

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 11/18 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109239.2

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100363410C

[22] 申请日 2003.12.23

[21] 申请号 200380109239.2

[30] 优先权

[32] 2002.12.26 [33] US [31] 10/330,853

[86] 国际申请 PCT/US2003/041283 2003.12.23

[87] 国际公布 WO2004/060987 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.26

[73] 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

共同专利权人 莱兰德斯斯坦福初级大学理事会

[72] 发明人 J·L·赫德里克 P·基利希基兰

G·W·尼斯 R·M·威马斯

[56] 参考文献

US5728917 A 1998.3.17

审查员 张海成

[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 刘明海

权利要求书 11 页 说明书 30 页 附图 2 页

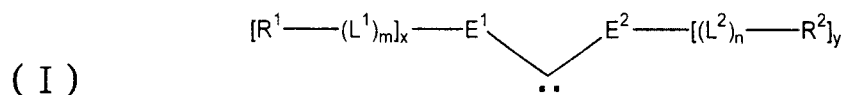
[54] 发明名称

使用亲核试剂的含有亲电子键的聚合物的催化解聚

[57] 摘要

提供一种在催化剂和亲核试剂存在下将含有亲电子键的聚合物解聚的方法，其中由聚合物降解得来的不希望副产物的产生最小化。反应在 80℃ 或以下的温度进行，和一般地涉及使用有机非金属催化剂，从而确保解聚产物基本上不含金属污染物。在一个例举的解聚方法中，催化剂是卡宾化合物，如 N-杂环卡宾，或卡宾化合物的前体。该方法提供了一种当前回收技术如在聚酯，聚酰胺等的降解中使用的那些的重要替代手段。

1. 一种将具有一个含有亲电子键的主链的聚合物解聚的方法，其中该方法包括该聚合物与一种亲核试剂和一种能够得到基本上不含金属污染物的解聚产物的催化剂接触。
2. 权利要求1的方法，其中亲电子键独立地选自酯键、碳酸酯键、尿烷键、取代的尿烷键、磷酸酯键、酰胺键、取代的酰胺键、硫酯键、磺酸酯键和其组合。
3. 权利要求2的方法，其中至少一些亲电子键是酯键，使得聚合物是一种聚酯。
4. 权利要求3的方法，其中所有亲电子键是酯键，使得聚酯是均聚物。
5. 权利要求3的方法，其中至少一些亲电子键不是酯键，使得聚酯是共聚物。
6. 权利要求3的方法，其中亲核试剂是含有至少一个选自羟基、氨基和硫羟基的亲核部分的化合物。
7. 权利要求6的方法，其中该化合物含有一个亲核部分。
8. 权利要求7的方法，其中该亲核部分是羟基。
9. 权利要求6的方法，其中该化合物含有两个亲核部分。
10. 权利要求9的方法，其中该亲核部分是羟基。
11. 权利要求1的方法，其中催化剂选自卡宾、卡宾前体和其组合。
12. 权利要求11的方法，其中催化剂是卡宾。
13. 权利要求12的方法，其中卡宾具有通式(I)的结构：



其中：

E^1 和 E^2 独立地选自N、 NR^B 、O、P、 PR^B 和S， R^B 是氢、杂烷基、或杂芳基，x和y独立地是0、1或2，和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价

态, 和其中当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时, E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接, 该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环;

R^1 和 R^2 独立地选自支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、取代的支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、取代的含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、取代的环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基和取代的含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基;

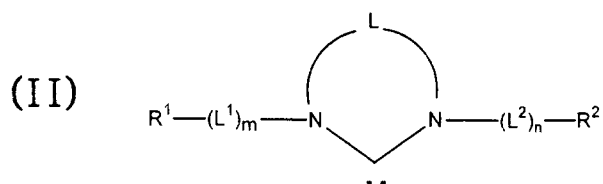
L^1 和 L^2 是含有 1 - 6 个间隔原子的连接基, 并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、取代的含杂原子的亚烷基; 和

m 和 n 独立地是 0 或 1。

14. 权利要求 13 的方法, 其中 E^1 和 E^2 是 N。

15. 权利要求 14 的方法, 其中 x 和 y 是 1, E^1 和 E^2 通过一个连接部分连接, 使得卡宾是 N - 杂环卡宾。

16. 权利要求 15 的方法, 其中 N - 杂环卡宾具有通式 (II) 的结构



其中:

R^1 和 R^2 独立地选自支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、取代的支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、取代的含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、取代的环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基和取代的含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基;

L 是连接部分, 并选自亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基, 和取代的含杂原子的亚烷基连接基, 其中 L 的相邻的原子上两个或多个取代基可以连接成另外的环基;

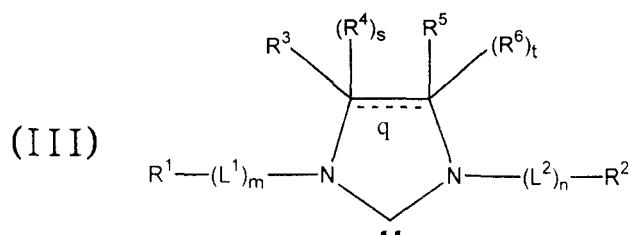
L^1 和 L^2 之一是低级亚烷基, 和另一个是低级亚烷基或 O; 和

m 和 n 独立地是 0 或 1。

17. 权利要求 16 的方法, 其中

R^1 和 R^2 独立地选自仲 C_3-C_{12} 烷基, 叔 C_4-C_{12} 烷基, 取代 C_5-C_{12} 芳基, C_6-C_{18} 烷芳基, C_5-C_{12} 芳基, 取代 C_6-C_{18} 烷芳基, C_5-C_{12} 脂环基, 和取代 C_5-C_{12} 脂环基; 和

L 是 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 或 $-CR^3=CR^5-$, 其中 R^3 , R^4 , R^5 , 和 R^6 独立地选自氢、卤素、 C_1-C_{12} 烷基, 或其中 R^3 , R^4 , R^5 , 和 R^6 的任意两个可以连接起来形成取代或未取代的、饱和或不饱和环, 使得该 N-杂环卡宾具有通式 (III) 的结构



其中 q 是任选的双键。

18. 权利要求 17 的方法, 其中 R^1 和 R^2 独立地选自 C_5-C_{12} 芳基, 单-, 二, 和三低级烷基取代的 C_5-C_{12} 芳基, C_6-C_{12} 烷芳基, 和单-, 二, 和三低级烷基取代的 C_6-C_{12} 烷芳基;

m 和 n 是 0; 和

R^3 和 R^4 是氢。

19. 权利要求 13 的方法, 其中 E^1 和 E^2 独立地是 N 或 NR^E 并且不连接, 使得卡宾是一个 N-杂非环卡宾。

20. 权利要求 13 的方法, 其中 E^1 是 NR^E 。

21. 权利要求 20 的方法, 其中:

R^E 是烷氧基、取代的烷氧基、芳氧基、取代的芳氧基、芳烷氧基或取代的芳烷氧基;

E^2 是 N;

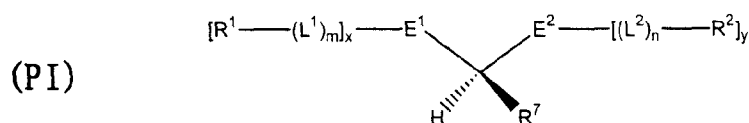
x 是 0;

y 是 1; 和

E^1 和 E^2 通过取代或未取代的低级亚烷基或低级亚烯基键连接。

22. 权利要求 21 的方法, 其中:

- R^B 是低级烷氧基或单环芳基取代的低级烷氧基,
 E^1 和 E^2 通过 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 或 $-CR^3=CR^5-$ 部分连接, 其中 R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 独立地选自氢、卤素、和 C_1-C_{12} 烷基,
 n 是 1,
 L^2 是低级亚烷基, 和
 R^2 是单环芳基或取代的单环芳基。
23. 权利要求 11 的方法, 其中催化剂是卡宾前体。
24. 权利要求 23 的方法, 其中卡宾前体具有通式 (PI) 的结构



其中:

E^1 和 E^2 独立地选自 N、 NR^B 、O、P、 PR^B 和 S, R^B 是氢、杂烷基或杂芳基, x 和 y 独立地是 0、1 或 2, 和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价态, 和其中当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时, E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接, 该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环;

R^1 和 R^2 独立地选自支化 C_3-C_{30} 烷基、取代的支化 C_3-C_{30} 烷基、含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基、取代的含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基、环状 C_5-C_{30} 烷基、取代的环状 C_5-C_{30} 烷基、含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基和取代的含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基;

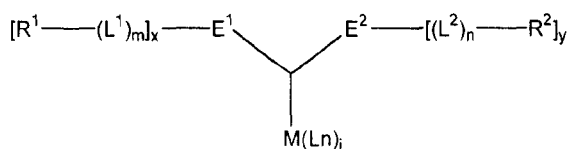
L^1 和 L^2 是含有 1-6 个间隔原子的连接基, 并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、和取代的含杂原子的亚烷基; 和

m 和 n 独立地是 0 或 1;

R^7 选自烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基, 被至少一个吸电子的取代基取代和

进一步地其中所述接触是在碱存在下进行。

25. 权利要求 23 的方法, 其中卡宾前体具有通式 (PII) 的结构



(PII)

其中：

E^1 和 E^2 独立地选自 N、 NR^E 、O、P、 PR^E 和 S, R^E 是氢、杂烷基或杂芳基, x 和 y 独立地是 0、1 或 2, 和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价态, 和其中当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时, E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接, 该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环;

R^1 和 R^2 独立地选自支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、取代的支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、取代的含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、取代的环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基和取代的含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基；

L^1 和 L^2 是含有 1-6 个间隔原子的连接基, 并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烃基、取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基、取代的含杂原子的亚烃基; 和

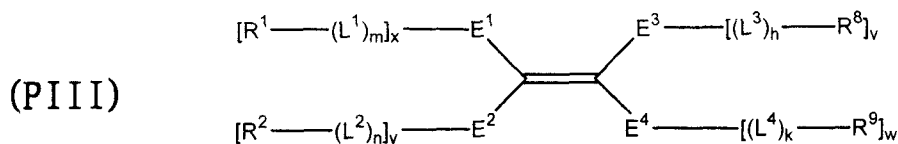
m 和 n 独立地是 0 或 1;

M 是金属；

L_n 是中性或阴离子配体; 和

j 是键合到 M 上的配体的数目，其中当 j 大于 1 时， L_n 可以相同或不同。

26. 权利要求 23 的方法, 其中卡宾前体具有通式 (PIII) 的结构



其中：

E^1 , E^2 , E^3 , 和 E^4 独立地选自 N、 NR^B 、O、P、 PR^B 和 S, R^B 是氢、杂

烷基或杂芳基, x , y , v 和 w 独立地是 0、1 或 2, 和选择为分别相应于 E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 的价态, 和其中当 E^1 和 E^3 不是 0 或 S 时, E^1 和 E^3 可以通过连接部分连接成一个杂环, 和当 E^2 和 E^4 不是 0 或 S 时, E^2 和 E^4 可通过连接部分连接成一个杂环;

R^1 , R^2 , R^8 , 和 R^9 独立地选自支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、取代的支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、取代的含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、取代的环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基和取代的含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基;

L^1 , L^2 , L^3 , 和 L^4 是含有 1 - 6 个间隔原子的连接基, 并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、取代的含杂原子的亚烷基; 和

h , k , m 和 n 独立地是 0 或 1。

27. 根据权利要求 1 的方法, 其中包括所述聚合物与一种亲核试剂和一种催化剂在至多 80°C 的温度下接触。

28. 权利要求 27 的方法, 其中温度至多 60°C。

29. 权利要求 28 的方法, 其中温度至多 30°C。

30. 权利要求 27 的方法, 其中亲电子键独立地选自酯键、碳酸酯键、尿烷键、取代的尿烷键、磷酸酯键、酰胺键、取代的酰胺键、硫酯键、磺酸酯键和其组合。

31. 权利要求 29 的方法, 其中至少一些亲电子键是酯键, 使得聚合物是一种聚酯。

32. 权利要求 31 的方法, 其中所有亲电子键是酯键, 使得聚酯是均聚物。

33. 权利要求 31 的方法, 其中至少一些亲电子键不是酯键, 使得聚酯是共聚物。

34. 权利要求 30 的方法, 其中亲核试剂是含有至少一个选自羟基、氨基和巯羟基的亲核部分的化合物。

35. 权利要求 34 的方法, 其中该化合物含有一个亲核部分。

36. 权利要求 35 的方法, 其中该亲核部分是羟基。

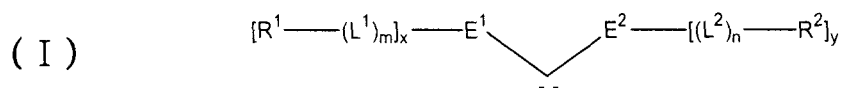
37. 权利要求 34 的方法，其中该化合物含有两个亲核部分。

38. 权利要求 37 的方法，其中该亲核部分是羟基。

39. 权利要求 27 的方法，其中催化剂选自卡宾、卡宾前体和其组合。

40. 权利要求 39 的方法，其中催化剂是卡宾。

41. 权利要求 40 的方法，其中卡宾具有通式 (I) 的结构：



E^1 和 E^2 独立地选自 N、 NR^B 、O、P、 PR^B 和 S， R^B 是氢、杂烷基、或杂芳基，x 和 y 独立地是 0、1 或 2，和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价态，和其中当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时， E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接，该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环；

R^1 和 R^2 独立地选自支化 C_3-C_{30} 烷基、取代的支化 C_3-C_{30} 烷基、含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基、取代的含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基、环状 C_5-C_{30} 烷基、取代的环状 C_5-C_{30} 烷基、含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基和取代的含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基；

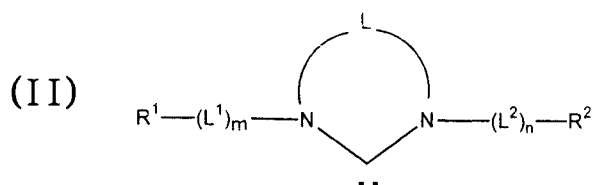
L^1 和 L^2 是含有 1-6 个间隔原子的连接基，并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、取代的含杂原子的亚烷基；和

m 和 n 独立地是 0 或 1。

42. 权利要求 41 的方法，其中 E^1 和 E^2 是 N。

43. 权利要求 42 的方法，其中 x 和 y 是 1， E^1 和 E^2 通过一个连接部分连接，使得卡宾是 N-杂环卡宾。

44. 权利要求 43 的方法，其中 N-杂环卡宾具有通式 (II) 的结构



其中:

R^1 和 R^2 独立地选自支化 C_3-C_{30} 烷基、取代的支化 C_3-C_{30} 烷基、含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基、取代的含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基、环状 C_5-C_{30} 烷基、取代的环状 C_5-C_{30} 烷基、含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基和取代的含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基;

L 是连接部分, 并选自亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基, 或取代的含杂原子的亚烷基连接基, 其中 L 的相邻的原子上两个或多个取代基可以连接成另外的环基;

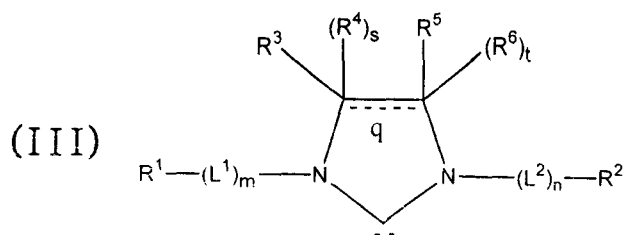
L^1 和 L^2 是低级亚烷基; 和

m 和 n 独立地是 0 和 1。

45. 权利要求 44 的方法, 其中

R^1 和 R^2 独立地选自仲 C_3-C_{12} 烷基, 叔 C_4-C_{12} 烷基, 取代 C_5-C_{12} 芳基, C_6-C_{18} 烷芳基, C_5-C_{12} 芳基, 取代 C_6-C_{18} 烷芳基, C_5-C_{12} 脂环基, 和取代 C_5-C_{12} 脂环基; 和

L 是 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 或 $-CR^3=CR^5-$, 其中 R^3 , R^4 , R^5 , 和 R^6 独立地选自氢、卤素 C_1-C_{12} 烷基, 或其中 R^3 , R^4 , R^5 , 和 R^6 的任意两个可以连接起来形成取代或未取代的、饱和或不饱和环, 使得该 N -杂环卡宾具有通式 (III) 的结构



其中 q 是任选的双键。

46. 权利要求 45 的方法, 其中 R^1 和 R^2 独立地选自 C_5-C_{12} 芳基, 单-, 二, 和三低级烷基取代的 C_5-C_{12} 芳基, C_6-C_{12} 烷芳基, 和单-, 二, 和三低级烷基取代的 C_6-C_{12} 烷芳基;

m 和 n 是 0; 和

使用亲核试剂的含有亲电子键的聚合物的催化解聚

感谢政府支持

本发明是根据国家科学基金的授权（合作协议 No DMR - 980677）部分地在政府的支持下做出的。因此，政府可以享有本发明的某些权利。

技术领域

本发明一般性地涉及聚合物的解聚，更特别地涉及使用亲核试剂解聚聚合物的有机催化方法。本发明可应用于多种领域，包括工业化学和化学废物处理，塑料回收和要求使聚合物降解的简单和便利方法的制造工艺。

背景技术

各种技术进步持续地带来许多复杂的生态问题。因此，废物管理和污染防治使二十一世纪的两个非常巨大的挑战。塑料垃圾势不可挡的数量已经显著地造成许多社会面临的填埋空间的严重短缺。例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚（氧-1,2-乙二基-氧羰基-1,4-二亚苯基羰基），PET）是一种广泛使用的工程热塑性塑料，用于地毯、衣服、轮胎帘布、苏打瓶和其他容器、薄膜、汽车领域、电子产品、显示器等，它单单在2002年就将造成超过10亿磅的要填埋废物。PET世界范围的生产已经是正在以每年10%的年速率增长，和增长量是应用在电子和汽车领域，这一速率预计将显著地增加到每年15%。令人关注的是，前体单体只是石化产品流的大约2%。而且，应用有机溶剂、卤代溶剂、水、和能量消耗以满足回收日用品聚合物诸如PET和其他聚酯类的需求的激增已经产生了对环境负责的 and 能量有效的回收工艺的需求。参见 Nadkarni (1999) International Fiber Journal 14(3)。

已经投入巨大的努力以研究对PET回收的战略，这些努力已经产

生了三种工业的选择方案：机械、化学和能量回收。能量回收就是简单地焚烧塑料得到它的卡路里含量。机械回收是最广泛的途径，是将聚合物研磨成粉末，然后与“原始”PET 混合。参见 Mancini 等人 (1999) *Materials Research* 2(1):33-38。许多化学企业使用这种方法以每个工厂大约 50,000 吨/年的速度回收 PET。在欧洲，从 2002 年起所有的新的包装材料必须含有 15% 的回收材料。已经证明连续的回收步骤造成显著的聚合物降解，接着导致所希望的机械性能损失。应用化学降解的回收涉及的工艺是将聚合物解聚成起始材料，或至少降解成相对短的低聚物组分。显然，这一方法是最理想的，但最难以控制，因为除了要求由强碱组成的催化剂，或有机金属络合物如有机钛酸酯外还要求升高的温度和压力。参见 Sako 等人 (1997) *Proc. of the 4th Int'l Symposium on Supercritical Fluids*, pp. 107-110。这种催化剂的使用导致显著量的不希望副产物，和由这些方法加工的材料因此一般不适合医用材料或食品包装，限制了它们的应用。而且，进行解聚所要求的能量本质上消除了可持续能力的论据。

所以，现有技术中需要一种改善的解聚方法。理想地，这样的方法不会涉及极端的反应条件，金属催化剂的使用，或导致显著量的有潜在问题的副产物的过程。

发明的公开内容

本发明涉及现有技术中上述需求，和本身提供一种使用温和条件的有效的催化解聚反应，其中来自聚合物降解的不希望的副产物的产生被最小化。该反应可以在最高 80 摄氏度的温度下进行，和由于优选使用非金属的催化剂，在优选的实施方案中，解聚反应产物基本上不含金属污染物。利用许多在其中公开的卡宾催化剂，解聚反应可以在最高 60 摄氏度或甚至 30 摄氏度或更低的温度，即室温下进行。

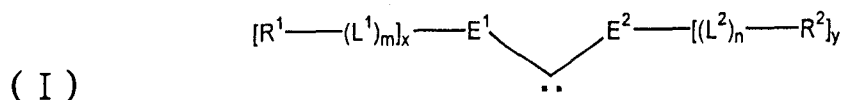
更具体地，在本发明的一个方面，提供一种将具有一个含有亲电子键的主链的聚合物解聚的方法，其中该方法包括该聚合物与一种亲核试剂和一种催化剂在低于 80 摄氏度的温度下接触。该方法的一个重要应用是对聚酯的解聚，聚酯包括聚酯均聚物（其中所有的亲电子键

都是酯键)和聚酯共聚物(其中一部分亲电子键是酯键和其余的亲电子键不是酯键)。

在本发明的一个有关方面,提供一种将具有一个含有亲电子键的主链的聚合物解聚的方法,其中该方法包括该聚合物与一种亲核试剂和一种能够得到基本上不含金属污染物的解聚产物的催化剂接触。该聚合物例如可以是聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、或一种有关的聚合物,以均聚物或共聚物形式,如上面所示。在此实施方案中,为了提供基本上不含金属和含金属的化合物污染物的反应产物,使用的催化剂是一种纯的有机非金属催化剂。这里优选的催化剂是卡宾化合物,它用作亲核催化剂,以及卡宾化合物的前体,如将在下面所讨论的。如本领域所很好理解的,卡宾是含有二价碳原子的电中性的化合物,在其价电子层中只有6个电子。卡宾例如包括环状二氨基卡宾、咪唑-2-亚基(例如1,3-二苯基-咪唑-2-亚基和1,3-二苯基-4,5-二氢咪唑-2-亚基)、1,2,4-三唑-3-亚基和1,3-噻唑-2-亚基;参见 Bourissou 等人(2000) Chem. Rev. 100:39-91。

由于 Arduengo (Arduengo 等人(1991) J. Am. Chem. Soc. 113:361; Arduengo et al. (1992) J. Am. Chem. Soc. 114:5530) 对稳定的卡宾的合成、分离和表征的原始描述,对它们的化学反应活性的探索已经成为一个大的研究领域。参见例如 Arduengo et al. (1999) Acc. Chem. Res. 32:913; Bourissou et al. (2000), supra; 和 Brode (1995) Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 34:1021。尽管卡宾现在已经被广泛地研究和事实上已经被确立为可应用于许多的合成重要的反应中,但并没有公开或建议将卡宾作为催化剂用在亲核解聚反应中,即其中含有亲电子键的聚合物在卡宾催化剂存在下用亲核试剂进行解聚。

在此使用的合适催化剂包括杂原子稳定化的卡宾或这种卡宾的前体。杂原子稳定化的卡宾具有通式(I)的结构:



E^1 和 E^2 独立地选自 N 、 NR^E 、 O 、 P 、 PR^E 和 S ， R^E 是氢、杂烷基、或杂芳基， x 和 y 独立地是 0、1 或 2，和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价态，和其中当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时， E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接，该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环；

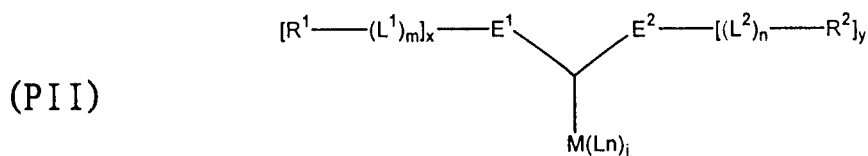
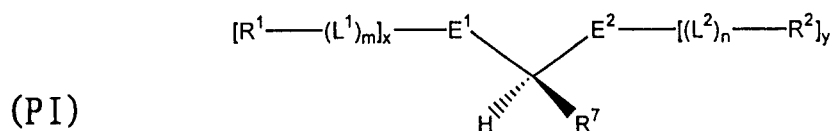
R^1 和 R^2 独立地选自支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、取代的支化 $C_3 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、取代的含杂原子的支化 $C_4 - C_{30}$ 烷基、环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、取代的环状 $C_5 - C_{30}$ 烷基、含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基和取代的含杂原子的环状 $C_1 - C_{30}$ 烷基；

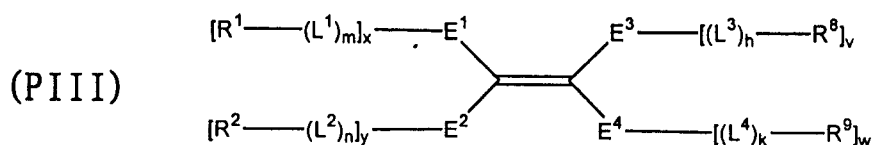
L^1 和 L^2 是含有 1 - 6 个间隔原子的连接基，并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、取代的含杂原子的亚烷基；和

m 和 n 独立地是 0 或 1，以使得 L^1 和 L^2 是任选的。

通式 (I) 的某些卡宾催化剂是新的化合物和在这里本身被要求保护。这些新卡宾是其中杂原子直接键合到 E^1 和/或 E^2 上的那些，和包括仅仅作为例举的是通式 (I) 的卡宾，其中 E^1 是 NR^E 和 R^E 是杂烷基或杂芳基，如烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷氧基或芳烷硫基部分。

适合作为这里的催化剂的卡宾前体包括具有通式 (PI) 的结构、三取代的甲烷、具有通式 (PII) 的结构、金属加合物和具有通式 (PIII) 的结构、四取代的烯烃





其中在通式 (PI) 和 (PII) 中:

E^1 和 E^2 独立地选自 N、 NR^{E} 、O、P、 PR^{E} 和 S, R^{E} 是氢、杂烷基或杂芳基, x 和 y 独立地是 0、1 或 2, 和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价态, 和其中当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时, E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接, 该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环;

R^1 和 R^2 独立地选自支化 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 烃基、取代的支化 $\text{C}_3 - \text{C}_{30}$ 烃基、含杂原子的支化 $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ 烃基、取代的含杂原子的支化 $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ 烃基、环状 $\text{C}_5 - \text{C}_{30}$ 烃基、取代的环状 $\text{C}_5 - \text{C}_{30}$ 烃基、含杂原子的环状 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基和取代的含杂原子的环状 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基;

L^1 和 L^2 是含有 1 - 6 个间隔原子的连接基, 并独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烃基、取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基、取代的含杂原子的亚烃基; 和

m 和 n 独立地是 0 或 1;

R^7 选自烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基, 被至少一个吸电子的取代基取代;

M 是金属;

Ln 是配体; 和

j 是键合到 M 上的配体的数目。

在通式 (PIII) 的化合物中, 取代基如下:

E^3 和 E^4 定义如 E^1 和 E^2 ;

v 和 w 定义如 x 和 y ;

R^8 和 R^9 定义如 R^1 和 R^2 ; 和

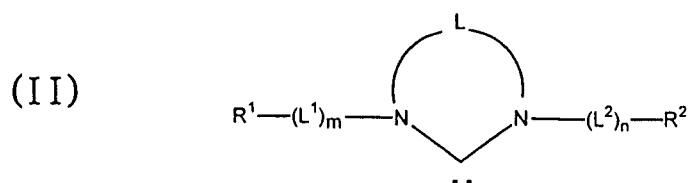
L^3 和 L^4 定义如 L^1 和 L^2 ; 和

h 和 k 定义如 m 和 n。

卡宾前体可以是盐的形式，在该情况下该前体带正电荷并与阴离子抗衡离子，如卤离子（I、Br、Cl）、六氟磷酸根阴离子等缔合。

这里的新的卡宾前体包括通式（PI）的化合物、其中杂原子直接键合到 E^1 和/或 E^2 上的通式（PII）的那些化合物、和其中杂原子直接键合到至少 E^1 、 E^2 、 E^3 和 E^4 之一上的通式（PIII）的化合物，和如上所述可以是盐的形式。

理想地，用于本发明的解聚反应的卡宾催化剂是具有通式（II）的结构的 N-杂环卡宾



其中 R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , m 和 n 如上述定义；和

L 是亚烃基、取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基，或取代的含杂原子的亚烃基连接基，其中 L 的相邻的原子上两个或多个取代基可以连接成另外的环基。

如上面所引证的，本发明的一个重要应用是回收聚酯，包括例如是但不限于：PET、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚己二酸亚烷基酯和其共聚物、和聚 ϵ -己内酯。本发明的方法提供了将这种聚合物降解成其组分单体和/或相对短的低聚物片段而不需要极端的反应条件或金属催化剂的有效手段。

附图的简要描述

图 1 示出了 PET 在过量甲醇存在下使用 N-杂环卡宾催化剂的有机催化解聚，如实施例 7 中所评价的。

图 2 示出了 PET 在乙二醇存在下使用 N-杂环卡宾催化剂的有机催化解聚，如实施例 6 中所评价的。

发明详述

除非另有说明，本发明不限于具体的聚合物、卡宾催化剂、亲核试剂或解聚条件。这里使用的术语仅仅是为了描述特定的实施方案和不用来构成限制。

如说明书和权利要求书中所使用的，单数形式也包括复数的情形，除非上下文有清楚的其他说明。因此，例如提到“聚合物”也包括不同聚合物的组合或混合物以及单种聚合物，提到“催化剂”也包括单个催化剂以及结合使用的两种或多种催化剂，等等。

在本说明书和后面的权利要求书中，将会提到许多的术语，它们应定义为具有如下的含义：

如这里使用的，表达“具有通式”或“具有结构”不是用于限定而是以与通常使用的术语“包含”同样的方式被使用。

这里使用的术语“烷基”是指通常但尽管不是必需含有 1 - 约 20 个碳原子，优选 1 - 约 20 个碳原子的线性、支化或环状饱和烃基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基等，以及环烷基，如环戊基、环己基等。通常，尽管也不是必需的，这里烷基含有 1 - 约 12 个碳原子。术语“低级烷基”指 1 - 6 个碳原子的烷基，和具体术语“环烷基”指通常具有 4 - 8，优选 5 - 7 个碳原子的环状烷基。术语“取代烷基”是指被一个或多个取代基团取代的烷基，和术语“含杂原子的烷基”和“杂烷基”是指其中至少一个碳原子被杂原子代替的烷基。如果没有另外说明，术语“烷基”和“低级烷基”分别包括线性、支化、环状、未取代、取代和/或含杂原子的烷基和低级烷基。

这里使用的术语“亚烷基”是指二官能的线性、支化或环状烷基，其中烷基如上所定义。

这里使用的术语“链烯基”是指含有至少一个双键的 2 - 约 20 个碳原子的线性、支化或环状烃基，诸如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四卡宾基、十六卡宾基、二十卡宾基、二十四卡宾基等。优选的链烯基这里是含有 2 - 约 12 个碳原子。术语“低级链烯基”指 2 - 6 个碳原子的链烯基，和具体术语

“环链烯基”是指优选具有 5-8 个碳原子的环状链烯基。术语“取代的链烯基”是指被一个或多个取代基团取代的链烯基，和术语“含杂原子的链烯基”和“杂链烯基”是指其中至少一个碳原子被杂原子代替的链烯基。如果没有另外说明，术语“链烯基”和“低级链烯基”分别包括线性、支化、环状、未取代、取代和/或含杂原子的链烯基和低级链烯基。

这里使用的术语“亚链烯基”是指二官能的线性、支化或环状链烯基，其中链烯基如上所定义。

这里使用的术语“烷氧基”是指基团 -O- 烷基，其中“烷基”定义如上，和这里使用的术语“烷硫基”是指基团 -S- 烷基，其中“烷基”定义如上。

这里使用的术语“芳基”，除非另有说明，是指含有单个芳香族环或稠合在一起、直接连接或间接连接（以使不同的芳香族环键合到共同的基团如亚甲基或亚乙基部分上）的多个芳香族环的芳香族取代基。优选的芳基含有 5-20 个碳原子和一个芳香族环或 2-4 个稠合或连接的芳香族环，例如苯基、萘基、联苯基等，其中更优选的芳基含有 1-3 个芳香族环，和特别优选芳基含有 1 或 2 个芳香族环和 5-14 个碳原子。“取代芳基”是指被一个或多个取代基团取代的芳基部分，和术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”是指其中至少一个碳原子被杂原子代替的芳基。如果没有另外说明，术语“芳香族”、“芳基”和“亚芳基”包括杂芳香族、取代的芳香族和取代的杂芳香族物质。

术语“芳氧基”是指基团 -O- 芳基，其中“芳基”定义如上。

术语“烷芳基”是指具有至少一个和典型地 1-6 个烷基，优选 1-3 个烷基取代基的芳基，和术语“芳烷基”是指具有芳基取代基的烷基，其中“芳基”和“烷基”如上所定义。烷芳基例如包括对甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基等。术语“芳烷基”是指被芳基部分取代的烷基，其中“芳基”和“烷基”如上所定义。

术语“烷芳氧基”是指基团 -O-R，其中 R 为烷芳基，术语“烷芳硫基”是指基团 -S-R，其中 R 是烷芳基，术语“芳烷氧基”是指

基团-O-R, 其中 R 是芳烷基, 术语“芳烷基”是指基团-S-R, 其中 R 是芳烷基。

术语“卤代”、“卤化物”和“卤素”按通常意义用于指氯、溴、氟或碘取代基。术语“卤代烷基”、“卤代链烯基”和“卤代炔基”分别是指其中基团中的至少一个氢原子已被卤原子代替的烷基、链烯基或炔基。

“烃基”是指含有 1-约 30 个碳原子, 优选 1-约 20 个碳原子, 更优选 1-约 12 个碳原子的单价烃基, 包括线性、支化、环状、饱和和不饱和物质, 诸如烷基、链烯基、芳基、烷芳基等。术语“低级烃基”指 1-6 个碳原子的烃基, 和术语“亚烃基”是指含有 1-约 30 个碳原子, 优选 1-约 20 个碳原子, 更优选 1-约 12 个碳原子的二价烃基部分, 包括线性、支化、环状、饱和和不饱和物质。术语“低级亚烃基”指 1-6 个碳原子的亚烃基, 除非另有说明, 术语“烃基”和“亚烃基”分别解释为包含取代和/或含杂原子的烃基和亚烃基部分。

在“含杂原子的烷基”(也叫作“杂烷基”)或“含杂原子的芳基”(也叫作“杂芳基”)中的术语“含杂原子”是指其中一个或多个碳原子被非碳原子, 例如氮、氧、硫、磷或硅, 典型地氮、氧或硫, 代替的分子、键或取代基。类似地, 术语“杂烷基”是指含有杂原子的烷基取代基, 术语“杂环”是指含有杂原子的环取代基, 术语“杂芳基”和“杂芳香基”分别是指含有杂原子的“芳基”和“芳香族”取代基等。杂烷基的例子包括烷氧基芳基、烷基硫烷基取代的烷基、N-烷基化的氨基烷基等。杂芳基取代基的例子包括吡咯基、吡咯烷基(pyrrolidinyl)、吡啶基、喹啉基、吲哚基、嘧啶基、咪唑基、1,2,4-三唑基、四唑基等, 和含杂原子的脂环族基团的例子是吡咯烷基(pyrrolidino)、吗啉代、哌嗪基、哌啶子基等。应当注意的是, “杂环”基团或化合物可以是或可以不是芳香族的, 和另外“杂环”如上在术语“芳基”方面所述可以是单环的、双环的或多环的。

如在上述的一些定义中所引证的, 在“取代烃基”、“取代烷基”、“取代芳基”等中的“取代”是指在烃基、烷基、芳基和其他部分中

键合到碳（或其他）原子上的至少一个氢原子被非氢取代基代替。这种取代基的例子包括，而不加限制，官能团诸如卤化物、羟基、硫羟基、 C_1-C_{20} 烷基氧基， C_5-C_{20} 芳氧基， C_2-C_{20} 酰基（包括 C_2-C_{20} 烷基羰基（ $-CO-$ 烷基）和 C_6-C_{20} 芳基羰基（ $-CO-$ 芳基）），酰氧基（ $-O-$ 酰基）， C_2-C_{20} 烷基氧基酰基（ $-(CO)-O-$ 烷基）， C_6-C_{20} 芳氧基羰基（ $-(CO)-O-$ 芳基），卤羰基（ $-CO)-X$ 其中 X 是卤）， C_2-C_{20} 烷基碳酸酯基（ $-O-(CO)-O$ 烷基）， C_6-C_{20} 芳基碳酸酯基（ $-O-(CO)-O-$ 芳基），羧基（ $-COOH$ ），羧酸酯基（ $-COO-$ ），氨基甲酰基（ $-(CO)-NH_2$ ），单-（ C_1-C_{20} 烷基）-取代的氨基甲酰基（ $-(CO)-NH(C_1-C_{20} \text{ 烷基})$ ），二-（ C_1-C_{20} 烷基）-取代的氨基甲酰基（ $-(CO)-N(C_1-C_{20} \text{ 烷基})_2$ ），单取代的芳基氨基甲酰基（ $-(CO)-NH-$ 芳基），硫代氨基甲酰基（ $-(CS)-NH_2$ ），脲基（ $-NH-(CO)-NH_2$ ），氰基（ $-C \equiv N$ ），氰酸酯基（ $-O-C \equiv N$ ），甲酰基（ $-(CO)-H$ ），硫代甲酰基（ $-(CS)-H$ ），氨基（ $-NH_2$ ），单和二取代的 -（ C_1-C_{20} 烷基）-取代的氨基，单和二-（ C_5-C_{20} 芳基）-取代的氨基， C_2-C_{20} 烷基酰胺基（ $-NH-(CO)-$ 烷基）， C_6-C_{20} 芳基酰胺基（ $-NH-(CO)-$ 芳基），亚氨基（ $-CR=NH$ 其中 $R =$ 氢， C_1-C_{20} 烷基， C_5-C_{20} 芳基， C_6-C_{24} 烷基芳基， C_6-C_{24} 芳烷基等），烷基亚氨基（ $-CR=N$ （烷基），其中 $R =$ 氢，烷基，芳基，烷基芳基），芳基亚氨基（ $-CR=N$ （芳基），其中 $R =$ 氢，烷基，芳基，烷基芳基等），硝基（ $-NO_2$ ），亚硝基（ $-NO$ ），磺基（ $-SO_2-OH$ ），磺酸酯基（ $-SO_2-O-$ ）， C_1-C_{20} 烷基硫烷基（ $-S-$ 烷基；也称作“烷硫基”），芳基硫烷基（ $-S-$ 芳基；也称作“芳硫基”）， C_1-C_{20} 烷基亚磺酰基（ $-(SO)-$ 烷基）， C_5-C_{20} 芳基亚磺酰基（ $-(SO)$ 芳基）， C_1-C_{20} 烷基磺酰基（ $-SO_2-$ 烷基）， C_5-C_{20} 芳基磺酰基（ $-SO_2-$ 芳基），和硫代羰基（ $=S$ ）；和烃基部分 C_1-C_{20} 烷基（优选 C_1-C_{18} 烷基，更优选 C_1-C_{12} 烷基，最优选 C_1-C_6 烷基）， C_2-C_{20} 链烯基优选 C_2-C_{18} 链烯基，更优选 C_2-C_{12} 链烯基，最优选 C_2-C_6 链烯基）， C_2-C_{20} 炔基（优选 C_2-C_{18} 炔基，更优选 C_2-C_{12} 炔基，最优选 C_2-C_6 炔基）， C_5-C_{20} 芳基（优选 C_5-C_{14} 芳基）， C_6-C_{24} 烷基芳基（优选 C_6-C_{18} 烷基芳基），和 C_6-C_{24} 芳烷基（优选 C_6-C_{18} 芳烷基）。

此外，如果一个特殊基团允许的话，上述官能团可以进一步被一个或多个另外的官能团或一个或多个烃基部分如上述具体列举的那些

所取代。类似地，上述的烃基部分可以进一步被一个或多个官能团或另外的烃基部分如上述具体列举的那些所取代。

“基本上不含”特殊类型的化合物意思是组合物或产物含有少于10%重量的该化合物，优选少于5%重量，更优选少于1%重量，和最优选少于0.1%重量。例如，这里的解聚反应产物是“基本上不含”金属污染物，包括金属本身、金属盐、金属络合物、金属合金和有机金属化合物。

“任选”意思是随后描述的事情可以发生或可以不发生，使得说明书包括了该事情发生的情况和不发生的情况。例如，表达“任选取代”意思是在一个给定原子上非氢取代基可以存在或可以不存在，因此说明书包括了其中存在非氢取代基的结构和其中不存在非氢取代基的结构。

因此，本发明表征了一种将具有一个含有亲电子键的主链的聚合物解聚的方法。该亲电子键例如可以是酯键($-(CO)-O-$)、碳酸酯键($-O(CO)-O-$)、尿烷键($-O(CO)-NH$)、取代的尿烷键($-O(CO)-NR-$ ，其中R是非氢取代基，如烷基、芳基、烷芳基等)、酰氨键($-(CO)-NH-$)、取代的酰氨键($-(CO)-NR-$ ，其中R如前面所定义)、硫酯键($-(CO)-S-$)、磺酸酯键($-S(O)_2-O-$)等。可以使用亲核试剂裂去的其他亲电子键是有机化学和聚合物科学领域的技术人员已知的和/或可以通过参考相关教科书和文献找到。进行解聚反应的聚合物可以是线性或支化的，和可以是均聚物或共聚物，后者包括无规、嵌段、多嵌段和交替的共聚物，三元共聚物等。可以应用本发明的方法解聚的聚合物的例子包括但不限于：

聚对苯二甲酸亚烷基酯，如纤维级PET（由单乙二醇和对苯二甲酸制成的均聚物）、瓶级PET（基于单乙二醇、对苯二甲酸和其他共聚单体如间苯二甲酸、环己烯二甲醇等制成的均聚物）、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸己二醇酯；

聚己二酸亚烷基酯，如聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸丁二醇酯和聚己二酸己二醇酯；

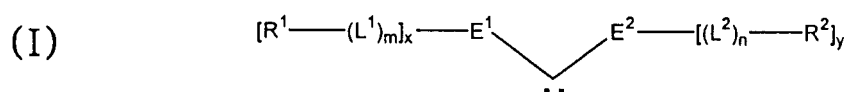
聚辛二酸亚烷基酯, 如聚辛二酸乙二醇酯;
聚癸二酸亚烷基酯, 如聚癸二酸乙二醇酯;
聚 ϵ -己内酯和聚 β -丙内酯;
聚间苯二甲酸亚烷基酯, 如聚间苯二甲酸乙二醇酯;
聚2,6-萘二羧酸亚烷基酯, 如聚2,6-萘二羧酸乙二醇酯;
聚磺基-4,4'-二苯甲酸亚烷基酯, 如聚磺基-4,4'-二苯甲酸乙二醇酯;
聚对亚苯基亚烷基二羧酸酯, 如聚对亚苯基二羧酸乙二醇酯;
聚反式-1,4-环己烷二基亚烷基二羧酸酯, 如聚反式-1,4-环己烷二基二羧酸乙二醇酯;
聚1,4-环己烷二亚甲基亚烷基二羧酸酯, 如聚1,4-环己烷二亚甲基二羧酸乙二醇酯;
聚[2.2.2]-双环辛烷-1,4-二亚甲基亚烷基二羧酸酯, 如聚[2.2.2]-双环辛烷-1,4-二亚甲基二羧酸乙二醇酯;
乳酸聚合物和共聚物, 如(S)-聚丙交酯、(R,S)-聚丙交酯、聚四甲基乙交酯和聚丙交酯-共-乙交酯; 和
双酚A、3,3'-二甲基双酚A、3,3',5,5'-四氯双酚A、3,3',5,5'-四甲基双酚A的聚碳酸酯;
聚酰胺, 如聚对亚苯基对苯二甲酰胺(Kevlar®);
聚碳酸亚烷基酯, 如聚碳酸丙二醇酯;
聚氨酯, 如以商品名 Baytec®和 Bayfil®从 Bayer corporation 购得的那些; 和
聚氨酯/聚酯共聚物, 如以商品名 Baydar®从 Bayer corporation 购得的那些。

聚合物的解聚反应如上所述是在亲核试剂和催化剂存在下进行的。如将会被本领域技术人员所意识到的, 亲核试剂包括一元醇、二醇、多元醇、硫醇、伯胺等, 和可以含有单个亲核部分或两个或多个亲核部分, 例如羟基、硫羟基和/或氨基。亲核试剂选择为相应于聚合物主链中的特定亲电子键, 使得对亲电子键的亲核攻击导致键的裂去。

例如, 聚酯可以使用醇, 优选伯醇, 最优选 $C_2 - C_4$ 一元醇, 如乙醇、异丙醇和叔丁醇, 在聚合物主链中的酯键处裂解。将会意识到的是, 这种反应通过酯基转移反应而裂解酯键, 如将在下面所例证的。

用于解聚反应的优选催化剂是卡宾和卡宾前体。卡宾包括例如二芳基卡宾、环状二氨基卡宾、咪唑-2-亚基、1, 2, 4-三唑-3-亚基、1, 3-噻唑-2-亚基、无环二氨基卡宾、无环氨基氧基卡宾、无环氨基硫卡宾、环状二硼基卡宾、无环二硼基卡宾、膦基甲硅烷基卡宾、膦基磷鎓基卡宾、氧硫基三氟甲基卡宾和氧硫基五氟硫卡宾。参见 Bourissou 等 (2000), 上文引用。优选的卡宾是杂原子稳定化的卡宾和优选的卡宾前体是杂原子稳定化的卡宾的前体。含氮的卡宾, 其中最优选 N-杂环卡宾。

在一个实施方案中, 这里适合作为解聚催化剂的杂原子稳定化的卡宾具有通式 (I) 的结构



其中各种取代基如下:

E^1 和 E^2 独立地选自 N、 NR^E 、O、P、 PR^E 和 S, R^E 是氢、杂烷基或杂芳基, x 和 y 独立地是 0、1 或 2, 和选择为分别相应于 E^1 和 E^2 的价态。当 E^1 和 E^2 不是 O 或 S 时, E^1 和 E^2 可以通过连接部分连接, 该连接部分提供一个其中 E^1 和 E^2 作为杂原子引入的杂环。在后一情况下, 杂环可以是脂肪族的或芳香族的, 和可以含有取代基和/或杂原子。一般地, 这种环状基团含有 5 或 6 个环原子。

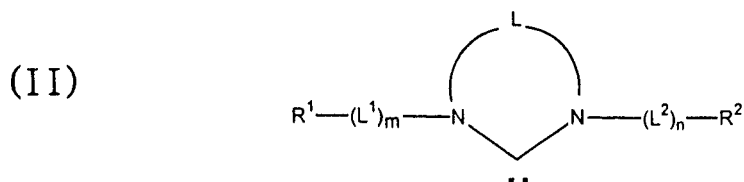
例如, 在通式 (I) 的代表性化合物中:

- (1) E^1 是 O 或 S 和 x 是 1;
- (2) E^1 是 N, x 是 1, 和 E^1 连接于 E^2 ;
- (3) E^1 是 N, x 是 2, 和 E^1 和 E^2 未连接;
- (4) E^1 是 NR^E , x 是 1, 和 E^1 和 E^2 未连接; 或
- (5) E^1 是 NR^E , x 是 0, 和 E^1 连接于 E^2 。

R^1 和 R^2 独立地选自支化的 C_3-C_{30} 烷基, 取代的支化 C_3-C_{30} 烷基, 含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基, 取代的含杂原子的支化 C_4-C_{30} 烷基, 环状 C_5-C_{30} 烷基, 取代的环状 C_5-C_{30} 烷基, 含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基, 和取代的含杂原子的环状 C_1-C_{30} 烷基。优选地, R^1 和 R^2 的至少一个, 和优 R^1 和 R^2 两者是相对大体积的基团, 特别是支化的烷基 (包括取代和/或含杂原子的烷基), 芳基 (包括取代的芳基、杂芳基和取代的杂芳基), 烷芳基 (包括取代和/或含杂原子的芳烷基) 和脂环基。使用这种立体大体积的基团以保护该高度反应活性的卡宾中心已经被发现动力学上稳定了单线态卡宾, 后者是这里优选的反应催化剂。适合作为 R^1 和 R^2 的特别的立体大体积基团是任选地取代的和/或含杂原子的 C_3-C_{12} 烷基, 叔 C_4-C_{12} 烷基, C_5-C_{12} 芳基, C_6-C_{18} 烷芳基, 和 C_5-C_{12} 脂环基, 其中 C_5-C_{12} 芳基和 C_6-C_{12} 烷芳基是特别优选的。后面的取代基例举有任选地被 1-3 个选自低级烷基、低级烷氧基和卤素的取代基取代的苯基, 和因此包括例如对-甲基苯基、2, 6-二甲基苯基和 2, 4, 6-三甲基苯基 (莱基)。

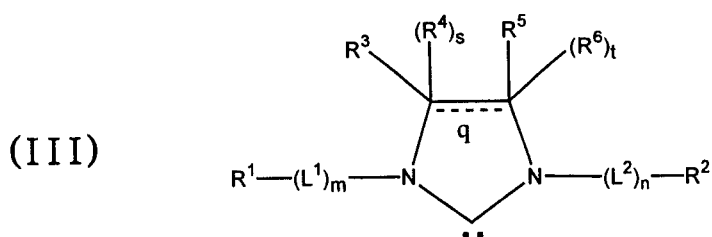
L^1 和 L^2 是含有 1-6 个间隔原子的连接基, 和独立地选自杂原子、取代的杂原子、亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基和取代的含杂原子的亚烷基; m 和 n 独立地是 0 或 1, 意味着 L^1 和 L^2 的每一个是任选的。优选的 L^1 和 L^2 部分例如包括亚烷基、亚烯基、亚芳基、亚芳烷基, 它们的任何一个可以是含杂原子的和/或被取代的, 或 L^1 和/或 L^2 可以是杂原子例如 O 或 S, 或取代的杂原子如 NH, NR (其中 R 是烷基、芳基、其他烷基等), 或 PR; 和

在一个优选的实施方案中 E^1 和 E^2 独立地是 N 或 NR^E , 并且不是连接的, 使得卡宾是一个 N-杂非环卡宾。在另一个实施方案中, E^1 和 E^2 是 N, x 和 y 是 1, E^1 和 E^2 通过一个连接部分连接, 使得卡宾是一个 N-杂环卡宾。这里适合的 N-杂环卡宾包括, 而不加限制, 具有通式 (II) 结构的化合物



其中 R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , m , 和 n 如上面对于通式 (I) 的卡宾所定义。在结构式 (II) 的卡宾中, L 是亚烃基、取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基或取代的含杂原子的亚烃基连接基, 其中在 L 中的相邻原子上的两个或多个取代基可以连接形成附加的环状基团。 L 是亚烃基、取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基或取代的含杂原子的亚烃基连接基, 其中在 L 中的相邻原子上的两个或多个取代基可以连接形成附加的环状基团。例如, L 可以是 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 或 $-CR^3=CR^5-$, 其中 R^3 , R^4 , R^5 , 和 R^6 独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基, 或其中 R^3 , R^4 , R^5 , 和 R^6 的任意两个可以连接起来形成取代或未取代的、饱和或不饱和环。

因此, 当 L 是 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 或 $-CR^3=CR^5-$ 时, 卡宾具有通式 (III) 的结构



其中 q 是任选的双键, s 是 0 或 1, 和 t 是 0 或 1, 条件是当 q 存在时, s 和 t 是 0, 和当 q 不存在时, s 和 t 是 1。

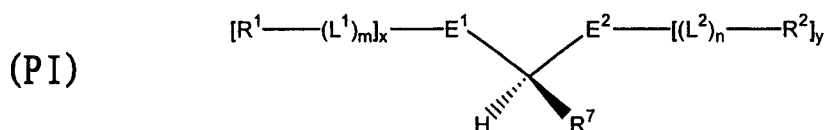
某些卡宾是新的化合物并在本文中其本身被要求保护。它们是具有通式 (I) 的结构的化合物, 其中一个杂原子直接键合于 E^1 和/或 E^2 。这些新的卡宾是其中一个杂原子直接键合于 E^1 和/或 E^2 的那些, 和包括, 仅仅作为举例, 通式 (I) 的卡宾, 其中 E^1 和/或 E^2 是 NR^B 和 R^B 是杂烷基或杂芳基, 例如烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基。芳烷氧基或芳烷硫基部分。其他这样的卡宾是那些其中 x 和/或 y 是至少 1, 和 L^1 和/或 L^2 是杂烷基、杂芳基等, 其中 L^1 和/或 L^2 的杂原子分别直接键合于 E^1 和/或 E^2 。

这种新型卡宾的代表是通式 (I) 的化合物, 其中 E^1 是 NR^B , 而 R^B 烷氧基、取代的烷氧基、芳氧基、取代的芳氧基、芳烷氧基或取代

的芳烷氧基。这种卡宾的优选集合是那些其中 E^2 是 N, x 是 0, y 是 1, 和 E^1 和 E^2 通过取代或未取代的低级亚烷基或低级亚烯基键连接。这种卡宾的更优选集合是那些其中 R^B 是低级烷氧基或单环芳基取代的低级烷氧基, E^1 和 E^2 通过 $-CR^3R^4-CR^5R^6-$ 或 $-CR^3=CR^5-$ 部分连接, 其中 R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 独立地选自氢、卤素、和 C_1-C_{12} 烷基, n 是 1, L^2 是低级亚烷基, 和 R^2 是单环芳基或取代的单环芳基。实施例 8-11 描述了该基团内的代表性化合物的合成。

如前面所述, 用于本解聚反应的合适催化剂还有卡宾的前体, 优选 N-杂环和 N-杂非环卡宾的前体。

在一个实施方案中, 前体是具有通式 (PI) 的结构三取代的甲烷化合物

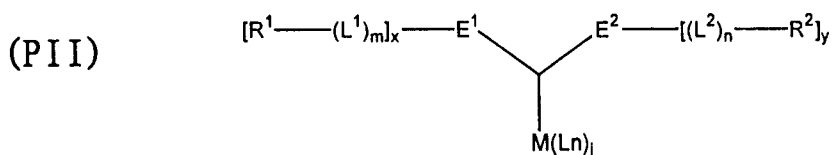


其中 E^1 , E^2 , x, y, R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , m, 和 n 如对于结构通式 (I) 的卡宾所定义, 和其中 R^7 选自烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基, 并被至少一个吸电子的取代基如氟、氟烷基 (包括全氟烷基)、氯、硝基、酰基 (acytyl) 取代。将会意识到的是, 上述所列不是穷举的和任何吸电子基团可以用作取代基, 只要该基团不会引起不想要的催化剂与解聚反应混合物的其他组分的相互作用或者不会以任何方式不利地影响解聚反应即可。 R^7 基团的具体例子因此包括对-硝基苯基、2, 4-二硝基苄基、1, 1, 2, 2-四氟乙基、五氟苯基等。

通式 (PI) 的催化剂是新型化学体。这种化合物的代表性合成描述于这里的实施例 13 和 14。正如可以从那些实施例推导的是, 其

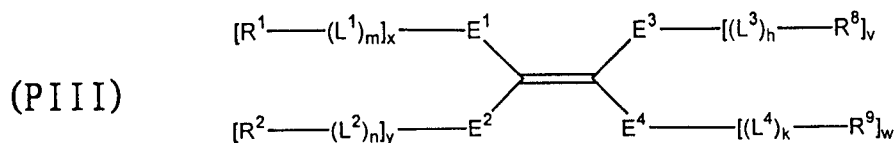
中 E^1 和 E^2 是 N 的通式 (PI) 的化合物可以由相应的二胺和适宜取代的醛合成。

可用作本发明解聚反应中的催化剂的另一种卡宾前体具有通式 (PII) 的结构



其中 E^1 , E^2 , x , y , R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , m , 和 n 如对于结构通式 (I) 的卡宾所定义, M 是金属, 例如金、银、其他主族金属或过渡金属, 其中 Ag, Cu, Ni, Co 和 Fe 是通常优选的, Ln 是配体, 通常为阴离子性或中性配体, 可以相同或不同于 $-E^1-[(L^1)_m-R^1]_x$ 或 $-E^2-[(L^2)_n-R^2]_y$ 。通常, 通式 (PII) 的卡宾前体可以从卡宾盐和金属氧化物合成; 例如参见实施例 12 中详细描述的合成。

适合作为这里的解聚催化剂的另一种卡宾前体是具有通式 (PIII) 的结构的四取代的烯烃



其中 E^1 , E^2 , x , y , R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , m 和 n 如对于结构通式 (I) 的卡宾所定义; E^3 和 E^4 如对于 E^1 和 E^2 所定义; v 和 w 如对于 x 和 y 所定义; R^8 和 R^9 如对于 R^1 和 R^2 所定义; L^3 和 L^4 如对于 L^1 和 L^2 所定义; h 和 k 如对于 m 和 n 所定义。这些烯烃容易由 N, N-二芳基和 N, N-二烷基-N-杂环卡宾盐和强碱, 典型地无机碱如金属醇盐形成。

对于卡宾本身，具有通式(PII)或(PIII)的结构的那些催化剂前体是新的化学体，其中一个杂原子直接键接"E"部分，即 E^1 ， E^2 ， E^3 和/或 E^4 。优选的这种前体是那些其中"E"部分是 NR^B 或连接 N 原子，和 R^B 内的直接键合杂原子是氧或硫。

解聚反应可以在惰性气氛下通过将催化有效量的所选催化剂溶解在溶剂中，将聚合物和催化剂溶液结合，然后加入亲核试剂而进行。然而，在一个特别优选的实施方案中，将聚合物、亲核试剂和催化剂（例如卡宾或卡宾前体）相结合并溶解在合适的溶剂中，从而解聚反应以一步反应进行。

优选地，反应混合物被搅拌，和反应的进程可以通过标准方法监测，尽管目视检查通常就足够了，透明的反应混合物表明聚合物已经降解到足以使所有降解产物进入溶液的程度。可以在聚合反应中使用的溶剂的例子包括在解聚反应条件下是惰性的有机、质子、或含水溶剂，例如芳族烃、氯化烃、醚、脂肪族烃或其混合物。优选的溶剂包括甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、异链烷烃(Isopar)、汽油或其混合物。超临界流体也可以用作溶剂，其中二氧化碳代表了一种这样的溶剂。反应温度在约 0° - 约 100°C 范围内，典型地最多 80°C ，优选 60°C 或更低和最优 30°C 或以下，反应时间通常是在约 12-24 小时范围内。压力是从大气压到典型地与超临界流体使用的压力，其中优选的压力是大气压。

应理解的是，尽管本发明已经结合其优选的具体实施方案进行了描述，前面的描述以及后面跟着的实施例意图是加以解释而不是限定本发明的范围。在本发明范围内的其他方面、优点和改进对于本发明所属的技术人员来说是显然的。

实验：

一般性步骤： ^1H 和 ^{13}C NMR 谱记录在 Bruke-Avance (400 MHz 用于 ^1H 和 100 MHz 用于 ^{13}C) 上。所有 NMR 谱在 CDCl_3 中记录。

材料：溶剂从 Sigma-Aldrich 得到并通过蒸馏纯化。其他反应试剂购买得到或如下合成：聚碳酸丙烯酯、聚双酚 A 碳酸酯、聚己二酸 1, 4

-丁二酯、1-乙基-3-甲基-1-H-咪唑鎓氯化物、乙二醇、丁烷-2,3-二酮单肟、六氟磷酸铵、五氟苯甲醛和苯基二胺,从 Sigma-Aldrich 得到; 1,3-(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基,根据 Arduengo 等人 (1999) Tetrahedron 55:14523 的方法合成; N,N-二苯基咪唑啉,氯化物盐,根据 Wanzlick 等人 (1961) Angew. Chem. 73:493 和 Wanzlick 等人 (1962) Angew. Chem. 74:128, 和 Wanzlick 等人 (1963) Chem. Ber. 96:3024 的方法合成; 1,3,5-三苄基-[1,3,5]三嗪烷 (triazinane, 根据 Arduengo 等 (1992) J. Am. Chem. Soc. 114:5530 的方法合成如上所引用。

实施例 1

用分离的卡宾解聚聚碳酸丙烯酯 ($M_w = 50,000$): 溶解在甲苯 (0.6 mL) 中的 7 mg (0.02 mmol) 1,3-(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基,在 N_2 下加入到 0.5 g 聚碳酸丙烯酯在甲苯 (10 mL) 中的搅拌混合物。在室温下搅拌 5 分钟后, 2 mL 甲醇加入到反应混合物和温度升到 80 °C。继续搅拌 3 小时,然后在真空下蒸发溶剂。 1H 和 ^{13}C NMR 谱显示存在单个单体, 4-甲基-[1,3]-二氧戊环-2-酮。然而在 GC-MS 中有 4 个峰。

GC-MS:

a) m/z (5%) 5.099 min = 106 (42), 103 (5), 91 (100), 77 (8), 65 (8), 51 (8)

b) m/z (5%) 5.219 min = 106 (60), 105 (30), 103 (8), 91 (100), 77 (8), 65 (5), 51 (5)

c) m/z (85%) 6.750 min = 102 (15), 87 (40), 58 (20), 57 (100). 主要产物.

d) m/z (5%) 9.030 min = 136 (10), 135 (100), 134 (70), 120 (85), 117 (8), 103 (5), 91 (14), 77 (10), 65 (5).

1H NMR: 1.4 (d, 3H), 3.9 (t, 1H), 4.5 (t, 1H), 4.8 (m, 1H).

^{13}C NMR: 18.96, 70.42, 73.43, 154.88

实施例 2

用分离的卡宾解聚聚双酚 A 碳酸酯 ($M_w = 65,000$): 溶解在甲苯 (1 mL) 中的 7 mg (0.02 mmol) 1,3-(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基, 在 N_2 下加入到 0.5 g 聚双酚 A 碳酸酯在甲苯 (10 mL) 中的搅拌混合物。在室温下搅拌 5 分钟后, 2 mL 甲醇加入到反应混合物。温度升到 $80^\circ C$ 和继续搅拌 18 小时, 然后在真空下蒸发溶剂。 1H 和 ^{13}C NMR 谱显示存在两种化合物, 鉴定为双酚 A 和碳酸 4-[1-羟基-苯基]-1-甲基乙基]-苯基酯 4-[1-(4-甲氧基-苯基)-1-甲基-乙基]苯基酯。然而, GC-MS 表明有 4 个峰。

GC-MS:

- a) m/z (5%) 5.107 min = 106 (40), 103 (5), 91 (100), 77 (8), 65 (8), 51 (8)
- b) m/z (5%) 5.210 min = 106 (60), 105 (30), 103 (8), 91 (100), 77 (8), 65 (5), 51 (5)
- c) m/z (60%) 14.301 min = 228 (30), 213 (100), 119 (15), 91 (10).

主要产物

- d) m/z (30%) 16.016 min = 495 (30), 333 (10), 319 (20), 299 (5), 281 (5), 259 (25), 239 (38), 197 (40), 181 (12), 151 (12), 135 (100), 119 (10), 91 (10).

1H NMR: 1.6-1.8 (m), 2,4 (s), 3.96 (s), 6.7 6.8 (t), 7.0 7.3 (m).

实施例 3

用分离的卡宾解聚聚己二酸 1,4-丁二酯 ($M_w = 12,000$): 溶解在甲苯 (1 mL) 中的 0.006 g (0.02 mmol) 1,3-(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基, 在 N_2 下加入到 1.0 g 聚己二酸 1,4-丁二酯在甲苯 (10 mL) 中的搅拌混合物。在室温下搅拌 5 分钟后, 2 mL 甲醇加入到反应混

合物。温度升到 80 °C 和继续搅拌 6 小时, 然后在真空下蒸发溶剂。

^1H 和 ^{13}C NMR 谱显示存在单个产物, 而 GC-MS 显示有两种产物。

GC-MS:

a) m/z (95%) 5.099 min = 143 (80), 142 (20), 115 (20), 114 (100), 111 (70), 101 (65), 87 (12), 83 (25), 82 (12), 74 (36), 73 (26), 69 (10), 59 (72), 55 (60). 主要产物.

b) m/z (5%) 12.199 min = 201 (4), 161 (6), 143 (100), 129 (32), 116 (12), 115 (25), 111 (70), 101 (12), 87 (10), 83 (15), 73 (34), 71 (12), 59 (14), 55 (42).

^1H NMR: 1.67 (m), 2.32 (s), 4.08 (s).

^{13}C NMR: 24.26, 25.18, 33.74, 63.75, 173.23

实施例 4

用现场的卡宾解聚聚碳酸丙烯酯 ($M_w = 50,000$): 向 7 mg (0.047 mmol) of 1-乙基-3-甲基-1-H-咪唑鎓氯化物在四氢呋喃 (THF) 中的混合物中在 N_2 下加入 4 mg (0.038 mmol) 叔丁醇钾 (t-BOK)。30 分钟搅拌后, 0.1 mL 反应混合物转移到装有在 10 mL 的 THF 中的 0.5 g 聚碳酸丙烯酯的烧瓶中。反应混合物在室温搅拌 10 分钟, 然后加入 2 mL 甲醇。在室温继续搅拌 3 小时。除去溶剂, ^1H 和 ^{13}C NMR 谱显示存在单个产物, 4-甲基-[1,3]-二氧戊环-2-酮。然而, 在除去溶剂前, 粗反应产物的 GC-MS 显示有 6 种不同的化合物。

GC-MS:

a) m/z (15%) 6.268 min = 119 (4), 90 (100), 75 (4), 59 (25).

b) m/z (5%) 6.451 min = 104 (40), 103 (30), 90 (5), 77 (5), 59 (100), 58 (10), 57 (10).

c) m/z (70%) 6.879 min = 102 (10), 87 (25), 58 (14), 57 (100). 主要产物.

d) m/z (1%) 7.565 min = 103 (40), 89 (5), 59 (100), 58 (5), 57 (8).

e) m/z (4%) 8.502 min = 207 (14), 133 (10), 103 (35), 90 (10), 89 (10), 59 (100), 58 (12), 57 (14).

f) m/z (5%) 8.936 min = 148 (8), 118 (8), 117 (15), 103 (20), 77 (60), 72 (8), 59 (100), 58 (5), 57 (5).

^1H NMR: 1.4 (d, 3H), 3.9 (t, 1H), 4.5 (t, 1H), 4.8 (m, 1H).

^{13}C NMR: 18.96, 70.42, 73.43, 154.88

实施例 5

用现场的卡宾解聚聚双酚 A 碳酸酯 ($M_w = 65,000$): 向 7 mg (0.047 mmol) of 1-乙基-3-甲基-1-H-咪唑鎓氯化物在 THF (1 mL) 中的混合物中在 N_2 下加入 4 mg (0.038 mmol) t-BOK. 30 分钟搅拌后, 0.1 mL 反应混合物转移到装有在 10 mL 的 THF 中的 0.5 g 聚双酚 A 碳酸酯的烧瓶中。反应混合物在室温搅拌 10 分钟, 然后加入 2 mL 甲醇。在室温继续搅拌 3 小时。真空下除去溶剂, ^1H 、 ^{13}C NMR 和 GC-MS 谱显示单体和低聚物的混合物, 其中主要产物是双酚 A。

GC-MS:

a) m/z (10%) 12.754 min = 212 (30), 198 (20), 197 (100), 182 (10), 181 (10), 179 (10), 178 (10), 165 (8), 152 (8), 135 (10), 119 (12), 103 (15), 91 (12), 77 (10), 65 (5).

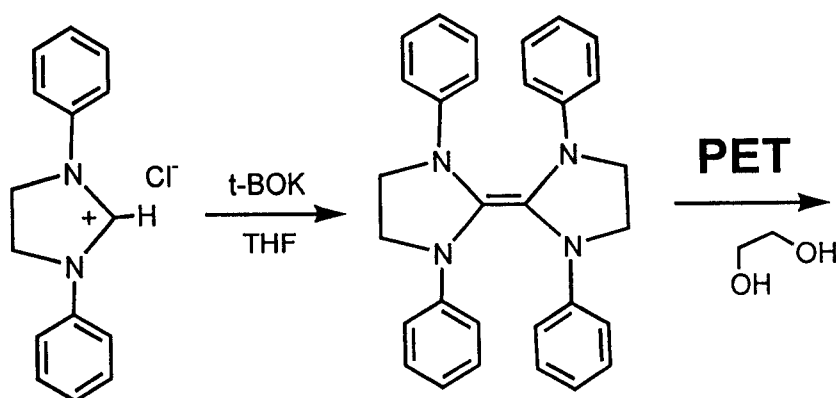
b) m/z (5%) 13.674 min = 282 (5), 281 (10), 255 (8), 229 (10), 228 (40), 214 (20), 213 (100), 208 (30), 197 (30), 191 (5), 181 (5), 179 (5), 165 (10), 152 (8), 135 (25), 134 (25), 133 (5), 120 (5), 119 (50), 115 (10), 103 (10), 99 (5), 97 (5), 96 (5), 91 (30), 79 (5), 77 (10), 65 (8).

c) m/z (35%) 14.286 min = 228 (34), 214 (20), 213 (100), 197 (5), 165 (5), 135 (5), 119 (20), 107 (5), 91 (10), 77 (5), 65 (5). 主要产物

d) m/z (35%) 15.189 min = 286 (20), 272 (15), 271 (100), 227 (5), 212 (5), 197 (3), 183 (2), 169 (3), 133 (3), 119 (5).

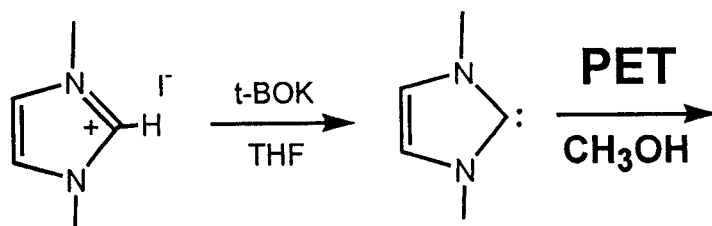
e) m/z (10%) 15.983 min = 344 (20), 330 (20), 329 (100), 285 (5), 269 (3), 226 (3), 211 (2), 183 (3), 165 (3), 153 (2), 133 (6), 121 (2), 91 (2), 77 (1), 59 (3).

实施例 6



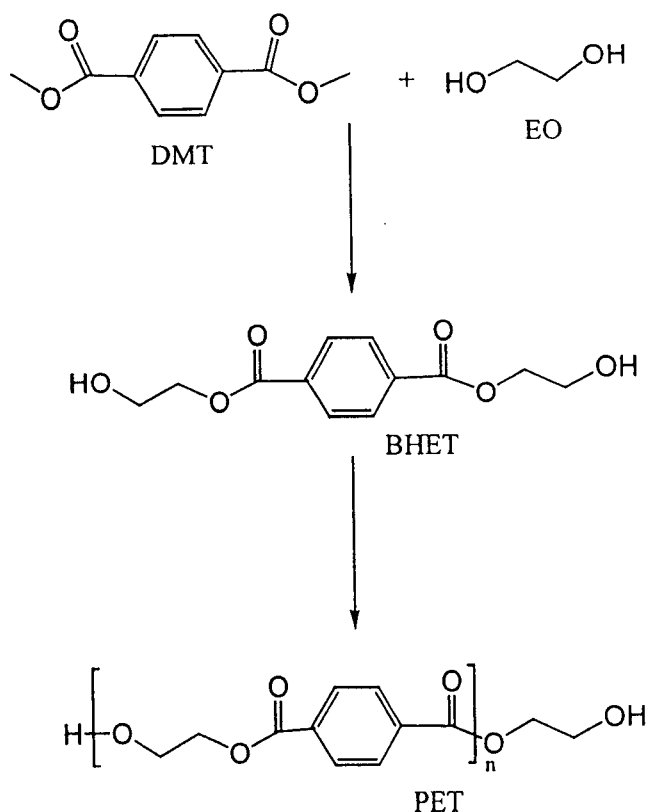
根据上述流程解聚 PET: 20 mg t-BOK 和 45 mg N,N-二苯基咪唑啉氯化物盐与 2 mL THF 一起放入小瓶中和搅拌 15 分钟。乙二醇 (2.3 g) 和 PET (0.25 g) (由 Aldrich 得到的颗粒溶解在 CHCl_3 和三氟乙酸中, 用甲醇沉淀形成白色粉末) 合并形 PET 浆液。催化剂与另外大约 5 mL THF 加入浆液。2 小时后, 溶液变得更加透明, 表明解聚混合物的组分已溶解。混合物搅拌过夜, 第二天得到完全透明的溶液。除去 THF, 得到 225 mg 的白色固体。 ^1H NMR ^{13}C NMR, 和 GC-MS 都与对苯二甲酸双(羟基亚乙基)酯一致。

实施例 7



根据上述流程解聚 PET: 25 mg 1, 3-二甲基咪唑碘化物盐和 11 mg t-BOK 放入带有 2 mL THF 的小瓶中和搅拌 15 分钟。甲醇 (3.11 g) 和 PET (308 mg, 如实施例 6 中) 与 5 mL 的 THF 合并形成不容性混合物。催化剂混合物过滤到 PET/甲醇混合物中。1 小时后, 透明度有可注意到的提高。14 小时后, 溶液完全均匀和透明。溶剂通过旋转蒸发除去, 得到白色结晶产物 (250 mg)。 ^1H NMR 表明完全转化为对苯二甲酸二甲基酯。

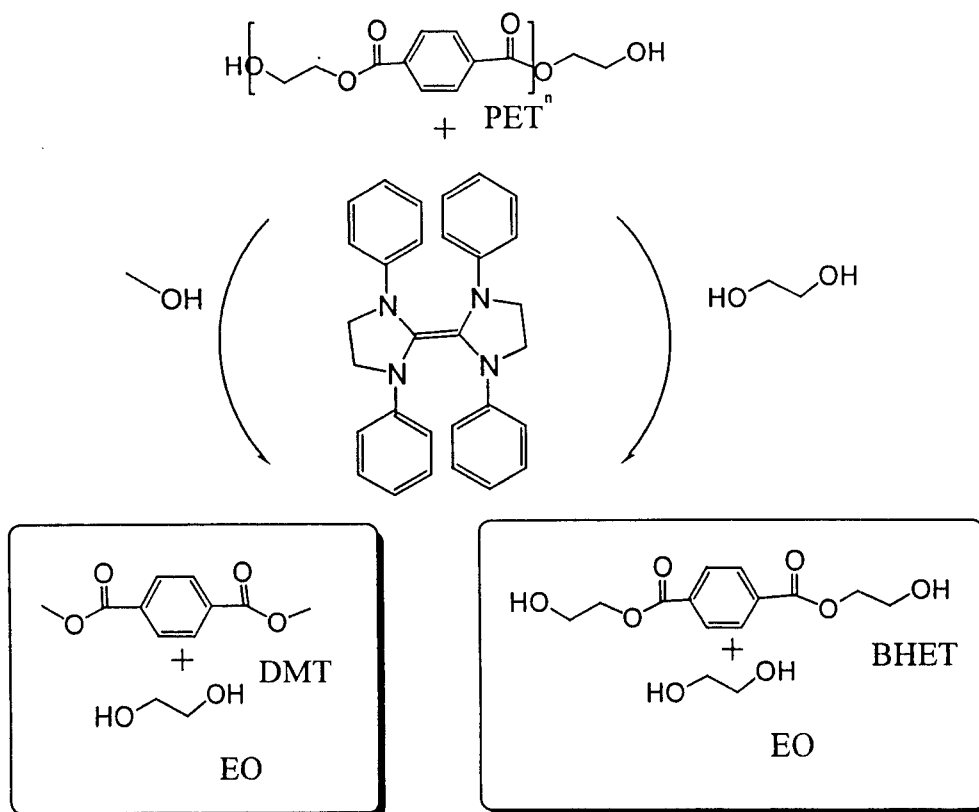
实施例 6 和 7 可以通过参考用于制备 PET 和由其得到的可能解聚产物的合成路线而更好地理解。在每一实施例中得到的 PET 通过由对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和过量乙二醇 (EO) 在金属烷醇盐或钙、锌、锰、钛等的乙酸盐存在下的两步酯交换工艺的合成而制备。第一步产生对苯二甲酸双(羟基亚乙基)酯 (BHET), 除去了甲醇和过量的 EO。BHET 通常在酯交换催化剂存在下被加热, 产生高的聚合物。该方法一般在脱气的挤出机中完成, 以除去缩聚物 (EO) 和从低粘度前体产生所需的热成型物体。反应根据下列流程进行:



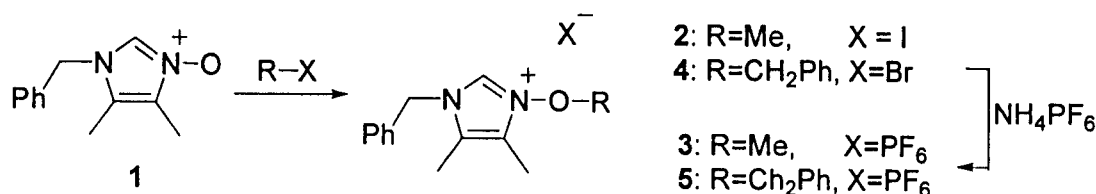
对于化学循环的不同选择是再生基础单体 (DMT 和 EG)、PET 醇解回到 BHET、PET 用乙二醇分解和降解产物与马来酸酐反应形成用于纤维增强复合材料的“不饱和聚酯”，和用二醇分解，然后与二羧酸反应以生产用于聚氨酯泡沫和弹性体的多元醇。

在实施例 7 中，PET 粉末在 THF/甲醇溶剂混合物中浆化。加入现场生成的 N-杂环卡宾 (3-5 mol%)，并在大约 3 小时内 PET 溶解。对分解产物的分析表明 PET 定量消耗和经酯交换反应而解聚成 EO 和 DMT。DMT 容易通过重结晶而回收，而 EO 可通过蒸馏回收 (图 1)。另外，和如实施例 6 所确定的，如 EO 作为醇 (~50-200mol%过量)用在 THF 浆液中的话，解聚产物是 BHET，它是最希望的和可以通过常规方法直接循环到 PET (图 2)。N-杂环卡宾催化剂平台是非常强大的，因为取代基的本性对于催化剂稳定性和针对不同基底的活性有显著的影响。

实施例 6 和 7 的 PET 解聚反应通过如下示意图说明。



下列实施例 8-11 描述了新型卡宾前体的合成，如下列流程所示：



实施例 8

3-苄基-1-甲氧基-4,5-二甲基咪唑鎓碘化物 (2): 甲基碘 (0.5 mL, 7.8 mmol) 经注射器加入咪唑-N-氧化物 1 (1.0 g, 4.9 mmol) 在约 20 mL CHCl₃ 中的溶液 (化合物 1 从 1,3,5 三苄基-[1,3,5]三嗪烷和丁烷-2,3-二酮单肟使用 Arduengo 等人 (1992) 的方法制备, 如上所述)。所得混合物在室温下搅拌过夜。在真空中除去挥发物得到收率不确定的合适纯度的稠黄油。¹H-NMR (δ, CDCl₃): 10.32 (s, 1H, N-CH-N); 7.39 (m, 5H, C₆H₅); 5.56 (s, 2H, NCH₂); 4.38 (s, 3H, OCH₃); 2.27 (s, 3H, CH₃); 2.20 (s, 3H, CH₃)。

实施例 9

3-苄基-1-甲氧基-4,5-二甲基咪唑鎓六氟磷酸盐 (3): 粗碘化物 2 吸收到去离子 (DI) 水中, 它将产物与少量的暗色不溶性残余物分离。该水溶液滗析到第二个烧瓶中并分批加入六氟磷酸铵 (950 mg, 约 5.8 mmol) 在 10 mL 去离子水中的溶液。添加期间油分离, 和上清液滗析出来。将油冷 (0 °C) 碾碎, 和随后在甲醇中重结晶。收率: 1.3 g (73 % from 1). ¹H-NMR (δ, CDCl₃): 8.67 (s, 1H, N-CH-N); 7.39 (m, 3H, C₆H₅); 7.29 (d, 2H, C₆H₅); 5.24 (s, 2H, NCH₂); 4.21 (s, 3H, OCH₃); 2.27 (s, 3H, CH₃); 2.17 (s, 3H, CH₃)。

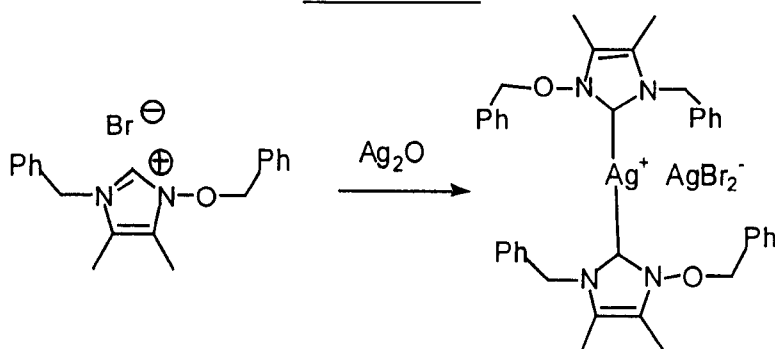
实施例 10

1-苄氧基-3-苄基-4,5-二甲基咪唑鎓溴化物(4): 苄基溴(1.2 mL, 约 10 mmol)经注射器加入化合物 1 (1.0 g, 5.0 mmol)在干苯中的回流悬浮液。暗橙色油在回流 6 小时后分离出来, 冷却到室温。旋转蒸发器和剩余的油在真空下干燥过夜, 使得产物固化。固体物在戊烷中碾碎, 过滤和在真空下干燥。收率: 1.34 g (63%). $^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 11.04 (s, 1H, N-CH-N); 7.6-7.2 (ov. m, 10H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$); 5.59, 5.58 (s+s, N-CH₂, O-CH₂); 2.09, 1.94 (s, 3H, CH₃, CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , CDCl_3): 132.8 (OCH₂- $^1\text{C}_6\text{H}_5$); 132.5 (NCN); 131.5 (NCH₂- $^1\text{C}_6\text{H}_5$); 130.6, 130.3, 129.2, 129.0, 129.0, 128.9, 128.0 ($^{\text{imp}}\text{C}_6\text{H}_5$); 124.8; 124.1 (NCCN); 83.9 (OCH₂); 51.2 (NCH₂); 8.89 (CH₃); 7.11 (CH₃).

实施例 11

3-苄基-1-苄氧基-4,5-二甲基咪唑鎓六氟磷酸盐(5): 一批粗的溴化物 4 (在真空下干燥前仍为油)溶解在去离子水中并用己烷萃取。分离含水层和滴加六氟磷酸铵溶液(约 1.3 当量), 同时恒速搅拌。沉积在烧瓶壁上的黄色油溶解在温甲醇中和加入几滴己烷。冷却到室温得到纯 5 的灰白色的晶体, 用戊烷漂洗和真空下干燥。收率: (由 1 得 82 %). $^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 8.42 (s, 1H, N-CH-N); 7.45-7.35, 7.18 (ov. m, C_6H_5); 5.31, 5.20 (s+s, N-CH₂, O-CH₂); 2.13 (s, 3H, CH₃); 2.05 (s, 3H, CH₃).

实施例 12

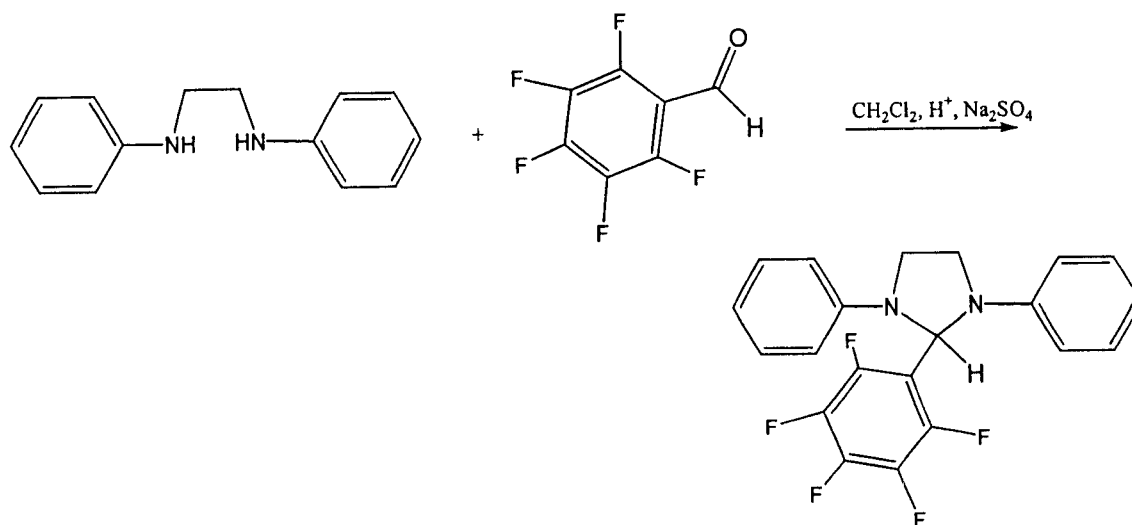


6

双(1-苄氧基-3-苄基-4,5-二甲基咪唑亚基)银(I)二溴银盐 (argentate) (6). 卡宾前体 6 制备如下: 氧化银 (128 mg, 0.55 mmol) 和咪唑鎓溴化物 4 (396 mg, 1.06 mmol) 的混合物吸收在干 CH_2Cl_2 和在室温下搅拌 90 分钟。暗橙色悬浮液通过 C 盐垫过滤并蒸发至干, 得到橙色粉末。从 THF 结晶得到白色粉末 (2 批次)。收率: 291 mg (57 %). $^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2): 7.47–7.32 (ov. m, 10H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$); 5.23, 5.22 (s+s, NCH_2 , OCH_2); 2.01, 1.95 (s, 3H+3H, CH_3 , CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2): 136.2 (NCN); 133.3 ($\text{OCH}_2\text{-}^i\text{C}_6\text{H}_5$); 130.8 ($\text{NCH}_2\text{-}^i\text{C}_6\text{H}_5$); 130.7, 130.0; 129.3, 129.3, 128.5, 127.1, 123.9 ($^{\text{omp}}\text{C}_6\text{H}_5 + \text{NCCN}$); 82.6 (OCH_2); 54.0 (NCH_2); 9.4 (CH_3); 7.8 (CH_3). 分析测定值: C, 47.56; H, 4.26; N, 5.79 %. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ 的计算值: C, 47.53; H, 4.20; ; N, 5.83 %.

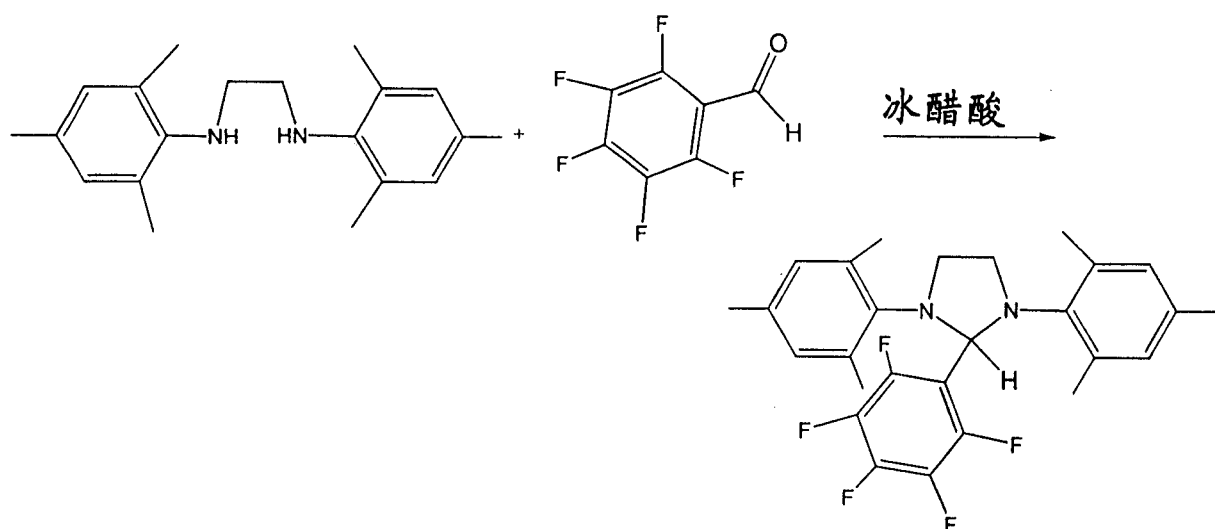
实施例 13 和 14 描述了由 N, N-二芳基取代的二胺制备另外的卡宾前体, 如下列流程所示。

实施例 13



合成碳烯前体 7 (2-五氟苯基-1,3-二苯基-咪唑烷): 200 mg (0.94 mmol, FW = 212.12) N,N'-二苯基-乙烷-1,2-二胺放在小瓶中并溶解在 5mL CH₂Cl₂。加入催化量的对甲苯磺酸和 50 mg Na₂SO₄, 然后加入 230 mg (0.94 mmol, FW = 196.07) 五氟苯甲醛。混合物搅拌 8 小时。过滤出 Na₂SO₄ 和在减压下除去溶剂, 得到淡棕色粉末 395 mg (FW = 436.2), 96% 收率. ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 3.7-3.9 (m, 2H), 3.9-4.1 (m, 2H), 6.5 (s, 1H), 6.7-6.8 (m, 2H), 6.8-6.9 (m, 1H), 7.2-7.5 (m, 2H). ¹⁹F NMR: δ = -143.2 (s br, 2F), -153.7- -153.8 (m, 1F), 161.7- -161.8 (m, 2F).

实施例 14



8

合成碳烯前体 8 (2-五氟苯基-1,3-双-(2,4,6-三甲基-苯基)-咪唑烷): 莱基二胺 (512 mg, 1.7 mmol) 和五氟苯甲醛 (340 mg, 1.7 mmol) 一起放入带搅拌棒的小瓶中。加入冰醋酸 (5 mL) 和反应在室温搅拌 24

小时。在减压下除去醋酸和产物用冷甲醇洗涤几次，得到为白色结晶固体的产物 (543 mg, 65%). ^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ : 2.2 (s, 12H), 2.3 (s, 6H), 3.5–3.6 (m, 2H), 3.9–3.4 (m, 2H), 6.4 (s, 1H), 6.9 (s, 4H). ^{19}F NMR: -136.3– -136.4 (m, 1F), -148.6– -148.7 (m, 1F), -155.8– -155.9 (m, 1F), -163.0– -163.3 (m, 2F)。

图1

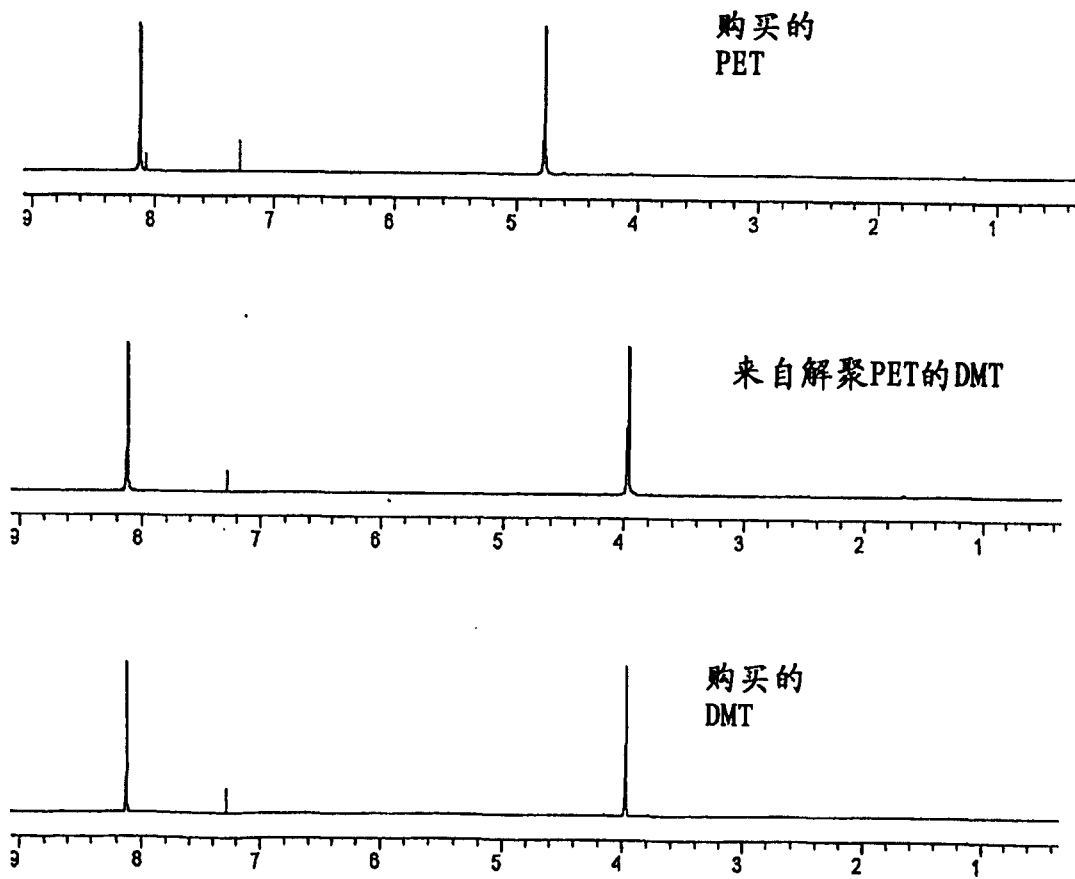


图2

