتم خلطها مع مذيب، فإن المذيب يتم إستخدامه عامة بكمية مـا بحيـث يكون الخليط سائلاً، على سبيل المثال كمحلول أو مشتت. وتتراوح التركيزات النموذجية للمتفاعلات على أساس الكمية الكلية من المحلول أو المنتشر من ٥ إلى ٩٥% بـالوزن، ويفضل من ١٠ إلى ٩٠% بالوزن، والاكثر تفضيلاً من ٢٥ إلى ٩٠% بالوزن والافضل من ٥٠ إلى ٩٠% بالوزن.

المركبات (VIII) التي لها الصيغة

$$P(X'R^7)(X^2R^8)(X^3R^9) \quad (VIII)$$

ولأغراض هذا الاختراع، يكون المركب (VIII) هو مركب واحد أو خليط مـن مركبات مختلفة لها الصيغة السابقة.

وطبقاً للاختراع، تكون X'، X^2 و X^3 بشكل مستقل عبارة عن أكسجين، كبريت، NR^{10} أو رابطة أحادية.

R^{10} عبارة عن هيدروجين أو شق عضوي به ١- ١٠ ذرات كربـون، يفـضل هيدروجين hydrogen، فنيل phenyl أو الكيل C_1-C_4 alkyl، الذي يكون في هذا الوصـف الكامل عبارة عن مثيل methyl، إثيل ethyl، أيزوبروبيل iso-propyl، بروبيل عـادي n-propyl، بيوتيل عادي n-butyl، أيزوبيوتيل iso-butyl، بيوتيل ثانوي see-butyl وبيوتيل ثلاثي ten-butyl.

عندما تكون كل مجموعات X'، X^2 و X^3 عبارة عن روابط أحادية، فإن المركب (VIII) يكون عبارة عن فوسفين phosphine له الصيغة $P(R^7R^8R^9)$ حيث R^7، R^8 و R^9 كما هو محدد في هذا الوصف الكامل.

وعندما تكون إثنان من مجموعات X'، X^2 و X^3 عبارة عن روابط أحادية وتكون واحدة منها عبارة عن أكسجين oxygen، فإن المركب (VIII) يكون عبارة عن فوسفينيت phosphinite له الصيغة $P(OR^7)(R^8)(R^9)$ أو $P(R^7)(OR^8)(R^9)$ أو $P(R^7)(R^8)(OR^9)$ حيث تكون كل من R^7، R^8 و R^9 كما هي محددة في هذا الوصف الكامل.

وعندما تكون إحدى مجموعات X'، X^2 و X^3 عبارة عن رابطة أحاديـة ويكـون إثنان منها عبارة عن أكسجين oxygen، فإن المركب (VIII) يكون عبارة عن فوسـفونيت

phosphonite له الصيغة $P(OR^7)(OR^8)(R^9)$ أو $P(R^7)(R^8)(OR^9)$ أو $P(R^7)(R^8)(R^9)$ حيث تكون كل من R^7، R^8 و R^9 كما هي محددة في هذا الوصف الكامل.

وفي تجسيم مفضل، يجب أن تكون كل مجموعات 'X، X^2 و X^3 عبارة عن أكسجين oxygen، بحيث يكون المركب (VIII) فوسفيت phosphite له الصيغة $P(R^7)(OR^8)(OR^9)$ حيث تكون كل من R^7، R^8 و R^9 كما هي محددة في هذا الوصف الكامل.

وطبقاً للاختراع، تكون كل من R^7، R^8 و R^9 على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة.

وتكون شقات R^7، R^8 و R^9 المفيدة على حدة عبارة عن شقات الكيل alkyl، يفضل التي بها من ١ إلى ١٠ ذرات كربون، مثل مجموعات المثيل، الاثيل، البروبيل العادي، الايزوبروبيل، البيوتيل العادي، الايزوبيوتيل، البيوتيل الثانوي، البيوتيل الثلاثي، الاريل مثل الفنيل، أورثو- توليل، ميتا- توليل، بارا- توليل، بارا- فلورو فنيل، ١- نفثيل، ٢- نفثيل، أو هيدروكربيل

methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyJ, aryl groups such as phenyl, o-tolyl, m-tolyl, p-tolyl, p-fluorophenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, or hydrocarbyl,

على نحو مفضل التي بها من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon، مثلاً ١، ١'- ثاني فينول 1,1 '-biphenol أو ١، ١'- ثاني نافثول 1,1'binaphthol.

وقد ترتبط R^7، R^8 و R^9 مباشرة ببعضها البعض، أي ليس فقط عن طريق ذرة الفوسفور phosphorus المركزية. ويفضل الا ترتبط المجموعات R^7، R^8 و R^9 مباشرة ببعضها البعض.

وفي تجسيم مفضل، تكون مجموعات R^7، R^8 و R^9 المفيدة هي شقات مختارة من المجموعة التي تتكون من فنيل phenyl، أورثو- توليل o-tolyl، ميتا توليل m-tolyl، بارا- توليل p-tolyl .

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، يجب أن يكون بحد أقصى إثنان من مجموعات R^7، R^8 و R^9 عبارة عن مجموعات فنيل phenyl.

وفي تجسيم مفضل آخر، يجب أن يكون بحد أقصى إثنان من مجموعات R^7، R^8 و R^9 عبارة عن مجموعات أورثو- توليل o-tolyl.

وتشتمل المركبات (VIII) المفضلة بصفة خاصة على تلك التي لها الصيغة $(phenyl\text{-}O\text{-})_2P$(فنيل $-O)_2P$ $(p\text{-}tolyl\text{-}O\text{-})_y$ (بارا توليل -O-)y x(-O- ميتا توليل) (m-tolyl-O-)x $(o\text{-}tolyl\text{-}O\text{-})_w$ (-O- أورثو توليل)w

حيث w، x، y، و z كل منها يمثل عدد طبيعي.

حيث $w+x+y+z=$ ٣

w و z أقل من أو تساوي ٢

مثل P (فنيل)2 (-O- بارا توليل)، P (فنيل)2 (-O- ميتا توليل)، P (فنيل)2 (-O- أورثو توليل)، P (فنيل)2 (-O- بارا توليل)، P (فنيل)2 (-O- ميتا توليل)، P (فنيل)2 (-Oأورثو-توليل)، P (فنيل) (-O- بارا توليل) (-O- ميتا توليل)، P (فنيل) (-O- بارا توليل) (-O- أورثو توليل) P (فنيل) (-O- ميتا توليل) (-O- أورثو توليل)، P (-O- بارا توليل)، P (-O- بارا توليل) (-O- ميتا توليل)، P (-O- بارا توليل)2 (-O- أورثو توليل)، P (-O- بارا توليل) (-O- ميتا توليل)2، P (-O- بارا توليل) (-O- أورثو توليل)3 P (-O- ميتا توليل)، P (-O- ميتا توليل)2 (-O- أورثو توليل)، P (-O- ميتا توليل) (-O- أورثو توليل)2، أو مخاليط من تلك المركبات.

(p-tolyl-O-)(phenyl)P, (m-tolyl-O-)(phenyl)P, (o-tolyl-O-)(phenyl)2P,(p-tolyl-O-)2 (phenyl)P,(m-tolyl-O-)(phenyl)P,(o-tolyl-O-)(phenyl)P,(m-tolyl-O-) (p-tolyl-O-)(phenyl)P,(o-tolyl-O-)(p-tolyl-O-)(phenyl)P,(o-tolyl-O-) (m-tolyl-O-)(phenyl)P, (p-tolyl-O-)P, (m-tolyl-O-)(ptolyl-O-)P, (o-tolyl-O-) (p-tolyl-O-)P, (m-tolyl-O-)(p-tolyl-O-)P, (o-tolyl-O-)(p-tolyl-O-)P, (o-tolyl-O)

(m-tolyl-O-)(p-tolyl-O-)P,(m-tolyl-O-)P,(o-tolyl-O-)(m-tolyl-O-)P

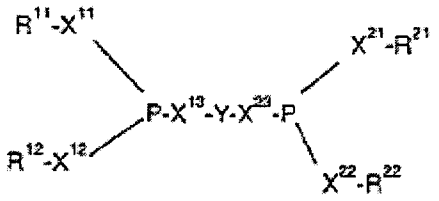
(o-tolyl-O-)(m-tolyl-O-)P

على سبيل المثال، يتم الحصول على مخاليط تتضمن على $P(-O-)_3$ ميتا توليل)، $P(-O-)_2$ (-O- ميتا توليل)، $P(-O-)_2$ (-O- بارا توليل) و $P(-O-)_3$ (-O- ميتا توليل) (-O- بارا توليل)

(m-tolyl-O-)$_3$P, (m-tolyl-O-)$_2$(p-tolyl-O-)P, (m-tolyl-O-)(p-tolylO-)$_2$P and (p-tolyl-O-)P

بواسطة تفاعل خليط يتضمن على ميتا- كريزول m-cresol وبارا كريزول p-cresol، وبصفة خاصة بنسبة جزئية جرامية قدرها ٢: ١، كما تم الحصول عليها من المعالجة التقطيرية للزيت الخام بواسطة ثالث هاليد الفوسفور phosphorus trihalide، مثل ثالث كلوريد الفوسفور phosphorus trichloride.

وتعتبر تلك المركبات (VIII) وتحضيرها معروفة في حد ذاتها. المركبات (IX) لها الصيغة



(IX)

حيث

X^{11}، X^{12}، X^{13}، X^{21}، X^{22} و X^{23} كل منها على حدة عبارة عن أكسجين oxygen، كبريت sulfur، NR^{10} أو رابطة أحادية، R^{11} و R^{12} كل منها على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة، فردية أو مرتبطة بواسطة رابطة قنطرية، R^{21} و R^{22} كل منها على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة، فردية أو مرتبطة بواسطة رابطة قنطرية، Y عبارة عن مجموعة ربط قنطري.

ولأغراض هذا الاختراع، يكون المركب (IX) هو مركب مفرد أو خليط من المركبات المختلفة التي لها الصيغة السابقة.

وفي تجسيم مفضل، قد يكون كل من X^{11}، X^{12}، X^{13}، X^{21}، X^{22} و X^{23} عبارة عن أكسجين oxygen وفي تلك الحالة، قد يتم ربط المجموعة الرابطة Y بواسطة مجموعات فوسفيت phosphate.

وفي تجسيم مفضل آخر، قد تكون X^{11} و X^{12} كل منها عبارة عن أكسجين oxygen وتكون X^{12} عبارة عن رابطة أحادية، أو قد تكون X^{11} و X^{13} عبارة عن أكسجين oxygen و X^{12} رابطة أحادية، وذلك بحيث تكون ذرة الفوسفور phosphorus المحاطة بـ X^{11}، X^{12} و X^{13} هي عبارة عن ذرة مركزية في الفوسفونيت phosphonite. وفي تلك الحالة، قد تكون كل من X^{21}، X^{22} و X^{23} عبارة عن أكسجين oxygen، أو قد تكون كل من X^{21} و X^{22} عبارة عن أكسجين oxygen و X^{23} عبارة عن رابطة أحادي، أو X^{21} و X^{23} قد يكون كل منها عبارة عن أكسجين oxygen و X^{22} عبارة عن رابطة أحادية، أو قد تكون X^{23} عبارة عن أكسجين oxygen و X^{21} و X^{22} كل منها عبارة عن رابطة أحادية أو قد تكون X^{21} عبارة عن أكسجين oxygen و X^{22} و X^{23} كل منها عبارة عن رابطة أحادية، أو قد تكون X^{21}، X^{22} و X^{23} كل منها عبارة عن رابطة أحادية، بحيث تكون ذرة الفوسفور phosphorus المحاطة بـ X^{21}، X^{22} و X^{23} هي الذرة المركزية للفوسفيت phosphite، الفوسفونيت phosphonite، الفوسفينيت phosphinite أو الفوسفين phosphine، ويفضل الفوسفونيت phosphonite.

وفي تجسيم مفضل آخر، قد تكون R^{13} عبارة عن أكسجين oxygen وتكون X^{11} و X^{12} كل منها عبارة عن رابطة أحادية، أو قد تكون X^{11} عبارة عن أكسجين oxygen و R^{12} و R^{13} كل منها عبارة عن رابطة أحادي، بحيث أن ذرة الفوسفور phosphorus المحاطة بـ X^{11}، X^{12} و X^{13} هي الذرة المركزية للفوسفينيت phosphinite. وفي تلك الحالة، قد يكون كل من X^{21}، X^{22} و X^{23} عبارة عن أكسجين oxygen و X^{21} و X^{22} كل منها عبارة عن رابطة أحادية، أو قد تكون كل من X^{21}، X^{22} و X^{23} عبارة عن رابطة أحادية، وذلك بحيث تكون ذرة الفوسفور phosphorus المحاطة بـ X^{21}، X^{22} و X^{23} قد تكون الذرة المركزية للفوسفيت phosphite، الفوسفينيت phosphinite أو الفوسفين phosphine، ويفضل الفوسفونيت phosphonite.

وفي تجسيم مفضل آخر، X^{11}، X^{12} و X^{13} عبارة عن رابطة أحادية، وذلك بحيث أن ذرة الفوسفور phosphorus المحاطة بـ X^{11}، X^{12} و X^{13} قد تكون الذرة المركزية للفوسفين phosphine. وفي تلك الحالة، قد يكون كل X^{21}، X^{22} و X^{23} عبارة عن أكسجين oxygen، أو قد تكون كل من X^{21}، X^{22} و X^{23} عبارة عن رابطة أحادية، وذلك بحيث أن ذرة الفوسفور phosphorus المحاطة بـ X^{21}، X^{22} و X^{23} قد تكون الذرة المركزية للفوسفيت phosphite أو الفوسفين phosphine، ويفضل الفوسفين phosphine.

وتشتمل مجموعات الربط القنطري المفضلة Y على مجموعات مستبدلة، على سبيل المثال بالكيل C_1-C_4-alkyl، هالوجين halogen مثل الفلور fluorine، الكلور chlorine أو البروم bromine، الكيل مهلجن halogenated alkyl مثل ثالث فلورو مثيل trifluoromethyl، أو أريل aryl مثيل الفنيل phenyl، أو مجموعات أريل aryl غير مستبدلة، يفضل تلك التي بها من ٦ إلى ٢٠ ذرة كربون carbon في النظام الاروماتي aromatic، وبصفة خاصة البيروكاتيكول، مكرر (فينول) bis(phenol) أو مكرر (نفثول) bis(naphthol).

وقد يكون الشقان R^{11} و R^{12} على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة. وعلى نحو مفضل تكون R^{11} و R^{12} عبارة عن شقات أريل aryl، يفضل تلك التي بها من ٦ إلى ١٠ ذرات كربون carbon، التي قد تكون غير مستبدلة أو أحادية الاستبدال أو متعددة الاستبدال، وبصفة خاصة بالكيل C_1-C_4 alkyl، هالوجين halogen مثل الفلور fluorine، الكلور chlorine أو البروم bromine، الكيل مهلجن halogenated alkyl مثل ثالث فلورو مثيل trifluoromethyl، أريل aryl مثل الفنيل phenyl، أو مجموعات أريل aryl غير مستبدلة.

وقد تكون شقات X^{21} و X^{22} كل على حدة عبارة عن شقات عضوية متماثلة أو مختلفة. وعلى نحو مفضل تكون X^{21} و X^{22} عبارة عن شقات أريل aryl، ويفضل تلك التي بها من ٦ إلى ١٠ ذرات كربون carbon، التي قد تكون غير مستبدلة أو أحادية الاستبدال أو متعددة الاستبدال، وبصفة خاصة بالكيل C_1-C_4 alkyl، هالوجين halogen مثل الفلور fluorine، الكلور chlorine أو البروم bromine، الكيل مهلجن

halogenated alkyl مثل ثالث فلورو مثيل trifluoromethyl، أريل aryl مثل مجموعات الفنيل phenyl، أو أريل aryl غير مستبدلة.

وقد تكون الشقات R^{11} و R^{12} فردية أو مرتبطة بقنطرة.

وقد تكون الشقات R^{21} و R^{22} فردية أو مرتبطة بقنطرة.

وقد يكون الشقات X^{11}، X^{12}، X^{13}، X^{21} و X^{22} كلها فردية أو كلها مستقيمة، إثنتان منها قد تكونا مرتبطتين بواسطة قنطرة وإثنتان قد تكون فرديتان أو قد تكون كل الشقات الاربعة مرتبطة بواسطة قنطرة، بالطريقة المبينة.

وفي الوصف الكامل الخاص بهذا الاختراع، يتم الرجوع على سبيل التوضيح إلى الحد المحدد فيما يلي، وبصفة خاصة التجسيمات المفضلة:

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 3,773,809، وبصفة خاصة تلك المبينة في العمود ٢، السطر ٢٣ إلى عمود ٤، السطر ١٤ وفي الامثلة.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 6,127,567، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة في العمود ٢، السطر ٢٣ إلى عمود ٦، السطر ٣٥، في الصيغ I، II، III، IV، V، VI، VII، VIII و XI وفي الأمثلة ١ إلى ٢٩.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 6,171,996، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة في العمود ٢، السطر ٢٥ إلى عمود ٦، السطر ٣٩، في الصيغ I، II، III، IV، V، VI، VII، VIII و XI وفي الأمثلة ١ إلى ٢٩.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 6,380,421، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة في العمود ٢، السطر ٥٨ إلى عمود ٦، السطر ٦٣، في الصيغ I، II و III وفي الأمثلة ١ إلى ٣.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,488,129، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة في العمود ٣، السطر ٤ إلى العمود ٤، السطر ٣٣، في الصيغ I، وفي الأمثلة ١ إلى ٤٩.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,856,555، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة في العمود ٢، السطر ١٣ إلى عمود ٥، السطر ٣٠، في الصيغ I و II وفي الأمثلة ١ إلى ٤.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في WO 99/46044، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة في الصفحة ٣، السطر ٧ إلى الصفحة ٨، السطر ٢٧، وبصفة خاصة تلك الموجودة في الصيغ Ia إلى Ig وفي الامثلة ١ إلى ٦.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,723,641 والتي لها الصيغ I، II، III، IV و V.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,512,696 والتي لها الصيغ I، II، III، IV، V، VI و VII، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة هناك في الأمثلة ١ إلى ٣١.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,821,378 والتي لها الصيغ I، II، III، IV، V، VI، VII، VIII، IX، X، XI، XII، XIII، XIV و XV وبصفة خاصة المركبات المستخدمة هناك في الأمثلة ١ إلى ٧٣.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,512,695 والتي لها الصيغ I، II، III، IV، V و VI، وبصفة خاصة المركبات المستخدمة هناك في الأمثلة ١ إلى ٦.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,981,772 والتي لها الصيغ I، II، III، IV، V، VI، VII، VIII، IX، X، XI، XII، XIII و XIV وبصفة خاصة المركبات المستخدمة هناك في الأمثلة ١ إلى ٦٦.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 6,020,516 والتي لها الصيغ I، II، III، IV، V، VI، VII، VIII، IX و X وبصفة خاصة المركبات المستخدمة هناك في الأمثلة ١ إلى ٣٣.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,959,135 والمركبات المستخدمة هناك في الأمثلة ١ إلى ١٣.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,847,191 والتي لها الصيغ I، II و III.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في US 5,523,453، وبصفة خاصة المركبات التي تم تمثيلها هناك بواسطة الصيغ ١، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦، ٧، ٨، ٩، ١٠، ١١، ١٢، ١٣، ١٤، ١٥، ١٦، ١٧، ١٨، ١٩، ٢٠ و ٢١.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في WO 01/14392 ويفضل المركبات التي تم تمثيلها بالصيغ V، VI، VII، VIII، IX، X، XI، XII، XIII، XIV، XV، XVI، XVII، XXI، XXII و XXIII.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في WO 98/27054.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في WO 99/13983، وبصفة خاصة المركبات المحددة في الصفحة ٥، السطر ١ إلى الصفحة ١١، السطر ٤٥ وبصفة خاصة المركبات المحددة في الصيغ Ia إلى Ih وفي الأمثلة ١ إلى ٢٤.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في WO 99/64155، وبصفة خاصة المركبات المحددة في الصفحة ٤، السطر ١ إلى الصفحة ١٢، السطر ٧، وبصفة خاصة المركبات المحددة في الصيغ Ia إلى Ic وفي الأمثلة ١ إلى ٤.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في DE 10038037.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في DE 10046025.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في طلب البراءة الألمانية التي لها رقم مرجعي DE 10156292.6 وتاريخ الطلب ٠١/١٩/١١، وبصفة خاصة المركبات المحددة في الوصف الكامل الذي تم إيداعه في صفحة ١، السطور ٦ إلى ١٩ ومن صفحة ٢ السطر ٢١ إلى صفحة ٢، السطر ٣٠.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في طلب البراءة الألمانية التي لها رقم مرجعي DE 10150281.8 وتاريخ طلب ٠١/١٢/١٠. وبصفة خاصة المركبات المحددة في الوصف الكامل الذي تم إيداعه في صفحة ١، السطر ٣٦ إلى الصفحة ٥، السطر ٤٥.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في طلب البراءة الألمانية التي لها رقم مرجعي DE 10150285.0 وتاريخ طلب ٠١/١٢/١٠. وبصفة خاصة المركبات المحددة في الوصف الكامل الذي تم إيداعه في صفحة ١، السطر ٣٥ إلى ٥، السطر ٣٧.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في طلب البراءة الألمانية التي لها رقم مرجعي DE 10150286.9 وتاريخ طلب ٠١/١٢/١٠. وبصفة خاصة المركبات المحددة في الوصف الكامل الذي تم إيداعه في صفحة ١، السطر ٣٧ إلى صفحة ٣٧، السطر ١٥.

وفي تجسيم مفضل بصفة خاصة، تكون المركبات المفيدة هي تلك المحددة في طلب البراءة الألمانية التي لها رقم مرجعي DE 10148712.6 وتاريخ ٠١/١٢/١٠. وبصفة خاصة المركبات المحددة في الوصف الكامل الذي تم إيداعه في صفحة ١، السطور ٦-٢٩ والصفحة ٢، السطر ١٥، إلى صفحة ٤، السطر ٢٤.

ولإزالة أحماض لويس، يتم تكوين مركب معقد من قاعدة إضافية وحمض لويس طبقاً للإختراع، الذي يكون، كما هو مبين فيما سبق، سائلاً، عند درجات الحرارة، المعينة ويكون طور غير قابل للإمتزاج بالناتج المرغوب فيه.

على سبيل المثال، لإزالة ثالث كلوريد الألومنيوم، من المعروف إضافة كميات متكافئة الأوزان الجزيئية الجرامية من كلوريد الفوسفوريل ($POCl_3$) إلى الناتج، ويترسب المركب المعقد $Cl_3PO\text{-}AlCl_3$ الناتج وقد يزال، على سبيل المثال، بواسطة الترشيح (W. T. Dye, J. Am. Chem. Soc., 1948,70,2595).

ويبين نفس المستند علاوة على ذلك إضافة كمية تم حسابها بدقة من الماء إلى الناتج وذلك لتكوين هيدرات ثالث كلوريد الألومنيوم التي بالمثل قد تتم إزالتها من الناتج بواسطة الترشيح.

وطبقاً لـ Gefter, Zh. Obshch. Khim., 1958, 28, 1338, قد يتم أيضاً ترسيب $AlCl_3$ بواسطة تكوين مركب معقد مع البيريدين وتتم إزالته. وتبين البراءة الألمانية DE 3248483 طريقة لإزالة $AlCl_3$ بمساعدة NaCl.

وهناك عيب لهذه الطرق ينحصر في أن تلك المركبات المعقدة تكون ماصة للرطوبة، لذلك تتطلب أن المركبات المعقدة عملية فصل صلب- سائل وفي هذا الفصل غالباً ما يبدي خصائص ترشيح غير مرغوب فيها، على سبيل المثال تكوين الكتل، مما يجعل أي عملية غسل تالية أكثر صعوبة.

وتبين البراءة الأوربية EP 838 447 تكوين مركبات سائلة (يتحد فيها مكون واحد مع مكون آخر بواسطة إحاطة نوع واحد من الجزيئات بتركيب الجزئ الآخر) تكون غير قابلة للذوبان في ناتج فريدل- كرافتس الخاص ويمكن أن تزال، على سبيل المثال، بواسطة فصل الطور.

ويبين K. R. Seddon, J. Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 351 مبادئ إزالة أحماض لويس بمساعدة السوائل الأيونية مثل كلوريد ١- بيوتيل بيريدينيوم- كلوريد ألومنيوم 1-butylpyridinium chloride-aluminum (III)، كلوريد ١- بيوتيل -٢- مثيل إيميدازوليوم كلوريد – ألومنيوم 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-aluminum (III) chloride. وعلى أية حال، تكون هناك أنظمة كاتيونية cationic دائمة التي، على العكس، على سبيل المثال، من القواعد المساعدة (Ia) إلى (Ir) لا يمكن استخدامها كقواعد مساعدة حرة، غير أيونية nonionic.

وتبين البراءة الأوربية EP-A 1 1 142898 عمليات المعالجة بمجموعة فوسفوريل لتحضير ثاني مثيل فوسفونيتات biphenylphosphonites، فيها تتم إزالة أطوار المخـــاليط التصليدية (التي تتجمد في درجة حرارة معينة دون تغير في تركيبها) المكونة من بيريدين – هيدروكلوريد/ بيريدين– كلوريد أمونيوم yrrdine- hydrochloride/pyridine.aluminum chloride من أطوار المذيب المحتوية على الناتج.

وهناك عيب وهو أن إزالة السائل من تلك المخاليط من الناتج يكـــون مـــستحيلاً بدون تكوين محلول تصلدي.

وطبقاً للإختراع، يتم إجراء العملية المبينة فيما سبق لإزالـــة أحمـــاض لـــويس Lewis acids من مخاليط التفاعل بمساعدة قاعدة إضافية بواسطة القاعدة الإضافية التي (ب) تتحد مع الحمض لتكوين ملح يكون سائل عند درجات الحرارة التي عنـــدها لا يتفكك الناتج الذي له قيمته على نحو مدهش أثناء إزالة الملح السائل، و

(ج) تكون مع الملح الخاص بالقاعدة الإضافية مع الناتج الذي له قيمته أو محلول الناتج الذي له قيمته في مذيب مناسب طورين سائلين غير قابلين للإمتزاج.

وإلى عند هذه النقطة، يتم إجراء التفاعل بواسطة حمـــض لـــويس Lewis acids لتكوين الناتج كما هو شائع، وبعد نهاية التفاعل، تتم إضافة القاعدة الإضافية إلى خلـــيط التفاعل لإزالة حمض لويس Lewis acids. وسوف يتم تقدير أن خليط التفاعل قد يضاف أيضاً إلى القاعدة الإضافية. ومن المهم أن يختلط خليط التفاعل مع القاعدة الإضافية ممـــا يؤدي بوجه عام إلى تكوين مركب معقـــد مـــن القاعـــدة الإضـــافية وحمـــض لـــويس Lewis acids. ولإزالة كل مول من حمض لويس في خليط التفاعل المراد إزالتـــه، يـــتم بوجه عام استخدام مول واحد على الأقل من القاعدة الإضافية، ويفضل من ١,٠ إلى ١,٥ مول/ مول، والأكثر تفضيلا من ١,٠ إلى ١,٣ مول/ مول والأكثر تفضيلاً أيضاً من ١,٠ إلى ١,٣ مول/ مول وبصفة خاصة من ١,٠ إلى ١,٢٥ مول/ مول.

وبعد خلط حمض لويس Lewis acids والقاعدة الإضافية، قد يتم إجراء معالجـــة أخرى مباشرة على الرغم من أنه قد يستمر التقليب أيضاً فترة دقائق إلى ساعات قليلـــة،

ويفضل من ٥ إلى ١٢٠ دقيقة، وبصفة خاصة من ١٠ إلى ٦٠ دقيقة والأكثر تفضيلاً من ١٥ إلى ٤٥ دقيقة.

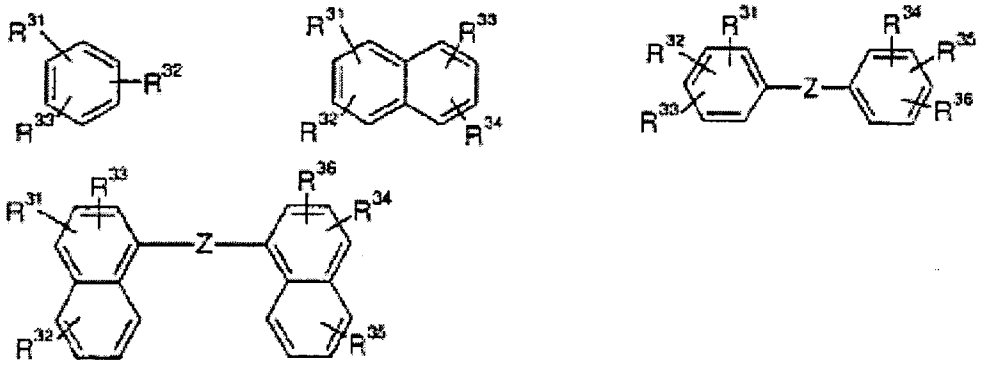
وعلى نحو مفضل قد يتم الحفاظ على خليط التفاعل عند درجة حرارة عندها يكون المركب المعقد المكون من القاعدة المساعدة وحمض لويس سائلا، ولكن لا يحدث تحلل بدرجة كبيرة، على الرغم من أنه قد يتم أيضاً الحفاظ على درجة الحرارة عند أقل من درجة حرارة انصهار المركب المعقد.

ويتم فصل الأطوار تحت الظروف كما هي مبينة فيما سبق. وفي حالة المركب المعقد، على سبيل المثال، $A1Cl_3$ و N- مثيل إيميدازول methylimidazole، تكون درجة الإنصهار هي حوالي ٦٠°م، ولذلك، قد تتم الإزالة، على سبيل المثال بواسطة فصل الطور، من الناتج المرغوب فيه عند درجات حرارة منخفضة نسبياً.

وقد تستخدم الإزالة موضوع هذا الإختراع في أي حالة حيث يجب إزالة أحماض لويس Lewis acids من الناتج المرغوب فيه، يفضل في تفاعلات الكلة alkylations أو أسيلة acylations فريدل – كرافتس، عمليات المعالجة بالفوسفوريل phosphorylations أو الكبرتة sulfurizations للمركبات الأروماتية aromatics، والأكثر تفضيلاً في عمليات المعالجة بالفوسفوريك للمركبات الأروماتية aromatics.

ويشتمل الأمثلة المفضلة على عمليات المعالجة بالفوسفوريل على تفاعل محفز بحمض لويس للمركبات الأروماتية مع هاليدات الفوسفوريل، على سبيل المثال PCl_3، PCl_5، $POCl_3$ أو PBr_3.

وتشتمل الأمثلة على المركبات الأروماتية aromatics التي يمكن أن تستخدم على تلك التي لها الصيغة (X):



حيث

Z عبارة عن رابطة أحادية single bond أو أي قطرة ثنائية التكافؤ مرغوب فيها

و

R^{31}، R^{32}، R^{33}، R^{34}، R^{35} و R^{36}، كل منها على حدة عبارة عن هيدروجين hydrogen، ألكيل C_{1-8} alkyl، أو ألكيل C_{2-18} alkyl، الكوكسي كربونيل alkoxycarbonyl C_{1-8}، أريل C_{6-12} aryl، ألكيل حلقي C_{5-12} cycloalkyl، كل منها قد يتقاطع اختيارياً بواسطة واحد أو أكثر من ذرات الأكسجين oxygen و/ أو الكبريت sulfur و/ أو واحد أو أكثر من مجموعات الإيمينو imino groups المستبدلة أو الغير مستبدلة، أو حلقة مخلطة خماسية إلى سداسية، تحتوي على ذرة أكسجين oxygen، نيتروجين nitrogen و/ أو كبريت sulfur أو يتحد اثنان منهم لتكوين حلقة غير مشبعة، مشبعة أو أروماتية التي تتقاطع اختيارياً بواسطة واحد أو أكثر من ذرات الأكسجين و/ أو الكبريت و/ أو بواسطة واحد أو أكثر من مجموعات الإيمينو المستبدلة أو الغير مستبدلة، وقد تكون الشقات المذكورة في كل حالة مستبدلة بمجموعات وظيفية، أريل aryl، ألكيل alkyl، أريلوكسي aryloxy، الكيلوكسي alkyloxy، هالوجين halogen، ذرات مخلطة heteroatoms و/ أو حلقات مخلطة heterocycles.

وتشتمل الأمثلة على المجموعات الوظيفية هنا على نيترو (-NO)، نيترو (-NO)، كربوكسيل (-COOH)، هالوجين halogen (-F, -CI, -Sr, -I)، أمينو amino ($-NH_2$)، ألكيل (C_{1-4} alkyl) NH، (ألكيل C_{1-4} alkyl) N-)٢، كربوكساميد ($-CONH_2$)، (ألكيل C_{1-4} alkyl) CONH-)، (ألكيل C_{1-4} alkyl) CON-)٢ نيتريل (-CN)، ثيول thiol (-SH) أو ثيو إثير thio ether (ألكيل C_{1-4} alkyl) S-).

ويفضل أن تكون الشقات R^{31}، R^{32}، R^{33}، R^{34}، R^{35} و R^{36}، كل منها على حدة عبارة عن هيدروجين hydrogen، ألكيل C_{1-4} alkyl، الكوكسي كربونيل alkoxycarbonyl C_{1-4}، هالوجين halogen. يفضل أن تكون الشقات R^{31}، R^{32}، R^{33}، R^{34}، R^{35} و R^{36}، كل منها على حدة عبارة عن هيدروجين hydrogen، ألكيل C_{1-4} alkyl، الكيلوكسي alkyloxy C_{1-4}، الكيلوكسي كربونيل C_{1-4} alkyloxycarbonyl، هالوجين halogen.

ويفضل أن تكون الشقات R^{31}، R^{32}، R^{33}، R^{34}، R^{35} و R^{36}، كل منها على حدة عبارة عن هيدروجين hydrogen، مثيل methyl، بيوتيل ثلاثي *tert-butyl*، إثيل ethyl، ميثوكسي methoxy، فلور fluorine أو كلور chlorine.

وتشتمل الأمثلة على Z على رابطة أحادية، مثيلين methylene، ١، ٢- أنيلين 1,2-ethylene، 1,2- ethylene، ١، ١- إثيلين 1,1- ethylene، ١، ١- بروبيلين propylene، ٢، ٢- بروبيلين 2,2-propylene، ١، ٢- فنيلين 1,2-phenylene، ١، ٤- ثاني مثيل 4-dimethy, 1، ٢، ٣- فنيلين 2,3-phenylene، أكسجين oxygen (-O)، نيتروجين nitrogen غير مستبدل أو أحادي الإستبدال (-NH) أو (- ألكيل C_{1-4} alkyl - N) أو كبريت sulfur (-S).

ويفضل أن تكون Z عبارة عن رابطة أحادية، أكسجين oxygen أو مثيلين.

ومن المركبات الأروماتية المفضلة بصفة خاصة نجد البنزين benzene، الطولوين toluene، أورثو، ميتا، أو بارا- زيلين p-xylene، ٢، ٤، ٦- ثالث مثيل بنزين 2,4,6-trimethylbenzene، إثيل بنزين ethylbenzene، ١- إثيل -٣- مثيل بنزين 1-ethyl-3-methylbenzene ، ١- إثيل -٤- مثيل بنزين 1-ethyl-4-methylbenzene، أيزوبروبيل بنزين *iso*propyl benzene، ١، ٣- ثاني - أيزوبروبيل بنزين 1,3-di-iso-propylbenzene ، بيوتيل ثلاثي بنزين tert-butylbenzene، ١، ٣- ثاني بيوتيل ثلاثي بنزين 1,3-di-tert.butylbenzene، ١- بيوتيل ثلاثي -٣- مثيل بنزين *1-tert*butyl-3-methylbenzene، ١- بيوتيل ثلاثي -٣، ٥- ثاني مثيل بنزين 1-tert-butyl-3,5-dimethylbenzene، بروبيل بنزين عادي n-propylbenzene، ستيرين styrene، أندين indene، فلورين fluorene، ثاني مثيل أنيلين dimethylaniline، فلورو بنزين fluorobenzene، كلورو بنزين chlorobenzene، برومو بنزين bromobenzene، ١، ٢- ١، ٣- أو ١، ٤- ثاني كلورو بنزين، ١، ٢- ١، ٢-، ١، ٣- أو ١، ٤- ثاني فلورو بنزين ، ١، ١'- ثاني نفثيل، ٢، ٢'- ثاني (ألكيل C_{1-4}) -١، ١'- ثاني نفثيل، وبصفة خاصة ٢، ٢'- ثاني مثيل -١، ١- ثاني نفثيل، ٢، ٢- ثاني (ألكيلوكسي - C_{1-4}) -١، ١- ثاني نفثيل وبصفة خاصة ٢، ٢'- ثاني ميثوكسي -١، ١'- ثاني نفثيل، ٣، ٣- مكرر

(ألكيلوكسي كربونيل C_{1-4}) -١، ١'- ثاني نفثيل، ثاني مثيل، ٣، ٣'، ٥، ٥'- رابع (ألكيل - C_{1-4}) أوكسي ثاني فنيل وبصفة خاصة ٣، ٣'، ٥، ٥'- رابع مثيل ثاني فنيل، ٣، ٣'- ثاني ميثوكسي -٥، ٥'- ثاني مثيل ثاني فنيل، نفثالين naphthalene، ٢- (الكيل C_{1-4}) نفثالين naphthalene، وبصفة خاصة ٢- مثيل نفثالين، ٢ (ألكيلوكسي C_{1-4}) نفثالين naphthalene، وبصفة خاصة ٢- ميثوكسي نفثالين أو ثاني فنيل ميثان.

ومن المركبات الأروماتية المفضلة بصفة خاصة جداً نجد البنزين، الطولوين، أورثو- ميتا-، أو بارا- زيلين، ٢، ٤، ٦- ثالث مثيل بنزين، أيزو- بروبيل بنزين، رابع بيوتيل بنزين، فلورو بنزين، كلورو بنزين، نفثالين naphthalene وثاني نفثيل.

وتشتمل الأمثلة على النواتج زيلين xylene المرغوب فيها التي قد يتم الحصول عليها بواسطة عمليات المعالجة بالفوسفوريل أو كبرتة المواد الأروماتية، عمليات أسيلة وألكلة فريدل كرافتس المشتملة على إثيل بنزين، أسيتو فينون، ٤- مثيل أسيتو فينون، ٤- ميثوكسي أسيتو فينون، بروبيو فينون، بروبيو فينون، بنزو فينون، ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine، ثاني فنيل كلورو فوسفين، توسيل كلوريد، ١، ٢- ١، ٣- و ١، ٤- ثاني إثيل بنزين، ١، ٢، ٣- ١، ٢، ٤- و ١، ٣، ٥- ثالث إثيل بنزين، كيومين (أيزوبروبيل بنزين)، بيوتيل ثلاثي بنزين، ١، ٣- و ١، ٤- مثيل أيزوبروبيل بنزين، ٩، ١٠- ثاني هيدرو (أنثراسين)، أندان، كريزول، ٢، ٦- زيلينول، ٢- بيوتيل ثانوي فينول، ٤- بيوتيل ثلاثي فينول، أوكتيل فينول، نونيل فينول، دوديسيل فينول، تيميول أو ٢، ٦- ثاني- بيوتيل رباعي -٤- مثيل فينول.

وطبقاً للإختراع، تتم إزالة الحمض باستخدام قاعدة مساعدة غير أيونية، أي غير مشحونة. ولهذا الغرض، تكون القواعد الإضافة المذكورة أعلاه التي لها الصيغ من (Ia) إلى (If) مناسبة بصفة خاصة.

في تجسيم مفضل لإزالة أحماض لويس، تم إزالتها بدون نسب كبيرة من أحماض برونستد إلى (أحماض بروتيك)، أي أن النسبة الجزيئية الجرامية لأحماض برونستد إلى أحماض لويس في الملح الذي تمت إزالته الخاص بالحمض مع القاعدة الضافية لا تزيد

عن ١: ١، ويفضل ألا تزيد عن ٠,٧٥: ١، والأكثر تفضيلاً ألا تزيد عن ٠,٥: ١، والأكثر تفضيلاً أيضاً ألا تزيد عن ٠,٣: ١، وبصفة خاصة ألا تزيد عن ٠,٢: ١.

وتشير قيم ppm (جزء لكل مليون) والنسب المحددة هنا، ما لم يعين خلاف ذلك، إلى النسب بالوزن و ppm بالوزن.

الأمثلة:

مثال مقارن ١، تحضير ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine **(DEOPP)**

تم في البداية شحن مفاعل سعته ١٠٠٠ ملي خامل بواسطة N_2 ومزودة بمقلب يعمل بالدفع ١٠١,٤ جم من الإيثانول ethanol، ٥٤٣ جم من الزيلين xylene و ٢٣٢,٧ جم من ثالث إثيل أمين triethylamine وسخن إلى ٥٠°م. تمت إضافة ١٨١,٥ جم من ٩٨,٥% من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine بالتنقيط إلى هذا الخليط أثناء فترة قدرها ٤٠ دقيقة، وعندما أصبح عديم اللون، تم تكوين معلق يمكن تقليبه. وتم الحفاظ على درجة حرارة التفاعل عند ٥٠°م بواسطة التبريد. وبعد الإضافة الكاملة من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine، وتم تقليب الخليط لمدة ٦٠ دقيقة أخرى عند ٧٥-٨٠°م وبعد ذلك تم ترشيح الهيدروكلوريد hydrochloride المترسب بواسطة الشفط (الإمتصاص) وغسل بزيلين xylene بارد. وتم اتحاد ناتج الترشيح والزيلين xylene المستخدم في الغسل (٨٥٩,٩ جم كلياً) وفحصه باستخدام الفصل الكروماتوجرافي (اللوني) بواسطة مقياس داخلي. واحتوي المحلول الزيليني على ١١,٨% من ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine المناظر لإنتاجية قدرها ٥١%.

مثال مقارن ٢: تحضير ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine (DEOPP)

تم أولاً شحن مفاعل سعته ١٠٠٠ ملي خامل بواسطة N_2 ومزود بمقلب يعمل بالدفع بـ ٩٠,٩ جم إيثانول ethanol و ٣٨٢,٢ جم من ثالث بيوتيل أمين وسخن إلى ٧٠°م. وتمت إضافة ١٦٢,٧ جم من ٩٨,٦% من ثاني كلورو فنيل فوسفين

dichlorophenylphosphine بالتنقيط إلى هذا الخليط أثناء فترة ٤٠ دقيقة، وعند ذلك تكون محلول عديم اللون. الذي كان سائلاً عند تسخينه وبعد التبريد إلى درجة حرارة الغرفة تصلب ليعطي مادة صلبة بللورية عديمة اللون. وتم الحفاظ على درجة حرارة التفاعل عند ٥٠°م بواسطة التبريد. وبعد الإضافة التامة لثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine، وتم تقليب الخليط لمدة ٦٠ دقيقة أخرى عند ٧٥ إلى ٨٠°م. واحتوى ٦٢٥,٨ جم من تيار التفاعل، طبقاً لـ GC بواسطة مقياس داخلي، على ٢٣,٧% من ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine الذي يناظر إنتاجية قدرها ٨٢,٧%.

المثال ١ موضوع الإختراع: تحضير ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين (DEOPP) diethoxyphenylphosphine

تم أولاً شحن مفاعل سعته ١٠٠٠ ملي خامل بواسطة N_2 ومزود بمقلب ذي انصال ذات حزوز بـ ١٨٨,٩ جم (٢,٣ مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole و ١٠١,٤ جم (٢,٢ مول) من الإيثانول ethanol، وخلال ٩٠ دقيقة، تم إدخال كميات ١٨١,٥ جم (١,٠ مول) من ٩٨,٦% ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine فيه. وأثناء ذلك الإدخال، تم السماح للخليط بأن يدفأ إلى ٦٠°م، مما استغرق ٦ دقائق، وبعد ذلك تم الحفاظ على درجة الحرارة بواسطة التبريد أثناء الإضافة الأخرى عند ٦٠°م. وبعد نهاية الإضافة، كان الخليط لايزال سائل ولكن التبلر حدث أثناء فترة التقليب التالية التي قدرها ٤٥ دقيقة. وبعد التسخين إلى ٨٠°م، كان خليط التفاعل سائلاً تماماً مرة أخرى. وبعد التقليب لمدة ساعة أخرى، تم إيقاف المقلب. تكون سريعاً طورين منفصلين تماماً. وبعد فصل الطور عند ٨٠°م، تم الحصول على ١٩٩,٤ جم من طور علوي عديم اللون رائق (نسبة DEOPP بواسطة الفصل الكروماتوجرافي: ٩٦,١%، نسبة ١- مثيل إيميدازول methylimidazole ١,٧%) و ٢٦٦,٤ جم من الطور السفلي ("سائل أيوني").

تم تقطير الطور العلوي تحت ضغط منخفض خلال عمود طوله ٤٠ سم يحتوي على ٥ مم من حلقات Rasching (نوع من الحشوات على شكل أنبوبة قصيرة تستخدم في

المدة الخاصة بعمليات الإمتصاص والتقطير) تم الحصول على ١٥,٨ جم من ناتج تقطير أول رائق، عديم اللون (الفصل الكروماتوجرافي: نسبة قدرها ٧٦,٩% من DEOPP) و ١٧٧,٥ من ناتج تقطير رئيسي عديم اللون (الفصل الكروماتوجرافي: ٩٩,٤% DEOPP). وفي الدورق، تبقى فقط ٤,٣ جم من الناتج السفلي الذي احتوى طبقاً لـ GC على ١١,١% أيضاً من DEOPP. وكانت إنتاجية DEOPP بعد التقطير قدرها ٩٥,٩%.

المثال موضوع الإختراع ٢

تحضير ثالث إثيل فوسفيت triethyl phosphite (TEP)

تم في البداية شحن مفاعل سعته ١٠٠ ملي خامل بالنيتروجين ومزود بمقلب ذي انصال ذات حزوز بـ ٤٢٥ جم من ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole و ٢٢٨,١ جم إيثانول ethanol، وفي خلال ١٩٠ دقيقة، تمت إضافة ٢٠٦ جم من ثالث كلوريد فوسفور phosphorus trichloride بالتنقيط مع التبريد بالثلج عند درجة حرارة داخلية قدرها ٢٣-٣٣°م. وكان التفاعل طارد للحرارة ولذلك لزم التبريد للحفاظ على هذه الدرجة. وبعد إضافة حوالي نصف الكمية، أصبح خليط التفاعل متعكر وتم تكوين طورين سائلين. واحتوى الطور العلوي طبقاً لـ GC على ٩٠,٠% من ثالث إثيل فوسفيت، واحتوى الطور السفلي على هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وقبل فصل الطور، تم تسخين الخليط إلى ٧٨°م. وتم الحصول على ٢٣١,٤ جم من طور علوي عديم اللون و ٦١١,٩ جم منطور سفلي رائق. تم تقطير الطور العلوي تحت ضغط منخفض خلال عمود زجاجي طوله ٣٠ سم مزود بحشوة من نوع Sulzer DX. تم الحصول على ١٧٧ جم من ثالث إثيل فوسفيت triethyl phosphite بدرجة نقاوة قدرها ٩٩%. وفي الطورين الأول والأخير، تواجد ٢٨,٣ جم أخرى من ثالث إثيل فوسفيت triethyl phosphite. وكانت الإنتاجية الكلية قدرها ٨٢,٤%.

المثال ٣ موضوع الإختراع

تحضير ثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine (DEOPP)

تم أولاً شحن دورق زجاجي سعته ٢٥٠ لتر مزود بمقلب ذي أنصال من نوع Teflon بـ ٨٥,٧ جم من ٢- مثيل بيريدين 2-methylpyridine و ٤٠,٥ جم من الإيثانول

ethanol. وتمت إضافة ٧١,٦ جم من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine (٩٨,٦%) بالتنقيط مع التبريد لمدة تزيد عن ٢٥ دقيقة، وبذلك ظلت درجة الحرارة الداخلية عند ٢٠-٢٩°م. وأثناء الإضافة، ترسب هيدروكلوريد hydrochloride ٢- مثيل بيريدين 2-methylpyridine. وبعد الإضافة الكاملة، تم تسخين الخليط وبدأ الهيدروكلوريد hydrochloride في الإنصهار إلى درجة تزيد عن ٧٠°م. وتكون طورين رائقين سائلين محددين جيداً وتم الحصول على ٧٥,٥ جم من طور عادي ١١٥,٨ جم من طور سفلي. واحتوى الطور العلوي على ٨١,٦% من DEOPP، وبذلك كانت الإنتاجية قدرها ٧٥,٧%.

وعندما تمت معادلة الطور السفلي بهيدروكسيد مائي، تم مرة أخرى تكوين نظام ثنائي الطور. واحتوى الطور السفلي على محلول كلوريد صوديوم مائي وتكون الطور العلوي من ٢- مثيل بيريدين 2-methylpyridine المتحرر الذي تمت إعادة دورته بتلك الطريقة عن طريق فصل بسيط لطور سائل - سائل.

المثال ٤ موضوع الإختراع

تحضير إيثوكسي ثاني فنيل فوسفين (DEOPP)

تم في البداية شحن مفاعل سعته ١٠٠ ملي خامل بواسطة N_2 ومزود بمقلب ذي أنصال ذات حزوز بـ ١٤١,٧ جم من ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole و ٧,٦٠ جم من إيثانول ethanol، وتمت إضافة ٣١٥,٨ جم من كلورو ثاني فنيل فوسفين chlorodiphenylphosphine بالتنقيط لمدة ٣٠ دقيقة، مما أدى إلى تكوين طورين سائلين. تم الإحتفاظ بدرجة الحرارة الداخلية عند أقل من ٦٥°م. وبعد الإضافة الكاملة، تم تسخين الخليط عند ٧٥°م، وقلب لمدة ٤٥ دقيقة وتم فصل الطورين، مما أعطى ١٩٤,٣ جم من طور سفلي و ٣٣٢,٨ جم من طور علوي. واحتوى الطور العلوي على ٩٦,٦% من DEOPP الناتج بواسطة GC. ولمزيد من التنقية، تم تقطير الطور العلوي تحت ضغط منخفض من خلال عمود زجاجي يحتوي على حلقات Rasching، مما أعطى ٢٩٢,٥ جم من ٩٩,٤% من DEOPP سوياً مع DEOPP في ناتج التقطير الأول، وكانت الإنتاجية الكلية قدرها ٩٢,٢%.

تم خلط الطور السفلي الذي يتكون من الهيدروكلوريد hydrochloride السائل لـ ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole مع ٢٤٤,١ جم من ٢٥% هيدروكسيد صوديوم. وكلوريد الصوديوم المترسب تماماً، تمت إضافة ٩٤,٣ جم أخرى من الماء حتى تم الحصول على محلول رائق. وبعد إضافة ٤٥٠ جم من بروبانول عادي، ترسب كلوريد الصوديوم مرة أخرى، الذي بعد إضافة أخرى لـ ٦٩,٨ جم من الماء، تمت مرة ثانية إذابته. وتم الحصول على طورين سائلين، واحتوى ٧٣٩,٣ جم من الطور العلوي على ١٩,٩٩% من الماء و ١٦,٧% من ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole. وهذا يتضمن على ٩٤,٩% من كمية من ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole المستخدم في التحقيق. ومثل كلوريد الصوديوم، احتوى ٣٠٤,٢ جم من الطور السفلي على ٧٠,٦% من الماء و ٢,٢% من ١- مثيل إيميدازول 1-methylimidazole. وبواسطة الإستخلاص المتكرر بالبروبانول العادي، يمكن أن تنخفض نسبة ١- مثيل إيميدازول methylimidazole في الطور المائي إلى ٠,٤%. وتم استخلاص ١- مثيل إيميدازول methylimidazole بواسطة فصل خليط البروبانول والماء من الطور العلوي من الإستخلاص الأول.

المثال ٥ موضوع الإختراع

التحضير المستمر لإيثوكسي ثاني فنيل فوسفين (DEOPP)

تم بصورة متواصلة شحن مفاعل خامل بالنيتروجين ومزود بمقلب ذي أنصال ذات حزوز من ثلاثة أجزاء عند ٨٠°م بالشحنات التالية: (١) خليط من ١١٠,٧ جم من الإيثانول ethanol و ٢٠٥,٨ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole (٢) كلورو ثاي فنيل فوسفين (٩٩,٤%). تمت إضافة التيار (١) بمعدل قدره ٣٣٠ ملي/ ساعة والتيار (٢) بمعدل قدره ٣٨٠ ملي/ ساعة. وكانت حلاً من الشحنتين أسفل السطح. تم إعداد المفاعل بتيار علوي يمكن أن يجرى خلاله خليط التفاعل. وكان حجم المفاعل أسفل التيار العلوي قدره ٧١٠ ملي. تم الحفاظ على درجة حرارة التفاعل عند ٨٠°م. وللوصول بالنظام إلى حالة الإتزان، تم استبعاد الناتج لهذه الأربعة ساعات الأولى. وتم بعد ذلك جمع الناتج لمدة قدرها ساعة واحدة وتم إتزان الكتلة. وتكون الناتج من طورين

سائلين، ولمدة ساعة واحدة، تم جمع ٤٩٧,٢ من طور علوي و ٢٨٠,٨ جم من طور سفلي. وكان ٩٦,٨% من الطور العلوي قدره DEOPP. وتم بعد ذلك تقطير الطور العلوي تحت ضغط منخفض خلال عمود مملوء بحلقات Rasching، التي أعطت ٤٣٨,٢ جم من ٩٩٧٤% من DEOPP، وسوياً مع DEOPP في ناتج التقطير الأول، كانت الإنتاجية الكلية قدرها ٩٦,٧%.

المثال ٦ موضوع الإختراع

التحضير المستمر لإيثوكسي ثاني فنيل فوسفين (DEOPP)

تم استخدام مضخة لخلط التفاعل وذلك للعمل على الخلط المستمر لتيارات الشحنة التالية: (١) خليط من ١٥٩,٢ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole و ٨٥,٤ جم من إيثانول ethanol (٢) ٣٧٢,٨ جم من كلورو ثاني فنيل فوسفين chlorodiphenylphosphine (٩٩,١%). ومن التيار (١)، تمت إضافة ١٢٥٧ جم/ ساعة، من التيار (٢) ١٩٢٨ جم/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. تم الإبقاء على درجة حرارة الجزء العلوي من مضخة خلط التفاعل عند ١٢٠°م بطريقة حرارية استاتيكية. وتم الوصول إلى حالة الإتزان للخليط لمدة ٥ دقائق. وبعد ذلك تم جمع الناتج لمدة ١١ دقيقة وذلك للتوصل إلى اتزان الكتلة. وأثناء خطوة اتزان الكتلة، تم تعيين كمية الشحنات بواسطة وزن الشحنات الإبتدائية، وتمت إضافة ٣٧٢,٨ من كلورو ثاني فنيل فوسفين chlorodiphenylphosphine. وتكون الإنتاجية من طورين سائلين. وفي خلال ١١ دقيقة، تم جمع ٣٩٢,٢ جم من الطور العلوي و ٢١٨,٣ جم من الطور السفلي. وكان ٩٩,٥% من الطور العلوي عبارة عن DEOPP. وبذلك كانت الإنتاجية التي تم تعينها بواسطة كروماتوجرافيا الغاز قدرها ٩٨,٢%. وكان زمن البقاء للمتفاعلات في غرفة الخلط قدرها ٤ ثواني. وهذا أعطى ناتج زمني فراغي قدره ٠,٦٩ × ١٠^{٦} كجم م$^{-٣}$ ساعة$^{-١}$.

المثال ٧ موضوع الإختراع

التحضير المستمر لإيثوكسي ثاني فنيل فوسفين (DEOPP)

تم استخدام مضخة خلط للتفاعل وذلك للعمل بصورة مستمرة على خلط تيارات الشحنة التالية: (!) خليط من ١٥٦,٧ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole و ٨٤,١ جم من إيثانول ethanol (٢) ٣٧٠,٠ جم كلوريد ثاني فنيل فوسفين (٩٩,١%). ومن التيار (١)، تمت إضافة ١٦٧,٥ جم/ ساعة، من التيار (٢) ٢٥٧,٤ جم/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الحفاظ على درجة حرارة الجزء العلوي من مضخة خلط التفاعل عند ٨٠°م بطريقة حرارية استاتيكية. وتم الوصول إلى اتزان النظام لمدة ٦٠ دقيقة. وبعد ذلك تم جمع الناتج لمدة ٨٧ دقيقة. وذلك للحصول على اتزان الكتلة. وأثناء خطوة اتزان الكتلة، تم تعيين كمية الشحنات بواسطة وزن الشحنات الإبتدائية. وتمت إضافة ٣٧٠,٠ جم من كلورو ثاني فنيل فوسفين chlorodiphenylphosphine. وتكون الناتج من طورين سائلين. ولمدة ٨٧ دقيقة، تم جمع ٣٨٩,٣ جم من الطور العلوي و ٢١٩,٢ جم من الطور السفلي. وكان ٩٦,٨% من الطور العلوي عبارة عن DEOPP، وبذلك كانت الإنتاجية التي تم تعيينها بواسطة كروماتوجرافيا الغاز قدرها ٩٨,٥%. وكان زمن البقاء للمتفاعلات في غرفة الخلط قدره ٣٠ ثانية.

المثال ٨ موضوع الإختراع

التحضير المستمر لثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine (DEOPP)

تم استخدام مضخة خلط التفاعل للعمل بصورة مستمرة على خلط تيارات الشحنة التالية: (١) خليط من ٢٣٧,١ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole و ١٢٧,٢ جم من الإيثانول ethanol (٢) ٢٢٥,٨ جم من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine. ومن التيار (١)، تمت إضافة ٣٨٥,٦ جم/ ساعة، من التيار (٢) ٢٣٩,٠ جم/ ساعة. كانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الحفاظ على درجة حرارة الجزء العلوي من مضخة الخلط عند ٨٠°م بطريقة حرارية استاتيكية. وتم

الوصول إلى حالة الإتزان للنظام لمدة تزيد عن ٣٠ دقيقة. وتم بعد ذلك جمع الناتج لمدة ٥٨ دقيقة. وذلك للحصول على اتزان الكتلة. وأثناء خطوة اتزان الكتلة، وتم تعيين كمية الشحنات بواسطة وزن الشحنات الإبتدائية. وتمت إضافة ٢٢٥,٨ جم من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine. وتكون الناتج من طورين سائلين. ولمدة ٥٨ دقيقة، تم جمع ٢٤٩,٠ جم من الطور العلوي و ٣٣٥,٦ جم من الطور السفلي. وكان ٩٥,٤% من الطور العلوي عبارة عن DEOPP، وبذلك كانت الإنتاجية التي تم تعيينها بواسطة كروماتوجرافيا الغاز قدرها ٩٥,٥%. وكان زمن البقاء للمتفاعلات في غرفة الخلط قدره ٢٠ ثانية.

المثال ٩ موضوع الإختراع

التحضير المستمر لثاني إيثوكسي فنيل فوسفين diethoxyphenylphosphine (DEOPP)

تم استخدام مضخة لخلط التفاعل وذلك للعمل بصورة مستمرة على خلط تيارات الشحنة التالية: (١) خليط من ٢١٢,٠ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole و ١١٣,٧ جم من الإيثانول ethanol (٢) ٢٠١,٧ جم من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine (٣) طور علوي معاد دورانه من ناتج التفاعل. ومن التيار (١)، تمت إضافة ١٥٤,٥ جم/ ساعة، من التيار (٢) ٩٥٥,٩ جم/ ساعة، من التيار (٣) ٢٣٧٧ ملي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الحفاظ على درجة حرارة الجزء العلوي من مضخة خلط التفاعل عند ٨٠°م بطريقة حرارية استاتيكية. وتم الوصول إلى اتزان النظام لمدة ٥ دقائق. وبعد ذلك تم جمع الناتج لمدة ١٢ دقيقة، وذلك بغرض الحصول على اتزان الكتلة. وأثناء خطوة اتزان الكتلة، وتم تعيين الشحنات بواسطة وزن الشحنات الإبتدائية. وتمت إضافة ٢٠١,٧ جم من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine. وتكونت الإنتاجية من طورين سائلين. تم فصلها في جهاز فصل للطور يعمل بصورة مستمرة. وتمت إعادة دورة جزء من الطور العلوي إلى العملية. وأثناء الـ ١٢ دقيقة من عملية اتزان الكتلة، تم جمع ٢٢٧,٠ جم من الطور العلوي و ٣٠٠,٦ جم من الطور السفلي. وكان ٩٥,٢% من الطور العلوي قدره

DEOPP، وبذلك كانت الإنتاجية قدرها ٩٧,٢%. وكان زمن البقاء للمتفاعلات في غرفة الخلط قدره ٢,٥ ثانية. وهذا أعطى ناتج زمني فراغي قدره ٠,٣٦ × ١٠^{٦} كجم م$^{-٣}$ ساعة$^{-١}$.

المثال ١٠ موضوع الإختراع

إنتاج ١- مثيل إيميدازول هيدروكلوريد

تم تكرار المثال ١ موضوع الإختراع، فيما عدا أنه تم تحضير DEOPP من ١٨١,٥ جم من ثاني كلورو فنيل فوسفين dichlorophenylphosphine، ١٠١,٤ جم من إيثانول ethanol و ١٨٩ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، مما أعطى ٢٠٢,٢ جم من الطور العلوي الذي به نسبة من DEOPP قدرها ٩٣,٩% و ٢٦٥,٥ جم من الطور السفلي. واحتوى الطور العلوي بشكل إضافي على ٣,٧ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتم خلط الطور السفلي مع ١٦٩,٦ جم من زيت بارافين. وتمت إضافة ١٦٨ جم من ٥٠% محلول هيدروكسيد صوديوم بالتنقيط إلى هذا الخليط، مما أعطى معلق يمكن تقليبه بسهولة. وبعد إضافة ١٢,٩ جم من الزيلين xylene و ٧٨,٤ جم من زيلين xylene معاد الدوران من تجربة سابقة واحتوى أيضاً على ٣,٨ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، وتم تقطير الماء بمساعدة الزيلين xylene. وتم تقطير كمية كلية قدرها ١٣٢,٧ جم من الماء. وعندما لا يتم فصل المزيد من الماء، تم تقطير الزيلين xylene من خليط التفاعل عند ٣٠-٨٥ ملي بار و ٧٥-٩٠°م لدرجة حرارة الجزء العلوي خلال عمود محشو طوله ٣٠ سم، مما أعطى ٨٨,٤ من ناتج التقطير المحتوي على ٢١,٨ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتم إعادة استخدام ناتج التقطير في التجربة التالية كزيلين xylene معاد دورته. وذلك بحيث بشكل دائم إعادة دورة ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجد فيه إلى العملية وبعد تقطير الزيلين xylene، تم تقطير ١- مثيل إيميدازول methylimidazole عند ٣٠ ملي بار ودرجة حرارة الجزء العلوي قدره ٩٠°م. وتم استخلاص ١٦٤,٠ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole الذي كان له درجة نقاوة ٩٩,٧%. وكانت نسبة الماء الخاصة بـ ١- مثيل إيميدازول methylimidazole الذي تم تقطيره قدرها ٠,٠٦%.

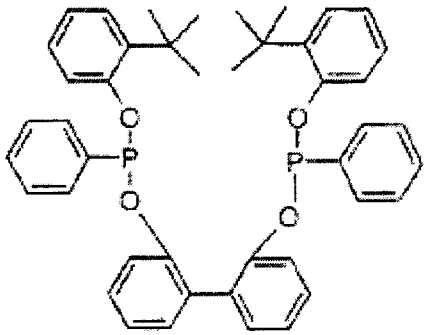
تم بعدذلك خلط الناتج السفلي للتقطير مع ٣٥٠ جم من الماء وذلك لإذابة كلوريد الصوديوم المعلق في الزيت الأبيض. تم تكوين طورين. واحتوى ٤٧٥,٧ جم من الطور السفلي على كلوريد الصوديوم و ٠,٣% (١,٤ جم) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتكون الطور العلوي ١٦١,١ من الزيت الأبيض الذي بالمثل تمت إعادة دورته إلى الطريقة كمادة مساعدة خاملة معلقة. ومن الكمية التي قدرها ١٩٢,٨ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole (١٨٩,٠ جم جديد و ٣,٨ جم في الزيلين xylene المعاد دورته)، تم استخلاص ١٦٤,٠ جم كناتج نقي. وتواجد ٢١,٨ جم أخرى في الزيلين xylene الذي تم تقطيره والذي أعيد دورته إلى الطريقة واحتفظ به. وكلياً، تم بذلك إعادة دورة ١٨٥,٨ جم (٩٦%) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole.

المثال ١١ موضوع الإختراع:

تمت إذابة ٥١ جم من حمض خليك في ١٢٠,٨ جم من هكسان حلقي. وبغرض إزالة الحمض مرة ثانية، تمت إضافة ٦٩,٨٠ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole إلى المحلول، وعندئذ تكون خليط ثنائي الطور من ١١٩,٤ جم من الطور العلوي (هكسان حلقي) و ١٢٢,٥ جم من الطور السفلي (السائل الأبيض = ١- مثيل إيميدازوليوم أسيتات) المتكون. وأثناء إضافة ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، وارتفعت درجة الحرارة بسبب تكوين الملح إلى ٤٠°م. وتم الحفاظ على درجة الحرارة أثناء الإضافة الأخرى عند ٤٠°م بواسطة التبريد عن طريق حمام ثلج. وبعد التبريد، تمت إزالة حمض الأسيتيك الذي في صورة السائل الأيوني المتكون والذي يكون غير قابل للإمتزاج مع الهكسان الحلقي تماماً بشكل غالب من المذيب بواسطة فصل طور سائل – سائل،

المثال ١٢ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفينيت الكلابي (الذي يتحد بالأيونات الغير مرغوب فيها عن طريق تكوين رابطة تناسقية مع الفلزات الموجودة في المحلول):



وفي مضخة خلط التفاعل، تم خلط تيارات الشحنة التالية بصورة مستمرة:

(١) التركيب: خليط من ١١,٩ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، ١١,٨ جم من أورثو ثاني فينول و ٣٥,١ جم من الطولوين.

(٢) التركيب: خليط من ٣٨,٤ جم من (٢- بيوتيل ثلاثي فينوكسي) كلورومثيل فوسفين و ١٥٣,٥ جم من الطولوين.

من تيار (١)، تم معايرة ٦٨١ ملي/ ساعة، ومن التيار (٢) ٢٣٧٣ ملي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الإحتفاظ بدرجة حرارة الجزء العلوي من مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل عند ١٢٠°م بطريقة حرارية استاتيكية. وتم الوصول بالنظام إلى حالة الإتزان لمدة تزيد عن ٣ دقائق. وبعد ذلك تم جمع الناتج لمدة ٧ دقائق،وذلك للحصول على اتزان الكتلة. وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة الخروج الخاصة بمضخة خلط التفاعل قدرها ١٠٠°م. وتكون الناتج من طورين سائلين الذين تم جمعها في وعاء وبعد ذلك فصلها، وأثناء خطوة إتزان الكتلة الذي مدتها ٧ دقائق، تم جمع ٢٣٣,٩ جم من الطور العلوي و ١٤,٠ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول توليني لنواتج التفاعل، وكان الطور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole الذي يتواجد كسائل أيوني عند درجة تزيد عن ٧٥°م. وتم تعيين الإنتقائية (الإستجابة التفاعلية) للفوسفينيت الكلابي المرغوب فيه بالنسبة لفوسفونيتات أحادي دينتات الغير مرغوب فيها بمساعدة

أطياف 31P NMR. وكان قدرها ٩٣,٨% بفصل الفوسفونيت الكلابي. وكان التحول تاماً.

المثال ١٣ موضوع الإختراع

تم إجراء تخليق الفوسفونيت الكلابي من المثال المبتكر ١٢ كما هو مبين وفقاً للمثال ١٢ موضوع الإختراع تم تغيير المعايير المختلفة. وتم تثبيت درجة حرارة الجزء العلوي من مضخة للخلط الخاصة بالتفاعل بطريقة ما بحيث يمكن التوصل إلى درجات الحرارة النهائية لخليط التفاعل عند فتحة الخروج الخاصة بالمضخة المحددة في الجدول. ويتم تلخيص النتائج في الجدول التالي:

جدول

تيار التركيب ١	تيار التركيب ٢	تيار الشحنة ١	تيار الشحنة	درجة حرارة عند الخروج المفاعل	الإنتقائية للفوسفونيت الكلابي بالنسبة لفوسفونيتات أحادي دينتات
٣٣,٣ جم MIA ٣٢,٨ جم BP ٩٨,٠ جم Tol	١٠٦,٠ جم TBCP ٤٥,٤ جم Tol	١٦٠٣ ملي/ ساعة	١٣٦٧ ملي/ ساعة	١٠٥,٥°م	٩٦,٦%
٣٧,٣ جم MIA ٣٦,٧ جم BP ١٠٩,٧ جم Tol	١١٨,٧ جم TBCP ٥٠,٩ جم Tol	١٦٠٣ ملي/ ساعة	١٣٦٧ ملي/ ساعة	٩٠,٥°م	٩٧,٣%
٤١,٣ جم MIA ٤٠,٧ جم BP ١٢١,٦ جم Tol	١٠٣,٩ جم TBCP ٥٦١,١ جم Tol	١٦٠٣ ملي/ ساعة	١٣٦٧ ملي/ ساعة	٧٦,٨°م	٩٨,٦%
٤١,٣ جم MIA ٤٠,٧ جم BP ١٢١,٦ جم Tol	١٣٠,٩ جم TBCP ٥٦,١ جم	١٦٠٣ ملي/ ساعة	١٣٦٧ ملي/ ساعة	٧٦,٨°م	٩٨,٦%

				Tol	
%٩٩,٣	م°٧٦,٣	١١٥٦ ملي/ ساعة	١٢٧٠ ملي/ ساعة	٧١,٢ جم TBCP ٣٠,٥ جم Tol	٢١,٢ جم MIA ٢٠,٩ جم BP ٦٢,٥ جم Tol

MIA = ١- مثيل إيميدازول methylimidazole

BP = أورثو- ثاني فينول

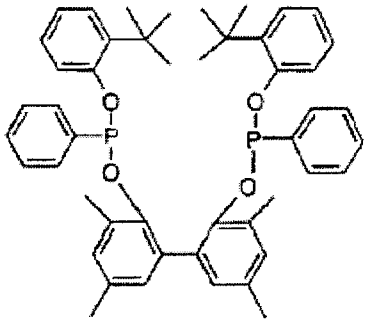
Tol = تولوين

TBCP = (٢- بيوتيل ثلاثي فينوكسي) كلورو فنيل فوسفين

وكان التحول في كل الصور المختلفة تاماً.

التحضير المستمر للفوسفونيت الكلابي التالي:

المثال ١٤ موضوع الإختراع



في مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، يتم خلط تيارات الشحنة التالية بصورة مستمرة:

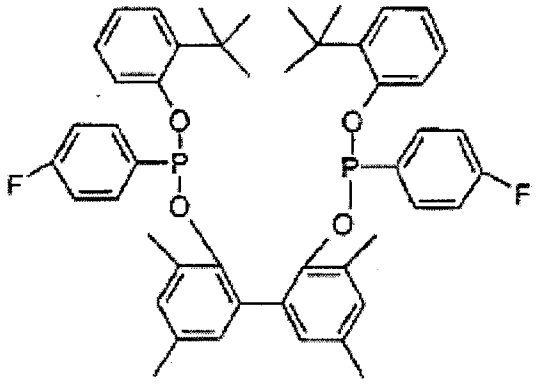
(١) التركيب: خليط من ٢٨,٠ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، ٣٦,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل - أورثو- ثاني فينول و ١١٦,٤ جم من الطولوين و

(٢) التركيب: خليط من ٨٨,٠٤ جم من (٢- بيوتيل رباعي فينوكسي) كلورو فنيل فوسفين و ٣٧,٩ جم من الطولوين. من التيار (١)، تم معايرة ١٨١٧ ملي ساعة، ومن التيار (٢)، ١١٥٣ ملي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الوصول إلى حالة الإتزان للنظام لمدة دقيقتين. وتم بعد ذلك جمع الناتج لمدة ٥ دقائق،

وذلك للحصول على اتزان الكتلة. وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خـروج الخلط الخاصة بالتفاعل قدرها ٧٦,٣°م. وتكون الناتج من طورين سائلين الذين تم جمعها في وعاء ثم بعد ذلك فصلها. وأثناء ٥ دقائق من خطوة إتزان الكتلة، تم جمع ٢٦٤,٢ جم من الطور العلوي و ٤٠,١ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طوليني لنواتج التفاعل، وكان الطور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجد كسائل أيوني عند درجة حرارة تزيـد عـن ٧٥°م. وتم تعيين الإنتقائية (الإستجابة التفاعلية) للفوسفونيت الكلابي المرغوب فيه مـن الفوسفونيتات أحادي دينتات الغير مرغوب فيه بمساعدة طيف NMR 31P. وكان قـدرها ٩٥,٦% بسبب الفوسفونيت الكلابي. وكان التحول تاماً. واحتوى الطور السفلي (للـسائل الأيوني) المحتوي على حوالي ٣٠٠٠ جزء لكل مليون فقط مـن مكونـات الفوسـفور الثانوي.

المثال ١٥ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفونيت الكلابي التالي



في مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، يتم بصورة مستمرة خلط تيـارات الـشحنة التالية:

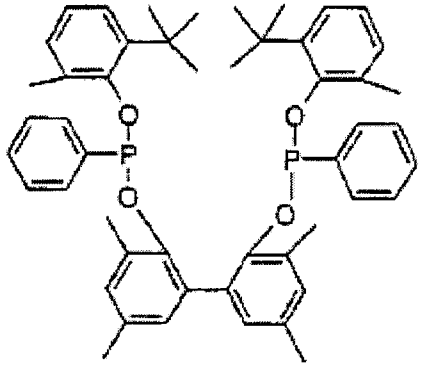
(١) التركيب: خليط من ١٨٨,٩ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، ٢٤٩,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل- أورثو- ثاني فينـول و ٨٠٧,٤ جـم مـن الطولوين

(٢) التركيب: خليط من ٦٦٤,٧ جم من (٢- بيوتيل ثلاثي فينوكسي)- بارا- فلورو فنيل كلورو فوسفين و ٢٨٤,٩ جم من الطولوين.

من التيار (١)، تم معايرة ١٧٨١ ملي/ ساعة، ومن التيار (٢)، ١١٨٩ ملي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الوصول بالنظام إلى حالة الإتزان لمدة دقيقتين. تم بعد ذلك جمع الناتج لمدة ٢٧٥ دقيقة، وذلك للحصول على اتزان الكتلة. وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل قدرها ٦٩,٨°م. وتكون الناتج من طورين سائلين الذين تم جمعها في وعاء وبعد ذلك فصلها. وأثناء الـ ٢٧٥ دقيقة من خطوة اتزان الكتلة، تم جمع ٧٩٩,٦ من الطور العلوي و ٩٨,٩ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طوليني لنواتج التفاعل، وكان الطور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجد كسائل أيوني عند درجة حرارة تزيد عن ٧٥°م. وكانت إنتاجية الناتج الذي تم فصله قدرها ٣٠٢,٩ جم (٩٣,٤% من النظرية).

المثال ١٦ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفونيت الكلابي التالي:



في مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، تم خلط تيارات الشحنة التالية بصورة مستمرة:

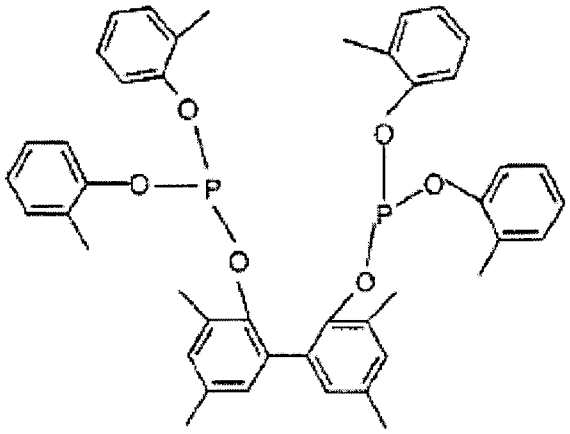
(١) خليط من ١٨٨,٩ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، ٢٤٩,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل- أورثو- ثاني فينول و ٨٠٧,٤ جم من الطولوين و

(٢) التركيب: مخلوط من ٦٩٦,١ جم من (٢- بيوتيل ثلاثي -٦- مثيل فينوكسي) كلورو فنيل فوسفين و ٢٩٨,٣ جم من الطولوين.

ومن التيار (١)، تم معايرة ١٧٣٠ ملي/ ساعة، ومن التيار (٢)، ١٢٣٨ ملي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الوصول إلى حالة الإتزان للنظام لمدة دقيقتين. وتم بعد ذلك جمع الناتج لمدة ٢٧٥ دقائق، وذلك للحصول على اتزان الكتلة - وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل قدرها ٦٩,٥°م. وتكون الناتج من طورين سائلين تم جمعهما في وعاء وبعد ذلك فصلها. وأثناء الـ ٢٧٥ دقيقة الأولى من خطوة اتزان الكتلة، تم جمع ٧٩٨,١ جم من الطور العلوي و ٩٣,٣ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طولويني لنواتج التفاعل، كان الطور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجد كسائل أيوني تزيد درجة حرارته عن ٧٥°م. وكانت إنتاجية الناتج الذي تم فصله المرغوب فيه قدرها ٢٩٨,٣ جم (٩٥,٢% نظرياً).

المثال ١٧ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفيت الكلابي التالي:



في مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، وتم خلط تيارات الشحنة التالية بصورة مستمرة:

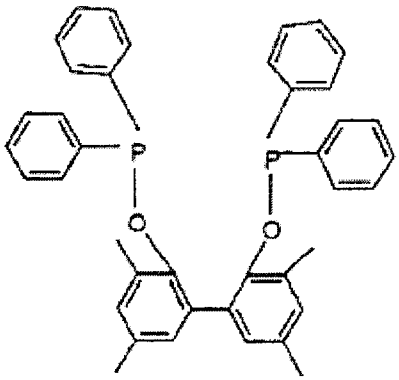
(١) مخلوط من ١٨٨,٩ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، ٢٤٩,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل- أورثو- ثاني فينول و ٨٠٧,٤ جم من الطولوين.

(٢) التركيب: مخلوط من ٦٦٠,٥ جم من (ثاني – أورثـو كريـزول) كلـورو فوسفين و ٢٨٣,١ جم من الطولوين.

ومن التيار (١)، تم معايرة ١٧٩٣ ملي/ ساعة، ومن التيار (٢)، ١١٧٦ ملـي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم إيصال النظام إلى حالـة الإتـزان لمدة دقيقتين. وتم بعد ذلك جمع الناتج لمدة ١٦٠ دقيقة، وذلك للوصول إلى اتزان الكتلة. وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج المضخة الخاصة بالتفاعل. وكانـت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج مضخة التفاعل قدرها ٧٠,١. وتكون الناتج من طورين سائلين الذين تم جمعهما في وعاء وبعد ذلك تم فصلهما. وأثنـاء الـ ٦٠ / دقيقة من خطوة اتزان الكتلة، تم جمع ٤٧٠,٨ جم من الطور العلوي و ٦٠,٨ جم الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طولويني لنواتج التفاعل، وكـان الطـور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميـدازول methylimidazole المتواجد كسائل أيوني عند درجة حرارة تزيد عن ٧٥°م. وكانت إنتاجية الناتج الذي تـم فصله المرغوب فيه قدرها ١٦٦,٦ جم (٩٣,٠% من القيمة النظرية).

المثال ١٨ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفونيت الكلابي التالي:



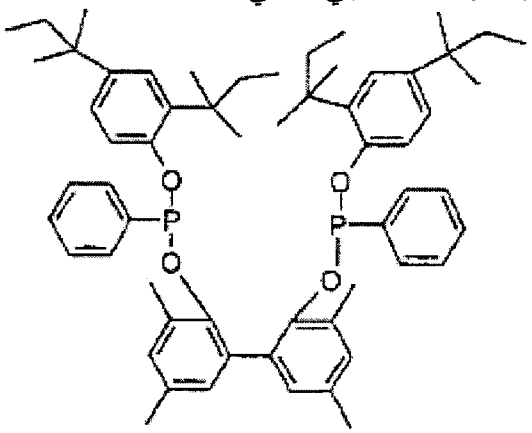
في مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، تم خلط تيارات الشحنة التالية بشكل مستمر:

(١) خليط من ١٨٨,٩ جم من ١- مثيل إيميـدازول methylimidazole، ٢٤٩,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل- أورثو- ثاني فينول و ٨٠٧,٤ جم من الطولوين و

(٢) التركيب: خليط من ٤٤٥,٨ جم من ثاني فنيل كلورو فوسفين و ١٩١,١ جم من الطولوين. من التيار (١): تم معايرة ١٩٩١ ملي/ ساعة، ومن التيار (٢)، ٩٠٦ ملي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم إيصال النظام إلى الإتزان لمدة ٢ دقيقة. وتم بعد ذلك جمع الناتج لمدة ٢١٨ دقيقة، وذلك للتوصل إلى اتزان الكتلة. وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج المضخة الخاصة بالتفاعل قدرها ٧٠,١. وتكون الناتج من طورين سائلين الذين تم جمعهما في وعاء وبعد ذلك فصلهما. وأثناء الـ ٢١٨ دقيقة من خطوة اتزان الكتلة، تم جمع ٦٤١,٨ جم من الطور العلوي و ٩٣ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طولويني لنواتج التفاعل، وكان الطور السفلي هو هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجد كسائل أيوني عند درجة تزيد عن ٧٥°م. وكانت إنتاجية الناتج الذي تم فصله قدرها ١٥٢,٣ جم (٦٧,٤% من القيمة النظرية).

المثال ١٩ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفونيت الكلابي التالي:



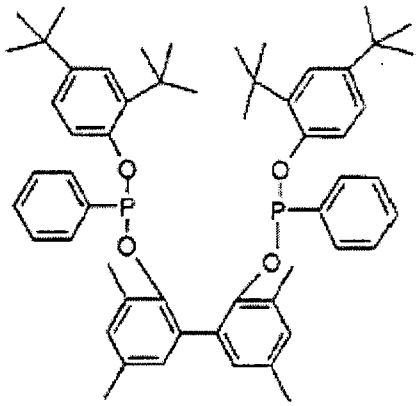
في مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، تم خلط تيارات الشحنة التالية بشكل مستمر (١) خليط من ١٨٨,٩ جم من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole، ٢٤٩,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل- أورثو ثاني فينول و ٨٠٧,٤ جم من الطولوين و

(٢) التركيب: خليط من ٤٤٥,٨ جم من ثاني فنيل كلورو فوسفين و ١٩١,١ جم من الطولوين.

من التيار (١)، تم معايرة ١٥٣٢ ملي/ ساعة، ومن التيـــار (٢)، ١٣٩٥ ملـــي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣ ملي. وتم الوصول بالنظام إلى الإتزان لمـــدة دقيقتين. وبعد ذلك جمع الناتج لمدة ٢٧٥ دقيقة، وذلك للتوصل إلى اتزان الكتلة. وكانـــت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج مضخة الخلط الخاصـــة بالتفاعـــل قـــدرها ٦٩°م. وتكون الناتج من طورين سائلين اللذين تم جمعهما في وعاء وبعد ذلك فـــصلهما. وأثناء الـــ ٢٧٥ دقيقة من خطوة اتزان الكتلة، تم جمع ٧٨٧,٩ جم من الطور العلـــوي و ٨٥,٣ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طولويني من نواتج التفاعل، كان الطور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجدة كسائل أيوني عند درجة تزيد عن ٧٥°م. وكانت الإنتاجيـــة للناتج الذي تم فصله المرغوب فيه قدرها ٣٠٤ جم (٨٩,٦% من القيمة النظرية).

المثال ٢٠ موضوع الإختراع

التحضير المستمر للفوسفونيت الكلابي التالي:



وفي مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل، تم خلط تيارات الشحنة التالية بشكل مستمر.

(١) خليط من ١٨٨,٩ جم من ١- مثيل إيميـــدازول methylimidazole، ٢٤٩,١ جم من ٢، ٢'، ٤، ٤'- رابع مثيل- أورثو ثاني فينول و ٨٠٧,٤ جم من الطولوين و

(٢) التركيب: خليط من ٧٣٨,٣ جم من (٢، ٤- ثاني- بيوتيل رباعي فينوكسي) كلورو فنيل فوسفين و ٣١٦,٤ جم من الطولوين.

من التيار (١)، تم معايرة ١٦٦٤ ملي/ ساعة، ومن التيـــار (٢)، ١٣٠٨ ملـــي/ ساعة. وكانت سعة غرفة الخلط قدرها ٣,٣٥ ملي. وتم توصيل النظام إلى حالة الإتـــزان

لمدة دقيقتين. وبعد ذلك جمع الناتج لمدة ٢٣٣ دقيقة، وذلك للتوصل إلى اتـزان الكتلـة. وكانت درجة حرارة وسط التفاعل عند فتحة خروج مضخة الخلط الخاصة بالتفاعل قدرها ٧٥,٩°م. وتكون الناتج من طورين سائلين الذين تم جمعهما في وعاء وبعد ذلك فصلهما. وأثناء الـ ٢٣٣ دقيقة من خطوة اتزان الكتلة، تم جمع ٦٦٣,٩ جم من الطور العلـوي و ٧٩,٨ جم من الطور السفلي. وكان الطور العلوي عبارة عن محلول طولويني من نواتج التفاعل، كان الطور السفلي عبارة عن هيدروكلوريد hydrochloride ١- مثيل إيميدازول methylimidazole المتواجدة كسائل أيوني عند درجة تزيد عن ٧٥°م. وكانت الإنتاجيـة للناتج الذي تم فصله المرغوب فيه قدرها ٢٦٧ جم (٩٤,٧% من القيمة النظرية).

المثال ٢١ موضوع الإختراع

تم أولاً شحن دورق سعته ١ لتر مزودة بغلاف للثبات الحراري، تقليب ميكانيكي، ترمومتر ومكثف إرتجاع تحت جو من الأرجون بخليط من ١,٧ مول مـن PCl_3 و ٠,٦ مول من $AlCl_3$ (نقاوة قدرها ٩٨%) عند ٧٣°م. وتم بعد ذلك إضافة ٠,٤ مول من فلورو بنزين. في خلال ٣٠ دقيقة، بينما يتم إمرار تيار ضعيف مـن الأرجـون خـلال دورق التفاعل. تم تقليب خليط التفاعل لمدة ٣ ساعات وتبريده إلى ٦٠°م، وأضيف ٠,٦٢ مول من N- مثيل إيميدازول methylimidazole ببطء خلال ٤٥ دقيقة. وكان التفاعل طـارد للحرارة ونتجت رطوبة. وبعد ذلك استمر التقليب عند ٦٠°م لمـدة ٣٠ دقيقـة أخـرى. وعندما توقف التقليب، ثم فصل طورين. وتمت إزالة الطور السفلي واسـتخلص الطـور العلوي مرتين عند ٦٠°م بواسطة ٨٠ ملي من PCl_3 كل مرة.

تم تقطير الطور السفلي واتحدت مستخلصات PCl_3 للحصول على ٥٥ جم مـن بارا- فلورو فنيل ثاني كلورو فوسفين بإنتاجية قدرها ٧٠% من القيمة النظرية ونقـاوة قدرها ٩٦% (محددة بواسطة، ^{31}P NMR).

الأمثلة ٣٣-٢٧ موضوع الإختراع

تم تكرار المثال ٢١ موضوع الإختراع، فيما عدا أنه تم استخدام نسب الفلورو بنزين، $AlCl_3$، PCl_3 و N- مثيل إيميدازول methylimidazole المحدد في الجدول.

المثال	النسبة الجزيئية الجرامية $AlCl_3$: فلورو بنزين	النسبة الجزيئية الجرامية N- مثيل إيميدازول :methylimidazole $AlCl_3$	زمن التفاعل [ساعة]	الإنتاجية [%]	النقاوة [%]
٢١	١,٥	١	٣	٧٠	٩٦
٢٢	١,٥	١	٦	٦٥	٩٦
٢٣	١,٥	١	٣	٨٠	٩١
٢٤	١	١	٣	٥٤	٩٦
٢٥	١	٠,٥	٣	١٦	لم تحدد
٢٦	١,٥	٠,٥	٣	١٩	لم تحدد
٢٧	٢	١	٣	٧٩	٧٣

وفي المثال ٢٣، تم اختيار طريقة تفاعل مشابهة لتلك الخاصة بالمثال ٢١ موضوع الإختراع، فيما عدا أنه تم استخدام $AlCl_3$ بنقاوة أعلى (> ٩٩%).

المثال المقارن ٣

تم أولاً شحن دورق سعته ١ لتر مزود بغلاف للثبات الحراري، تقليب ميكانيكي، ترمومتر ومكثف إرتجاف تحت جو من الأرجون بخليط من ٣,٤ مول من PCl_3 و ١,٢ مول من $AlCl_3$ (نقاوة قدرها ٩٨%) عند ٧٣°م. وتم بعد ذلك إضافة ٠,٨ مول من فلورو بنزين خلال ٣٠ دقيقة، بينما تم إمرار تيار ضعيف من الأرجون خلال دورق التفاعل. تم تقليب خليط التفاعل لمدة ٣ ساعات ويبرد إلى ٦٠°م، وتمت إضافة ١,٢٥ مول من البيريدين ببطء خلال ٤٥ دقيقة. وكان التفاعل طارد للحرارة وتكونت رطوبة. وبعد ذلك استمر التقليب عند ٦٠°م لمدة ٣٠ دقيقة أخرى. وترسبت مادة صلبة ذات كتلة كبيرة غير منتظمة وهي لا يمكن إزالتها عن طريق مرشح إمتصاص، ولكن يمكن فقط بواسطة

الترشيح. وتم غسل البقايا التي تم ترشيحها بواسطة إثير بترولي. وتم اتحاد ناتج الترشيح وسائل الغسل وتم التقطير للحصول على ٧٣,٣ جم من بارا- فلورو فنيل ثاني كلورو فوسفين بإنتاجية قدرها ٤٧% من القيمة النظرية.

المثال ٢٨ موضوع الإختراع

عملية إدخال مجموعة أستيل للبيروليدين

تمت إضافة محلول من ٥,٨٨ جم (٧٥,٠ ملي مول) من استيل كلوريد في ١٠ ملي من MTBE (بيوتيل ثلاثي مثيل إثير) بالتنقيط عند درجة تتراوح من ١٠ إلى ١٥°م إلى محلول من ٥,٣٣ (٧٥,٠ ملي مول) من البيروليدين في ٢٠ ملي من MTBE، وتم الإحتفاظ بدرجة الحرارة. وتم خلط المعلق الناتج تحت التبريد بالثلج مع ٦,٧٦ جم (٨٢,٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole وسخن إلى ٢٠°م مما أدى إلى تحول المعلق إلى خليط سائل ثنائي الطور. وتم استمرار التقليب لمدة ساعة واحدة وتم فصل الأطوار. وكان الطور العلوي خالياً من المذيب على جهاز تبخير دوار مما أنتج ٦,٢٨ جم (٧٤,١%) من N- أسيتيل بيروليدين. وبالإضافة إلى ١- مثيل إيميدازول هيدروكلوريد hydrochloride، احتوى الطور السائل أيضاً على الناتج المستهدف. وبعد إضافة الماء، أعطى اثنتان من عمليات الإستخلاص الخاص بالطور العلوي بواسطة ثاني كلورو ميثان ١,٧٠ جم أخرى (٢٠,١%) من N- أسيتيل بيروليدين.

المثال ٢٩ موضوع الإختراع- إدخال مجموعة أسيتيل

تمت إضافة ٦,٤٧ جم (٨٢,٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole بطريقة ما بحيث لم تزيد درجة الحرارة عن ١٠°م. وتم بعد ذلك تسخين خليط التفاعل إلى ٧٥°م مما أدى إلى تكوين خليط سائل ثنائي الطور. وتكون الطور العلوي الذي تمت إزالته من ٦,٧٣ جم (٧٧,٥%) من ١- بيوتيل أسيتات التي، طبقاً لتحليل GC، احتوى على حوالي ١% من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتصلب الطور السفلي عند التبريد إلى ٢٠°م.

المثال ٣٠ موضوع الإختراع

أستلة ٢- بيوتانول

تمت إضافة ٦,٤٧ (٨٢,٥ ملي مول) من أستيل كلوريد بالتنقيط مع التقليب والتبريد بواسطة الثلج إلى محلول من ٥,٥٥ جم (٧٥,٠ ملي مول) من ٢- بيوتانول و

١٢,٣ جم (١٥٠ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole بطريقة ما بحيث ألا تزيد درجة الحرارة عن ١٠°م. وبعد ذلك استمر التقليب عند صفر°م لمدة ٣٠ دقيقة وعند ٢٠°م لمدة ٣٠ دقيقة. ثم بعد ذلك تحويل المعلق الذي تم تكوينه في نصف الوقت إلى خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي ٧,٩٠ جم (القيمة النظرية: ٨,٦٨ جم) من أسيتات ٢- بيوتيل كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٨٥% (الفصل الكروماتوجرافي).

المثال ٣١ موضوع الإختراع

أستلة أيزوبيوتانول (٢- مثيل بروبان -١- ول)

تمت إضافة ٦,٤٧ جم (٨٢,٥ ملي مول) من أستيل كلوريد بالتنقيط مع التقليب عند ٢٠°م إلى محلول من ٥,٥٥ جم (٧٥,٠ ملي مول) من أيزوبيوتانول ٦,٧٦ جم (٨٢,٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. تم تقليب خليط التفاعل لمدة ٣٠ دقيقة أخرى وبعد ذلك سخن إلى ٧٥°م. وتم تحويل المعلق الذي تم تكوينه في نصف الوقت إلى خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي ٧,٠١ جم (القيمة النظرية: ٨,٦٨ جم) من أسيتات الأيزوبيوتيل كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٩% (الفصل الكروماتوجرافي).

المثال ٣٢ موضوع الإختراع

أستلة كحول النيوبنتيل (٢، ٢- ثاني مثيل -١- بروبانول)

تمت إضافة ٦,٤٧ جم (٨٢,٥ ملي مول) من كلوريد الأستيل بالتنقيط مع التقليب عند ٢٠°م إلى محلول من ٦,٦١ جم (٧٥,٠ ملي مول) من كحول النيوبنتيل (٢، ٢- ثاني مثيل- بروبانول) و ٦,٧٦ جم (٨٢,٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتم تقليب خليط التفاعل لمدة ٣٠ دقيقة أخرى وبعد ذلك سخن إلى ٧٥°م. تم تحويل المعلق الذي تم تكوينه في نصف الوقت إلى خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة العلوي ٨,٤٠ جم (القيمة النظرية: ٩,٧٦ جم) من أسيتات النيوبنتيل كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٨% (GC).

المثال ٣٣ موضوع الإختراع

إدخال مجموعة بنزويل للبيوتانول العادي

تمت إضافة ١١,٩ جم (٨٢,٥ ملي مول) من كلوريد بنزويل بالتنقيط مع التقليب عند ١٠°م إلى محلول من ٥,٥٥ جم (٧٥,٠ ملي مول) من ١- بيوتانول و ٦,٧٦ جم (٨٢,٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. تم تقليب خليط التفاعل لمدة ٣٠ دقيقة أخرى وبعد ذلك سخن إلى ٧٥°م. وتم تحول المعلق المتكون في نصف الوقت إلى خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي ٩,٩٠ جم (القيمة النظرية: ١٣,٣ جم) من ١- بيوتيل بنزوات كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٩% (GC).

المثال ٣٤ موضوع الإختراع – معالجة البرينول بالباليميتويل

تمت إضافة محلول من ٢٠,٦ جم (٧٥,٠ ملي مول) من كلوريد الباليميتويل (C16) في ١٠ ملي من طولوين بالتنقيط مع التقليب درجة تتراوح من ٢٠ إلى ٣٦°م إلى محلول من ٦,٤٦ جم (٧٥,٠ ملي مول) من البرنول (٣- مثيل بيوت -٢- ين-١- ول) و ٦,٧٦ جم (٨٢,٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole في ٤٠ ملي من الطولوين. تم تقليب خليط التفاعل لمدة ٣٠ دقيقة أخرى وبعد ذلك سخن إلى ٨٠°م. وتم تحويل المعلق الذي تم تكوينه في منتصف الوقت إلى خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي والتركيز على جهاز تبخير دوار ٢٣,٦ جم (القيمة النظرية ٢٤,٣ جم) من بالميتات البرنيل ككتلة شبه صلبة ذات نقاوة قدرها ٩٥% (GC).

المثال ٣٥ موضوع الإختراع

المعالجة بالباليميتويل Palmitoylation لكل ترانس- ريتينول trans-retinol (فيتامين -A كحول، VAA)

تمت إضافة بالميتول كلوريد Palmitoyl chloride (١٧٠,٠ جم، ٠,٦١٨ مول) (C16) بالتنقيط مع التقليب، شاملاً الضوء والتبريد خلال ٢٥ دقيقة إلى % من محلول كل – ترانس- ريتينول في الهبتان (٦٠٨,٥ جم، ٠,١٦ مول) و ١- مثيل إيميدازول methylimidazole (٥٠,٨ جم، ٠,٦٢ مول). وارتفعت درجة الحرارة للتفاعل إلى ١٥°م. وتم تقليب الخليط عند ٢-٥°م لمدة ٣٠ دقيقة، وبعد ذلك عند درجة حرارة الغرفة لمدة ٣٠ دقيقة. تم تسخين الخليط إلى ٩٠°م لتكوين طورين سائلين. تم فصل الأطوار. وبعيداً

عن المذيب، احتوى الطور العلوي ٠,٢٧% من الرتينول و ٩٥,٢% من فيتامين A بالميتات (HPLC).

المثال ٣٦ موضوع الإختراع

الأستلة Acylation بواسطة كلوريد إثيل هكسانويل

تتم إضافة ٢- إثيل هكسانويل كلوريد (٣٠,٠ جم، ٠,١٨٦ مول) ببطء بواسطة التبريد بحمام ثلجي وتحت جو من النيتروجين عند درجة حرارة ١٠°- ١٥°م إلى محلول من ٤- (هيدروكسي مثيل) -١، ٣- ثاني أوكسولان -٢- ون (٢٠,٠ جم، ٠,١٦٩ مول) و ١- مثيل إيميدازول methylimidazole (MIA، ٣٠,٦، ٠,٣٧٣ مول) في كلوريد المثيلين (٤٠٠ ملي). ويتم تقليب خليط التفاعل طوال الليل وأزيل المذيب تحت ضغط منخفض. ويتم سحب البقايا مرتين في إثير مثيل بيوتيل ثلاثي (MTBE) وتم فصل الأطوار في كل حالة. ويتم تركيز الطور العلوي العضوي تحت ضغط منخفض. ويتم الحصول على الإستر كزيت عديم اللون يحتوي على بقايا من MIA. ويتم سحب الخليط مرتين في الطولوين وأزيل المذيب كل مرة تحت ضغط منخفض. ويتم الحصول على ٤٥,٨٣ جم من زيت يميل للأصفر به نسبة من MIA قدرها ١٧% (NMR).

المثال ٣٧ موضوع الإختراع

المعالجة بالسيليل للبيوتانول العادي

تمت إضافة ٤,٤٠ جم (٤,٠٥ ملي مول) من كلورو ثالث مثيل سيلان لاتنقيط مع التقليب عند صفر°م إلى محلول من ٣,٠٠ (٤٠,٥ ملي مول) من ١- بيوتانول و ١١,١ جم (١٣٥ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. تم تقليب خليط التفاعل عند درجة تتراوح من صفر إلى ٥°م لمدة ١٥ دقيقة أخرى وعند ٢٠°م لمدة ١٥ دقيقة لتكوين خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي ٥,٣٠ جم (القيمة النظرية: ٥,٩٣ جم) من ١- ثالث مثيل سيليل أوكسي بيوتان كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٠% (GC).

المثال ٣٨ موضوع الإختراع

إدخال مجموعة سيليل في ٢- بيوتانول

تمت إضافة ٨,٠٦ جم (٧٤,٢ ملي مول) من كلورو ثالث مثيل سيلان بالتنقيط مع التقليب عند صفر°م إلى محلول من ٥,٠٠ جم (٦٧,٥ ملي مول) من ٢- بيوتانول و ٦,١٠ (٧٤,٢ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتم تقليب خليط التفاعل عند صفر°م لمدة ٣٠ دقيقة أخرى وعند ٨٠°م لمدة ٥ دقائق لتكوين خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة العلوي ٨,٥٠ جم (القيمة النظرية ٩,٨٨ جم) من ٢- ثالث مثيل سيليل بيوتان كزيت متعكر قليلاً عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٦% (CG).

المثال ٣٩ موضوع الإختراع

المعالجة بالسيليل كحول النيوبنتيل (٢، ٢- ثاني مثيل -١- بروبانول)

تمت إضافة ٦,٥٠ جم (٥٦,٧ ملي مول) من كلورو ثالث مثيل سيلان بالتنقيط مع التقليب عند صفر°م إلى محلول من ٥,٠٠ جم (٥٦,٧ ملي مول) من كحول النيوبنتيل (٢، ٢- ثاني مثيل -١- بروبانول) و ١١,٦ جم (١٤٢ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. تم تقليب خليط التفاعل عند صفر°م لمدة ساعتين أخرتين وعند ٢٠°م لمدة ساعتين ونصف. وأعطت إزالة الطور العلوي ٧,٨٠ جم (القيمة النظرية: ٩,٠٩ جم) من ٢، ٢- ثاني مثيل -١- ثالث مثيل سيليل أوكسي بروبان كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٦% (GC).

المثال ٤٠ موضوع الإختراع:

المعالجة بمجموعة سيليل لكحول البنزيل

تمت إضافة ٥,٥٠ جم (٥١,٠ مليمول) من كلورو ثالث مثيل سيلان بالتنقيط مع التقليب عند صفر°م إلى محلول من ٥,٠٠ جم (٤٦,٠ ملي مول) من كحول البنزيل و ٤,٢٠ جم (٥١,٠ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتم تقليب خليط التفاعل عند صفر°م لمدة ٣٠ دقيقة أخرى وعند ٨٠°م لمدة ٥ دقائق لتكوين خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي ٧,٣٠ جم (القيمة النظرية: ٨,٢٩ جم) من بنزيل ثالث مثيل سيليل إثير كزيت عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩٩% (GC).

المثال ٤١ موضوع الإختراع

تفاعل الإيثانول ethanol مع رابع كلوريد السليكون

تم إضافة $SiCl_4$ (٥٠,٠ جم، ٠,٢٩٤ ملي مول) ببطء مع التبريد بواسطة حمام ثلجي وتحت جو من النيتروجين عند درجة حارة ١٠-١٥°م إلى محلول من إيثانول ethanol (٥٤,٣ جم، ١,١٧ مول) و ١- مثيل إيميدازول methylimidazole (MIA، ٩٨,٩ جم، ١,٢١ مول) في الهبتان (٤٠٠ ملي). ويتم تقليب خليط التفاعل طوال الليل ويتم فصل الأطوار. ويتم الحصول على ١٤٢,٩ جم من هيدروكلوريد hydrochloride MIA كمادة صلبة عديمة اللون (القيمة النظرية: ١٤١,٩ جم) من MIA. CHl +MIA. وتتم بصورة مستمرة تركيز الطور العضوي بحرص، وذلك لتجنب العقد في الناتج المتطاير. يتم الحصول على ٤٨,١ جم من رابع إيثوكسي سيلان (القيمة النظرية: ٦١,٣ جم) كزيت متعكر قليلاً عديم اللون ذي نقاوة قدرها ٩١,١% (GC).

المثال ٤٢ موضوع الإختراع

إدخال مجموعة سيليل في الأسيتيل أسيتون

تمت إضافة ٥,٩٧ جم (٥٥,٠ ملي مول) من كلورو ثالث مثيل سيلان بالتنقيط مع التقليب عند صفر°م إلى محلول من ٥,٠٠ جم (٤٩,٩ ملي مول) من أسيتيل أسيتون و ٤,٥٠ جم (٥٥,٠ ملي مول) من ١- مثيل إيميدازول methylimidazole. وتم تقليب خليط التفاعل عند صفر°م لمدة ساعة أخرى وعند ٨٠°م وذلك لتكوين خليط سائل ثنائي الطور. وأعطت إزالة الطور العلوي ٧,٠٠ جم (القيمة النظرية: ٨,٦٠ جم) من ٤- ثالث مثيل سيليل أوكسي بنت-ين -٢- ون كزيت متعكر أصفر لامع ذي نقاوة قدرها ٨٤% (GC).

المثال ٤٣ موضوع الإختراع

إزالة بروميد الهيدروجين hydrogen bromide من ٣- برومو هكسان حلقي 3-bromocyclohexene

تم تقليب محلول من ١٠,٠ جم (٦٢,١ ملي مول) من ٣- برومو هكسان حلقي و ١٢,٤ جم (٦٢,٢ ملي مول) من N، N- ثاني بيوتيل بنتيل أمين dibutylpentylamine إلى ١٢٠°م لمدة ساعة واحدة، وتم التبريد إلى ٢٥°م وخلط مع ٣٠ ملي من البنتان

العادي. وتم تسخين الخليط إلى ٣٠°م لتكوين خليط سائل ثنائي الطور. وتم فصل الأطوار وتم استخلاص الطور السفلي بواسطة ٣٠ ملي من البنتان العادي. وتم اتحاد أطوار البنتان وتم تقطير البنتان على جهاز تبخير دوار (٢٠°م، ٤٠٠-٥٠٠ ملي بار) وتبقى ٣,٥٠ جم (القيمة النظرية ٤,٩٧ جم) من راسب عديم اللون التي، طبقاً للفصل اللوني الغازي تكون بشكل غالب من ١، ٣- هكساداين حلقي cyclohexadiene.

عناصر الحماية

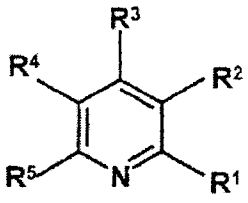
١ ١- طريقة لتحضير أمينو ثاني هالو فوسفينات، ثاني أمينو هالو فوسفينات، ثالث أمينـــو
٢ فوسفينات، ثاني أميدات ستر فوسفوري، أمينو فوسفينات، هاليدات أميد استر فوســـفوري
٣ وهاليدات أمينو فوسفين بانتزاع حمض في وجود قاعدة مساعدة، وفيها
٤ ب) القاعدة المساعدة والحمض يشكلان ملح يكون سائلاً عند درجات الحرارة التي عندها
٥ لم يكن المنتج المطلوب متحللاً بدرجة كبيرة أثناء طريقة فصل الملح السائل و
٦ ج) ملح القاعدة المساعدة يشكل طورين سائلين غير ممتزجين بالمنتج المطلوب أو محلول
٧ من المنتج المطلوب في مذيب مناسب.

١ ٢- الطريقة وفقا للعنصر ١، وفيها يكون لملح القاعدة المساعدة درجة انصهار أقل مـــن
٢ ١٦٠°م.

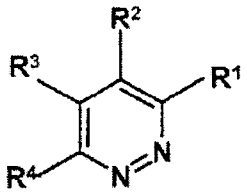
١ ٣- الطريقة وفقا لأي من العناصر السابقة، وفيها يكون لملح القاعدة المساعدة ET(30)
٢ أكثر من ٣٥.

١ ٤- الطريقة وفقا لأي من العناصر السابقة، وفيها تتضمن القاعدة على ذرة نيتروجين
٢ واحدة على الأقل.

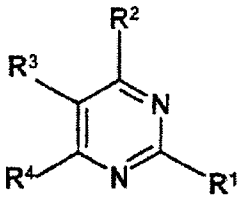
١ ٥- الطريقة وفقا لأي من العناصر السابقة، وفيها يتم اختيار القاعدة المستخدمة من بـــين
٢ المركبات ذات الصيغ (Ia) إلى (Ir)،



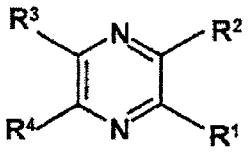
(a)



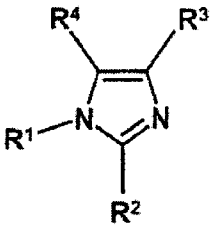
(b)



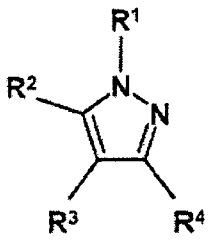
(c)



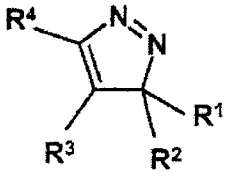
(d)



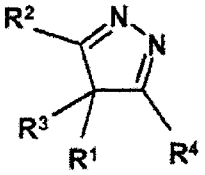
(e)



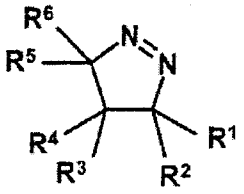
(f)



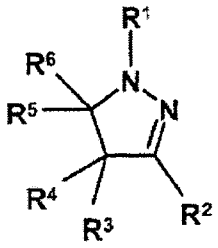
(g)



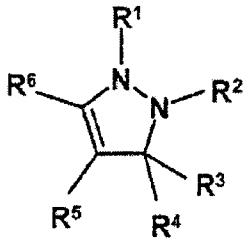
(h)



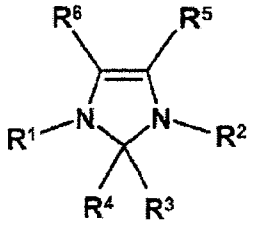
(i)



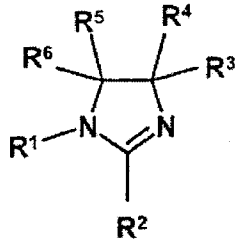
(j)



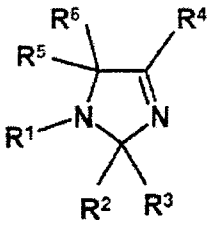
(k)



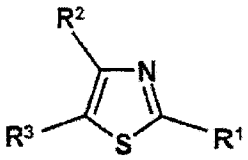
(l)



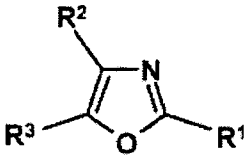
(m)



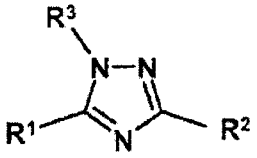
(n)



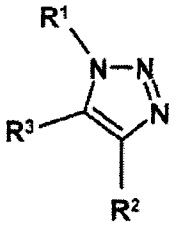
(o)



(p)



(q)



(r)

٣ فيها R1، R2، R3، R4، R5 و R6 كل منها، على حدة، يمثل هيدروجين،
٤ الكيل C1-18، أو الكيل C2-18 قد يفسر اختياريا بواحد أو أكثر من ذرات الأوكسجين و/
٥ أو الكبريت و/ أو واحدة أو أكثر من مجموعات الأيمينو المستبدلة أو الغير مستبدلة،
٦ الأريل C6-12، الألكيل الحلقي C5-12 أو حلقة مخلطة من خمسة إلى ستة أضلاع محتوية
٧ على أكسجين، نيتروجين و/ أو كبريت، بحيث أن كل الشقوق المذكورة آنفاً قد تستبدل
٨ بمجموعات وظيفية، أريل، الكيل، أريلوكسي، ألكيلوكسي، هالوجين، ذرات مخلطة و/أو
٩ حلقات مخلطة.

٦- الطريقة وفقا لأي من العناصر السابقة، وفيها تكون القاعدة المساعدة ١- بيوتيل إيميدازول عادي، ١- مثيل- إيميدازول، ٢- مثيل بيريدين أو ٢- اثيل بيريدين.

٧- الطريقة وفقا لأي من العناصر ١ إلى ٤، وفيها تكون القاعدة المساعدة ثاني بيوتيل عادي- بنتيل أمين عادي أو ١، ٥- ثاني أزا ثنائي سيكلو [٤، ٣-صفر] نون-٥- ين (DBN).

٨- الطريقة وفقاً لأي من العناصر السابقة، وفيها يكون ملح القاعدة المساعدة قابلاً للذوبان لمدة أقل من ٢٠% بالوزن في المنتج المطلوب أو في محلول من المنتج المطلوب في مذيب مناسب.

٩- الطريقة وفقاً لأي من العناصر السابقة، وفيها يتم تحضير أميدات ثاني استر ثنائي الفوسفور ([N](R`O)P-O-Z-O-P(OR``)(OR```)،

ثاني أميدات استر ثنائي الفوسفور ([N] [N`]P-O-Z-O-P[N``][N```])

ثالث أمينو فوسفينات مكرر ([N] [N`]P-[N``]-Z-[N```]-P[N````][N`````])،

[N](R`O)P-O-Z-O-P(OR``) (OR```)،

([N] [N`]P-O-Z-O-P(OR``) (OR```)) أو

([N] [N`]P-O-Z-O-P[N``](OR```))

أو الأنظمة التي تستبدل بكل من النيتروجين والكربون على كل فوسفور ولها الصيغة

[N](R`)P-O-Z-O-P[N`](R```) أو

[N](R`)P-[N``]-Z-[N```]-P[N`](R```)

أو أنظمة لها الصيغة

[N](R`O)P-O-Z-O-P[N`](R```)

حيث أن R، R`، R``، R``` و R````` يمكن أن تمثل أي شقوق عضوية قد تكون متماثلة أو مختلفة وتكون [N]، [N`]، [N``]، [N```]، [N````] و [N`````]، عبارة عن مجموعات

أمينية غير مستبدلة، أحادية الاستبدال أو موزعة وهي قد تكون متماثلة أو مختلفة و Z يمكن أن تمثل أي قنطرة ثنائية التكافؤ.

١٠- طريقة لتحضير مركبات فوسفورية من المواد الأولية المناسبة كما ذكر في أي من العناصر السابقة، وفيها يجري التحضير عند ٣٠°م إلى ١٩٠°م وزمن إقامة من ١ ثانية إلى ١ ساعة.

١١- طريقة لفصل الأحماض عن مخاليط التفاعل بواسطة قاعدة مساعدة، وفيها
ب) القاعدة المساعدة والحمض يشكلان ملح يكون سائلاً عند درجات الحرارة التي عندها لم يكن المنتج المطلوب متحللاً بدرجة كبيرة أثناء طريقة فصل الملح السائل و
ج) ملح القاعدة المساعدة يشكل طورين سائلين غير ممتزجين بالمنتج المطلوب أو محلول من المنتج المطلوب في مذيب مناسب، ويقطر المنتج المطلوب أولاً من مخلوط التفاعل في وجود القاعدة المساعدة في صورة معالجة بالبروتون وتعد القاعدة المساعدة بعد ذلك حرة بواسطة قاعدة قوية تقطر والقاعدة المساعدة الحرة بالتتابع.

١٢- طريقة لفصل الأحماض عن مخاليط التفاعل بواسطة قاعدة مساعدة، وفيها
ب) القاعدة المساعدة والحمض يشكلان ملح يكون سائلاً عند درجات الحرارة التي عندها لم يكن المنتج المطلوب متحللاً بدرجة كبيرة أثناء طريقة فصل الملح السائل و
ج) ملح القاعدة المساعدة يشكل طورين سائلين غير ممتزجين بالمنتج المطلوب أو محلول من المنتج المطلوب في مذيب مناسب وتعد القاعدة المساعدة أولاً حرة بواسطة قاعدة قوية وتقطر القاعدة المساعدة الحرة بالتتابع في وجود المنتج المطلوب. ويقطر بعد ذلك المنتج المطلوب.

١٣- طريقة لتوقيف التفاعلات المحفزة بحمض، تتضمن تعادل الحفاز الحمضي في تفاعل كيميائي مع قاعدة مساعدة، وفيها

ب) القاعدة المساعدة والحمض يشكلان ملح يكون سائلاً عند درجات الحرارة التي عندها لم يكن المنتج المطلوب متحللاً بدرجة كبيرة أثناء طريقة فصل الملح السائل و

ج) ملح القاعدة المساعدة يشكل طورين سائلين غير ممتزجين بالمنتج المطلوب أو محلول من المنتج المطلوب في مذيب مناسب.