

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01809565.8

C07F 9/50

C07F 9/6568

C07F 9/6571

C07C 45/50

B01J 31/24

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1216889C

[22] 申请日 2001.5.16 [21] 申请号 01809565.8

[30] 优先权

[32] 2000.5.17 [33] EP [31] 00304171.2

[86] 国际申请 PCT/EP2001/005625 2001.5.16

[87] 国际公布 WO2001/087899 英 2001.11.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.15

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 E·德雷特 M·R·艾博哈特

P·G·普林吉尔

审查员 刘广南

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 11 页

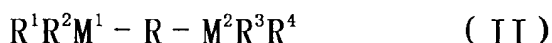
[54] 发明名称 可用于催化剂体系的双齿配体

[57] 摘要

本发明公开了具有结构式 II 的双齿配体, $R^1R^2M^1-R-M^2R^3R^4$, 其中 M^1 和 M^2 独立地为 P, As 或 Sb; R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 独立地表示叔烷基基团, 或 R^1 和 R^2 共同和/或 R^3 和 R^4 共同表示任选取代的二价环脂族基团, 这样两个自由价键接到 M^1 或 M^2 上, 和 R 表示被两个或更多取代基取代的在桥中包含 2-6 个原子的二价脂族桥联基。本发明公开了一种催化剂体系, 包括: (a) VIII 族金属阳离子源; (b) 该双齿配体源; 和 (c) 阴离子源。本发明还公开了该催化剂体系在任选取代的烯属或炔属不饱和化合物通过与一氧化碳和共反应物反应而羰基化的方法中的应用。

ISSN 1008-4274

1. 具有结构式II的双齿配体,



其中M¹和M²独立地为P, As或Sb; R¹, R², R³和R⁴独立地表示叔烷基基团, 或R¹和R²共同和/或R³和R⁴共同表示任选取代的二价环脂族基团, 这样两个自由价键接到M¹或M²上, 和R表示被两个或更多取代基取代的在桥中包含2-4个原子的二价脂族桥联基。

2. 根据权利要求1所要求的双齿配体, 其中M¹和M²都是磷原子。

3. 根据权利要求1或2所要求的双齿配体, 其中桥联基在桥中包含2-4个碳原子。

4. 根据任何一项权利要求1-3所要求的双齿配体, 其中取代基在与原子M¹和M²连接的桥联基的碳原子上取代。

5. 根据任何一项权利要求1-4所要求的双齿配体, 其中取代基是烷基基团。

6. 根据任何一项权利要求1-5所要求的双齿配体, 其中R¹和R²和/或R³和R⁴共同表示具有6至9个包括9个环原子的二价取代的或非取代的环亚烷基基团, 这样两个自由价键接到M¹或M²上。

7. 一种催化剂体系, 包括:

(a) VIII族金属阳离子源;

(b) 根据任何一项权利要求1-6所要求的双齿配体; 和

(c) 阴离子源。

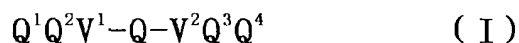
8. 一种羰基化任选取代的烯属或炔属不饱和化合物的方法, 其中与一氧化碳和共反应物在权利要求7所要求的催化剂体系的存在下反应。

9. 根据权利要求8所要求的方法, 其中氢用作共反应物。

10. 根据权利要求8所要求的方法, 其中具有活动氢原子的亲核化合物用作共反应物。

可用于催化剂体系的双齿配体

本发明涉及一种具有结构式I的双齿配体，



其中 V^1 和 V^2 独立地为P, As或Sb; Q^1, Q^2, Q^3 和 Q^4 表示烃基基团和R表示二价桥联基。本发明进一步涉及包含这种双齿配体、VIII族金属阳离子源和阴离子源的催化剂体系。另外, 本发明涉及一种通过与一氧化碳和共反应物在这种催化剂体系存在下反应而羰基化任选取代的烯属或炔属不饱和化合物的方法。

一种商业上重要的使用氢作为共反应物的羰基化反应是烯烃或炔烃的羰基化, 它们与一氧化碳和氢在过渡金属催化剂的存在下反应形成比前体烯烃或炔烃多一个碳原子的醛和/或醇。

根据催化剂, 反应条件和反应物, 随着副反应在较小或较大程度上发生, 加氢甲酰基化(hydroformylation)可在针对几种可能的异构体醛或醇的不同选择性下以不同产率进行。一般仅优选一种异构体产物。对于许多场合, 支化醛或醇的存在是不理想的。另外, 考虑到生物可降解性, 得到具有高含量线形异构体的产物被认为是有利的。对几种可能的异构体产物之一的选择性称作区域选择性。对于加氢甲酰基化, 区域选择性最好趋向在伯碳原子上的生成线形产物的反应。

另一种商业上重要的使用烷醇或水作为共反应物的羰基化反应是烯烃或炔烃的羰基化, 它们与一氧化碳和烷醇在VIII族金属催化剂的存在下反应形成酯、二酯或羧酸。这种羰基化的一个例子是乙烯与一氧化碳和丁醇用于制备丙酸丁酯的反应。

CA-A-2086285涉及二膦的制备, 其中烷烃, 烯烃或芳烃被两个有机膦基基团邻位取代。双齿二膦据说可用于制备用于聚酮制备的催化剂。在实施例13中, 给出了2,3-二(二异丁基膦基)戊烷的制备。

WO 9505354描述了烯属不饱和化合物的加氢甲酰基化，其中在包含VIII族金属阳离子，即阳离子钨，和双齿配体，即二膦的催化剂体系的存在下与一氧化碳和氢反应。在实施例46和47所示，1-辛烯与包含双齿二膦的催化剂体系的加氢甲酰基化导致对线形产物的可接受的选择性。结果表明，与使用具有连接两个磷原子的单取代的二价有机桥联基的双齿二膦，即1,2-二(1,4-环亚辛基膦基)丙烷相比，使用具有连接两个磷原子的未取代的二价有机桥联基的双齿二膦，即1,2-二-(1,4-环亚辛基膦基)乙烷对线形产物的更高选择性。因此，该专利文件提出，非取代的桥联基比取代的桥联基有利。

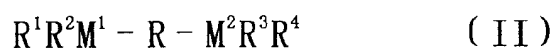
尽管WO9505354在对线形产物的这种区域选择性上获得了良好的结果，仍有改进的余地。这种需求尤其存在于更容易发生副反应的较小的烯属不饱和化合物。

EP-A-0495547的实施例28-36描述了乙烯与一氧化碳和正丁醇在具有连接两个磷原子的未取代的二价有机桥联基的双齿二膦，即1,3-二(二-异丙基膦基)丙烷；1,3-二(二-乙基膦基)丙烷；1,3-二(二-仲丁基膦基)丙烷，1,3-二(二-苯基膦基)丙烷的存在下的羧基化反应。所得的选择性为98%且转化率为100-1000 mol丙酸丁酯/mol Pd/hr。

尽管EP-A-0495547在选择性和活性方面获得了良好的结果，仍有改进的余地。

现已惊人地发现，如果羧基化在一种特征在于特定选择包含多取代桥联基的双齿配体的催化剂体系的存在下进行，可在区域选择性和/或活性方面获得意想不到的结果。

因此本发明，提供了一种具有结构式II的双齿配体，



其中 M^1 和 M^2 独立地为P, As或Sb; R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 独立地表示叔烷基基团，或 R^1 和 R^2 共同和/或 R^3 和 R^4 共同表示任选取代的二价环脂族基团，这样两个自由价键接到 M^1 或 M^2 上，和R表示被两个或更多取代基取代的在桥中

包含2-4个原子二价脂族桥联基。

惊人地发现，包含这种具有多取代的二价脂族桥联基的双齿配体的催化剂体系可得到对线形产物的高区域选择性和/或较高的活性。

在具有结构式II的双齿配体中， M^1 和 M^2 优选相同且更优选它们同时表示磷原子。

“桥”理解为原子 M^1 和 M^2 之间的最短连接。该桥可以是饱和或非饱和或可形成包含一个或多个环的任选取代的饱和或非饱和脂族环结构的一部分。桥还可包含杂原子如氮，硫，硅或氧原子。优选，至少连接到 M^1 和 M^2 上的桥中的原子是碳原子，更优选桥中的所有的原子是碳原子。

连接 M^1 和 M^2 的桥构成桥联基R的一部分，后者可以是饱和或不饱和且可以是任选取代的饱和或非饱和脂族环结构，如例如环己烷，环己烯，环戊烷或环戊烯。桥联基还可包含杂原子如氮，硫，硅或氧原子。不饱和键和/或杂原子可存在于桥联基R的每个部分，可以在桥内或桥外。如果桥联基R是环脂族环结构，该环可被一个或多个杂原子如氮，硫，硅或氧原子中断。脂族环结构还可被包括杂原子，烷基基团，环烷基基团和芳基基团的任何种类的取代基取代，都可以在桥内或桥外。

连接原子 M^1 和 M^2 的二价脂族桥联基R在桥中包含2-4个原子，更优选2-3个原子。优选，桥中的原子是碳原子。在桥中包含2个碳原子的二价脂族桥联基R是尤其优选的。

桥被至少两个取代基取代。优选该桥被2-4个取代基和更优选被2-3个取代基取代。最优选该桥被两个取代基取代。取代基可取代至桥的任何部分，但优选在连接到 M^1 和 M^2 上的桥联基的碳原子上取代。优选的桥联基因此是在桥中具有2-6个碳原子的桥联基R，其中连接到 M^1 和 M^2 上的桥联基的碳原子都被至少一个取代基所取代。连接到 M^1 和 M^2 上的桥联基的碳原子优选被仅一个取代基取代，但它们可被两个取代基取代。

除了连接到 M^1 和 M^2 上的碳原子，桥联基可在其它部分被包括杂原子，烷基基团，环烷基基团和芳基基团的任何种类的取代基所取代。

如果取代基在连接到原子 M^1 和 M^2 上的桥的碳原子上取代，该双齿配体具有手性C原子并可具有R, R, S, S或R, S内消旋形式或其混合物。内消

旋形式以及外消旋混合物都可使用。

桥上的取代基可以是单独的或连接的。如果取代基是连接的，整个的取代基和桥可共同形成为本文以上所述的脂族环结构的桥联基。取代基还可包含碳原子和/或杂原子。

合适的取代基包括包含杂原子如卤化物，硫，磷，氧和氮的基团。这些基团的例子包括氯化物，溴化物，碘化物，硫醇，和具有通式 H-O- ， $\text{X}^1\text{-O-}$ ， -S-X^1 ， -CO-X^1 ， -NH_2 ， -NHX^1 ， $\text{-NX}^1\text{X}^2$ ， $\text{-CO-NX}^1\text{X}^2$ ， -OH ， -PO_4 ， -NO_2 ， -NOH ， -CO ， -SO_2 ， -SOH 的基团，其中 X^1 和 X^2 独立地表示脂族基团，优选具有1-10个碳原子，更优选具有1-4个碳原子，如甲基，乙基，丙基和异丙基。

优选取代基是烃基基团。烃基基团本身可以是芳族，脂族或环脂族的。烃基基团可包含碳原子和杂原子。合适的烃基基团还可包括包含杂原子的基团如本文以上所述的那些。烃基基团包括直-链或支化饱和或非饱和的含碳基团。

合适的芳族烃基基团包括芳基基团如苯基基团或萘基基团，和烷基苯基基团如甲苯基基团。其中，优选用苯基基团取代。

优选烃基基团是烷基基团，优选具有1-10个碳原子，更优选1-4个碳原子。可以使用线形，支化或环状烷基基团。合适的烷基基团包括，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基和异丁基。更合适地使用甲基基团。

最优选，桥优选两个烷基基团，最优选两个甲基基团二取代。在一个有利的实施方案中，取代是邻位的。

可以使用的二价脂族桥联基的例子包括环戊烷，环戊烯，环己烷，环己烯，丁烷，1-丁烯，2-丁烯，戊烷，2-戊烯，二苯基乙烷，二乙基醚，1,2-二苯基丙烷，2,3-二苯基丁烷。

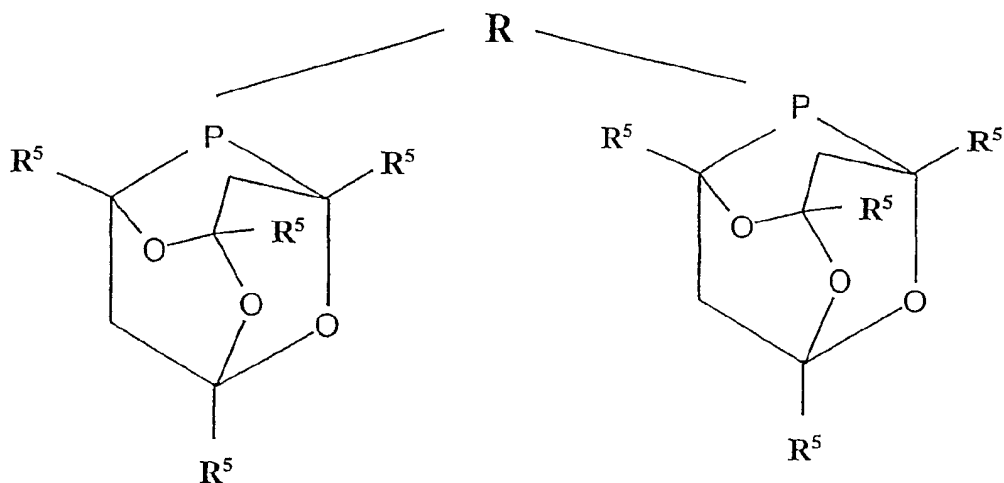
R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 可独立地表示叔烷基基团。叔烷基基团要理解为通过叔碳原子连接到磷原子上的烷基基团。叔烷基基团优选具有4-20个碳原子，更优选4-8个碳原子。合适的非环状叔烷基基团的例子是叔丁基，2-(2-甲基)丁基，2-(2-乙基)丁基，2-(2-甲基)戊基和2-(2-乙基)戊基基团。优选基团 R^1 - R^4 表示相同的叔烷基基团，最优选 R^1 - R^4 是叔丁基

基团。

可能的配体的例子包括2,3-二(二叔丁基膦基)丁烷,2,3-二(二叔丁基膦基)丁烯,2,4-二(二叔丁基膦基)戊烷,2,4-二(二叔丁基膦基)戊烯,1,2-二(二叔丁基膦基)环戊烷,1,2-二(二叔丁基膦基)戊-1-烯,2,3-二(二叔丁基膦基)戊烷,2,4-二(二叔丁基膦基)己烷,3,4-二(二叔丁基膦基)己烷,2,3-二[二-2-(2-甲基)丁基膦基]丁烷,2,3-二[二-2-(2-乙基)丁基膦基]丁烷。非常合适的双齿二膦是2,4-二(二叔丁基膦基)戊烷。

R^1 和 R^2 共同和/或 R^3 和 R^4 共同也可表示任选取代的二价环脂族基团。

特殊种类的二价环脂族基团包括三元环状结构。例如 R^1 和 R^2 和/或 R^3 和 R^4 可表示一种二价基团,该基团与它所连接的磷原子一起为其中一个或多个碳原子被杂原子替代的烷基取代的2-磷杂三环[3.3.1.1{3,7}]癸基基团或其衍生物。优选包含烷基取代的2-磷杂-三环[3.3.1.1{3,7}]癸基基团的配体是根据结构式III的化合物,其中 R^5 是具有1-6个碳原子的烷基基团,优选甲基。



可能的配体的例子包括2,3-P,P'-二(2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环[3.3.1.1{3,7}]癸基)丁烷和2,4-P,P'-二(2-磷杂-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧杂三环[3.3.1.1{3,7}]癸基)戊烷。这些配体可按照WO-A-9842717中的更详细描述而制成。

在一个特别优选的实施方案中， R^1 和 R^2 共同和/或 R^3 和 R^4 共同表示任选取代的二价环脂族基团。更优选 R^1 和 R^2 一起以及 R^3 和 R^4 一起都表示这种任选取代的二价环脂族基团。该任选取代的二价环脂族基团优选包含至少5个环原子和更优选包含6-10个环原子。有利的是，环脂族基团是环亚烷基基团，即与原子 M^1 或 M^2 形成二环基团。优选 M^1 和 M^2 都是磷且 R^1 、 R^2 和 M^1 一起以及 R^3 、 R^4 和 M^2 一起都表示磷杂二环烷基基团。在一个高度优选的实施方案中，该环状基团包含8个环原子并与磷原子一起形成9-磷杂二环壬基基团。9-磷杂二环壬基基团可具有几种异构体结构。就本发明而言，[3, 3, 1]和[4, 2, 1]异构体是优选的。 R^1 和 R^2 一起以及 R^3 和 R^4 一起都可具有相同的或分别不同的异构体结构。优选 R^1 和 R^2 一起以及 R^3 和 R^4 一起都具有[3, 3, 1]结构。具有高含量的具有[3, 3, 1]结构磷杂二环壬基基团的双齿二膦配体的双齿二膦组合物可按照非提前出版的欧洲专利申请No. 01300866.9所述制成。

由 R^1 与 R^2 或 R^3 与 R^4 形成的二价环脂族基团的取代基(如果有的话)可以是具有1-4个碳原子的烷基基团。原则上，所有的环原子是碳原子，但不排除在环中包含一个或多个杂原子，如氧或氮原子的二价环状基团。合适的二价环状基团的例子是1, 4-环亚己基，1, 4-亚环庚基，1, 3-亚环庚基，1, 2-环亚辛基，1, 3-环亚辛基，1, 4-环亚辛基，1, 5-环亚辛基，2-甲基-1, 5-环亚辛基，2, 6-二甲基-1, 4-环亚辛基和2, 6-二甲基-1, 5-环亚辛基基团。优选的二价环状基团选自1, 4-环-亚辛基，1, 5-环-亚辛基，和其甲基(二)取代的衍生物。

优选的双齿配体的例子包括2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[3, 3, 1]壬基)-丁烷，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[4, 2, 1]壬基)-丁烷，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[3, 3, 1]壬基)-丁-2-烯，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[4, 2, 1]壬基)-丁-2-烯，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[3, 3, 1]壬基)-戊烷，2, 4-PP'-二(9-磷杂二环[3, 3, 1]壬基)-戊烷，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[4, 2, 1]壬基)-戊烷，2, 4-PP'-二(9-磷杂二环[4, 2, 1]壬基)-戊烷，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[3, 3, 1]壬基)-戊-2-烯，2, 3-PP'-二(9-磷杂二环[4, 2, 1]壬基)-戊-2-烯，1, 2-PP'-二(9-磷杂二环[3, 3, 1]壬

基)-环戊烷, 1,2-PP'-二(9-磷杂二环[4,2,1]壬基)-环戊烷, 1,2-PP'-二(9-磷杂二环[3,3,1]壬基)-环己烷, 1,2-PP'-二(9-磷杂二环[4,2,1]壬基)-环己烷及其混合物。

这些配体可通过将P-环亚辛基氢化物(磷杂二环壬烷氢化物)和丁基锂反应生成锂环亚辛基磷化物(锂化磷杂二环壬烷)而制成。后一磷化物以合适的方式与被合适的离去基团, 优选甲苯磺酸盐或环状硫酸盐取代的脂族基团反应。优选的脂族基团是具有环状硫酸盐结构作为离去基团的那些, 如环状取代的或非取代的链烷二醇硫酸酯, 也称作环状烷基硫酸盐。例如, 2,4-PP'-二(9-磷杂二环[3,3,1]壬基)-戊烷可通过将磷杂二环壬烷氢化物和丁基锂反应生成相应的锂磷化物并随后将该锂磷化物, 在例如0℃或环境温度(25℃)下在四氢呋喃中, 与2,4戊烷二醇二对甲苯磺酸酯反应而制成。2,3-PP'-二(9-磷杂二环[3,3,1]壬基)-丁烷可例如通过将磷杂二环壬烷氢化物和丁基锂反应生成相应的磷化锂并随后将该磷化锂与2,3-丁烷二醇环状硫酸酯(IUPAC名称, 环状2,3-丁基硫酸酯), 在例如四氢呋喃中在0℃至回流温度的温度下反应而制成。

P-环-亚辛基氢化物(磷杂二环壬烷氢化物)可适宜地按照Elsner等人(Chem. Abstr. 1978, vol. 89, 180154x)所述而制成。

本发明进一步提供一种催化剂体系, 包括:(a)VIII族金属阳离子源;(b)上述的双齿配体;和(c)阴离子源。

在本说明书中, VIII族金属确定为金属铈, 镍, 钯和铂。其中, 钯和铂是优选的。

合适的金属源的例子是铂或钯化合物如钯或铂和硝酸、硫酸或磺酸的盐, 铂或钯和具有最高12个碳原子的羧酸的盐, 钯-或铂配合物, 如与一氧化碳或乙酰丙酮化物的配合物, 或与固体材料如离子交换剂结合的钯或铂。乙酸钯(II)和乙酰丙酮铂(II)是优选的金属源的例子。

作为阴离子源, 可以使用能产生这些阴离子的任何化合物。合适地, 酸, 或其盐用作阴离子源, 例如可参与铂族金属的盐的上述任何酸。

在本发明的催化剂体系中, 优选将在18℃下在水溶液中测定的pKa

值低于6,更优选低于5的酸用作阴离子源。

合适的阴离子的典型例子是羧酸,磷酸,硫酸,磺酸和卤化羧酸如三氟乙酸的阴离子。

可以使用羧酸包括具有最高12个碳原子的羧酸,例如,戊酸,新戊酸,丙酸和丙烯酸。

磺酸是尤其是优选的,例如甲烷磺酸,三氟甲烷磺酸,叔-丁烷-磺酸,对甲苯磺酸和2,4,6-三甲基苯-磺酸。

另外,配合物阴离子是合适的,如通过Lewis酸如 BF_3 , AlCl_3 , SnF_2 , $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, SnCl_2 或 GeCl_2 ,与质子酸,如磺酸,如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或氢卤酸如 HF 或 HCl 的结合,或Lewis酸与醇的结合而产生的阴离子。这些配合物阴离子的例子是 BF_4^- , SnCl_3^- , $[\text{SnCl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 和 PF_6^- 。

本发明进一步提供一种通过与一氧化碳和共反应物在上述催化剂体系的存在下羰基化任选取代的烯属或炔属不饱和化合物的方法。

用作起始原料的烯属或炔属不饱和化合物优选为每分子具有2-20个碳原子的烯属或炔属不饱和化合物,或其混合物。它们可每分子包含一个或多个不饱和键。优选的是具有2-6个碳原子的化合物,或其混合物。烯属或炔属不饱和化合物还可包含官能团或杂原子,如氮,硫或氧。例子包括不饱和羧酸,这些酸的酯或烯炔腈。

在一个优选的实施方案中,烯属或炔属不饱和化合物是烯炔或烯炔混合物。在本发明的一个优选的方法中,这些烯炔可通过与一氧化碳和共反应物在对线形产物高区域选择性下的反应而转化。合适的烯属或炔属不饱和化合物包括例如乙炔,乙烯,丙烯,丁烯,异丁烯,戊烯,戊烯腈和3-戊烯酸甲基酯。

在本发明的方法中,不饱和起始原料和所形成的产物可用作反应稀释剂。因此,无需使用单独的溶剂。但羰基化反应可适宜地在另外存在溶剂的情况下进行。为此,推荐饱和烃,如石蜡和异烷烃以及醇,所述饱和烃和醇优选具有4-10个碳原子/每个分子,如丁醇,乙基己醇-1,壬醇-1,或作为羰基化产物形成的一般意义上的醇;醚如2,5,8-三氧杂

壬烷(二甘醇二甲醚),二乙基醚和茴香醚,和酮,如甲基丁基酮。包含砜或基本上由其制成的溶剂也是优选的。砜是特别优选的,例如二烷基砜如二甲基砜和二乙基砜和环状砜,如环丁砜(四氢噻吩-2,2-二氧化物),环丁砜,2-甲基环丁砜和2-甲基-4-乙基环丁砜。

催化剂体系的用量并不关键且可在宽限度内变化。通常使用的量是 10^{-8} 至 10^{-1} ,优选 10^{-7} 至 10^{-2} 摩尔原子的VIII族金属/每摩尔烯属不饱和化合物。参与物在催化剂体系中的量适宜地选择使得每摩尔原子的铂基团金属使用0.5-10,优选1-6摩尔的双齿配体,0.5-15,优选1-8摩尔阴离子源或配合物阴离子源。

另外,少量的包含卤化物阴离子,如例如HI或HCl源的催化剂促进剂的存在可产生明显有利的作用,这样该转化反应即使在温和的温度下也以高速率进行。

对于加氢甲酰基化,共反应物可以是分子氢,或更多一般为氢化物源。一氧化碳和氢可以等摩尔或非等摩尔比率,如在5:1-1:5,优选3:1-1:3范围内的比率供给。优选它们以2:1-1:2范围内的比率供给。

羧基化可合适地在温和的反应条件下进行。因此推荐在50-200℃范围内的温度,优选的温度是70-160℃。在5-100 bar范围内的反应压力是优选的,可以选择较低或较高的压力,但这不被认为是特别有利的。另外,较高的压力需要特殊设备供应。

所要求的催化剂体系也可用于非加氢甲酰基化的转化反应。一般来说,共反应物可表示为NuH,其中Nu表示共反应物在去除氢原子之后剩余的亲核部分。共反应物的性质极大地决定了所形成的产物的种类。优选共反应物是具有活动氢原子的亲核化合物,如醇,酸,胺或水。对于醇XOH(X是含碳的部分),XO部分表示为Nu,因此产物是酯。

类似地,酸XCOOH(Nu=XC00)的使用会在单羧基化反应的产物中引入酸酐基团;氨(Nu=NH₂)或胺XNH₂(Nu=XNH)或X₂NH(Nu=X₂N)的使用会引入酰胺基团;硫醇XSH(Nu=XS)的使用会引入硫代酯基团;而水(Nu=OH)的使用会引入羧基基团。

优选的共反应物是水,链烷醇和氢。

优选的链烷醇是每分子具有1-20, 更优选具有1-6个碳原子的链烷醇和每分子具有2-20, 更优选2-6个碳原子的链烷二醇。链烷醇可以是脂族, 环脂族或芳族的。在本发明方法中合适的烷醇包括甲醇, 乙醇, 乙二醇, n-丙醇, 1, 3-丙二醇, 异丙醇, 丁醇, 异丁醇, 叔丁醇, 戊醇, 己醇, 环己醇和苯酚。

本发明通过以下非限定性实施例说明。

实施例1

实施例1在250 ml磁力搅拌的高压釜中进行。向高压釜中装入10 ml 丙烯, 40 ml 茴香醚和10 ml 环丁砜, 0.25 mmol 乙酰丙酮铂(II), 0.3 mmol 内消旋(R, S)2, 3-二[(环-亚辛基)膦基]丁烷, 0.3 mmol SnCl_2 和0.3 mmol HCl。在冲洗之后, 将高压釜用一氧化碳和氢加压至分压分别为30 bar。随后, 将反应器密封并将内容物加热至100℃, 然后在该温度下保持至反应基本上完成。完全的丙烯转化出现在0.5 hr内, 羧基化的起始速率是1000 mol CO/克原子铂/小时。羧基化的起始速率定义为在头30%丙烯转化过程中消耗一氧化碳的平均速率。冷却之后, 将样品从反应器内容物中取出并通过气液色谱分析。对线形产物正丁醛的选择性是99.0%。

对比例A

重复实施例1, 不同的是使用0.3 mmol 配体1, 2-二[(环-亚辛基)膦基]乙烷作为配体替代0.3 mmol 内消旋2, 3-二[(环-亚辛基)膦基]丁烷。观察到类似速率的反应。在气液色谱分析之后发现, 对线形产物正丁醛的选择性是95.5%。

实施例2

实施例2在250 ml磁力搅拌的高压釜中进行。向高压釜中装入50 ml 丁醇, 0.25 mmol 乙酸钨(II), 0.33 mmol 内消旋(R, S)2, 3-PP'-二(磷杂二环[3.3.1]壬基)丁烷, 0.75 ml 丙酸, 和0.025 mmol HI。冲洗之后, 将高压釜用一氧化碳加压至分压15 bar和用乙烯加压至分压10 bar。随后, 将反应器密封并将内容物加热至115℃, 然后在该温度下保持1小时。羧基化的起始速率是1490 mol CO/克原子钨/小时。羧基化的起

始速率定义为在头30% 乙烯转化过程中消耗一氧化碳的平均速率。冷却之后,将样品从反应器内容物中取出并通过气液色谱分析。转化率基本上是100%。对丙酸丁酯的选择性是99%。

对比例B

重复实施例2,不同的是使用0.4 mmol 1,2-PP'-二(9-磷杂二环壬基)乙烷)作为配体替代0.33 mmol内消旋(R,S)2,3-PP'-二(磷杂二环[3.3.1]壬基)丁烷。羧基化的起始速率是840 mol CO/克原子钨/小时。转化率基本上是100%。观察到类似的丙酸丁酯选择性。

实施例3

实施例3在250 ml磁力搅拌的高压釜中进行。向高压釜中装入30 ml 丁醇-1, 0.25 mmol乙酰丙酮铂(II), 0.3 mmol内消旋(R,S)2,3-PP'-二(磷杂二环[3.3.1]壬基)丁烷, 30 ml二甘醇二甲醚, 0.3 mmol磷酸。在冲洗之后,将高压釜用一氧化碳和氢加压至分压分别为30 bar和用乙炔加压至分压1.5 bar。随后,将反应器密封并将内容物加热至125℃,然后在该温度下保持5小时。羧基化的起始速率是2500 mol CO/克原子铂/小时。转化率基本上是100%。丙烯酸丁酯选择性是98%。

对比例C

重复实施例2,不同的是使用0.4 mmol 1,2-PP'-二(9-磷杂二环壬基)乙烷)作为配体替代0.33 mmol内消旋(R,S)2,3-PP'-二(磷杂二环[3.3.1]壬基)丁烷。羧基化的起始速率是1270 mol CO/克原子铂/小时。转化率是80%。丙烯酸丁酯选择性是98%。