



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106459331 B

(45)授权公告日 2019.09.13

(21)申请号 201580024885.1

(22)申请日 2015.05.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459331 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
14167823.5 2014.05.12 EP
15154978.9 2015.02.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/060062 2015.05.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/173111 EN 2015.11.19

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72)发明人 T.E.米勒 C.居特勒 S.巴素

I.拉托雷 C.兰格黑尔德

W.莱特纳

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 赵苏林 万雪松

(51)Int.Cl.
C08G 18/00(2006.01)
C08G 18/16(2006.01)
C08G 18/22(2006.01)

(56)对比文件
US 5126423 A,1992.06.30,
EP 0296450 A1,1988.12.28,
US 5126423 A,1992.06.30,
EP 0296450 A1,1988.12.28,
CN 104797614 A,2015.07.22,
US 3687897 A,1972.08.29,
W0 8606734 A1,1986.11.20,

审查员 赵金玲

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

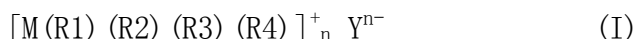
用于合成噁唑烷酮化合物的催化剂

(57)摘要

本发明涉及用于以高活性选择性地生产噁唑烷酮化合物的方法,其包括使异氰酸酯化合物与环氧化物化合物在作为催化剂的鎓盐的存在下发生反应的步骤,并且涉及可以通过所述方法得到的噁唑烷酮化合物。本发明还涉及聚噁唑烷酮化合物,其可以通过使多异氰酸酯化合物与多环氧化物化合物在作为催化剂的鎓盐的存在下进行反应来获得,其具有 $\geq 78\%$ 的对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性。

1. 用于生产噁唑烷酮化合物的方法, 其包括使异氰酸酯化合物与环氧化物化合物在催化剂的存在下发生反应的步骤,

其特征在于, 所述催化剂由通式 (I) 表示:



其中,

M是磷或锑,

(R1)、(R2)、(R3)、(R4) 各自互相独立地选自含有1至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的直链或支链烷基基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的脂环族基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被一个或多个含有1至10个碳原子的烷基基团和/或含杂原子取代基和/或杂原子取代的芳基基团,

但是,

(R4) 不同于 (R1)、(R2) 和 (R3), 并且

其中, (R4) 选自含有3至6个碳原子的支链烷基基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6个碳原子的被含杂原子基团取代的芳基基团,

但是,

(R1)、(R2) 为含有6至18个碳原子的芳基基团,

Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子, 并且

n是1、2或3的整数。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, M是磷。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, (R1)、(R2)、(R3) 互相独立地为含有6至18个碳原子的芳基基团。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, (R1)、(R2) 和 (R3) 各自为苯基。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, (R4) 选自含有3至6个碳原子的支链烷基基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及被至少一个含杂原子基团取代的苯基, 其中, 所述杂原子选自O、N和/或S。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, (R4) 选自含有3至6个碳原子的支链烷基基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及被O-甲基、O-乙基、O-丙基、O-丁基、O-苯基、N-(甲基)₂-、N-(乙基)₂-、N-(苯基)₂-、S-甲基、S-乙基、S-丙基、S-丁基、或者S-苯基-基团取代的苯基。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, (R4) 选自异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-己基、3-己基、2-乙基-己基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、CH₂-环戊基、CH₂-环己基、CH₂-环庚基、CH₂-降冰片基、CH₂-双环-[2.2.1]-庚基、CH₂-金刚烷基、CH₂-双环-[2.2.2]-辛基、CH₂-扭曲烷基、CH₂-双环-[3.3.3]-十一烷基、2-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-丙氧基苯基、4-丙氧基苯基、2-异丙氧基苯基、4-异丙氧基苯基、2-苯氧基苯基、4-苯氧基苯基、2-(N,N-二甲基氨基)苯基、4-(N,N-二甲基氨基)苯基、2-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、4-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、2-(N,N-二乙基氨基)-苯基、4-(N,N-二乙基氨基)-苯基、2-(N-吡咯烷基)-苯基、4-(N-吡咯烷基)-

苯基、2-(甲硫基)-苯基、4-(甲硫基)-苯基、2-(乙硫基)-苯基和4-(乙硫基)-苯基。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 将所述异氰酸酯化合物以连续或者分步骤方式添加至环氧化物化合物, 所述分步骤方式在分步骤添加中具有两个或更多个单独的添加步骤,

其中, 在每个单独的添加步骤中, 所添加的异氰酸酯化合物的量为待添加的异氰酸酯化合物的总量的 ≤ 50 重量%。

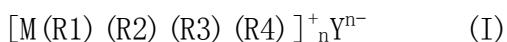
9. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 所述反应在 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 280^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

10. 噁唑烷酮化合物, 其通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法, 以 $\geq 78\%$ 和 $\leq 100\%$ 之间的对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性来获得, 且其中所述噁唑烷酮化合物的数均分子量 M_n 在 $\geq 2'000\text{ g/mol}$ 至 $\leq 200'000\text{ g/mol}$ 的范围, 按照凝胶渗透色谱法(GPC)确定。

11. 低聚或聚合的噁唑烷酮化合物, 其包含至少一个衍生自异氰酸酯化合物的单元和至少两个衍生自环氧化物化合物的单元, 其通过根据权利要求1至9中任一项所述的方法, 使用每分子具有两个NCO基团的异氰酸酯化合物和每分子具有两个环氧基团的环氧化物化合物来获得, 且其中所述低聚或聚合的噁唑烷酮化合物的数均分子量 M_n 在 $\geq 2'000\text{ g/mol}$ 至 $\leq 200'000\text{ g/mol}$ 的范围, 按照凝胶渗透色谱法(GPC)确定。

12. 根据权利要求11所述的化合物, 其包含至少一个末端的环氧化物和/或异氰酸酯基团或者包含至少一个对环氧化物和/或异氰酸酯基团而言非反应性的末端基团。

13. 根据通式(I)所述的化合物用于以 $\geq 78\%$ 的对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性制造低聚或聚合的噁唑烷酮化合物的用途,



其中,

M是磷或锑,

(R1)、(R2)、(R3)、(R4)各自互相独立地选自含有1至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的直链或支链烷基基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的脂环族基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被一个或多个含有1至10个碳原子的烷基基团和/或含杂原子取代基和/或杂原子取代的芳基基团,

但是,

(R4)不同于(R1)、(R2)、和(R3), 并且选自

含有3至22个碳原子的支链烷基基团、含有3至22个碳原子的脂环族基团、含有3至22个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被一个或多个含有1至10个碳原子的烷基基团和/或含杂原子取代基和/或杂原子取代的芳基基团,

但是,

(R1)、(R2)为含有6至18个碳原子的芳基基团,

Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子, 并且

n是1、2或3的整数。

用于合成噁唑烷酮化合物的催化剂

[0001] 本发明涉及用于选择性地生产噁唑烷酮化合物的方法,其包括使异氰酸酯化合物与环氧化物化合物在作为催化剂的鎘盐的存在下发生反应的步骤,并且涉及可以通过所述方法得到的噁唑烷酮化合物。本发明进一步涉及用于生产低聚噁唑烷酮和/或聚噁唑烷酮化合物的方法,其包括使多异氰酸酯化合物与多环氧化物化合物在所述催化剂的存在下发生反应的步骤。本发明进一步涉及具有 $\geq 78\%$ 的对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体(regioisomer)的区域选择性的噁唑烷酮、低聚噁唑烷酮和/或聚噁唑烷酮化合物。

[0002] 噁唑烷酮是在制药应用中广泛使用的结构模体(motifs),并且环氧化物和异氰酸酯的环加成看上去是用以生产它们的方便的一锅法合成路线。对于噁唑烷酮的合成而言,早期的报告中常见的是昂贵的催化剂、反应性极性溶剂、长反应时间和低化学选择性(M. E. Dyen和D. Swern, Chem. Rev., 67, 197 (1967); X. Zhang和W. Chen, Chem. Lett., 39, 527 (2010); M. T. Barros和A. M. F. Phillips, Tetrahedron: Asymmetry, 21, 2746 (2010); H.-Y. Wu, J.-C. Ding和Y.-K. Liu, J. Indian Chem. Soc., 80, 36 (2003); C. Qian和D. Zhu, Synlett, 129 (1994))。需要用以形成噁唑烷酮的替代的途径,所述途径允许高反应速率并能够以高化学选择性和对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的高区域选择性来获得噁唑烷酮部分。

[0003] 未公开的欧洲专利申请第12192611.7号涉及用于生产噁唑烷酮化合物的方法,其包括使异氰酸酯化合物与环氧化物化合物在路易斯酸催化剂的存在下发生反应的步骤。公开了鎘催化剂的使用。但没有公开关于鎘盐的取代形式的活性和选择性。特别是使用铈催化剂(Ph_4SbBr)作为路易斯酸性催化剂,其具有一定的毒性。

[0004] EP 0296450公开了用于由双环氧化物和二异氰酸酯生产包含多环氧化物的低聚噁唑烷酮的方法。需要的是,所使用的双环氧化物带有对应于至少2的OH-数的羟基基团,并且二环氧化物和二异氰酸酯内的环氧化物和异氰酸酯基团之间的摩尔比为1.4至2.5。反应在140°C和180°C之间的温度下进行。所要求保护的催化剂为烷基-和芳基-取代的磷鎘盐;在实施例中,使用了四丁基溴化磷鎘和苯甲基三苯基溴化磷鎘。提及了对噁唑烷酮的高选择性和抑制三聚反应。没有讨论区域选择性,并且通过二环氧化物内的羟基基团引起化学选择性。

[0005] EP 0343064公开了用于由多异氰酸酯、多环氧化物和催化剂制备热固性树脂的方法。所使用的催化剂是锡化合物以及铈鎘和磷鎘盐。观察到相比于异氰脲酸酯的对噁唑烷酮的高选择性。没有讨论区域选择性。

[0006] US 3687897公开了用于通过使异氰酸酯与环氧化物在磷鎘催化剂,例如四丁基溴化磷鎘的存在下发生反应来制备噁唑烷酮的方法。实施例公开了使用四丁基溴化磷鎘或者四丁基碘化磷鎘催化剂。没有讨论磷鎘盐上的取代基的影响。在磷原子上具有三个苯基取代基的磷鎘盐被认为对异氰酸酯和环氧化物的反应而言是非活性的。没有讨论反应的区域选择性和化学选择性。

[0007] WO 86/06734 A1公开了用于制备含有相对小比例的三聚多异氰酸酯的基于聚异氰脲酸酯的聚噁唑烷酮聚合物的方法。异氰脲酸酯化合物的量低于15摩尔%。所使用的催化

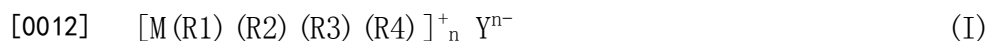
剂是有机铈碘化物盐。没有讨论反应的区域选择性。

[0008] 因此,期望的是提供用于通过使异氰酸酯化合物与环氧化物化合物发生反应来生产噁唑烷酮以及低聚和聚合的噁唑烷酮化合物的催化剂体系,所述催化剂体系使得短的反应时间成为可能,并且提供具有高化学选择性和 $\geq 78\%$ 的对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性的噁唑烷酮化合物。在通过使二异氰酸酯与二环氧化物在根据本发明的催化剂体系的存在下发生反应来进行聚噁唑烷酮的制造中,应当避免某些副反应以获得具有有用的特性的聚合物。这样的不合需要的副反应包括例如异氰酸酯三聚成异氰脲酸酯基团、碳二亚胺和环氧化物的均聚物的形成。如果期望的是具有几乎线性的聚合物主链和热塑性特性的聚噁唑烷酮化合物,则涉及对噁唑烷酮化合物的高化学选择性的本说明书是特别严格的。特别地,由于异氰脲酸酯基团的形成会导致聚合物链的交联,因此应当抑制该副反应。

[0009] 根据本发明,这通过使用特殊的铈盐作为催化剂来实现。这样的特定的铈盐的使用导致异氰酸酯和环氧化物的反应中的高速率,并且能够生产具有高化学选择性以及所期望的 $\geq 78\%$ 的对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性的噁唑烷酮化合物。

[0010] 出人意料的是,已发现,铈阳离子的取代形式决定了催化剂的活性和选择性。

[0011] 因此,本发明的主题是用于生产噁唑烷酮化合物的方法,其包括使异氰酸酯化合物与环氧化物化合物在催化剂的存在下发生反应的步骤,其特征在于,所述催化剂由通式(I)表示:



[0013] 其中,

[0014] M是磷或铈,

[0015] (R1)、(R2)、(R3)、(R4)各自互相独立地选自含有1至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的直链或支链烷基基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的脂环族基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被一个或多个含有1至10个碳原子的烷基基团和/或含杂原子取代基和/或杂原子取代的芳基基团,

[0016] 但是,

[0017] (R4)不同于(R1)、(R2)和(R3),并且选自

[0018] 含有3至22个碳原子、优选3至6个碳原子、特别优选4个碳原子的支链烷基基团、含有3至22个碳原子、优选3至15个碳原子、特别优选3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至22个碳原子、优选3至15个碳原子、特别优选3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被一个或多个含有1至10个碳原子的烷基基团和/或含杂原子取代基和/或杂原子取代的芳基基团,

[0019] 但是,

[0020] (R1)、(R2)为含有6至18个碳原子、优选6个碳原子的芳基基团,

[0021] Y是卤离子(halide)、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子,并且

[0022] n是1、2或3的整数。

[0023] 如在本文中使用的,术语“噁唑烷酮化合物”意在表示可通过异氰酸酯化合物与环

氧化物化合物的反应获得的噁唑烷酮化合物。术语“噁唑烷酮化合物”意在包括可通过多异氰酸酯与多环氧化物的反应获得的在分子中具有至少两个噁唑烷酮部分的聚噁唑烷酮化合物。

[0024] 如在本文中使用的,术语“异氰酸酯化合物”意在表示单异氰酸酯化合物、多异氰酸酯化合物(具有两个或更多个NCO基团)、NCO-封端的缩二脲、异氰脲酸酯、脲二酮(uretdione)、氨基甲酸酯和NCO-封端的预聚物。术语“单异氰酸酯化合物”意在表示具有一个异氰酸酯基团的异氰酸酯化合物。术语“多异氰酸酯化合物”意在表示具有至少两个异氰酸酯基团的异氰酸酯化合物。术语“二异氰酸酯化合物”意在表示具有两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物。

[0025] 如在本文中使用的,术语“环氧化物化合物”意在表示单环氧化物化合物、多环氧化物化合物(具有两个或更多个环氧化物基团)和环氧化物封端的预聚物。术语“单环氧化物化合物”意在表示具有一个环氧基团的环氧化物化合物。术语“多环氧化物化合物”意在表示具有至少两个环氧基团的环氧化物化合物。术语“二环氧化物化合物”意在表示具有两个环氧基团的环氧化物化合物。

[0026] 如在本文中使用的,术语“鎓盐”意在表示特定的磷鎓和锑鎓阳离子与适当选择的阴离子的组合。

[0027] 适合的单异氰酸酯化合物的实例是异氰酸甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸正丙酯、异氰酸异丙酯、异氰酸正丁酯、异氰酸异丁酯、异氰酸叔丁酯、异氰酸正戊酯、异氰酸正己酯、异氰酸环己酯、 ω -氯六亚甲基异氰酸酯、异氰酸正庚酯、异氰酸正辛酯、异氰酸异辛酯、异氰酸2-乙基己酯、异氰酸2-降冰片基甲酯、异氰酸壬酯、异氰酸2,3,4-三甲基环己酯、异氰酸3,3,5-三甲基环己酯、异氰酸癸酯、异氰酸十一酯、异氰酸十二酯、异氰酸十三酯、异氰酸十四酯、异氰酸十五酯、异氰酸十六酯、异氰酸十八酯、异氰酸硬脂醇酯、异氰酸3-丁氧基丙酯、异氰酸3-(2-乙基己氧基)-丙酯、异氰酸6-氯己酯、异氰酸苯甲酯、异氰酸苯酯、异氰酸邻甲苯酯、异氰酸间甲苯酯、异氰酸对甲苯酯、异氰酸二甲基苯酯(技术混合物和单独异构体)、异氰酸4-戊基苯酯、异氰酸4-环己基苯酯、异氰酸4-十二烷基苯酯、异氰酸邻甲氧基苯酯、异氰酸间甲氧基苯酯、异氰酸对甲氧基苯酯、异氰酸氯苯酯(2,3,4-异构体)、不同的异氰酸二氯苯酯异构体、异氰酸4-硝基苯酯、异氰酸3-三氟甲基苯酯、异氰酸1-萘酯。

[0028] 优选的单异氰酸酯化合物是异氰酸苯甲酯、异氰酸苯酯、异氰酸邻甲苯酯、异氰酸间甲苯酯、异氰酸对甲苯酯、异氰酸二甲基苯酯(技术混合物和单独异构体)、异氰酸4-环己基苯酯和异氰酸邻甲氧基苯酯、异氰酸间甲氧基苯酯、异氰酸对甲氧基苯酯。

[0029] 还可以使用两种或更多种上述单异氰酸酯化合物的混合物。

[0030] 多异氰酸酯化合物的实例是四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(THDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、3-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷(H_{12} -MDI)、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸根合-2,2-二环己基丙烷、聚(六亚甲基二异氰酸酯)、八亚甲基二异氰酸酯、亚甲基苯基- α ,4-二异氰酸酯、聚(丙二醇)亚甲基苯基-2,4-二异氰酸酯封端的2,4,6-三甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、聚(乙二醇己二酸酯)亚甲基苯基-2,4-二异氰酸酯封端的2,4,6-三甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4-氯-6-甲基-1,3-亚苯基二异

氰酸酯、聚[1,4-亚苯基二异氰酸酯-共-聚(1,4-丁二醇)]二异氰酸酯、聚(氧化四氟亚乙基-共聚-氧化二氟亚甲基) α , ω -二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合丁烷、1,8-二异氰酸根合辛烷、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-二异氰酸根合甲苯或2,5-二异氰酸根合甲苯或2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)或者这些异构体的混合物;4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷或2,2'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)或者这些异构体的混合物;4,4'-二异氰酸根合-2,2-二苯基丙烷-对二甲苯二异氰酸酯或2,2'-二异氰酸根合-2,2-二苯基丙烷-对二甲苯二异氰酸酯和 α , α , α' , α' -四甲基-间二甲苯二异氰酸酯或 α , α , α' , α' -四甲基-对二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、它们的混合物;或者上述异氰酸酯的缩二脲、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯或脲二酮。

[0031] 优选的多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、3-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷(H₁₂-MDI);2,4-二异氰酸根合甲苯、或2,5-二异氰酸根合甲苯、或2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)、或者这些异构体的混合物;4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷或2,2'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)、或者这些异构体的混合物。

[0032] 还可以使用两种或更多种上述多异氰酸酯的混合物。

[0033] 单环氧化物化合物的实例是环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、丁二烯单环氧化物、1,2-环氧己烷、环氧环己烷、乙烯基环己烯单氧化物、柠檬烯单氧化物、C₁₀-C₁₈ α -烯烃的氧化物、氧化苯乙烯、不饱和脂肪酸C₁-C₁₈烷基酯的环氧化物、甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、戊基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、环己基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、C₁₀-C₁₈烷基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯甲基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、1-萘基缩水甘油醚、2-萘基缩水甘油醚、2-氯苯基缩水甘油醚、4-氯苯基缩水甘油醚、4-溴苯基缩水甘油醚、2,4,6-三氯苯基缩水甘油醚、2,4,6-三溴苯基缩水甘油醚、五氟苯基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、间甲苯基缩水甘油醚、对甲苯基缩水甘油醚、乙酸缩水甘油酯、环己基甲酸缩水甘油酯、苯甲酸缩水甘油酯、和N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺。

[0034] 优选的单环氧化物化合物是环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯、丁基缩水甘油醚、苯甲基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、对甲苯基缩水甘油醚、4-叔丁基苯基缩水甘油醚。

[0035] 还可以使用上述单环氧化物化合物的混合物。

[0036] 二环氧化物化合物是例如丁二烯二环氧化物、乙烯基环己烯二环氧化物、柠檬烯二环氧化物、双不饱和脂肪酸C₁-C₁₈烷基酯的二环氧化物、乙二醇二环氧甘油醚、二(乙二醇)二环氧甘油醚、聚(乙二醇)二环氧甘油醚、丙二醇二环氧甘油醚、二(丙二醇)二环氧甘油醚、聚(丙二醇)二环氧甘油醚、新戊二醇二环氧甘油醚、聚丁二烯二环氧甘油醚、1,6-己二醇二环氧甘油醚、氢化双酚-A二环氧甘油醚、1,2-二羟基苯二环氧甘油醚、间苯二酚二环氧甘油醚、1,4-二羟基苯二环氧甘油醚、双酚-A二环氧甘油醚、聚丁二烯-双酚-A-嵌段共聚物的二环氧甘油醚、邻苯二甲酸二环氧丙酯、间苯二甲酸二环氧丙酯、对苯二甲酸二环氧丙酯。

[0037] 优选的二环氧化物化合物是丁二烯二环氧化物、双不饱和脂肪酸C1-C18烷基酯的二环氧化物、乙二醇二环氧甘油醚、二(乙二醇)二环氧甘油醚、聚(乙二醇)二环氧甘油醚、丙二醇二环氧甘油醚、二(丙二醇)二环氧甘油醚、聚(丙二醇)二环氧甘油醚、新戊二醇二环氧甘油醚、1,6-己二醇二环氧甘油醚、氢化双酚-A二环氧甘油醚、1,2-二羟基苯二环氧甘油醚、间苯二酚二环氧甘油醚、1,4-二羟基苯二环氧甘油醚、双酚-A二环氧甘油醚、邻苯二甲酸二环氧丙酯、间苯二甲酸二环氧丙酯、对苯二甲酸二环氧丙酯。

[0038] 还可以使用两种或更多种上述二环氧化物的混合物。

[0039] 多环氧化物化合物是例如丙三醇多环氧甘油醚、三羟甲基丙烷多环氧甘油醚、季戊四醇多环氧甘油醚、二丙三醇多环氧甘油醚、聚丙三醇多环氧甘油醚、山梨醇多环氧甘油醚。

[0040] 还可以使用一种或多种多环氧化物化合物和/或一种或多种上述二环氧化物化合物的混合物。

[0041] 本发明的范围内的鎇盐是由式(I)表示的盐：

[0042] $[M(R1)(R2)(R3)(R4)]_n^+ Y^{n-}$ (I)

[0043] 其中，

[0044] M是磷或锑，

[0045] (R1)、(R2)、(R3)、(R4)各自互相独立地选自含有1至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的直链或支链烷基基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的脂环族基团、含有3至22个碳原子的任选被杂原子和/或含杂原子取代基取代的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被一个或多个含有1至10个碳原子的烷基基团和/或含杂原子取代基和/或杂原子取代的芳基基团，

[0046] 但是，

[0047] (R4)不同于(R1)、(R2)和(R3)，并且选自

[0048] 含有3至22个碳原子、优选3至6个碳原子、特别优选4个碳原子的支链烷基基团、含有3至22个碳原子、优选3至15个碳原子、特别优选3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至22个碳原子、优选3至15个碳原子、特别优选3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被含杂原子基团取代的芳基基团，

[0049] 但是，

[0050] (R1)、(R2)为含有6至18个碳原子、优选6个碳原子的芳基基团，

[0051] Y是卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子，并且

[0052] n是1、2或3的整数。

[0053] 在本发明的一个实施方案中，式(I)的M是磷。

[0054] 在本发明的另一个实施方案中，式(I)的(R1)、(R2)、(R3)互相独立地为含有6至18个碳原子的芳基基团，优选式(I)的(R1)、(R2)、(R3)各自为苯基基团。

[0055] 在本发明的另一个实施方案中，式(I)的(R4)选自含有3至6个碳原子的支链烷基基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有1至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被含杂原子基团取代的芳基基团。

[0056] 在本发明的另一个实施方案中，式(I)的(R4)选自含有3至6个碳原子的支链烷基

基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6个碳原子的被含杂原子基团取代的芳基基团。

[0057] 在本发明的另一个实施方案中,式(I)的(R4)选自含有3至6个碳原子的支链烷基基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及被至少一个含杂原子基团取代的苯基,其中,所述杂原子选自O、N和/或S。

[0058] 在本发明的另一个实施方案中,式(I)的(R4)选自含有3至6个碳原子的支链烷基基团、含有3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及被O-甲基、O-乙基、O-丙基、O-丁基、O-苯基、N-(甲基)₂-、N-(乙基)₂-、N-(苯基)₂-、S-甲基、S-乙基、S-丙基、S-丁基、或者S-苯基-基团取代的苯基。

[0059] 在本发明的另一个实施方案中,式(I)的(R4)选自异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-己基、3-己基、2-乙基-己基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、CH₂-环戊基、CH₂-环己基、CH₂-环庚基、CH₂-降冰片基、CH₂-双环-[2.2.1]-庚基、CH₂-金刚烷基、CH₂-双环-[2.2.2]-辛基、CH₂-扭曲烷基(twisty1)、CH₂-双环-[3.3.3]-十一烷基、2-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-丙氧基苯基、4-丙氧基苯基、2-异丙氧基苯基、4-异丙氧基苯基、2-苯氧基苯基、4-苯氧基苯基、2-(N,N-二甲基氨基)苯基、4-(N,N-二甲基氨基)苯基、2-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、4-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、2-(N,N-二乙基氨基)-苯基、4-(N,N-二乙基氨基)-苯基、2-(N-吡咯烷基)-苯基、4-(N-吡咯烷基)-苯基、2-(甲硫基)-苯基、4-(甲硫基)-苯基、2-(乙硫基)-苯基和4-(乙硫基)-苯基。

[0060] 在本发明的一个优选的实施方案中,使用式(I)的催化剂,其中:

[0061] M是磷,(R1)、(R2)和(R3)各自为苯基基团,并且

[0062] (R4)选自含有3至22个碳原子、优选3至6个碳原子、特别优选4个碳原子的支链烷基基团、含有3至22个碳原子、优选3至15个碳原子、特别优选3至8个碳原子的脂环族基团、含有3至22个碳原子、优选3至15个碳原子、特别优选3至12个碳原子的C1至C3烷基-桥接的脂环族基团、以及含有6至18个碳原子的任选被含杂原子基团取代的芳基基团,

[0063] Y为卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子,优选为卤离子或碳酸根阴离子,更优选为氯离子、溴离子或碳酸根,并且,

[0064] n是1、2或3的整数。

[0065] 在本发明的另一个优选的实施方案中,使用式(I)的催化剂,其中:

[0066] M是磷,(R1)、(R2)和(R3)各自为苯基基团,并且

[0067] (R4)选自异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-己基、3-己基、2-乙基-己基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、CH₂-环戊基、CH₂-环己基、CH₂-环庚基、CH₂-降冰片基、CH₂-双环-[2.2.1]-庚基、CH₂-金刚烷基、CH₂-双环-[2.2.2]-辛基、CH₂-扭曲烷基、CH₂-双环-[3.3.3]-十一烷基、2-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-丙氧基苯基、4-丙氧基苯基、2-异丙氧基苯基、4-异丙氧基苯基、2-苯氧基苯基、4-苯氧基苯基、2-(N,N-二甲基氨基)苯基、4-(N,N-二甲基氨基)苯基、2-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、4-(N,N-乙基甲基氨基)-苯基、2-(N,N-二乙基氨基)-苯基、4-(N,N-二乙基氨基)-苯基、2-(N-吡咯烷基)-苯基、4-(N-吡咯烷基)-苯基、2-(甲硫基)-苯基、4-(甲硫基)-苯基、2-(乙硫基)-苯基和4-(乙硫基)-苯基,

[0068] Y为卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子,优选为卤离子或碳酸根阴离子,更优选为氯离子、溴离子或碳酸根,并且,

[0069] n是1、2或3的整数。

[0070] 在本发明的另一个实施方案中,使用式(I)的催化剂,其中:

[0071] M是磷,(R1)、(R2)和(R3)各自为苯基基团,并且

[0072] (R4)选自环戊基、环己基、CH₂-金刚烷基、2-甲氧基苯基和4-甲氧基苯基,

[0073] Y为卤离子、碳酸根、硝酸根、硫酸根或者磷酸根阴离子,优选为卤离子或碳酸根阴离子,更优选为氯离子、溴离子或碳酸根,并且,

[0074] n是1、2或3的整数。

[0075] 在与一个或多个上述实施方案相组合的本发明的另一个实施方案中,异氰酸酯化合物选自异氰酸苯甲酯、异氰酸苯酯、异氰酸邻甲苯酯、异氰酸间甲苯酯、异氰酸对甲苯酯、异氰酸二甲基苯酯(技术混合物和单独异构体)、异氰酸4-环己基苯酯、和/或异氰酸邻甲氧基苯酯、异氰酸间甲氧基苯酯、异氰酸对甲氧基苯酯,并且环氧化物化合物选自环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯、丁基缩水甘油醚、苯甲基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、对甲苯基缩水甘油醚和/或4-叔丁基苯基缩水甘油醚。

[0076] 在与一个或多个上述实施方案相组合的本发明的另一个实施方案中,二异氰酸酯化合物选自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、3-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷(H₁₂-MDI);2,4-二异氰酸根合甲苯、或2,5-二异氰酸根合甲苯、或2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)、或者这些异构体的混合物;和/或4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、或2,2'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)、或者这些异构体的混合物,并且二环氧化物化合物选自丁二烯二环氧化物、双不饱和脂肪酸C1-C18烷基酯的二环氧化物、乙二醇二环氧甘油醚、二(乙二醇)二环氧甘油醚、聚(乙二醇)二环氧甘油醚、丙二醇二环氧甘油醚、二(丙二醇)二环氧甘油醚、聚(丙二醇)二环氧甘油醚、新戊二醇二环氧甘油醚、1,6-己二醇二环氧甘油醚、氢化双酚-A二环氧甘油醚、1,2-二羟基苯二环氧甘油醚、间苯二酚二环氧甘油醚、1,4-二羟基苯二环氧甘油醚、双酚-A二环氧甘油醚、邻苯二甲酸二环氧丙酯、间苯二甲酸二环氧丙酯、和/或对苯二甲酸二环氧丙酯。

[0077] 在一个实施方案中,在溶剂的存在下实施根据本发明所述的方法。适合的溶剂是高沸点的非质子溶剂,例如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-乙基吡咯烷酮、环状碳酸亚乙酯、环状碳酸亚丙酯、环丁砜、氯苯、二氯苯的不同异构体、三氯苯的不同异构体、十氢化萘、六甲基磷酰胺、二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜、或者上述溶剂中的一种或多种的彼此之间或者与另外的非质子溶剂的混合物。优选的溶剂是NMP、环丁砜和DMAc。

[0078] 在根据本发明所述的方法的另一个实施方案中,在不存在溶剂的情况下进行反应。优选地,反应混合物仅含一种或多种环氧化物化合物、一种或多种异氰酸酯化合物和一种或多种鎓盐,以及在反应过程中形成的噁唑烷酮化合物。

[0079] 可以将异氰酸酯化合物以连续或者分步骤的方式添加至环氧化物化合物,所述分步骤的方式在分步骤添加中具有两个或更多个单独的添加步骤,其中,每个单独的添加步骤中,所添加的异氰酸酯化合物的量为待添加的异氰酸酯化合物的总量的≤50重量%。这可以被理解为下述方式:在反应的过程中,将异氰酸酯化合物连续地或者以上述分步骤的方

式添加至含有环氧化物化合物的反应混合物。还包括下述情形：经由注射泵、滴液漏斗或者在其中将异氰酸酯带入反应混合物中的其他连续或半连续设备来添加异氰酸酯化合物。尽管可以给予反应体系一些后反应时间，但反应应当在结束添加异氰酸酯化合物后不久就基本完成。

[0080] 以方法标准的方式，可以建立的条件是，在异氰酸酯添加结束后30分钟、优选20分钟、并且更优选10分钟，在反应混合物的NCO基团含量方面不发生任何改变（在实验不确定性的界限内）。这可以例如通过原位IR光谱或者例如通过根据DIN ISO 10283的滴定法针对反应混合物的样品的NCO含量进行分析来观察。

[0081] 在根据本发明所述的方法的一个实施方案中，将异氰酸酯化合物连续地添加至反应混合物。在本发明的意义上的“连续地”意指将异氰酸酯化合物经所限定的时间段添加至反应混合物，而且与此同时，存在于反应混合物中的任何异氰酸酯化合物都被转化为噁唑烷酮化合物。优选地，异氰酸酯添加速率小于或等于最大速率，以所述最大速率，异氰酸酯化合物可以在这些反应条件下被转化为噁唑烷酮化合物从而避免在反应混合物中积累NCO基团。可以例如通过原位IR光谱来观察反应混合物中的NCO基团的实际浓度。如果观察到NCO基团浓度上升至高于设定值，则降低异氰酸酯添加速率。优选地，将异氰酸酯化合物以使得反应混合物中的异氰酸酯化合物的浓度 ≤ 40 重量%、优选 ≤ 20 重量%、并且更优选 ≤ 15 重量%的添加速率添加至反应混合物（其由环氧化物化合物、异氰酸酯化合物、鎓盐和噁唑烷酮化合物构成，但不考虑溶剂（如果存在））。

[0082] 在根据本发明所述的方法的另一个实施方案中，在各单独的添加步骤中所添加的异氰酸酯化合物的量为待添加的异氰酸酯化合物的总量的 ≥ 0.1 重量%至 ≤ 50 重量%。优选地，每个单独的添加步骤所添加的异氰酸酯化合物的量为待添加的异氰酸酯化合物的总量的 ≥ 1.0 重量%至 ≤ 40 重量%、更优选 ≥ 5.0 重量%至 ≤ 35 重量%。优选地，以使得在任意给定的时间点，反应混合物中的异氰酸酯化合物的浓度 ≤ 40 重量%、优选 ≤ 20 重量%、并且更优选 ≤ 15 重量%的方式选择对反应混合物（其由环氧化物化合物、异氰酸酯化合物、鎓盐和噁唑烷酮化合物构成，但不考虑溶剂（如果存在））进行的各单独的异氰酸酯化合物添加之间的时间间隔。可以例如通过原位IR光谱来观察反应混合物中的NCO基团的实际浓度。如果观察到NCO基团浓度上升至高于设定值，则提高添加步骤之间的时间间隔。

[0083] 在根据本发明所述的方法的另一个实施方案中，异氰酸酯化合物是每分子具有两个或更多个NCO基团、优选每分子具有两个NCO基团的异氰酸酯化合物，并且环氧化物化合物是每分子具有两个或更多个环氧基团、优选每分子具有两个环氧化物基团的环氧化物化合物。

[0084] 根据本发明所述的方法例如在 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 280^{\circ}\text{C}$ 的温度下、优选在 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 240^{\circ}\text{C}$ 的温度下、最优选在 $\geq 155^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 210^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0085] 在本发明的另一个实施方案中，根据式(I)的催化剂以相对于待添加至反应混合物的异氰酸酯化合物的量的 ≥ 0.0001 摩尔%至 ≤ 2.0 摩尔%的量存在。优选地，催化剂以 ≥ 0.001 摩尔%至 ≤ 1.5 摩尔%、更优选 ≥ 0.01 摩尔%至 ≤ 1.1 摩尔%的量存在。

[0086] 在根据本发明所述的方法的另一个实施方案中，以 $>88\%$ 、优选 $\geq 95\%$ 并且特别优选 $\geq 99\%$ 的化学选择性 So_{XA} 获得噁唑烷酮产物，所述化学选择性以噁唑烷酮部分的摩尔量与噁唑烷酮部分的摩尔量和异氰脲酸酯基团的摩尔量的总和之比的方式给出。可以例如使用高

效液相色谱 (HPLC) 或者 NMR 波谱来确定摩尔比。一种用于确定化学选择性 S_{OXA} 的方法在下述方法中描述。

[0087] 在根据本发明所述的方法的另一个实施方案中,以 $\geq 78\%$ 、优选 $\geq 80\%$ 、并且特别优选 $\geq 88\%$ 的对 5-取代的 1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性来获得噁唑烷酮产物。区域选择性 R_{5-OXA} 以 5-取代的 1,3-噁唑烷-2-酮部分的摩尔分数与 5-取代和 4-取代的 1,3-噁唑烷-2-酮部分的摩尔分数的总和之比的方式给出。可以例如使用高效液相色谱 (HPLC) 或者 NMR 波谱来确定 5-取代和 4-取代的 1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的摩尔分数。一种用于确定区域选择性 R_{5-OXA} 的方法在下述方法中描述。

[0088] 本发明进一步涉及低聚或聚合的噁唑烷酮化合物,所述噁唑烷酮化合物包含至少一个衍生自异氰酸酯化合物的单元和至少两个衍生自环氧化物化合物的单元、或者包含至少一个衍生自环氧化物化合物的单元和至少两个衍生自异氰酸酯化合物的单元,其可以通过根据本发明所述的方法,使用每分子具有至少两个 NCO 基团、优选每分子具有两个 NCO 基团的异氰酸酯化合物以及每分子具有至少两个环氧基团、优选每分子具有两个环氧基团的环氧化物化合物来获得。

[0089] 可以通过调节二异氰酸酯和二环氧化物化合物之间的比率来控制聚噁唑烷酮化合物的链长。当使用过量的二异氰酸酯时,得到异氰酸酯封端的低聚物。当使用过量的二环氧化物时,得到环氧化物封端的低聚物。当等摩尔量的二异氰酸酯和二环氧化物彼此反应时,得到具有高分子量的线性聚合物链。在聚合反应之前,例如通过根据德国标准规范 DIN EN ISO 11909 测量异氰酸酯数并根据德国标准规范 DIN EN 1877-1 测量环氧化物数来分别优先地确定二异氰酸酯和二环氧化物中的异氰酸酯和环氧化物基团的准确含量。

[0090] 聚噁唑烷酮化合物的如用凝胶渗透色谱 (GPC) 确定的数均分子量 M_n 可以为例如 ≥ 320 g/mol 至 $\leq 10'000'000$ g/mol, 优选为 ≥ 480 g/mol 至 $\leq 600'000$ g/mol, 并且最优选为 $\geq 2'000$ g/mol 至 $\leq 200'000$ g/mol。另一种适合于确定聚噁唑烷酮化合物的分子量的方法基于用 1H -NMR 波谱进行的末端基团分析。

[0091] 一种用以控制产物的分子量的替代方法由对多环氧化物和多异氰酸酯化合物的混合物添加少量的单环氧化物或单异氰酸酯构成。可以在多环氧化物和多异氰酸酯化合物的反应开始时、在多环氧化物和多异氰酸酯化合物的反应的过程中或在多环氧化物和多异氰酸酯化合物的反应完成之后添加单环氧化物或单异氰酸酯化合物。

[0092] 优选地,该低聚或聚合的噁唑烷酮化合物包含至少一个、优选至少两个、并且特别优选两个末端环氧化物和/或异氰酸酯基团。

[0093] 还可能的是,该低聚或聚合的噁唑烷酮化合物包含至少一个对环氧化物和/或异氰酸酯基团而言非反应性的端基。实例包括烷氧基基团或三烷基硅氧烷基团。

[0094] 根据本发明所述的方法适合于合成具有对于用于例如制药学或者抗微生物学 (antimicrobials) 而言受关注的特性的噁唑烷酮化合物。通过根据本发明所述的方法得到的聚噁唑烷酮特别适合作为聚氨酯化学中的聚合物结构单元 (building block)。例如,环氧基-封端的低聚的噁唑烷酮 (低聚噁唑烷酮) 可以与多元醇或者多胺反应从而形成泡沫或者热固性材料。这样的环氧基-封端的低聚的噁唑烷酮还适合于制备复合材料。环氧基-封端的低聚的噁唑烷酮 (低聚噁唑烷酮) 还可以与它们的 NCO-封端的对应物反应从而形成高分子量聚噁唑烷酮,其作为透明的、高温稳定的材料是有用的。通过根据本发明所述的方法

法得到的具有高分子量的聚噁唑烷酮特别适合作为透明的、高温稳定的热塑性材料。

实施例

[0095] 异氰酸酯

[0096] 异氰酸对甲苯酯,纯度99%;在局部真空中蒸馏(200 mbar,80℃)并在使用前在-4℃下储存在氩气下,Acros Organics,比利时。

[0097] 二异氰酸酯1:2,4-甲苯二异氰酸酯,>99%,2,4-异构体,Bayer MaterialScience AG,德国。

[0098] 环氧化物

[0099] 在使用前,将R-(+)-氧化苯乙烯在局部真空中蒸馏(200 mbar,80℃)。

[0100] 1,2-环氧-3-苯氧基丙烷;在使用前在局部真空中蒸馏(200 mbar)。

[0101] 二环氧化物1:双酚-A-二环氧甘油醚(4,4'-异丙叉基(isopropylidene)二苯酚二环氧甘油醚,EpikoteTM Resin 162),纯度:>99%,在室温下储存,Momentive,德国。

[0102] 磷鎓盐

[0103] I-1:[PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]Br,以下述实施例中所说明的方式合成

[0104] I-2:PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}₂(CO₃),以下述实施例中所说明的方式合成

[0105] I-3:[PPh₄]Br,购自Sigma-Aldrich,德国

[0106] I-4:[P(正-Bu)₄]Br,购自Sigma-Aldrich,德国

[0107] I-5:[PPh₃(CH₂-金刚烷基)]Br,购自Sigma-Aldrich,德国

[0108] I-6:[PPh₃(环己基)]Br,购自Sigma-Aldrich,德国。

[0109] 溶剂

[0110] 如果没有另外说明,则溶剂购自Sigma-Aldrich,德国,并且以所收到的形式使用。N-甲基吡咯烷酮(NMP),纯度:99.5%,无水,其获自Sigma-Aldrich,德国。

[0111] 反应器

[0112] 在聚噁唑烷酮的合成中使用的300 ml加压反应器具有10.16 cm的高度(内高)和6.35 cm的内径。反应器配备有电加热套(510瓦特的最大加热能力)。相对的冷却由具有6 mm的外径的U型浸入管(dip tube)构成,所述浸入管伸入反应器中至底部的5 mm内,并且在约10℃下的冷却水通过所述浸入管。通过电磁阀来切换水物流的开和关。反应器还配备有入口管和1.6 mm直径的温度探针,两者都伸入反应器中至底部的3 mm内。在实施例中使用的叶轮搅拌器是斜叶涡轮,其中,总计两个搅拌器阶段以7 mm的距离附于搅拌器轴上,每个搅拌器阶段具有四个35 mm直径和10 mm高度的搅拌器叶片(45°)。

[0113] 在实施例中使用的术语中,对应于异氰酸酯的分步骤添加模式的术语“脉冲添加”意指在单独的步骤中对反应混合物添加包含异氰酸酯化合物总量的一部分的异氰酸酯化合物。

[0114] 原位红外(IR)光谱

[0115] 反应混合物的组成用配备有高压衰减全反射(ATR)IR光纤探针的Bruker MATRIX-MF光谱仪来跟踪。将ATR IR光纤探针(3.17 mm外径,具有1×2 mm的底面积和1 mm的高度的90°金刚石(diamond)棱镜作为ATR元件,2×45°反射IR束,IR束经由光纤耦合)以使得光学探针的末端处的金刚石完全浸没于反应混合物中的方式装配在反应器中。在3500-650 cm⁻¹

的区域内以 4 cm^{-1} 的分辨率在60秒的时间间隔(如果没有另外声明)下记录时间分辨的IR光谱(如果没有另外声明,20次扫描的平均)。

[0116] 用软件PEAXACT 3.1(用于定量光谱和色谱的软件,S·PACT GmbH)使用整合硬模型(Integrated Hard Model)(IHM)法来分析所述光谱。用于分析反应混合物的IR光谱的硬模型通过单组分单异氰酸酯、噁唑烷酮和异氰脲酸酯的硬模型的线性组合来生成。单组分的硬模型如下生成:

[0117] 单异氰酸酯1:

[0118] 将容纳5 mL碳酸亚丙酯的10 mL玻璃烧瓶浸入预热至 160°C 的油浴中。相对于空气测量背景IR光谱(100次扫描的平均)。然后将IR探针以使得光学探针的末端处的金刚石完全浸没于反应混合物中的方式插入至玻璃烧瓶中。在用氩气冲洗玻璃烧瓶之后,用橡胶密封塞盖住玻璃烧瓶,并且测量另一个背景IR光谱(100次扫描的平均)。接着,将单异氰酸酯1(0.37 mL,2.95 mmol,相对于碳酸亚丙酯为5 mol%)用微升注射器穿过密封塞注射至反应混合物中,并且记录所得到的混合物的多个IR光谱。在 2150 至 2400 cm^{-1} 的区域内的相关信号选自代表性的IR光谱,并且改进(refine)模型从而实现所选择的信号的重叠和混合物的平均IR光谱之间的最佳拟合。

[0119] 噁唑烷酮1:

[0120] 将容纳0.5 mL碳酸亚丙酯的10 mL玻璃烧瓶浸入预热至 160°C 的油浴中。相对于空气测量背景IR光谱(100次扫描的平均)。然后将IR探针以使得光学探针的末端处的金刚石完全浸没于反应混合物中的方式插入至玻璃烧瓶中。在用氩气冲洗玻璃烧瓶之后,用橡胶密封塞盖住玻璃烧瓶,并且测量另一个背景IR光谱(100次扫描的平均)。接着,将噁唑烷酮1(0.471 g,1.18 mmol,相对于碳酸亚丙酯为10 mol%)的溶液用微升注射器穿过密封塞注射至反应混合物中,并且记录所得到的混合物的多个IR光谱。在 1650 至 1800 cm^{-1} 的区域内的相关信号选自代表性的IR光谱并且改进模型从而实现所选择的信号的重叠和混合物的平均IR光谱之间的最佳拟合。

[0121] 异氰脲酸酯1:

[0122] 将容纳0.5 mL碳酸亚丙酯的10 mL玻璃烧瓶浸入预热至 160°C 的油浴中。相对于空气测量背景IR光谱(100次扫描的平均)。然后将IR探针以使得光学探针的末端处的金刚石完全浸没于反应混合物中的方式插入至Schlenk烧瓶中。在用氩气冲洗玻璃烧瓶之后,用橡胶密封塞盖住玻璃烧瓶,并且测量另一个背景IR光谱(100次扫描的平均)。接着,将异氰脲酸酯1(0.471 g,1.18 mmol,相对于碳酸亚丙酯为10 mol%)的溶液用微升注射器穿过密封塞注射至反应混合物中,并且记录所得到的混合物的多个IR光谱。在 1600 至 1750 cm^{-1} 的区域内的相关信号选自代表性的IR光谱并且改进模型从而实现所选择的信号的重叠和混合物的平均IR光谱之间的最佳拟合。

[0123] 通过实施如在E. Kriesten,D. Mayer,F. Alsmeyer,C. B. Minnich,L. Greiner和W. Marquardt,Chemomet. Intell. Lab. Sys.,93(2),108(2008)中描述的硬建模因子分析(HMFA),使用通过上述方法得到的硬模型来分析催化剂测试期间得到的原位IR光谱。计算各组分i的摩尔量 n_i 。

[0124] 根据等式1来确定转化(turnover)频率($\text{TOF}_{1/2}$),

$$[0125] \quad TOF_{1/2} = \frac{n_{NCO,t_0} - n_{NCO,t_{1/2}}}{n_{cat} \times t_{1/2}} \quad (\text{等式1})$$

[0126] 其中, $t_{1/2}$ 是从注射第二异氰酸酯脉冲直至不再观察到异氰酸酯浓度的降低为止的时间间隔的一半, n_{NCO,t_0} 是注射第二异氰酸酯脉冲后反应混合物中的异氰酸酯的摩尔量, $n_{NCO,t_{1/2}}$ 是在注射第二异氰酸酯脉冲后 $t_{1/2}$ 时通过原位IR光谱观察到的异氰酸酯的残留摩尔量, 并且, n_{cat} 是注射第二异氰酸酯脉冲后反应混合物中的催化剂的摩尔量。

[0127] 根据等式2计算对噁唑烷酮(S_{OXA})的化学选择性,

$$[0128] \quad S_{OXA} = \frac{n_{OXA}^{fin}}{n_{OXA}^{fin} + n_{ICT}^{fin}} \quad (\text{等式2})$$

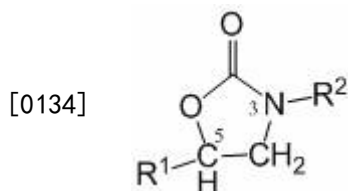
[0129] 其中, n_{OXA}^{fin} 是反应结束时的噁唑烷酮部分的摩尔量, 并且 n_{ICT}^{fin} 是反应结束时的异氰脲酸酯基团的摩尔量。

[0130] 产物混合物的分析

[0131] 用如下详细描述IR光谱、HPLC分析和NMR波谱来分析产物。

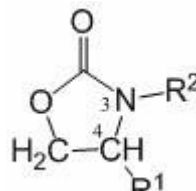
[0132] 在配备有金刚石探针头的Bruker ALPHA-P IR光谱仪上实施固态IR分析。相对于环境空气记录背景光谱。然后, 对金刚石探针施用噁唑烷酮的小样品(2毫克), 并且对以4 cm⁻¹的分辨率在4000至400 cm⁻¹的范围内获得的32个光谱进行平均来记录IR光谱。使用软件OPUS 6.5用于数据处理。

[0133] 在异氰酸酯化合物与环氧化物化合物的反应中, 形成两种不同的区域异构体: 5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮(5-OXA, 式(IIa))和4-取代的1,3-噁唑烷-2-酮(4-OXA, 式(IIb)), 如分别由下述左式和右式所表示。



[0135] 5-OXA

[0136] (IIa)



4-OXA

(IIb)

[0137] 噁唑烷酮产物中的两种区域异构体的摩尔分数通过如下所述的HPLC色谱(单噁唑烷酮)或者¹H NMR波谱(聚噁唑烷酮)来确定。然后根据以下等式3计算区域选择性R_{5-OXA}:

$$[0138] \quad R_{5-OXA} = \frac{x_{5-OXA}}{x_{5-OXA} + x_{4-OXA}} \quad (\text{等式3})$$

[0139] 其中, x_{5-OXA} 是反应结束时的5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮(5-OXA)部分的摩尔分数, 并且 x_{4-OXA} 是反应结束时的4-取代的1,3-噁唑烷-2-酮(4-OXA)部分的摩尔分数。

[0140] ¹H NMR波谱: 将反应混合物或者聚噁唑烷酮的样品溶解于氘化的二甲亚砜或者CDCl₃中, 并且在Bruker AV400(400 MHz)或者Bruker AV600(600 MHz)仪器上记录NMR波谱。相对于溶剂的残留质子信号报告化学位移δ(以百万分率, ppm的形式给出)(dms_o-d₆, δ=2.50 ppm, 或者CDCl₃, δ=7.14 ppm)。

[0141] HPLC分析在配备有UV检测器和Waters SymmetryShield RP₁₈柱(粒度为5 μm, 孔径为100 Å)的Agilent Technologies 1200系列仪器上进行。测量自始至终, 柱温度被保持恒

定于40℃。使用水-甲醇溶剂体系(1.0 mL/分钟的流速)用于分离反应混合物的组分。将反应混合物(10 mg)和均三甲苯(5 μl)溶解在甲醇(1 mL)中,并且将限定体积的混合物注射在柱上。以60:40的水与甲醇之比维持等度条件20分钟。然后,经另外20分钟将洗脱液中的甲醇含量稳定增加至100%。通过相对于纯参比化合物来比较保留时间,识别4-OXA和5-OXA化合物以及异氰脲酸酯的信号。

[0142] 聚合反应

[0143] 通过在特定反应中使用的二异氰酸酯和二环氧化物的相对摩尔比来调节聚噁唑烷酮的平均链长。

[0144] 当需要环氧化物封端的聚噁唑烷酮时,使用过量的二环氧化物。以下等式4(等式4)给出了用以基于所使用的二异氰酸酯和二环氧化物化合物的摩尔比来计算低聚和/或聚合的产物中的平均链长n的数学通式。

[0145]
$$n = 1 / [\{ (\text{以摩尔计的二环氧化物的量}) / (\text{以摩尔计的二异氰酸酯的量}) \} - 1]$$

(等式4)

[0146] 当需要异氰酸酯封端的聚噁唑烷酮时,使用过量的二异氰酸酯。以下等式5(等式5)给出了用以基于所使用的二异氰酸酯和二环氧化物化合物的摩尔比来计算低聚和/或聚合的产物中的平均链长n的数学通式。

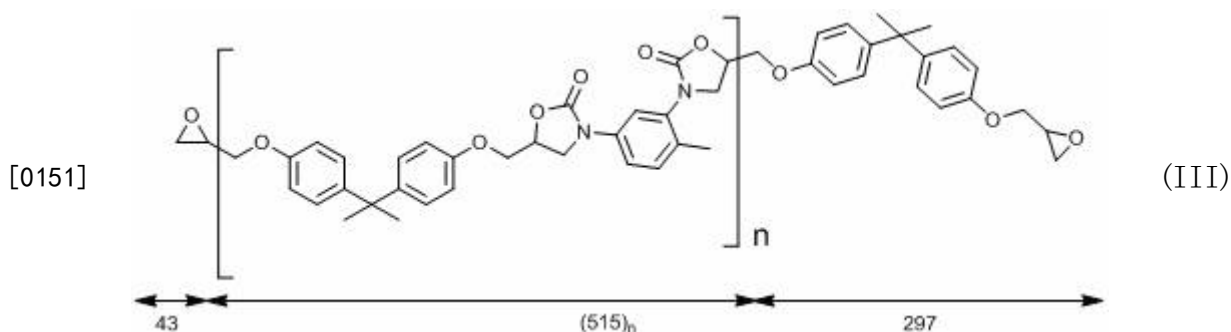
[0147]
$$n = 1 / [\{ (\text{以摩尔计的异氰酸酯的量}) / (\text{以摩尔计的环氧化物的量}) \} - 1]$$

(等式5)

[0148] 聚噁唑烷酮产物中的两种区域异构体的比率通过¹H NMR波谱来确定。将低聚物或者聚合物的样品溶解于氘化的二甲亚砜中,并且在Bruker波谱仪(AV400, 400 MHz)上记录NMR波谱。通过¹H NMR波谱中与杂环噁唑烷酮环片段的次甲基和亚甲基质子有关的特征质子信号来识别两种区域异构体。

[0149] 体系1:2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)与4,4'-异丙叉基二苯酚二环氧甘油醚(BADGE)的反应的产物

[0150] 聚噁唑烷酮结构的一个代表性的实例由如下所示的式(III)表示。给出了端基和重复单元的式量(FW),基于此估算了平均分子量和链长。



[0152] 用于积分的¹H NMR波谱中的相关共振(相对于TMS=0 ppm)如下:

[0153] S1-1: 4.65 ppm; 4-OXA的噁唑烷酮环的次甲基, 信号参比于1个质子

[0154] S1-2: 4.87 ppm; 5-OXA的噁唑烷酮环的次甲基, 信号参比于1个质子

[0155] 由信号S1-1和S1-2的积分使用以下等式6计算区域选择性R_{5-OXA}:

$$[0156] \quad R_{s-oxA} = \frac{\text{积分 S1} - 2}{\text{积分 S1} - 1 + \text{积分 S1} - 2} \quad (\text{等式6})$$

[0157] 在40℃下在N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, 0.6 mL 分钟⁻¹的流速)中实施凝胶渗透色谱(GPC)测量。柱组由4个连续的柱(GRAM 3000、HEMA300、HEMA 40、HEMA 40)构成。将样品(浓度10-15 g L⁻¹, 注射体积100 μL)使用HP1200自动采样器进行注射。使用UV-检测器用以跟踪柱出口处的浓度。使用PSS WinGPC Unity软件包处理原始数据。将已知分子量的聚苯乙烯用作参比以计算分子量分布。通过GPC测量的数均分子量在实施例中被称作M_n(GPC)。

[0158] 聚噁唑烷酮产物的分析

[0159] 通过热重分析(TGA)来表征聚噁唑烷酮的稳定性。在Mettler Toledo TGA/DSC 1上实施测量。将样品(6至20 mg)以10 K/分钟的加热速率从25℃加热至600℃, 并且以与温度相关的方式跟踪相对失重。为了数据分析, 使用软件STAR[®] SW 11.00。作为分解温度, 标识出正弦失重曲线的拐点。

[0160] 在Mettler Toledo DSC 1上记录玻璃化转变点。将样品(4至10 mg)以10 K/分钟的加热速率从25℃加热至250℃。为了数据分析, 使用软件STAR[®] SW 11.00。为了确定玻璃化转变温度, 使用切线分析法。标识出低温下的切线和中温范围内的切线之间的交叉点与中温范围内的切线 and 高温下的切线之间的交叉点的中点。

[0161] 磷鎓盐的合成

[0162] I-1: [PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]Br的合成

[0163] 将玻璃烧瓶(20 mL)填充4-溴苯甲醚(381.5 mg, 2.04 mmol)、PPh₃(562 mg, 2.14 mmol)、NiBr₂(22.3 mg, 0.10 mmol)和乙二醇(0.68 mL, 12.19 mmol)。使用0.3 cm长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌(600 rpm)10分钟。然后将烧瓶置于设置于180℃的热油浴中20分钟。然后关闭油浴的加热, 并且将反应混合物在30分钟内冷却至室温。对粗反应混合物添加二氯甲烷(35 mL), 并且将有机层用水洗涤三次, 并用盐水洗涤一次, 经MgSO₄干燥, 过滤并在局部真空下部分除去溶剂。得到棕色高度粘稠的流体, 将其用二氯甲烷(约2 mL)稀释。对该混合物添加二乙醚(15 mL), 同时剧烈震荡烧瓶。得到白色沉淀, 将其进行收集、用二乙醚洗涤两次并在局部真空中干燥, 从而提供白色固体形式的产物。

[0164] I-2: [PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]₂(CO₃)的合成

[0165] 在玻璃烧瓶中, 将碳酸银(Ag₂CO₃, 0.5 g, 1.81 mmol)溶解在MeOH(100 mL)中, 并且在室温下在黑暗中搅拌1小时。然后将透明溶液逐滴添加至[PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]Br(1.5206 g, 3.62 mmol)在MeOH(4 mL)中的溶液中, 并在黑暗中搅拌3小时。然后使混合物静置过夜。第二天, 滤出黄色沉淀。使用旋转蒸发器从滤液中除去挥发物。得到白色固体。分析数据确认, 已得到所需的化合物[PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]₂(CO₃)。

[0166] 实施例1: 使用[PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]Br(I-1)作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应

[0167] 在连续的氩气流(2.0 L/h)下, 将三颈玻璃Schlenk烧瓶(30 mL)填充催化剂I-1(39.8 mg, 0.0877 mmol)和R-(+)-氧化苯乙烯(1.054 g, 8.77 mmol)。使用0.2 cm长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌(300 rpm)10分钟。然后将烧瓶置于设置于160℃的热油浴中。将IR探针浸没至反应混合物中, 并且启动IR光谱仪。迅速添加(2秒内)第一脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示

反应完成。迅速添加(2秒内)第二脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.91 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内)第三脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。关闭油浴的加热, 并且将反应混合物在45分钟内冷却至室温。对反应混合物的化学组成进行分析。

[0168] 针对异氰酸酯转化而言的 $\text{TOF}_{1/2}$ 为 2000 h^{-1} 。

[0169] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。

[0170] 对于形成噁唑烷酮化合物而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为100%。没有观察到由于其他副产物, 例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。

[0171] 对5-噁唑烷酮(5-OXA) 区域异构体的区域选择性 $\text{R}_{5\text{-OXA}}$ (HPLC) 为88%。

[0172] 实施例2: 使用 $[\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{-金刚烷基})]\text{Br}$ (I-5) 作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应

[0173] 在连续的氩气流(2.0 L/h) 下, 将玻璃烧瓶(20 mL) 填充催化剂I-5(43.19 mg, 0.0877 mmol) 和R-(+)-氧化苯乙烯(1.054 g, 8.77 mmol)。使用0.5 cm长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌(800 rpm) 10分钟。然后将烧瓶置于设置于 160°C 的热油浴中。将IR探针浸没至反应混合物中, 并且启动IR光谱仪。迅速添加(2秒内) 第一脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内) 第二脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.91 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内) 第三脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。关闭油浴的加热, 并且将反应混合物在30分钟内冷却至室温。对反应混合物的化学组成进行分析。

[0174] 针对异氰酸酯转化而言的 $\text{TOF}_{1/2}$ 为 580 h^{-1} 。

[0175] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。

[0176] 对于形成噁唑烷酮化合物而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为100%。没有观察到由于其他副产物, 例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。

[0177] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性 $\text{R}_{5\text{-OXA}}$ (HPLC) 为78%。

[0178] 实施例3: 使用 $[\text{PPh}_3(\text{环己基})]\text{Br}$ (I-6) 作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应

[0179] 在连续的氩气流(2.0 L/h) 下, 将玻璃烧瓶(20 mL) 填充催化剂I-6(37.31 mg, 0.0877 mmol) 和R-(+)-氧化苯乙烯(1.054 g, 8.77 mmol)。使用0.5 cm长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌(800 rpm) 10分钟。然后将烧瓶置于设置于 160°C 的热油浴中。将IR探针浸没至反应混合物中, 并且启动IR光谱仪。迅速添加(2秒内) 第一脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内) 第二脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.91 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内) 第三脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。关闭油浴的加热, 并且将反应混合物在30分钟内冷却至室温。对反应混合物的化学组成进行分析。

- [0180] 针对异氰酸酯转化而言的 $\text{TOF}_{1/2}$ 为 762 h^{-1} 。
- [0181] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。
- [0182] 对于形成噁唑烷酮而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为100%。没有观察到由于其他副产物,例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。
- [0183] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性 $\text{R}_{5-\text{OXA}}$ (HPLC) 为80%。
- [0184] 实施例4 (对比):使用 PPh_4Br (I-3) 作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应
- [0185] 在连续的氩气流 (2.0 L/h) 下,将玻璃烧瓶 (20 mL) 填充催化剂I-3 (36.77 mg , 0.0877 mmol) 和R-(+)-氧化苯乙烯 (1.054 g , 8.77 mmol)。使用 0.5 cm 长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌 (800 rpm) 10分钟。然后将烧瓶置于设置于 160°C 的热油浴中。将IR探针浸没至反应混合物中,并且启动IR光谱仪。迅速添加 (2秒内) 第一脉冲的异氰酸对甲苯酯 (0.388 g , 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加 (2秒内) 第二脉冲的异氰酸对甲苯酯 (0.388 g , 2.91 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加 (2秒内) 第三脉冲的异氰酸对甲苯酯 (0.388 g , 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。关闭油浴的加热, 并且将反应混合物在30分钟内冷却至室温。对反应混合物的化学组成进行分析。
- [0186] 针对异氰酸酯转化而言的 $\text{TOF}_{1/2}$ 为 552 h^{-1} 。
- [0187] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。
- [0188] 对于形成噁唑烷酮而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为100%。没有观察到由于其他副产物,例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。
- [0189] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性 $\text{R}_{5-\text{OXA}}$ (HPLC) $< 78\%$ 。
- [0190] 实施例5 (对比):使用 $[\text{P}(\text{正-Bu})_4]\text{Br}$ (I-4) 作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应
- [0191] 在连续的氩气流 (2.0 L/h) 下,将玻璃烧瓶 (20 mL) 填充催化剂I-4 (29.75 mg , 0.0877 mmol) 和R-(+)-氧化苯乙烯 (1.054 g , 8.77 mmol)。使用 0.5 cm 长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌 (800 rpm) 10分钟。然后将烧瓶置于设置于 160°C 的热油浴中。将IR探针浸没至反应混合物中,并且启动IR光谱仪。迅速添加 (2秒内) 第一脉冲的异氰酸对甲苯酯 (0.388 g , 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加 (2秒内) 第二脉冲的异氰酸对甲苯酯 (0.388 g , 2.91 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加 (2秒内) 第三脉冲的异氰酸对甲苯酯 (0.388 g , 2.92 mmol), 并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。关闭油浴的加热, 并且将反应混合物在30分钟内冷却至室温。对反应混合物的化学组成进行分析。
- [0192] 针对异氰酸酯转化而言的 $\text{TOF}_{1/2}$ 为 410 h^{-1} 。
- [0193] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。
- [0194] 对于形成噁唑烷酮而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为100%。没有观察到由于其他副产物,例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。
- [0195] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性 $\text{R}_{5-\text{OXA}}$ (HPLC) 为74%。

[0196] 表1: 实施例1至5的结果的对比

实施例	催化剂	TOF _{1/2} [h ⁻¹]	区域选择性 R _{5-OXA}
1	[PPh ₃ {对-C ₆ H ₄ (OMe)}]Br(I-1)	2000	88%
2	[PPh ₃ (CH ₂ -金刚烷基)]Br(I-5)	580	78%
3	[PPh ₃ (环己基)]Br(I-6)	762	80%
4(对比)	PPh ₄ Br(I-3)	552	<78%
5(对比)	[P(iEt-Bu) ₄]Br(I-4)	410	74%

[0198] (对比)=对比例。

[0199] 实施例1至3显示,与其中使用具有对称取代形式的磷鎓盐的对比例4和5相比,当使用具有非对称取代形式的磷鎓盐时,以更高的速率(TOF_{1/2})得到噁唑烷酮产物。与实施例4至5相比,在使用根据本发明所述的鎓盐的实施例1至3中所得到的对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性相等或者更高。

[0200] 实施例6: 使用I-1作为催化剂的1,2-环氧-3-苯氧基丙烷与异氰酸对甲苯酯的反应

[0201] 在连续的氩气流(2.0 L/h)下,将玻璃烧瓶(20 mL)填充催化剂I-1(39.37 mg, 0.0877 mmol)和1,2-环氧-3-苯氧基丙烷(1.317 g, 8.77 mmol)。使用0.5 cm长的磁力搅拌棒将混合物在室温下搅拌(800 rpm)10分钟。然后将烧瓶置于设置于160℃的热油浴中。将IR探针浸没至反应混合物中,并且启动IR光谱仪。迅速添加(2秒内)第一脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol),并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内)第二脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.91 mmol),并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。迅速添加(2秒内)第三脉冲的异氰酸对甲苯酯(0.388 g, 2.92 mmol),并且搅拌反应混合物直至通过异氰酸酯带消失而指示反应完成。关闭油浴的加热,并且将反应混合物在30分钟内冷却至室温。对反应混合物的化学组成进行分析。

[0202] 针对异氰酸酯转化而言的TOF_{1/2}为1955 h⁻¹。

[0203] HPLC分析确认了1,2-环氧-3-苯氧基丙烷和异氰酸对甲苯酯的完全转化。

[0204] 对于形成噁唑烷酮而言的化学选择性S_{OXA}(HPLC)为100%。没有观察到由于其他副产物,例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。

[0205] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性R_{5-OXA}(HPLC)为100 %。

[0206] 表2: 使用[PPh₃{对-C₆H₄(OMe)}]Br(I-1)作为催化剂的实施例1和6的结果的对比

实施例	环氧化物	TOF _{1/2} [h ⁻¹]	区域选择性 R _{5-OXA}
1	R-(+)-氧化苯乙烯	2000	88%
6	1,2-环氧-3-苯氧基丙烷	1955	100%

[0208] 实施例1和6显示,无论环氧化物的选择如何,得到了相似的速率。

[0209] 实施例7: 在更高的反应温度下使用[PPh₃(环己基)]Br(I-6)作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应

[0210] 重复如上所述的实施例3,其中反应在200℃的温度下进行。

[0211] 针对异氰酸酯转化而言的TOF_{1/2}为812 h⁻¹。

[0212] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。

[0213] 对于形成噁唑烷酮而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为95%。没有观察到由于其他副产物,例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。

[0214] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性 $R_{5-\text{OXA}}$ (HPLC) 为85%。

[0215] 实施例8(对比):在更高的反应温度下使用 PPh_4Br (I-3) 作为催化剂的R-(+)-氧化苯乙烯与异氰酸对甲苯酯的反应

[0216] 重复如上所述的实施例4(对比),其中反应在200℃的温度下进行。

[0217] 针对异氰酸酯转化而言的 $\text{TOF}_{1/2}$ 为 661 h^{-1} 。

[0218] HPLC分析确认了R-(+)-氧化苯乙烯和异氰酸对甲苯酯的完全转化。

[0219] 对于形成噁唑烷酮而言的化学选择性 S_{OXA} (HPLC) 为88%。没有观察到由于其他副产物,例如碳二亚胺和环氧化物的均聚物的存在而产生的信号。

[0220] 对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性 $R_{5-\text{OXA}}$ (HPLC) 为75 %。

[0221] 表3:在200℃的温度下异氰酸酯与环氧化物的反应的结果

[0222]

实施例	催化剂	温度[℃]	$\text{TOF}_{1/2} [\text{h}^{-1}]$	化学选择性 S_{OXA}	区域选择性 $R_{5-\text{OXA}}$
3	$[\text{PPh}_3(\text{环己基})]\text{Br}$ (I-6)	160	762	100 %	80%
7	$[\text{PPh}_3(\text{环己基})]\text{Br}$ (I-6)	200	812	95 %	85 %
4(对比)	PPh_4Br (I-3)	160	552	100 %	<78%
8(对比)	PPh_4Br (I-3)	200	661	88 %	75 %

[0223] 对比=对比例。

[0224] 实施例3和7显示,无论反应温度如何,与其中使用具有对称取代形式的磷鎓盐的对比例4和8相比,当使用具有非对称取代形式的磷鎓盐时,以更高的速率($\text{TOF}_{1/2}$)得到噁唑烷酮产物。在两个反应温度下,与对比例4和8相比,在使用根据本发明所述的鎓盐的实施例3至7中得到的对5-噁唑烷酮区域异构体的区域选择性更高。

[0225] 实施例9:使用 $\text{PPh}_3\{\text{对-C}_6\text{H}_4(\text{OMe})\}_2\text{Br}$ (I-1) 作为催化剂的2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)与4,4'-异丙叉基二苯酚二环氧甘油醚(BADGE)的反应

[0226] 用具有90 W的搅拌功率的电机在如上所述的300 ml不锈钢高压釜中实施反应。将反应器填充二环氧化物1(BADGE, 15.0 g, 44.1 mmol)和催化剂I-2(154 mg, 0.42 mmol),并且接着用氩气冲洗三次。添加干燥的NMP(40 ml)之后,密封反应器并且在快速搅拌(1000 rpm)下将混合物加热至200℃。在已得到200℃后,用HPLC泵(10 ml泵压头)经3小时添加二异氰酸酯1(TDI, 7.3 g, 41.97 mmol)在干燥NMP(15 ml)中的溶液。在19小时的整体反应时间(以添加二异氰酸酯1为起始)后,将反应混合物冷却至室温。将反应混合物倾倒至甲醇中。收集沉淀并将其用甲醇洗涤三次,并接着用二乙醚洗涤。将所得到的粉末在 5×10^{-2} mbar下干燥4小时。

[0227] 通过在 $\nu=1749 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征IR-信号确认噁唑烷酮部分的存在。IR光谱没有显示出 $1690\text{--}1710 \text{ cm}^{-1}$ 的区域内的特征异氰脲酸酯-带。因此,对噁唑烷酮的化学选择性 $S_{\text{OXA}} > 96\%$ 。

[0228] 对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性 $R_{5-\text{OXA}}$ (NMR) $\geq 96\%$ 。

[0229] M_n (GPC): 6660 g/mol

[0230] T_D : 413°C

[0231] T_g : 148°C

[0232] 实施例9显示,当在二异氰酸酯化合物与二环氧化物化合物的反应中使用根据本发明所述的鎓盐作为催化剂时,得到了聚噁唑烷酮化合物。

[0233] 实施例10:使用 $PPh_3\{\text{对-C}_6\text{H}_4(\text{OMe})\}_2\text{Br}$ (I-1) 作为催化剂的2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)与4,4'-异丙叉基二苯酚二环氧甘油醚(BADGE)的反应,接着所述产物与异氰酸对甲苯酯的反应

[0234] 用具有90 W的搅拌功率的电机在如上所述的300 ml不锈钢高压釜中实施反应。将反应器填充二环氧化物1 (15.0 g, 44.1 mmol) 和催化剂I-1 (0.2g, 0.44 mmol), 并且接着用氩气冲洗。添加干燥的NMP (40 ml) 之后,密封反应器并且在快速搅拌 (1000 rpm) 下将混合物加热至200°C。在已得到200°C后,用HPLC泵 (10 ml 泵压头) 经3小时添加二异氰酸酯1 (7.3 g, 41.97 mmol) 在干燥NMP (15 ml) 中的溶液。在已完全添加二异氰酸酯溶液之后,添加溶解在干燥NMP (20 ml) 中的异氰酸对甲苯酯 (0.23 g, 1.7 mmol)。在19小时的整体反应时间 (以添加二异氰酸酯1为起始) 后,将反应混合物冷却至室温。将反应混合物倾倒至甲醇中。收集沉淀并将其用甲醇洗涤三次,并接着用二乙醚洗涤。将所得到的粉末在 5×10^{-2} mbar下干燥4小时。

[0235] 通过在 $\nu=1749\text{ cm}^{-1}$ 处的特征IR-信号确认噁唑烷酮部分的存在。IR光谱没有显示出1690-1710 cm^{-1} 的区域内的特征异氰脲酸酯-带。因此,对噁唑烷酮的化学选择性 $S_{\text{OXA}} > 96\%$ 。

[0236] 对5-取代的1,3-噁唑烷-2-酮区域异构体的区域选择性 $R_{5\text{-OXA}}$ (NMR) $\geq 95\%$ 。

[0237] M_n (GPC): 6930 g/mol

[0238] T_D : 420°C

[0239] T_g : 149°C

[0240] 实施例10显示,当在二异氰酸酯化合物与二环氧化物化合物的反应中使用根据本发明所述的鎓盐作为催化剂,接着在相同的催化剂的存在下进行所得到的产物与单异氰酸酯化合物的反应时,得到了聚噁唑烷酮化合物。