



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536047 B

(45)授权公告日 2020.10.30

(21)申请号 201580038784.X

(22)申请日 2015.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106536047 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(30)优先权数据

1412990.2 2014.07.22 GB

1412986.0 2014.07.22 GB

1412992.8 2014.07.22 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/052115 2015.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/012786 EN 2016.01.28

(73)专利权人 埃科尼克科技有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 科林·基沃思 安迪·查普曼

安东尼·查尔托雷 艾玛·霍利斯

夏洛特·威廉姆斯

迈克尔·科姆伯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51)Int.Cl.

B01J 31/22(2006.01)

C08G 63/82(2006.01)

C08G 64/34(2006.01)

(56)对比文件

CN 101674886 A, 2010.03.17

WO 2013034750 A2, 2013.09.06

CN 104080832 A, 2014.10.01

US 2013172524 A1, 2013.07.04

CN 103201034 A, 2013.07.10

EP 2285490 B1, 2014.06.11

WO 2009130470 A1, 2009.10.29

审查员 崔皎洁

权利要求书11页 说明书34页 附图3页

(54)发明名称

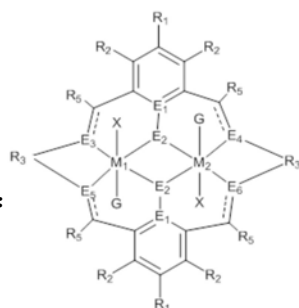
催化剂

(57)摘要

本发明涉及用于聚合二氧化碳与环氧化物、交酯和/或内酯和/或环氧化物与酸酐的聚合催化剂,及包含这些催化剂的系统的领域。该催化

与酸酐;和/或交酯和/或内酯在该催化剂的存在下反应的工艺。

剂具有式(I):

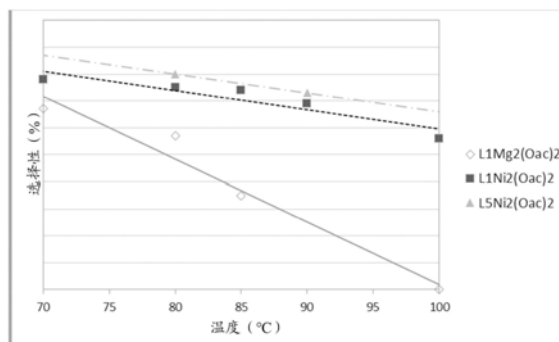


其

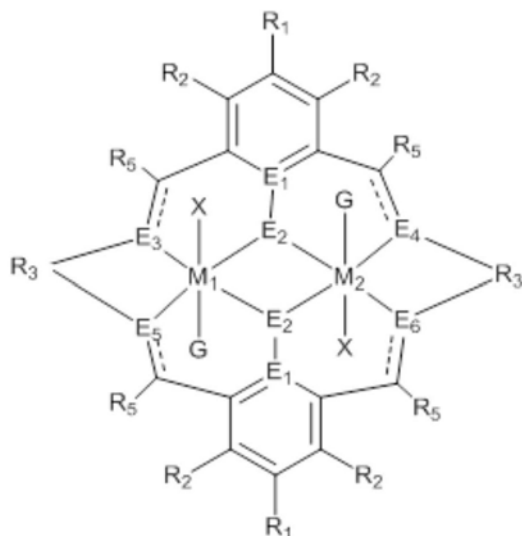
(I)

(式I)

中M<sub>1</sub>或M<sub>2</sub>中的至少一个选自Ni(II)和Ni(III)-X。还描述用于使二氧化碳与环氧化物;环氧化物



1. 一种式(I)的催化剂:



其中:

$M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>;

其中 $M_1$ 或 $M_2$ 中的至少一个选自Ni(II)和Ni(III)-X;

$R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自氢、卤素、硝基、腈基、亚胺基、胺基、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选地被取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族基或杂脂环族基;

$R_3$ 独立地选自被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基及亚杂炔基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔;

$R_5$ 独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基;

$E_1$ 为C且 $E_2$ 为O;

$E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 选自N、 $NR_4$ 、O及S,其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为N时,  $\text{-----}$  为  $\text{=====}$ , 且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为 $NR_4$ 、O或S时,  $\text{-----}$  为  $\text{-----}$ ;  $R_4$ 独立地选自氢或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基;

X独立地选自OC(O) $R^x$ 、OSO<sub>2</sub> $R^x$ 、OSOR<sup>x</sup>、OSO( $R^x$ )<sub>2</sub>、S(O) $R^x$ 、OR<sup>x</sup>、亚膦酸酯基、卤素、硝酸酯基、羟基、碳酸酯基、胺基、硝基、酰胺基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基;

$R^x$ 独立地为氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基;且

G不存在或独立地选自中性或阴离子供体配位体,所述配位体为路易斯碱。

2. 如权利要求1所述的催化剂,其中 $M_1$ 或 $M_2$ 中的至少一个为Ni(II)。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $M_1$ 或 $M_2$ 中的一个选自Ni(II)和Ni(III)-X,并且其余出现时的 $M_1$ 和 $M_2$ 选自Zn(II)、Cr(III)-X、Cr(II)、Co(III)-X、Co(II)、Cu

(II)、Mn(III)-X、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III)-X、Ti(II)、Ti(III)-X、V(II)、V(III)-X、Ge(IV)-(X)<sub>2</sub>和Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>。

4.如权利要求3所述的催化剂,其中其余出现时的M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>选自Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III)-X和V(II)。

5.如权利要求3所述的催化剂,其中其余出现时的M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>选自Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X。

6.如权利要求3所述的催化剂,其中其余出现时的M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>选自以下中的任一个:Zn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Co(II)、Co(III)-X和Ni(III)-X。

7.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>两者均为Ni(II)。

8.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自被取代的亚烷基和被取代的亚芳基。

9.如权利要求8所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自被取代的亚苯基或亚联苯基和被取代的亚丙基。

10.如权利要求9所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>是2,2-二甲基亚丙基。

11.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基和亚环烷基。

12.如权利要求11所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自被取代的亚烷基、亚环烷基、亚杂烷基和亚芳基。

13.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-或-CH<sub>2</sub>C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

14.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-。

15.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-。

16.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>为2,2-二烷基亚丙基。

17.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>3</sub>在两次出现时是相同的。

18.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>为NR<sub>4</sub>。

19.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>4</sub>选自氢或任选地被取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基、杂炔基、芳基或杂芳基。

20.如权利要求19所述的催化剂,其中R<sub>4</sub>选自氢、甲基、乙基、苄基、异丙基、叔丁基、苯基或-CH<sub>2</sub>-吡啶。

21.如权利要求20所述的催化剂,其中R<sub>4</sub>为氢。

22.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>4</sub>在每次出现时是相同的。

23.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>是相同的。

24.如权利要求23所述的催化剂,其中E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>为NH。

25.如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中R<sub>1</sub>选自氢、卤素、胺基、硝基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、芳硫基或烷硫基。

26. 如权利要求25所述的催化剂,其中 $R_1$ 选自氢、 $C_{1-6}$ 烷基、烷氧基、芳基、卤素、硝基、磺酰基、甲硅烷基和烷硫基。

27. 如权利要求26所述的催化剂,其中 $R_1$ 选自氢、叔丁基、异丙基、甲基、甲氧基、硝基、 $SO_2CH_3$ 、三乙基甲硅烷基、卤素或苯基。

28. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R_1$ 选自卤素、亚磺基、甲硅烷基和任选地被取代的烷基、杂芳基或烷氧基。

29. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R_1$ 选自叔丁基、甲氧基、三乙基甲硅烷基、溴、 $SO_2CH_3$ 或哌啶基。

30. 如权利要求29所述的催化剂,其中 $R_1$ 选自叔丁基或三乙基甲硅烷基。

31. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R_1$ 在两次出现时是相同的。

32. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中X选自 $OC(O)R^x$ 、 $OSO_2R^x$ 、 $OS(O)R^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、亚膦酸酯基、卤素、硝酸酯基、羟基、碳酸酯基、胺基、硝基、酰胺基和任选地被取代的烷基、杂烷基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。

33. 如权利要求32所述的催化剂,其中X选自 $OC(O)R^x$ 、 $OSO_2R^x$ 、 $OS(O)R^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤素、硝酸酯基、羟基、碳酸酯基、胺基、硝基、酰胺基、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。

34. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中X选自 $OC(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤素、碳酸酯基、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯基或 $OSO_2R^x$ 。

35. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中X选自 $OC(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤素、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯基或 $OSO_2R^x$ 。

36. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中X为 $OC(O)R^x$ 。

37. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中X选自 $OAc$ 、 $O_2CCF_3$ 或 $O_2C(CH_2)_3Cy$ 。

38. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中X在两次出现时是相同的。

39. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R^x$ 为任选地被取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或烷基芳基。

40. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R^x$ 选自氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基。

41. 如权利要求40所述的催化剂,其中 $R^x$ 选自任选地被取代的烷基、烯基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或烷基芳基。

42. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R^x$ 选自任选地被取代的烷基、烯基、杂烷基或环烷基。

43. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R^x$ 选自任选地被取代的烷基、杂烷基或环烷基。

44. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R^x$ 为任选地被取代的烷基。

45. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R^x$ 在两次出现时是相同的。

46. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其中 $R_2$ 和 $R_5$ 在每次出现时为氢。

47. 如权利要求1所述的催化剂,其中 $R_1$ 在两次出现时是相同的,并且选自氢、卤素、胺基、硝基、亚磺基、磺酰基、亚磺酸酯基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基; $R_2$ 为氢; $R_3$ 在两次出现时是相同的,并且选自被取代的亚烷基和被取代的亚芳基; $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 及 $E_6$ 为 $NR_4$ ; $R_4$ 为氢;每个X是相同的,并且选自 $OC$

(O)  $R^x$ 、 $OR^x$ 、卤素、碳酸酯基、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯基或 $OSO_2R^x$ ，每个 $R^x$ 是相同的并且选自烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基；当存在时，每个G是相同的并且选自卤素、水、或任选地被烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、羟基、硝基或腈基取代的杂芳基；并且 $M_1$ 和 $M_2$ 中的一个为Ni (II) 或Ni (III) -X，并且其余的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg (II)、Zn (II)、Cr (III) -X、Co (II)、Co (III) -X、Mn (II)、Ni (II)、Ni (III) -X、Fe (II) 和Fe (III) -X。

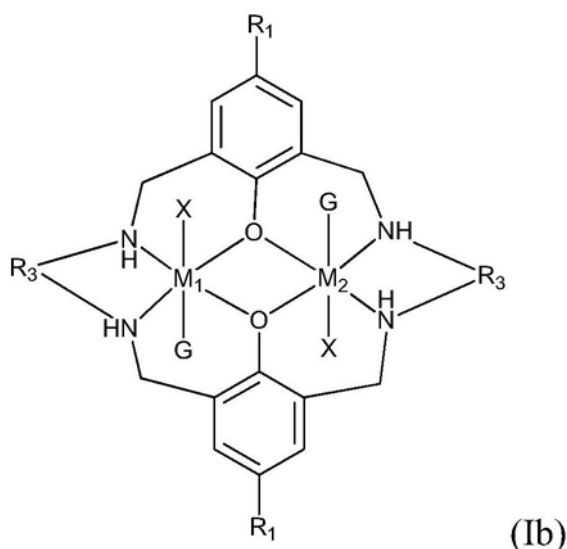
48. 如权利要求47所述的催化剂，其中其余的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg (II)、Zn (II)、Ni (II) 和Ni (III) -X。

49. 如权利要求48所述的催化剂，其中 $M_1$ 和 $M_2$ 在两次出现时均选自Ni (II) 和Ni (III) -X。

50. 如权利要求47或49所述的催化剂，其中 $R_1$ 为氢、卤素、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、磺酰基或任选地被取代的烷基或烷氧基。

51. 如权利要求50所述的催化剂，其中G不存在。

52. 一种式 (Ib) 的催化剂：



其中：

$R_1$ 在两次出现时是相同的，并且选自氢、卤素、胺基、硝基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基；

$R_3$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基或亚杂炔基、亚环烷基或亚芳基；

每个X是相同的，并且选自 $OC(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤素、碳酸酯基、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯基或 $OSO_2R^x$ ；

$R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基；

当存在时，每个G独立地选自卤素、水、或任选地被烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、羟基、硝基或腈基取代的杂芳基；并且 $M_1$ 和 $M_2$ 中一个在出现时为Ni (II) 或Ni (III) -X，并且其余出现时的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg (II)、Zn (II)、Cr (III) -X、Co (II)、Co (III) -X、Mn (II)、Ni (II)、Ni (III) -X、Fe (II) 和Fe (III) -X。

53. 如权利要求52所述的催化剂，其中 $R_1$ 为氢、卤素、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、磺酰基和任选地被取代的烷基或烷氧基。

54. 如权利要求52或53所述的催化剂,其中 $R_3$ 选自亚丙基、2,2-二甲基亚丙基和被取代的或未被取代的亚苯基或亚联苯基。

55. 如权利要求54所述的催化剂,其中 $R_3$ 为被取代的亚丙基。

56. 如权利要求55所述的催化剂,其中 $R_3$ 为2,2-二烷基亚丙基。

57. 如权利要求52或56所述的催化剂,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 选自Ni(II)和Ni(III)-X。

58. 如权利要求57所述的催化剂,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 两者均为Ni(II)。

59. 如权利要求52或56所述的催化剂,其中X为 $OC(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤素、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯基或 $OSO_2R^x$ 。

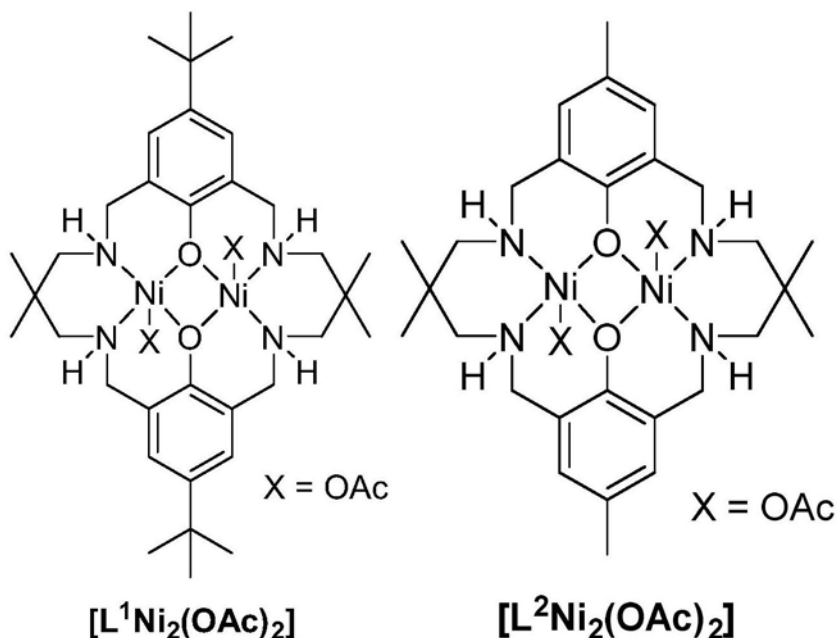
60. 如权利要求59所述的催化剂,其中X为 $OC(O)R^x$ 。

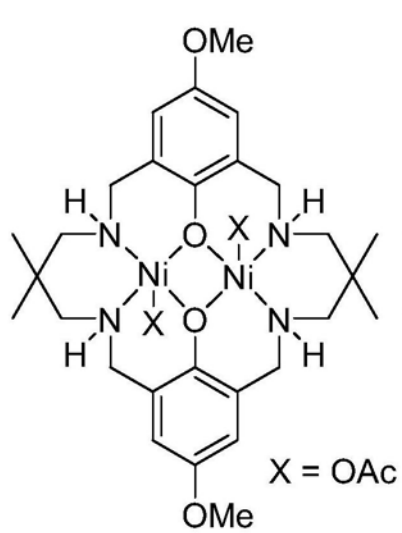
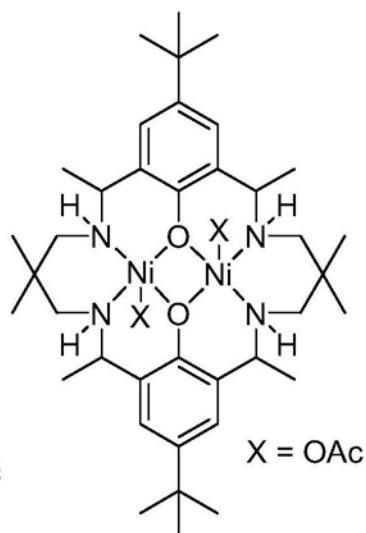
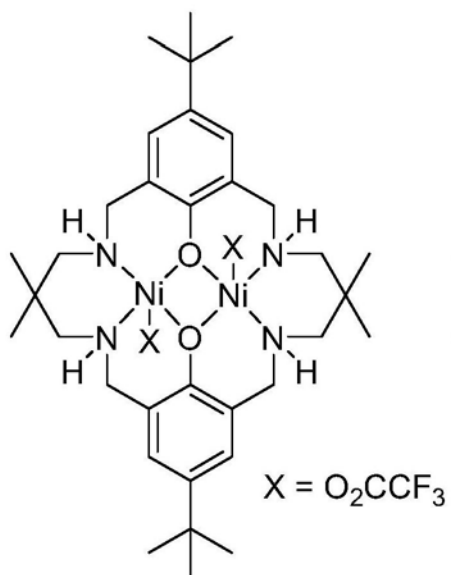
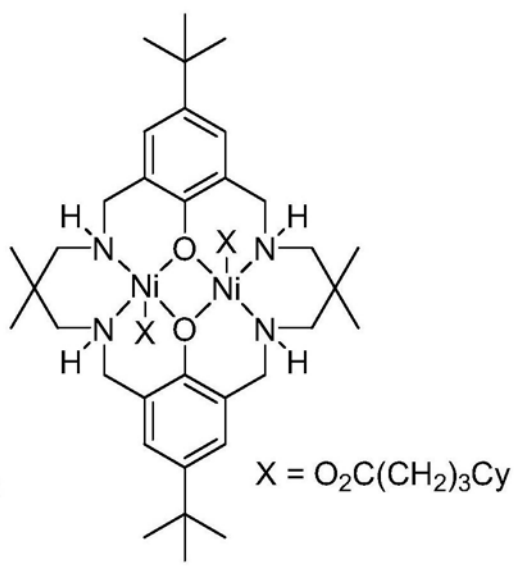
61. 如权利要求52或56所述的催化剂,其中 $R^x$ 为烷基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基。

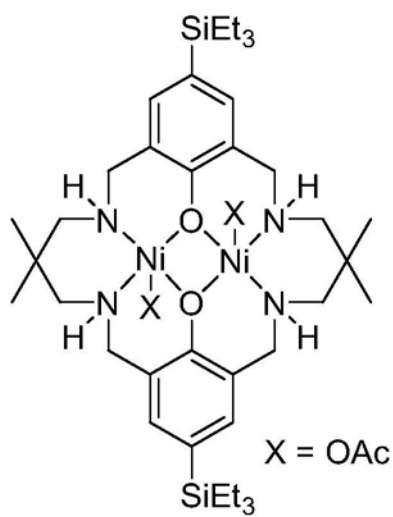
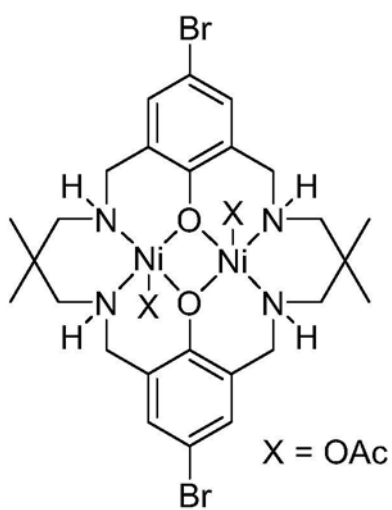
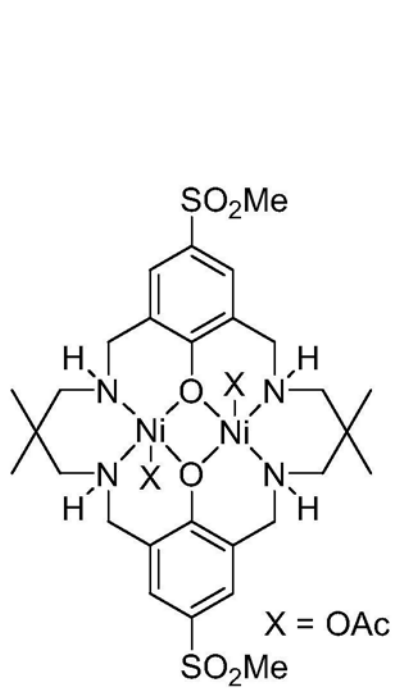
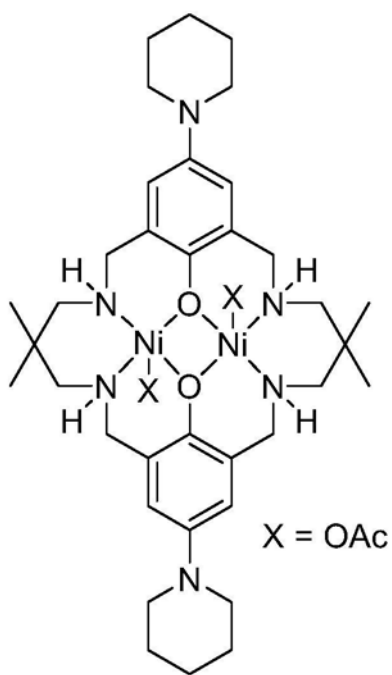
62. 如权利要求61所述的催化剂,其中 $R^x$ 为烷基。

63. 如权利要求52或56所述的催化剂,其中G不存在。

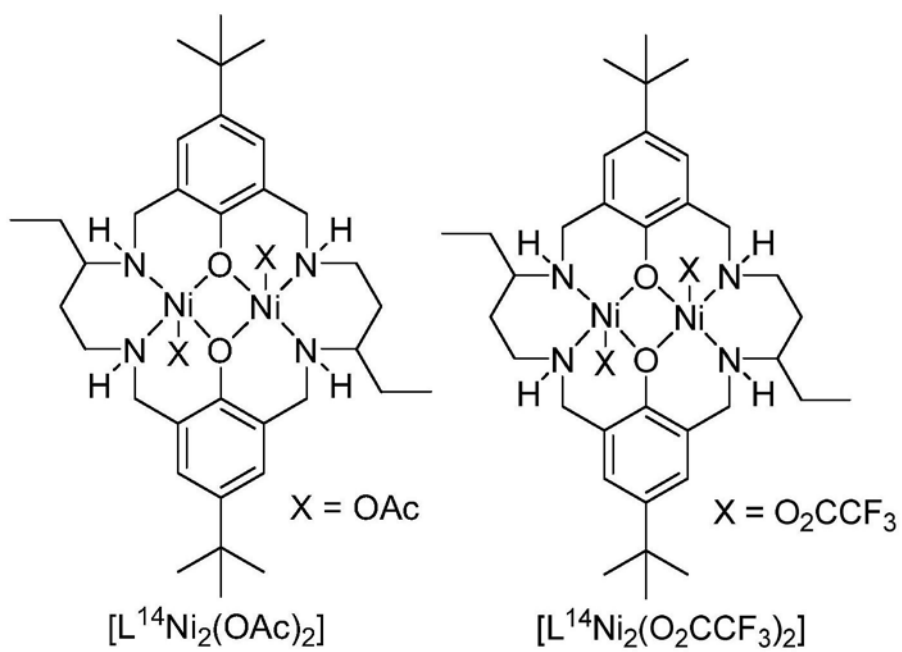
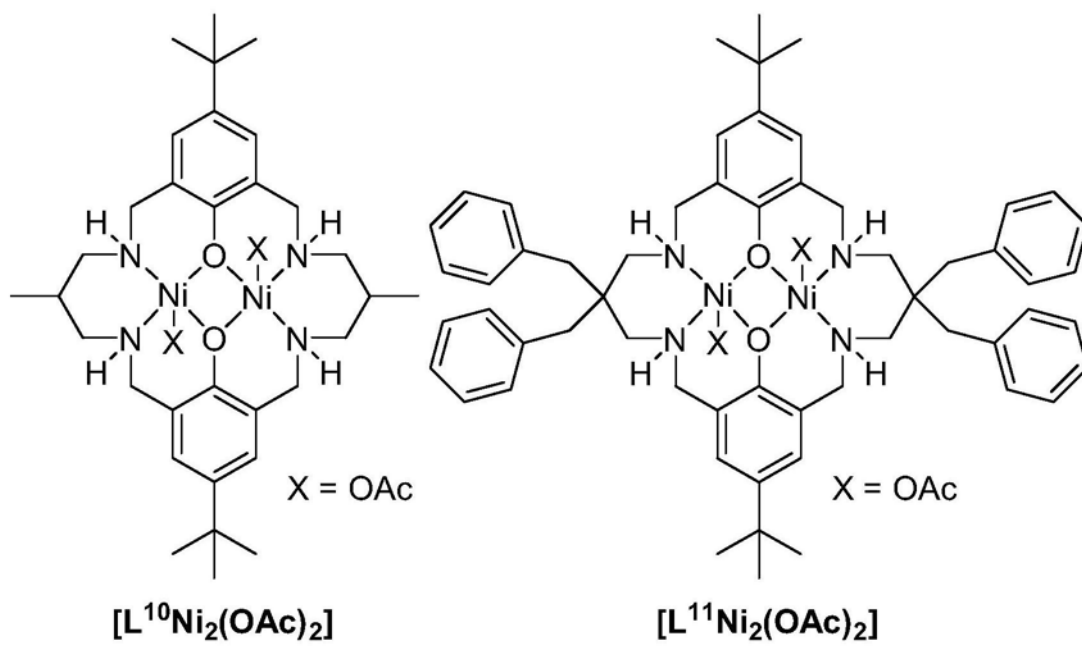
64. 如权利要求1所述的催化剂,具有下式:

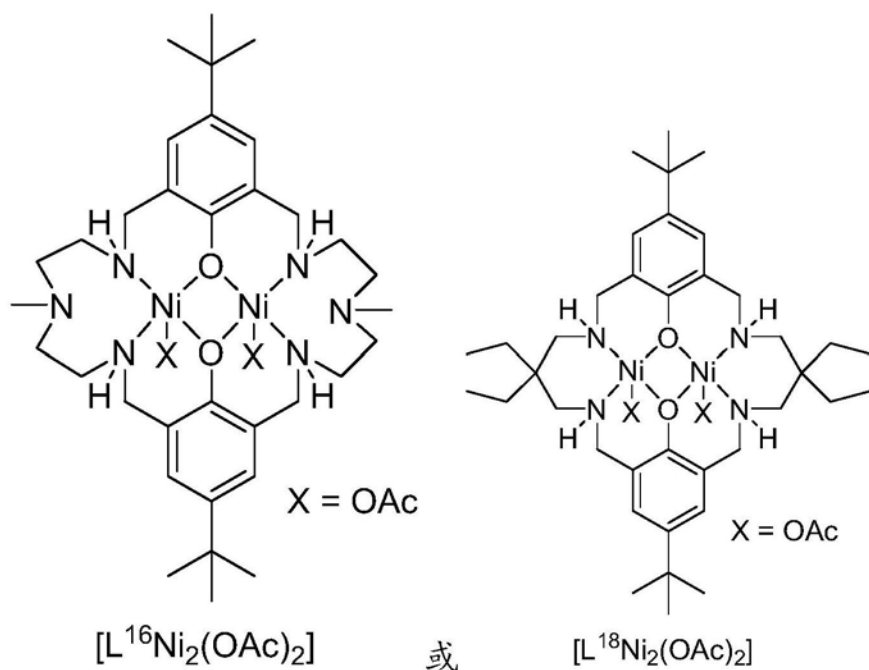


 $[L^3Ni_2(OAc)_2]$  $[L^4Ni_2(OAc)_2]$  $[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$  $[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$

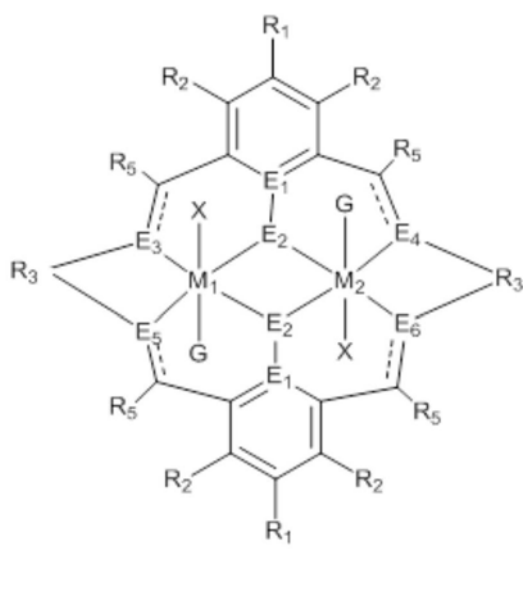
 $[L^5Ni_2(OAc)_2]$  $[L^6Ni_2(OAc)_2]$  $[L^7Ni_2(OAc)_2]$  $[L^8Ni_2(OAc)_2]$







65. 一种式 (I) 的催化剂:



其中:

$M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Zn (II)、Cr (II)、Co (II)、Cu (II)、Mn (II)、Mg (II)、Ni (II)、Fe (II)、Ti (II)、V (II)、Cr (III)-X、Co (III)-X、Mn (III)-X、Ni (III)-X、Fe (III)-X、Ca (II)、Ge (II)、Al (III)-X、Ti (III)-X、V (III)-X、Ge (IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti (IV)-(X)<sub>2</sub>;

其中 $M_1$ 或 $M_2$ 中的至少一个选自Ni (II) 和Ni (III)-X;

$R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自氢、卤素、硝基、腈基、亚胺基、胺基、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选地被取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族基或杂脂环族基;

$R_3$ 独立地选自任选地被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基及亚杂炔基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔;

R<sub>5</sub>独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

E<sub>1</sub>为C且E<sub>2</sub>为O；

E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>选自NR<sub>4</sub>、O和S，且-----为———；

R<sub>4</sub>独立地选自任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

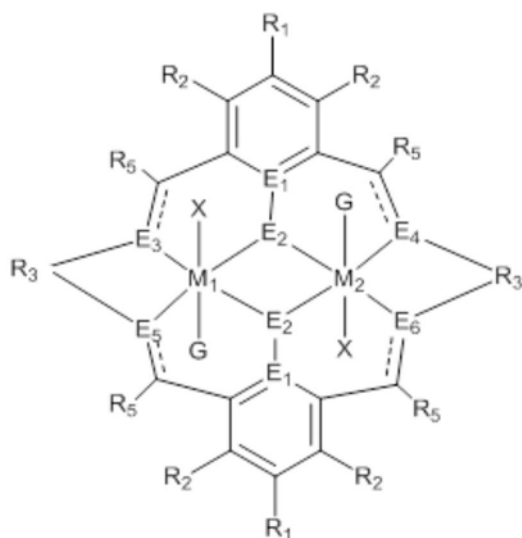
X独立地选自OC(O)R<sup>x</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>、OSOR<sup>x</sup>、OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、S(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、亚磷酸酯基、卤素、硝酸酯基、羟基、碳酸酯基、胺基、硝基、酰胺基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基；

R<sup>x</sup>独立地为氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基；且

G不存在或独立地选自中性或阴离子供体配位体，所述配位体为路易斯碱。

66. 一种用于使以下物质在式(I)的催化剂的存在下反应的工艺：

- a. 二氧化碳与环氧化物；
- b. 环氧化物与酸酐；和/或
- c. 交酯和/或内酯，



(I)

其中：

M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>；

其中M<sub>1</sub>或M<sub>2</sub>中的至少一个选自Ni(II)和Ni(III)-X；





R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地选自氢、卤素、硝基、腈基、亚胺基、胺基、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选地被取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族基或杂脂环族基；

R<sub>3</sub>独立地选自任选地被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基，其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基及亚杂炔

基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔；

R<sub>5</sub>独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

E<sub>1</sub>为C且E<sub>2</sub>为O；

E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>选自N、NR<sub>4</sub>、O及S，其中当E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>或E<sub>6</sub>为N时，为，且其中当E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>或E<sub>6</sub>为NR<sub>4</sub>、O或S时，为；R<sub>4</sub>独立地选自氢或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

X独立地选自OC(O)R<sup>x</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>、OSOR<sup>x</sup>、OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、S(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、亚膦酸酯基、卤素、硝酸酯基、羟基、碳酸酯基、胺基、硝基、酰胺基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基；

R<sup>x</sup>独立地为氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基；且

G不存在或独立地选自中性或阴离子供体配位体，所述配位体为路易斯碱；

任选地，其中所述工艺在链转移剂的存在下进行。

67. 如权利要求66所述的工艺，其中所述环氧化物为环氧乙烷、环氧丁烷、环氧丙烷或环氧环己烷。

68. 如权利要求67所述的工艺，其中所述环氧化物为环氧丙烷。

69. 根据权利要求67所述的工艺，其中所述催化剂为权利要求64中定义的催化剂中的任一种。

70. 如权利要求66或67所述的工艺，其中所述工艺在连续流反应器或间歇反应器中进行。

71. 如权利要求66或67所述的工艺，其中所述反应在连续流反应器中进行。

72. 一种如权利要求66或67所述的工艺的产物。

## 催化剂

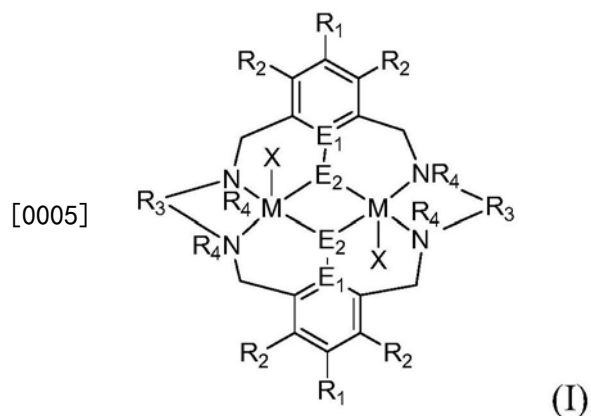
### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于聚合二氧化碳与环氧化物、交酯和/或内酯和/或环氧化物与酸酐的聚合催化剂,及包含所述催化剂的系统的领域。

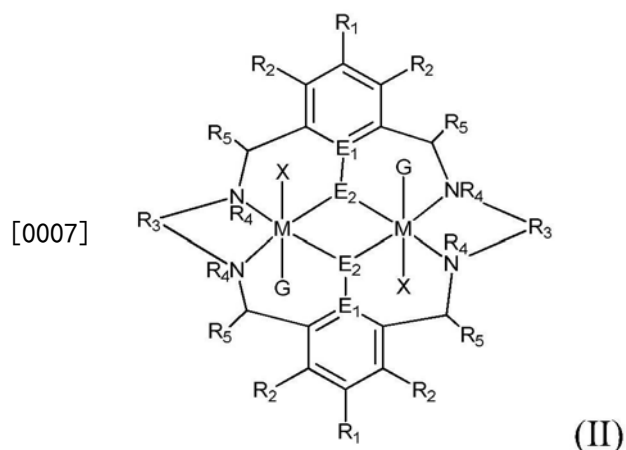
### [0002] 背景

[0003] 与消耗石油资源相关的环境及经济担忧已触发在化学转化二氧化碳(CO<sub>2</sub>),以便使其能够用作可再生碳源中增长的兴趣。CO<sub>2</sub>,尽管其低反应性,但仍是高度有吸引力的碳原料,因为其廉价、几乎无毒、以高纯度大量可获得且无害。因此,CO<sub>2</sub>可以是许多工艺中诸如一氧化碳、光气或其他石油化工产品原料的物质的有前景的替代品。CO<sub>2</sub>的开发应用中的一种是与环氧化物共聚以产生脂肪族聚碳酸酯。开发使得此类工艺有利可图的有效催化剂是持续研究的主题。

[0004] 在其内容以其整体通过引用并入本文的W02009/130470中,描述了环氧化物与CO<sub>2</sub>使用由式(I)代表的类别的催化剂的共聚:



[0006] 其内容以其整体通过引用并入本文的W02013/034750公开了环氧化物与CO<sub>2</sub>在链转移剂的存在下,使用由式(II)代表的类别的催化剂的共聚:



[0008] 测试根据上文式(I)及式(II)的各种化合物催化不同环氧化物与二氧化碳之间的反应的能力。在W02009/130470及W02013/034750两者中,M指定为选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Fe(II)、Ti(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Fe(III)-X、Ca

(II)、Ge (II)、Al (III)-X、Ti (III)-X、V (III)-X、Ge (IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti (IV)-(X)<sub>2</sub>。

[0009] 在于现有技术的共聚反应中所采用的环氧化物中,环氧环己烷(CHO)受到特殊关注,因为产物聚(环己烯碳酸酯)(PCHC)显示高玻璃转化温度及合理的拉伸强度。环氧乙烷、环氧丙烷及环氧丁烷也已经受到关注,因为其产生具有可用于许多应用例如膜的弹性体性质的聚合物(聚亚烷基碳酸酯,诸如PPC)。

[0010] W02012/037282公开了下式的催化剂:

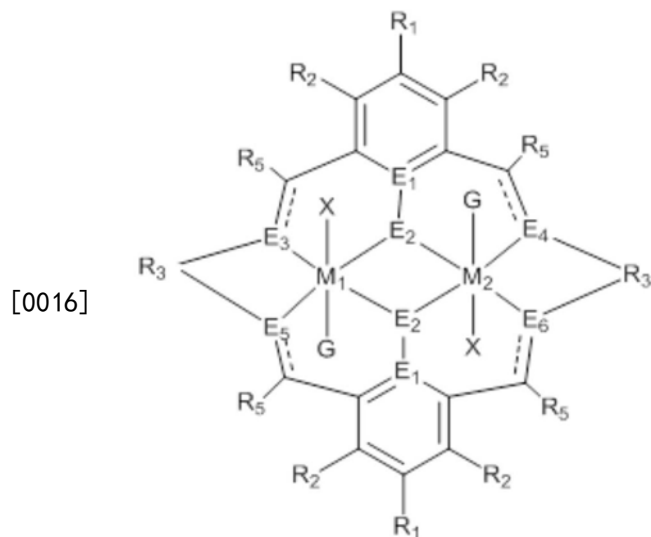


[0012] W02012/037282指示,这些化合物可以对于环氧化物与CO<sub>2</sub>的共聚是有用的。W02012/037282陈述,M<sub>1</sub>及M<sub>2</sub>可以为任何金属原子。然而,这些络合物未经测试以确定哪种(若存在)具有必需的催化活性。

[0013] 本发明人现在已令人惊讶地发现,具有至少一个镍金属中心的双金属催化剂作为聚合催化剂是活性的。特别地,本发明人已发现,具有至少一个镍金属中心,且优选地具有两个镍金属中心的双金属催化剂,在活性和/或选择性方面比本领域中先前公开的催化剂更好。特别地,本发明的催化剂具有对于二取代的内消旋-环氧化物(例如环氧环己烷)及单取代的环氧化物(例如环氧丙烷)提高的活性,且此外具有对于单取代的环氧化物提高的选择性。

[0014] 发明概述

[0015] 根据本发明的第一方面,提供一种式(I)的催化剂:



(I)

[0017] 其中:

[0018] M<sub>1</sub>及M<sub>2</sub>独立地选自Zn (II)、Cr (II)、Co (II)、Cu (II)、Mn (II)、Mg (II)、Ni (II)、Fe (II)、Ti (II)、V (II)、Cr (III)-X、Co (III)-X、Mn (III)-X、Ni (III)-X、Fe (III)-X、Ca (II)、Ge (II)、Al (III)-X、Ti (III)-X、V (III)-X、Ge (IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti (IV)-(X)<sub>2</sub>;

[0019] 其中M<sub>1</sub>或M<sub>2</sub>中的至少一个选自Ni (II)和Ni (III)-X;

[0020]  $R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选地被取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族基或杂脂环族基；

[0021]  $R_3$ 独立地选自任选地被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基，其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基及亚杂炔基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔；

[0022]  $R_5$ 独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

[0023]  $E_1$ 为C,  $E_2$ 为O、S或NH, 或 $E_1$ 为N且 $E_2$ 为O；

[0024]  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 及 $E_6$ 选自N、 $NR_4$ 、O及S, 其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为N时,  $\text{-----}$ 为 $\text{=====}$ , 且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为 $NR_4$ 、O或S时,  $\text{-----}$ 为 $\text{-----}$ ;  $R_4$ 独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

[0025] X独立地选自OC(O) $R_x$ 、 $OSO_2R_x$ 、 $OSOR_x$ 、 $OSO(R_x)_2$ 、S(O) $R_x$ 、 $OR_x$ 、亚膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、胺基(amino)、硝基、酰胺基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基；

[0026]  $R_x$ 独立地为氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基；且

[0027] G不存在或独立地选自中性或阴离子供体配位体, 该配位体为路易斯碱(Lewisbase)。

[0028] 在本发明的第二方面中, 提供一种用于在根据第一方面的催化剂的存在下, 任选地在链转移剂的存在下, 使(i)二氧化碳与环氧化物, (ii)酸酐与环氧化物和/或(iii)交酯和/或内酯反应的工艺。

[0029] 本发明的第三方面提供一种本发明的第二方面的工艺的产物。

[0030] 在另一方面中, 本发明延伸至制备根据第一方面和/或如本文中所定义的配位体、络合物及催化剂的方法。

[0031] 定义

[0032] 出于本发明的目的, 脂肪族基是可以为直链或支链且可以是完全饱和的, 或含有一个或更多个不饱和单元, 但不是芳香族的烃部分。术语“不饱和”意指具有一个或更多个双键和/或三键的部分。术语“脂肪族”因此意图包括烷基、烯基或炔基及其组合。脂肪族基优选地为 $C_{1-20}$ 脂肪族基, 即具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂肪族基。优选地, 脂肪族基为 $C_{1-15}$ 脂肪族基, 更优选地 $C_{1-12}$ 脂肪族基, 更优选地 $C_{1-10}$ 脂肪族基, 甚至更优选地 $C_{1-8}$ 脂肪族基, 诸如 $C_{1-6}$ 脂肪族基。

[0033] 烷基优选地为“ $C_{1-20}$ 烷基”, 即为具有1至20个碳的直链或支链的烷基。烷基因此具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。优选地, 烷基为 $C_{1-15}$ 烷基, 优选地 $C_{1-12}$ 烷基, 更优选地 $C_{1-10}$ 烷基, 甚至更优选地 $C_{1-8}$ 烷基, 甚至更优选地 $C_{1-6}$ 烷基。特别地, “ $C_{1-20}$ 烷基”的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-乙基-2-甲

基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基及类似基团。

[0034] 烯基和炔基优选地分别为“C<sub>2-20</sub>烯基”和“C<sub>2-20</sub>炔基”，更优选地“C<sub>2-15</sub>烯基”和“C<sub>2-15</sub>炔基”，甚至更优选地“C<sub>2-12</sub>烯基”和“C<sub>2-12</sub>炔基”，甚至更优选地“C<sub>2-10</sub>烯基”和“C<sub>2-10</sub>炔基”，甚至更优选地“C<sub>2-8</sub>烯基”和“C<sub>2-8</sub>炔基”，最优选地“C<sub>2-6</sub>烯基”和“C<sub>2-6</sub>炔基”。

[0035] 杂脂肪族基(包括杂烷基、杂烯基及杂炔基)为如上文所描述的脂肪族基,其另外含有一个或更多个杂原子。杂脂肪族基因此优选地含有从2至21个原子,优选地从2至16个原子,更优选地从2至13个原子,更优选地从2至11个原子,更优选地从2至9个原子,甚至更优选地从2至7个原子,其中至少一个原子为碳原子。特别优选的杂原子选自O、S、N、P和Si。当杂脂肪族基具有两个或更多个杂原子时,杂原子可以是相同的或不同的。

[0036] 脂环族基为具有从3至20个碳原子的饱和的或部分不饱和的环状脂肪族单环或多环(包括稠合、桥联和螺稠合)环系统,即具有3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂环族基。优选地,脂环族基具有从3至15个,更优选地从3至12个,甚至更优选地从3至10个,甚至更优选地从3至8个碳原子,甚至更优选地从3至6个碳原子。术语“脂环族基”包括环烷基、环烯基和环炔基。将理解的是,脂环族基可以包含具有一个或多个键联或非键联烷基取代基诸如-CH<sub>2</sub>-环己基的脂环。特别地,C<sub>3-20</sub>环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基及环辛基。

[0037] 杂脂环族基为如上文所定义的脂环族基,其除碳原子以外具有一个或更多个环杂原子,该一个或更多个环杂原子优选地选自O、S、N、P和Si。杂脂环族基优选地含有从一至四个杂原子,该一至四个杂原子可以是相同的或不同的。杂脂环族基优选地含有从5至20个原子,更优选地从5至14个原子,甚至更优选地从5至12个原子。

[0038] 芳基为具有从5至20个碳原子的单环或多环环系统。芳基优选地为“C<sub>6-12</sub>芳基”且为由6、7、8、9、10、11或12个碳原子构成的芳基,并且包括稠环基,诸如单环环基,或双环环基及类似基团。特别地,“C<sub>6-10</sub>芳基”的实例包括苯基、联苯基、茛基、萘基或蒽基及类似基团。应注意,诸如茛满和四氢萘的稠环也包括于芳基中。

[0039] 杂芳基为除碳原子以外具有优选地选自O、S、N、P和Si的一至四个环杂原子的芳基。杂芳基优选地具有从5至20个,更优选地从5至14个环原子。特别地,杂芳基的实例包括吡啶、咪唑、甲基咪唑及二甲胺基吡啶。

[0040] 脂环族基、杂脂环族基、芳基及杂芳基的实例包括但不限于环己基、苯基、吡啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噁唑、苯并噻唑、呋唑、噁唞、二噁英、二噁烷、二氧杂环戊烷、二噻烷、二噻嗪、二噻唑、二硫杂环戊烷、呋喃、咪唑、咪唑啉、咪唑啶、吡啶、吡啶啉、吡啶、吡啶、异吡啶、异噻啉、异噁唑、异噻唑、吗啉、萘啶、噁唑、噁二唑、噁噻唑、噁噻唑烷、噁噻嗪、噁二噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、酞嗪、哌嗪、哌啶、喋啶、嘌呤、吡喃、吡嗪、吡唑、吡唑啉、吡唑啶、哒嗪、吡啶、嘧啶、吡咯、吡咯啶、吡咯啉、噻啉、噻啶、噻唑啉、噻嗪、四氢呋喃、四噻、四噻、噻二噻、噻二唑、噻三唑、噻嗪、噻唑、硫代吗啉、硫萘、硫代吡喃、三噻、三唑及三噻烷。

[0041] 术语“卤化物”或“卤素”可互换地使用且如本文所使用的,意指氟原子、氯原子、溴原子、碘原子及类似物,优选地氟原子、溴原子或氯原子,且更优选地氟原子。



[0042] 卤代烷基优选地为“C<sub>1-20</sub>卤代烷基”，更优选地“C<sub>1-15</sub>卤代烷基”，更优选地“C<sub>1-12</sub>卤代烷基”，更优选地“C<sub>1-10</sub>卤代烷基”，甚至更优选地“C<sub>1-8</sub>卤代烷基”，甚至更优选地“C<sub>1-6</sub>卤代烷基”，且分别为经至少一个卤素原子，优选地1、2或3个卤素原子取代的如上文所描述的C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-15</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>烷基或C<sub>1-6</sub>烷基。特别地，“C<sub>1-20</sub>卤代烷基”的实例包括氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、氯甲基、溴甲基、碘甲基及类似基团。

[0043] 烷氧基优选地为“C<sub>1-20</sub>烷氧基”，更优选地“C<sub>1-15</sub>烷氧基”，更优选地“C<sub>1-12</sub>烷氧基”，更优选地“C<sub>1-10</sub>烷氧基”，甚至更优选地“C<sub>1-8</sub>烷氧基”，甚至更优选地“C<sub>1-6</sub>烷氧基”且是分别键合至先前定义的C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-15</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>烷基或C<sub>1-6</sub>烷基的氧基。特别地，“C<sub>1-20</sub>烷氧基”的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、仲戊氧基、正己氧基、异己氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基、正十三烷氧基、正十四烷氧基、正十五烷氧基、正十六烷氧基、正十七烷氧基、正十八烷氧基、正十九烷氧基、正二十烷氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、2-甲基丁氧基、1-乙基-2-甲基丙氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基及类似基团。

[0044] 芳氧基优选地为“C<sub>5-20</sub>芳氧基”，更优选地“C<sub>6-12</sub>芳氧基”，甚至更优选地“C<sub>6-10</sub>芳氧基”，且是分别键合至先前定义的C<sub>5-20</sub>芳基、C<sub>6-12</sub>芳基或C<sub>6-10</sub>芳基的氧基。

[0045] 烷硫基优选地为“C<sub>1-20</sub>烷硫基”，更优选地“C<sub>1-15</sub>烷硫基”，更优选地“C<sub>1-12</sub>烷硫基”，更优选地“C<sub>1-10</sub>烷硫基”，甚至更优选地“C<sub>1-8</sub>烷硫基”，甚至更优选地“C<sub>1-6</sub>烷硫基”，且是分别键合至先前定义的C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-15</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>烷基或C<sub>1-6</sub>烷基的硫基(-S-)。

[0046] 芳硫基优选地为“C<sub>5-20</sub>芳硫基”，更优选地“C<sub>6-12</sub>芳硫基”，甚至更优选地“C<sub>6-10</sub>芳硫基”，且是分别键合至先前定义的C<sub>5-20</sub>芳基、C<sub>6-12</sub>芳基或C<sub>6-10</sub>芳基的硫基(-S-)。

[0047] 烷基芳基优选地为“C<sub>6-12</sub>芳基C<sub>1-20</sub>烷基”，更优选地“C<sub>6-12</sub>芳基C<sub>1-16</sub>烷基”，甚至更优选地“C<sub>6-12</sub>芳基C<sub>1-6</sub>烷基”，且是在任何位置键合至如上文所定义的烷基的如上文所定义的芳基。烷基芳基与分子的附接点可以是经由烷基部分，且因此优选地，烷基芳基为-CH<sub>2</sub>-Ph或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Ph。烷基芳基也可以称为“芳烷基”。

[0048] 甲硅烷基优选地为基团-Si(R<sub>s</sub>)<sub>3</sub>，其中每个R<sub>s</sub>可以独立地为如上文所定义的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中，每个R<sub>s</sub>独立地为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地，每个R<sub>s</sub>为选自甲基、乙基或丙基的烷基。

[0049] 甲硅烷基醚基优选地为基团OSi(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>，其中每个R<sub>6</sub>可以独立地为如上文所定义的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中，每个R<sub>6</sub>可以独立地为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地，每个R<sub>6</sub>为任选地被取代的苯基或选自甲基、乙基、丙基或丁基(诸如正丁基或叔丁基(tBu))的任选地被取代的烷基。示例性甲硅烷基醚基包括OSi(Me)<sub>3</sub>、OSi(Et)<sub>3</sub>、OSi(Ph)<sub>3</sub>、OSi(Me)<sub>2</sub>(tBu)、OSi(tBu)<sub>3</sub>及OSi(Ph)<sub>2</sub>(tBu)。

[0050] 腈基(也称为氰基)是基团CN。

[0051] 亚胺基为基团-CRNR,优选地基团-CHNR<sub>7</sub>,其中R<sub>7</sub>为如上文所定义的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>7</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>7</sub>为选自甲基、乙基或丙基的烷基。

[0052] 乙炔化物基团含有三键-C≡C-R<sub>9</sub>,优选地,其中R<sub>9</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。出于本发明的目的,当R<sub>9</sub>为烷基时,三键可以存在于沿烷基链的任何位置。在某些实施方案中,R<sub>9</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>9</sub>为甲基、乙基、丙基或苯基。

[0053] 胺基优选地为-NH<sub>2</sub>、-NHR<sub>10</sub>或-N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>,其中R<sub>10</sub>可以为如上文所定义的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、甲硅烷基、芳基或杂芳基。将理解,当胺基为N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>时,每个R<sub>10</sub>基团可以是相同的或不同的。在某些实施方案中,每个R<sub>10</sub>独立地为未被取代的脂肪族基、脂环族基、甲硅烷基或芳基。优选地,R<sub>10</sub>为甲基、乙基、丙基、SiMe<sub>3</sub>或苯基。

[0054] 酰胺基(amido)优选地为-NR<sub>11</sub>C(O)-或-C(O)-NR<sub>11</sub>-,其中R<sub>11</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>11</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>11</sub>为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。酰胺基可以由氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基封端。

[0055] 酯基优选地为-OC(O)R<sub>12</sub>-或-C(O)OR<sub>12</sub>-,其中R<sub>12</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>12</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>12</sub>为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。酯基可以由氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基封端。

[0056] 亚砷优选地为-S(O)R<sub>13</sub>且磺酰基优选地为-S(O)<sub>2</sub>R<sub>13</sub>,其中R<sub>13</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>13</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>13</sub>为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0057] 羧酸酯基优选地为-OC(O)R<sub>14</sub>,其中R<sub>14</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>14</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>14</sub>为氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0058] 乙酰胺优选地为MeC(O)N(R<sub>15</sub>)<sub>2</sub>,其中R<sub>15</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>15</sub>为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>15</sub>为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0059] 亚磷酸酯基优选地为基团-OP(O)(R<sub>16</sub>)<sub>2</sub>或-P(O)(R<sub>16</sub>),其中每个R<sub>16</sub>独立地选自如上文所定义的氢或脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,R<sub>16</sub>为任选地被脂肪族基、脂环族基、芳基或C<sub>1-6</sub>烷氧基取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,R<sub>16</sub>为任选地被取代的芳基或C<sub>1-20</sub>烷基,更优选地任选地被C<sub>1-6</sub>烷氧基(优选地甲氧基)取代的苯基或未被取代的C<sub>1-20</sub>烷基(诸如己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、硬脂基)。

[0060] 亚磺酸酯基优选地为-OSOR<sub>17</sub>,其中R<sub>17</sub>可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂

肪族基、卤代脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,  $R_{17}$  为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,  $R_{17}$  为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

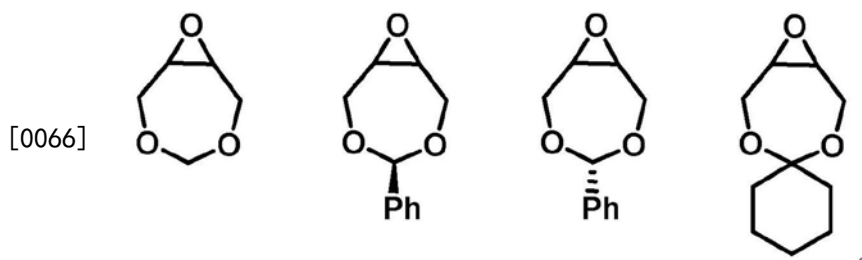
[0061] 碳酸酯基优选地为  $OC(O)OR_{18}$ , 其中  $R_{18}$  可以为如上文所定义的氢、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中,  $R_{18}$  为任选地被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地,  $R_{18}$  为氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基、环己基、苄基或金刚烷基。

[0062] 应理解, 当以上基团中的任一个存在于路易斯碱G中时, 一个或更多个另外的R基团可以酌情存在, 以使化合价完整。例如, 在胺基的情况下, 另外的R基团可以存在以得到  $RNHR_{10}$ , 其中R为氢、如上文所定义的任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。优选地, R为氢或脂肪族基、脂环族基或芳基。

[0063] 脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、卤代烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷基芳基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、酯基、亚砷基、磺酰基、羧酸酯基、碳酸酯基、亚胺基、乙炔化物基团、胺基、亚磷酸酯基、磺酸酯基或酰胺基中的任一个每当在以上定义中被提及时, 可以任选地被卤素、羟基、硝基、羧酸酯基、碳酸酯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂芳氧基、烷基芳基、胺基、酰胺基、亚胺基、腈基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、酯基、亚砷基、磺酰基、乙炔化物基团、亚磷酸酯基、磺酸酯基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基(例如, 任选地被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、胺基、亚胺、腈、甲硅烷基、亚砷、磺酰基、亚磷酸酯、磺酸酯或炔化物取代)取代。

[0064] 应理解, 尽管在式(I)中, 基团X和G被图示为与单一  $M_1$  或  $M_2$  金属中心相关, 但一个或更多个X和G基团可以在  $M_1$  与  $M_2$  金属中心之间形成桥键。

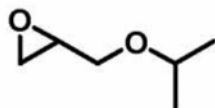
[0065] 出于本发明的目的, 环氧化物基底不受限。术语环氧化物因此涉及包含环氧化物部分的任何化合物。可以用于本发明中的环氧化物的实例包括但不限于, 环氧环己烷、氧化苯乙烯、环氧丙烷、环氧丁烷、被取代的环氧环己烷(诸如氧化柠檬烯、 $C_{10}H_{16}O$  或 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $C_{11}H_{22}O$ )、环氧烷烃(诸如环氧乙烷和被取代的环氧乙烷)、未被取代的或被取代的环氧乙烷(诸如环氧乙烷、表氯醇、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO)、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME3MO)、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚、乙烯基-环氧环己烷、3-苯基-1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷、环氧异丁烷、环氧环戊烷、2,3-环氧基-1,2,3,4-四氢化萘、氧化茚和官能化3,5-二氧杂环氧化物。官能化3,5-二氧杂环氧化物的实例包括:



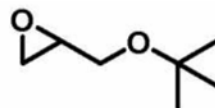
[0067] 环氧化物部分可以为缩水甘油醚、缩水甘油酯或碳酸缩水甘油酯。缩水甘油醚、缩水甘油酯、碳酸缩水甘油酯之实例包括：



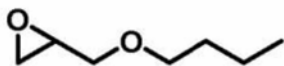
缩水甘油基甲基醚



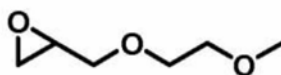
异丙基缩水甘油醚



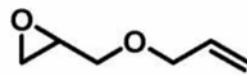
叔丁基缩水甘油醚



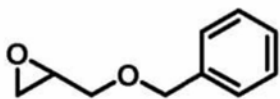
丁基缩水甘油醚



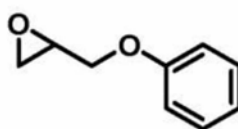
甲氧基乙基缩水甘油醚



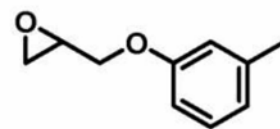
烯丙基缩水甘油醚



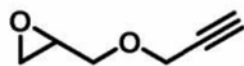
苯基缩水甘油醚



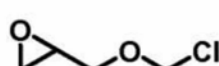
苄基缩水甘油醚



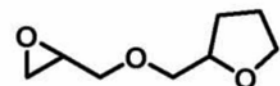
间甲苯基缩水甘油醚



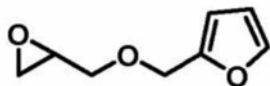
缩水甘油基炔丙基醚



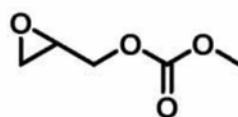
β 氯乙基缩水甘油醚



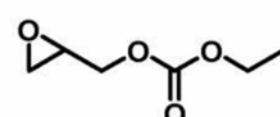
四氢糠基缩水甘油醚



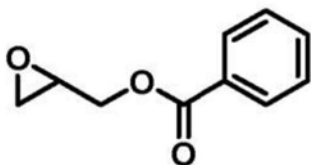
糠基缩水甘油醚



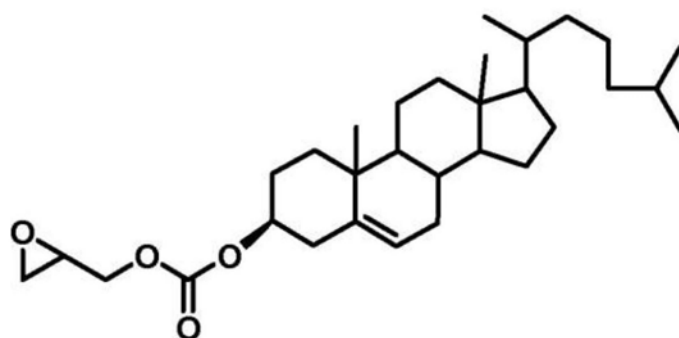
碳酸甲基缩水甘油酯



碳酸乙基缩水甘油酯



苯甲酸缩水甘油酯



碳酸胆甾基缩水甘油酯

[0069]

[0070] 环氧化物基底可以含有多于一个环氧化物部分，即其可以为含双环氧化物、三环氧化物或多环氧化物的部分。包括多于一个环氧化物部分的化合物的实例包括双酚A二缩水甘油醚和3,4-环氧基环己烷甲酸3,4-环氧环己基甲酯。应理解，在具有多于一个环氧化物部分的一种或更多种化合物的存在下进行的反应可以导致所得聚合物中的交联。

[0071] 技术人员应理解，环氧化物可以获自“绿色”或可再生资源。环氧化物可以获自

(聚) 不饱和化合物, 诸如来源于脂肪酸和/或萜类, 使用标准氧化化学反应获得的 (聚) 不饱和化合物。

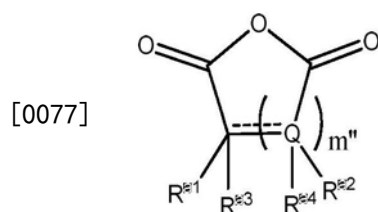
[0072] 环氧化物部分可以含有-OH部分, 或经保护的-OH部分。-OH部分可以经任何合适的保护基保护。合适的保护基包括甲基或其他烷基、苄基、烯丙基、叔丁基、四氢吡喃基 (THP)、甲氧基甲基 (MOM)、乙酰基 (C(O) 烷基)、苯甲酰基 (C(O) Ph)、二甲氧基三苯甲基 (DMT)、甲氧基乙氧基甲基 (MEM)、对甲氧基苄基 (PMB)、三苯甲基、甲硅烷基 (诸如三甲基甲硅烷基 (TMS)、叔丁基二甲基甲硅烷基 (TBDMS)、叔丁基二苯基甲硅烷基 (TBDPS)、三异丙基甲硅烷基 (TOM) 和三异丙基甲硅烷基 (TIPS)、(4-甲氧基苯基) 二苯基甲基 (MMT)、四氢呋喃基 (THF) 和四氢吡喃基 (THP)。

[0073] 环氧化物优选地具有至少98%, 更优选地>99%的纯度。

[0074] 应理解, 术语“环氧化物”意图包括一种或更多种环氧化物。换言之, 术语“环氧化物”指的是单一环氧化物或两种或更多种不同环氧化物的混合物。例如, 环氧化物基底可以为环氧乙烷和环氧丙烷的混合物、环氧环己烷和环氧丙烷的混合物、环氧乙烷和环氧环己烷的混合物或环氧乙烷、环氧丙烷和环氧环己烷的混合物。

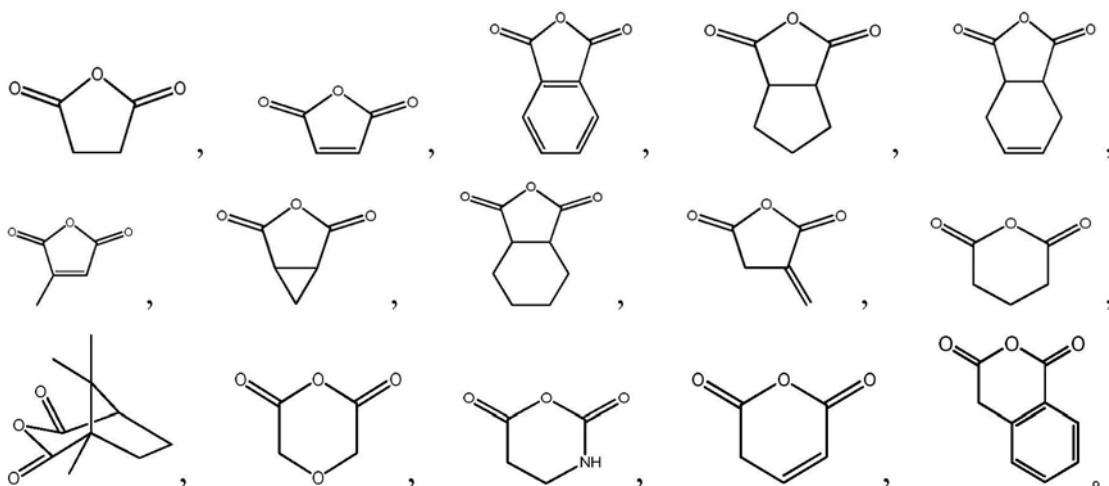
[0075] 技术人员还将理解, 可以代替本发明的第二方面的环氧化物且除其以外, 使用被取代的和未被取代的氧杂环丁烷。合适的氧杂环丁烷包括未被取代的或被取代的氧杂环丁烷 (优选地在3-位经卤素、烷基 (未被取代的或经-OH或卤素取代的)、胺基、羟基、芳基 (例如苯基)、烷基芳基 (例如苄基) 取代)。示例的氧杂环丁烷包括氧杂环丁烷、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇、氧杂环丁烷-3-甲醇、3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-甲基氧杂环丁烷、3-乙基氧杂环丁烷等。

[0076] 术语酸酐涉及在环系统 (即环酐) 中包含酸酐部分的任何化合物。优选地, 可用于本发明的酸酐具有下式:



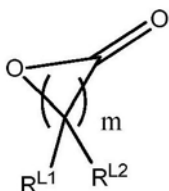
[0078] 其中 $m''$ 为1、2、3、4、5或6 (优选地1或2), 每个 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 和 $R^{a4}$ 独立地选自氢、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、胺基、烷基胺基、亚胺、腈、乙炔化物、羧酸酯或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基; 或 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 和 $R^{a4}$ 中的两个或更多个可以结合在一起以形成任选地含有一个或更多个杂原子的饱和的、部分饱和的或不饱和的3至12元、任选地被取代的环系统, 或可以结合在一起以形成双键。每个Q独立地为C、O、N或S, 优选地C, 其中根据Q的化合价,  $R^{a3}$ 及 $R^{a4}$ 存在或不存在, 且-----可以为=或——。应理解, 当Q为C, 且-----为=时,  $R^{a3}$ 及 $R^{a4}$  (或相邻碳原子上的两个 $R^{a4}$ ) 不存在。技术人员应理解, 酸酐可以获自“绿色”或可再生资源。优选地酸酐陈述在下文中。

[0079]



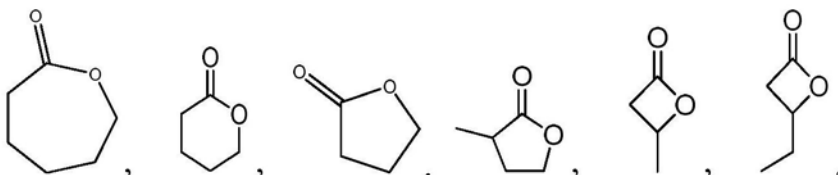
[0080] 术语内酯涉及在环中包含-C(=O)O-部分的任何环状化合物。优选地,可用于本发明的内酯具有下式:

[0081]



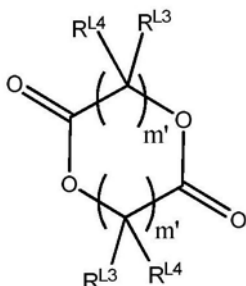
[0082] 其中 $m$ 为1至20(例如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20),优选地2、4或5;且 $R^{L1}$ 和 $R^{L2}$ 独立地选自氢、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、胺基、烷基胺基、亚胺、腈、乙炔化物、羧酸酯或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基。 $R^{L1}$ 和 $R^{L2}$ 中的两个或更多个可以结合在一起以形成任选地含有一个或更多个杂原子的饱和的、部分饱和的或不饱和的3至12元、任选地被取代的环系统。当 $m$ 为2或更大时,每个碳原子上的 $R^{L1}$ 及 $R^{L2}$ 可以是相同的或不同的。优选地, $R^{L1}$ 及 $R^{L2}$ 选自氢或烷基。优选地,内酯具有以下结构:

[0083]



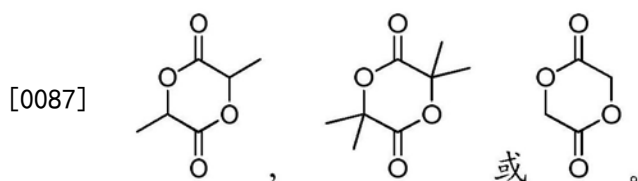
[0084] 术语交酯为含有两个酯基的环状化合物。优选地,可用于本发明的交酯具有下式:

[0085]



[0086] 其中 $m'$ 为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10(优选地1或2,更优选地1)且 $R^{L3}$ 和 $R^{L4}$ 独立地选自氢、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、胺基、烷基胺基、亚胺、腈、乙炔化物、羧酸酯或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基

芳基或烷基杂芳基。 $R^{L3}$ 和 $R^{L4}$ 中的两个或更多个可以结合在一起以形成任选地含有一个或更多个杂原子的饱和的、部分饱和的或不饱和的3至12元、任选地被取代的环系统。当 $m'$ 为2或更大时,每个碳原子上的 $R^{L3}$ 和 $R^{L4}$ 可以是相同的或不同的或相邻碳原子上的一个或更多个 $R^{L3}$ 和 $R^{L4}$ 可以不存在,从而形成双键或三键。应理解,虽然化合物具有由 $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ 表示的两个部分,但两个部分将是相同的。优选地, $m'$ 为1, $R^{L4}$ 为H,且 $R^{L3}$ 为H、羟基或 $C_{1-6}$ 烷基,优选地甲基。由 $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ 表示的部分的立体化学可以是相同的(例如RR-交酯或SS-交酯)或不同的(例如内消旋交酯)。交酯可以为外消旋混合物,或可以为光学纯异构体。优选地,交酯具有下式:

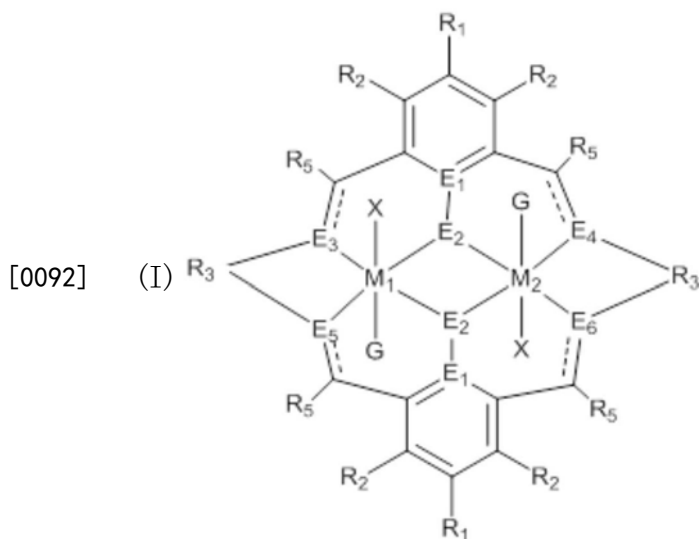


[0088] 本文所使用的术语“内酯和/或交酯”包括内酯、交酯以及内酯与交酯的组合。优选地,术语“内酯和/或交酯”意指内酯或交酯。

[0089] 基团 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 、 $R^{a4}$ 、 $R^{L1}$ 、 $R^{L2}$ 、 $R^{L3}$ 及 $R^{L4}$ 的优选的任选的取代基包括卤素、硝基、羟基、未被取代的脂肪族基、未被取代的杂脂肪族基、未被取代的芳基、未被取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、胺基、烷基胺基、亚胺、腈、乙炔化物和羧酸酯。

[0090] 详细描述

[0091] 在本发明的第一方面中,提供一种式(I)催化剂:



[0093] 其中:

[0094]  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>;

[0095] 其中 $M_1$ 或 $M_2$ 中的至少一个选自Ni(II)和Ni(III)-X;

[0096]  $R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砷基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选地被取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族基或杂脂环族基;

[0097]  $R_3$ 独立地选自任选地被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基和亚杂炔基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔;

[0098]  $R_5$ 独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0099]  $E_1$ 为C,  $E_2$ 为O、S或NH,或 $E_1$ 为N且 $E_2$ 为O;

[0100]  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 选自N、 $NR_4$ 、O和S,其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为N时,  $\text{-----}$ 为 $\text{=====}$ ,且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为 $NR_4$ 、O或S时,  $\text{-----}$ 为 $\text{-----}$ ;  $R_4$ 独立地选自H或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0101] X独立地选自OC(O) $R_x$ 、OSO<sub>2</sub> $R_x$ 、OSOR<sub>x</sub>、OSO(R<sub>x</sub>)<sub>2</sub>、S(O) $R_x$ 、OR<sub>x</sub>、亚膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、胺基、酰胺基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基;

[0102]  $R_x$ 独立地为氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基;且

[0103] G不存在或独立地选自中性或阴离子供体配位体,该配位体为路易斯碱。

[0104] 基团 $R_1$ 和 $R_2$ 在每次出现时可以是相同的或不同的。优选地, $R_1$ 和 $R_2$ 独立地选自氢、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯、甲硅烷基、甲硅烷基醚和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基。优选地, $R_2$ 是相同的。优选地, $R_2$ 在每次出现时是相同的,且为氢。

[0105] 甚至更优选地, $R_2$ 为氢且 $R_1$ 独立地选自氢、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯、甲硅烷基、甲硅烷基醚和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基,诸如氢、C<sub>1-6</sub>烷基(例如卤代烷基)、烷氧基、芳基、卤化物、硝基、磺酰基、甲硅烷基和烷硫基,例如、<sup>t</sup>Bu、iPr、Me、OMe、H、硝基、SO<sub>2</sub>Me、SiEt<sub>3</sub>、卤素或苯基。

[0106]  $R_1$ 在每次出现时可以是相同的或不同的,且 $R_1$ 和 $R_2$ 可以是相同的或不同的。优选地, $R_1$ 在每次出现时是相同的。优选地, $R_2$ 在每次出现时是相同的。优选地, $R_1$ 在每次出现时是相同的,且 $R_2$ 在每次出现时是相同的,且 $R_1$ 不同于 $R_2$ 。

[0107] 优选地, $R_1$ 在两次出现时是相同的,且选自氢、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯、甲硅烷基、甲硅烷基醚和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基。更优选地, $R_1$ 在两次出现时是相同的,且选自卤化物、亚砷、甲硅烷基和任选地被取代的烷基、杂芳基或烷氧基。还更优选地, $R_1$ 在两次出现时是相同的,且选自叔丁基、甲氧基、三烷基甲硅烷基(诸如三乙基甲硅烷基)、溴化物、甲磺酰基或哌啶基。还更优选地, $R_1$ 在两次出现时是相同的,且选自叔丁基或三烷基甲硅烷基。最优选地, $R_1$ 在两次出现时是相同的,且为叔丁基。

[0108] 应理解,基团 $R_3$ 可以为双取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基或杂炔基,这些双取代的基团可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔,或可以为双取代的芳基或环烷基,其充当式(I)的催化剂中的两个氮中心之间的桥联基(bridging group)。因此,当 $R_3$ 为亚烷基诸如二甲基亚丙基时, $R_3$ 基团具有结构 $\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3)_2\text{--CH}_2\text{--}$ 。上文陈述的烷基、芳基、环烷基等基团的定义因此也分别涉及对于 $R_3$ 陈述的二价亚烷基、亚芳基、亚环烷基等基团,且可以是任选地被取代的。 $R_3$ 的示例的选择包括亚乙基、2,2-氟亚丙基、2,2-二



甲基亚丙基、亚丙基、丁烯基、亚苯基、环己烯基或亚联苯基。当R<sub>3</sub>为环己烯基时,其可以为外消旋、RR或SS形式。

[0109] R<sub>3</sub>可以独立地选自被取代的或未被取代的亚烷基和被取代的或未被取代的亚芳基,优选地被取代的或未被取代的亚丙基,诸如亚丙基和2,2-二甲基亚丙基,以及被取代的或未被取代的亚苯基或亚联苯基。优选地,R<sub>3</sub>在两次出现时是相同的。甚至更优选地,R<sub>3</sub>为被取代的亚丙基,诸如2,2-二(烷基)亚丙基,尤其是2,2-二(甲基)亚丙基。

[0110] R<sub>3</sub>可以独立地选自被取代的或未被取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基或亚杂炔基、亚芳基或亚环烷基。优选地,R<sub>3</sub>选自被取代的或未被取代的亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚杂烷基和亚芳基。更优选地,R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、亚苯基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、1,4-环己烷二基或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-。还更优选地,R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。还更优选地,R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>和-CH<sub>2</sub>C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

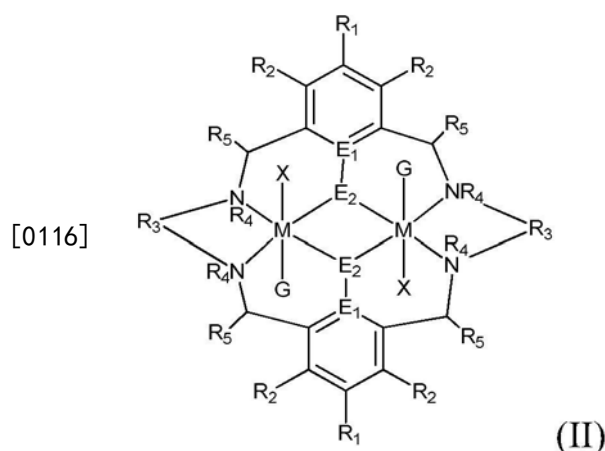
[0111] 最优选地,R<sub>3</sub>为被取代的亚丙基,诸如2,2-二(烷基)亚丙基,更优选地2,2-二甲基亚丙基。

[0112] 优选地,每个R<sub>4</sub>独立地选自氢和任选地被取代的烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基、杂烯基、杂炔基或杂芳基。优选地,R<sub>4</sub>为氢。优选地,每个R<sub>4</sub>是相同的。优选地,每个R<sub>4</sub>是相同的,且选自氢和任选地被取代的烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基、杂烯基、杂炔基或杂芳基。R<sub>4</sub>的示例的选择包括H、Me、Et、Bn、iPr、tBu或Ph。另一示例的选择为-CH<sub>2</sub>- (吡啶)。甚至更优选地,每个R<sub>4</sub>为氢。

[0113] 优选地,每个R<sub>5</sub>独立地选自氢和任选地被取代的脂肪族基或芳基。更优选地,每个R<sub>5</sub>独立地选自氢和任选地被取代的烷基或芳基。甚至更优选地,每个R<sub>5</sub>是相同的,且选自氢和任选地被取代的烷基或芳基。示例的R<sub>5</sub>基团包括氢、甲基、乙基、苯基和三氟甲基,优选地氢、甲基或三氟甲基。甚至更优选地,每个R<sub>5</sub>为氢。

[0114] 优选地,E<sub>1</sub>在两次出现时均为C且E<sub>2</sub>在两次出现时是相同的,且选自O、S或NH。甚至更优选地,E<sub>1</sub>在两次出现时均为C且E<sub>2</sub>在两次出现时均为O。

[0115] 优选地,E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>及E<sub>6</sub>在每次出现时为NR<sub>4</sub>。甚至更优选地,E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>及E<sub>6</sub>是相同的且为NH。换言之,第一方面的催化剂优选地具有以下优选的结构:



[0117] 每个X独立地选自OC(O)R<sup>x</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>、OS(O)R<sup>x</sup>、OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、S(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、亚膦酸酯、卤化

物、硝基、羟基、碳酸酯、胺基、硝酸酯、酰胺基和任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基(例如甲硅烷基)、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。优选地,每个X独立地为OC(O)R<sup>x</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>、OS(O)R<sup>x</sup>、OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、S(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、胺基、硝基、酰胺基、烷基(例如支链烷基)、杂烷基(例如甲硅烷基)、芳基或杂芳基。甚至更优选地,每个X独立地为OC(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、卤化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚磷酸酯或OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>。当X为脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基时的优选的任选的取代基包括卤素、羟基、硝基、氰基、胺基或被取代的或未被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。每个X可以是相同的或不同的且优选地,每个X是相同的。还应理解,X可以形成两个金属中心之间的桥键。

[0118] R<sup>x</sup>独立地为氢或任选地被取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基。优选地,R<sup>x</sup>为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或烷基芳基。R<sup>x</sup>的优选的任选的取代基包括卤素、羟基、氰基、硝基、胺基、烷氧基、烷硫基或被取代的或未被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基(例如任选地被取代的烷基、芳基或杂芳基)。

[0119] X的示例的选择包括OAc、OC(O)CF<sub>3</sub>、卤素、OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Et、Me、OMe、OiPr、OtBu、Cl、Br、I、F、N(iPr)<sub>2</sub>或N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OPh、OBn、水杨酸酯、亚磷酸二辛酯等。

[0120] 优选地,每个X是相同的,且选自OC(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、卤化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚磷酸酯或OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>,R<sup>x</sup>为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基。更优选地,每个X是相同的且为OC(O)R<sup>x</sup>、OR<sup>x</sup>、卤化物、烷基、芳基、杂芳基、亚磷酸酯或OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>。还更优选地,每个X是相同的且为OC(O)R<sup>x</sup>。还更优选地,每个X是相同的且选自OAc、O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>或O<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cy。最优选地,每个X是相同的且为OAc。

[0121] 优选地,每个R<sup>x</sup>是相同的且选自任选地被取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或烷基芳基。更优选地,每个R<sup>x</sup>是相同的且为任选地被取代的烷基、烯基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或烷基芳基。还更优选地,每个R<sup>x</sup>是相同的且为任选地被取代的烷基、烯基、杂烷基或环烷基。还更优选地,R<sup>x</sup>为任选地被取代的烷基、杂烷基或环烷基。最优选地,R<sup>x</sup>为任选地被取代的烷基。

[0122] 如上文详述,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自以下中的任一种:Zn(II)、Cr(III)-X、Cr(II)、Co(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(III)-X、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Ti(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(II)、V(III)-X、Ge(IV)-(X)<sub>2</sub>或Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>,其中M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>中的至少一个选自Ni(II)和Ni(III)-X,然而,还更优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>中的至少一个为Ni(II)。

[0123] 优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III)和V(II),甚至更优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X,且甚至更优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Zn(II)、Mg(II)、Ni(II)和Ni(III)-X,其中M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>中的至少一个选自Ni(II)和Ni(III)-X,还更优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>中的至少一个为Ni(II)。

[0124] 最优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>两者均选自Ni(II)和Ni(III)-X,还最优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>两者均为Ni(II)。

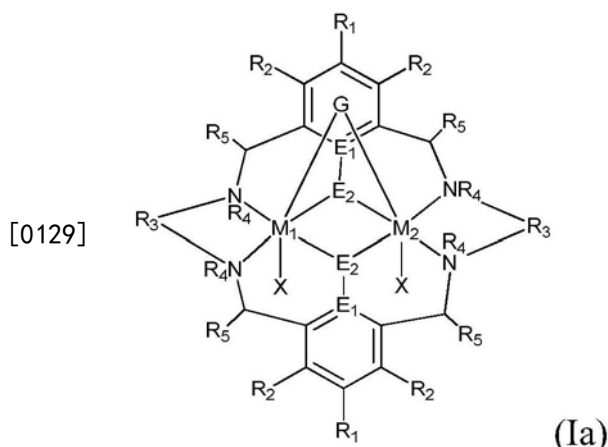
[0125] 应理解,当M<sub>1</sub>或M<sub>2</sub>中的一个为Cr(III)、Co(III)、Mn(III)、Ni(III)、Fe(III)、Al

(III)、Ti (III) 或 V (III) 时, 式 (I) 的催化剂将含有配位至金属中心的另外的 X 基团, 其中 X 如上文所定义。还应理解, 当  $M_1$  或  $M_2$  中的一个为 Ge (IV) 或 Ti (IV) 时, 式 (III) 的催化剂将含有配位至金属中心的两个另外的 X 基团, 其中 X 如上文所定义。在某些实施方案中, 当  $M_1$  或  $M_2$  中的一个为 Ge (IV) - (X)<sub>2</sub> 或 Ti (IV) - (X)<sub>2</sub> 时, 两个 G 均可以不存在。

[0126] 当 G 不是不存在时, 其为能够供给孤对电子的基团 (即路易斯碱)。在某些实施方案中, G 为含氮路易斯碱。每个 G 可以为中性或带负电的。如果 G 是带负电的, 则将需要一个或多个正性抗衡离子以平衡络合物的电荷。合适的正性抗衡离子包括第 1 族金属离子 ( $Na^+$ 、 $K^+$  等)、第 2 族金属离子 ( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  等)、咪唑鎓离子、带正电的任选地被取代的杂芳基、杂脂肪族基或杂脂环族基、铵离子 (即  $N(R^{12})_4^+$ )、亚铵离子 (即  $(R^{12})_2C=N(R^{12})_2^+$ , 诸如双 (三苯基膦) 亚铵离子) 或磷鎓离子 ( $P(R^{12})_4^+$ ), 其中每个  $R^{12}$  独立地选自氢或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基。示例的抗衡离子包括  $[H-B]^+$ , 其中 B 选自三乙胺、1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯和 7-甲基-1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸-5-烯。

[0127] G 优选地独立地选自任选地被取代的杂脂肪族基、任选地被取代的杂脂环族基、任选地被取代的杂芳基、卤化物、氢氧化物、氢化物、羧酸酯和水。更优选地, G 独立地选自水、醇 (例如甲醇)、被取代的或未被取代的杂芳基 (咪唑、甲基咪唑 (例如 N-甲基咪唑)、吡啶、4-二甲胺基吡啶、吡咯、吡唑等)、醚 (二甲醚、二乙醚、环醚等)、硫醚、碳烯、膦、氧化膦、被取代的或未被取代的杂脂环 (吗啉、哌啶、四氢呋喃、四氢噻吩等)、胺、烷基胺三甲胺、三乙胺等)、乙腈、酯 (乙酸乙酯等)、乙酰胺 (二甲基乙酰胺等)、亚砷 (二甲亚砷等)、羧酸酯、氢氧化物、氢化物、卤化物、硝酸酯、磺酸酯等。在一些实施方案中, G 的一个或两个实例独立地选自任选地被取代的杂芳基、任选地被取代的杂脂肪族基、任选地被取代的杂脂环族基、卤化物、氢氧化物、氢化物、醚、硫醚、碳烯、膦、氧化膦、胺、烷基胺、乙腈、酯、乙酰胺、亚砷、羧酸酯、硝酸酯或磺酸酯。在某些实施方案中, G 可以为卤化物; 氢氧化物; 氢化物; 水; 杂芳基、杂脂环族基或羧酸酯基, 这些基团任选地被烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、羟基、硝基或腈取代。在优选的实施方案中, G 独立地选自卤化物; 水; 任选地被烷基 (例如甲基、乙基等)、烯基、炔基、烷氧基 (优选地甲氧基)、卤素、羟基、硝基或腈取代的杂芳基。在一些实施方案中, G 的一个或两个实例是带负电 (例如卤化物)。在另外的实施方案中, G 的一个或两个实例为任选地被取代的杂芳基。示例的 G 基团包括氯化物、溴化物、吡啶、甲基咪唑 (例如 N-甲基咪唑) 和二甲胺基吡啶 (例如 4-甲胺基吡啶)。

[0128] 应理解, 当 G 基团存在时, G 基团可以与如式 (I) 中所示的单一 M 金属中心缔合, 或 G 基团可以与两个金属中心缔合且形成两个金属中心之间的桥键, 如下文式 (Ia) 中所示:



[0130] 其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $G$ 、 $X$ 、 $E_1$ 和 $E_2$ 如关于式(I)及式(II)所定义。

[0131] 还应理解, $X$ 可以形成两个金属中心之间的桥键。

[0132] 技术人员应理解,在固态下,第一方面的催化剂可以与诸如水或醇(例如甲醇或乙醇)的溶剂分子缔合。应理解,溶剂分子可以以相对于第一方面的催化剂的分子小于1:1的比率(即0.2:1、0.25:1、0.5:1)、以相对于第一方面的催化剂的分子1:1的比率或以相对于第一方面的催化剂的分子大于1:1的比率存在。

[0133] 技术人员应理解,在固态下,第一方面的催化剂可以形成聚集体。例如,第一方面的催化剂可以为二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或更高级聚集体。

[0134] 应理解,上文关于第一方面的催化剂所描述的优选的特征可以在作必要修改后以组合存在。

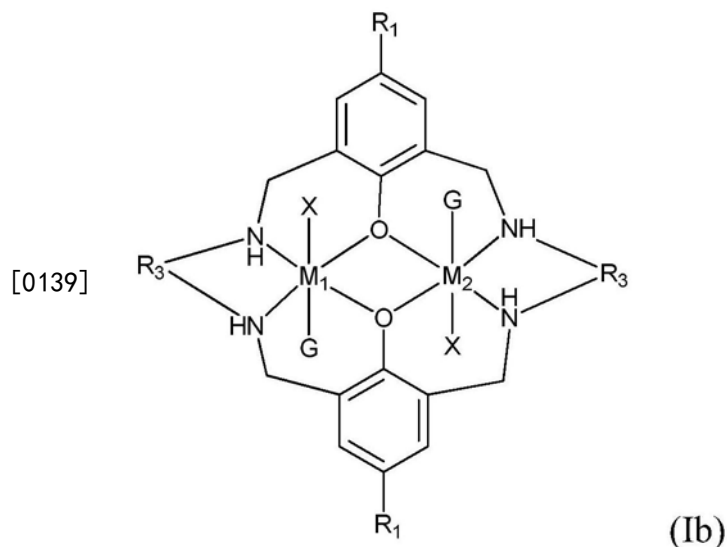
[0135] 例如,在第一方面的优选的实施方案中, $R_2$ 和 $R_5$ 在每次出现时为H, $E_1$ 为C且 $E_2$ 为O、S或NH(优选地 $E_2$ 为O)且 $E_3$ - $E_6$ 为 $NR_4$ 。

[0136] 优选地, $R_2$ 和 $R_5$ 在每次出现时为H, $R_3$ 为任选地被取代的或未被取代的亚烷基和被取代的或未被取代的亚芳基,其中亚烷基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔, $E_1$ 为C且 $E_2$ 为O、S或NH(优选地 $E_2$ 为O), $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ , $R_4$ 为氢或烷基(优选地氢),每个 $X$ 独立地为OC(O) $R^x$ 、 $OR^x$ 、卤化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯或 $OSO_2R^x$ , $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基,每个 $R_1$ 独立地为氢、烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷硫基、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯、甲硅烷基或甲硅烷基醚,每个 $G$ (在存在时)独立地选自卤化物;水;任选地被烷基(例如甲基、乙基等)、烯基、炔基、烷氧基(优选地甲氧基)、卤素、羟基、硝基或腈取代的杂芳基, $M_1$ 和 $M_2$ 中的至少一个为Ni(II)或Ni(III)-X,且其余的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)及Fe(III)-X。

[0137] 甚至更优选地, $R_2$ 和 $R_5$ 在每次出现时为H, $R_3$ 为任选地被取代的或未被取代的亚烷基和被取代的或未被取代的亚芳基, $E_1$ 为C且 $E_2$ 为O、S或NH(优选地 $E_2$ 为O), $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ , $R_4$ 为氢或烷基(优选地氢),每个 $X$ 是相同的,且为OC(O) $R^x$ 、 $OR^x$ 、卤化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯或 $OSO_2R^x$ , $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基,每个 $R_1$ 是相同的且为氢、烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷硫基、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯、甲硅烷基或甲硅烷基醚和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基或烷硫基,每个 $G$ (当存在时)独立地选自卤化物;水;任选地被烷基(例

如甲基、乙基等)、烯基、炔基、烷氧基(优选地甲氧基)、卤素、羟基、硝基或腈取代的杂芳基,  $M_1$ 和 $M_2$ 中的至少一个为Ni(II)或Ni(III)-X,且其余的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)及Fe(III)-X,优选地, $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)和Ni(III)-X。

[0138] 在优选的实施方案中,式(I)的催化剂具有式(Ib):



[0140] 其中:

[0141]  $R_1$ 在两次出现时是相同的,且选自氢、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯、甲硅烷基、甲硅烷基醚和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基;

[0142]  $R_3$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、亚杂烷基、亚芳基或亚杂芳基,其中亚烷基和亚杂烷基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔;

[0143] 每个X是相同的,且选自OC(O) $R^x$ 、OR $x$ 、卤化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯或OSO $_2R^x$ , $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基;

[0144]  $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基;

[0145] 每个G(当存在时)独立地选自卤化物;水;任选地被烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、羟基、硝基或腈取代的杂芳基;且 $M_1$ 和 $M_2$ 中的至少一个为Ni(II)或Ni(III)-X,且其余的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X。

[0146] 优选地, $R_1$ 为氢、卤化物、甲硅烷基、甲硅烷基醚、磺酰基和任选地被取代的烷基、芳基或烷氧基。

[0147] 优选地, $R_3$ 选自亚丙基、2,2-二甲基亚丙基和被取代的或未被取代的亚苯基或亚联苯基。甚至更优选地, $R_3$ 为被取代的亚丙基,诸如2,2-二(烷基)亚丙基。

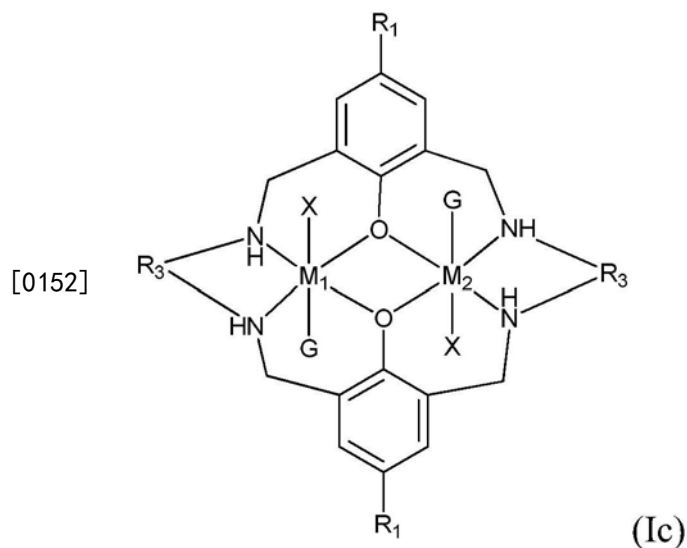
[0148] 优选地, $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)和Ni(III)-X。甚至更优选地, $M_1$ 和 $M_2$ 两者均为Ni(II)。

[0149] 优选地,X为OC(O) $R^x$ 、OR $x$ 、卤化物、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯或OSO $_2R^x$ 。优选地, $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基。甚至更优选地,X为OC(O) $R^x$ ,且 $R^x$ 为烷基、烯基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基,优选地, $R^x$ 为烷基(例如甲基、乙基、丙基、叔

丁基或三氟甲基)。

[0150] G可以不存在或存在,且G优选地不存在。

[0151] 在更优选的实施方案中,式(I)的催化剂具有式(Ic)：



[0153] 其中：

[0154] R<sub>1</sub>在两次出现时是相同的,且选自卤化物、亚砷、甲硅烷基和任选地被取代的烷基、杂脂环族基或烷氧基；

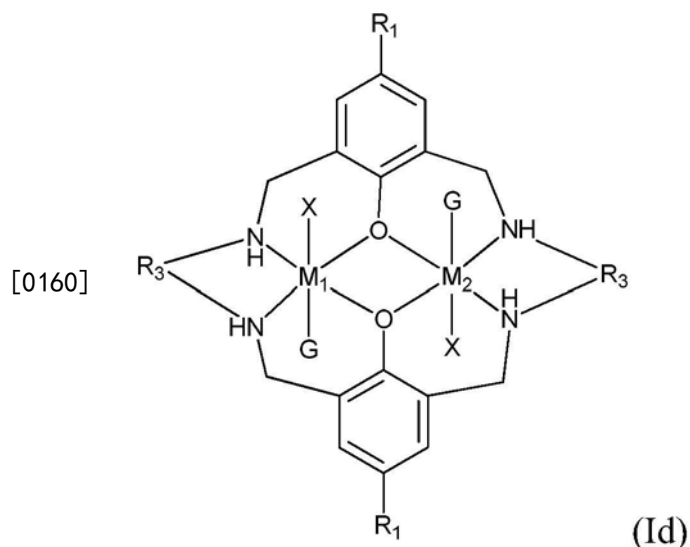
[0155] R<sub>3</sub>选自被取代的或未被取代的亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚杂烷基及亚芳基,其中亚烷基、亚烯基、亚杂烷基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基间隔；

[0156] 每个X是相同的,且为OC(O)R<sup>x</sup>,R<sup>x</sup>为烷基、烯基、杂烷基或环烷基；

[0157] 每个G不存在；且

[0158] M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>两者均选自Ni(II)或Ni(III)-X。

[0159] 在还更优选的实施方案中,式(I)的催化剂具有式(Id)：



[0161] 其中：

[0162] R<sub>1</sub>在两次出现时是相同的,且选自叔丁基、甲氧基、三乙基甲硅烷基、Br、SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>或吡啶；

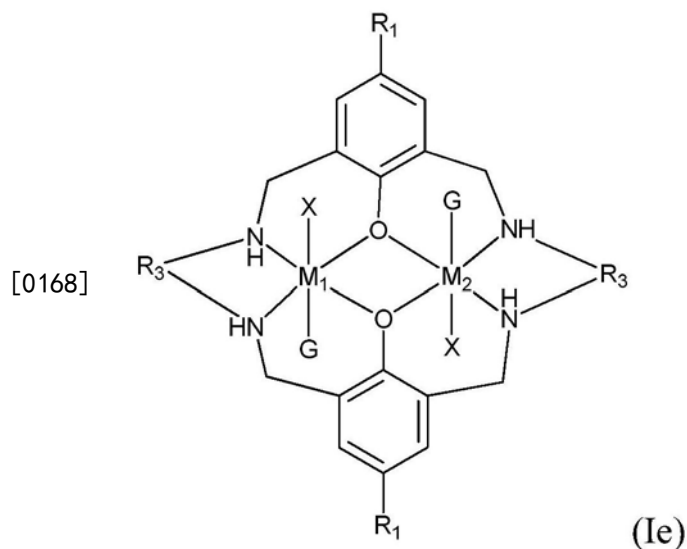
[0163]  $R_3$ 选自2,2-二甲基亚丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 、亚苯基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、1,4-环己烷二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 或 $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ ;

[0164] 每个X是相同的,且选自OAc、 $\text{O}_2\text{CCF}_3$ 或 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Cy}$ ;

[0165] 每个G不存在;且

[0166]  $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)或Ni(III)-X。

[0167] 在还更优选的实施方案中,式(I)的催化剂具有式(Ie):



[0169] 其中:

[0170]  $R_1$ 在两次出现时是相同的,且选自tBu或三乙基甲硅烷基;

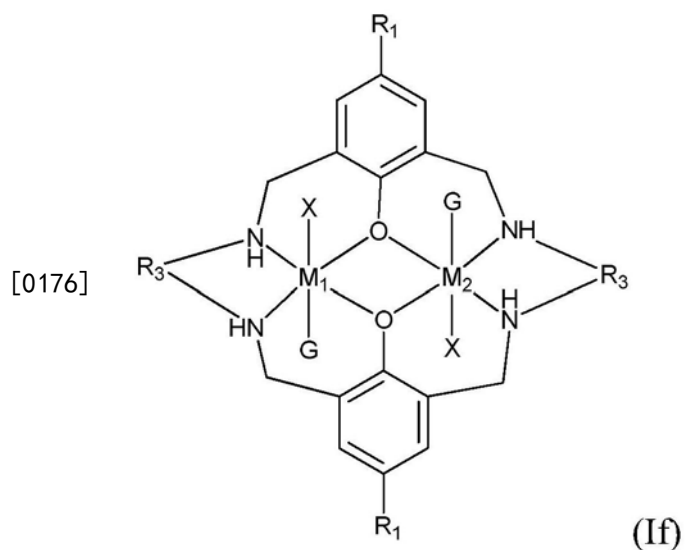
[0171]  $R_3$ 选自2,2-二甲基亚丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ;

[0172] 每个X是相同的,且选自OAc、 $\text{OCCF}_3$ 或 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Cy}$ ;

[0173] 每个G不存在;且

[0174]  $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)或Ni(III)-X。

[0175] 在还更优选的实施方案中,式(I)的催化剂具有式(If):



[0177] 其中：

[0178]  $R_1$ 在两次出现时是相同的，且为tBu；

[0179]  $R_3$ 选自2,2-二甲基亚丙基、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ；

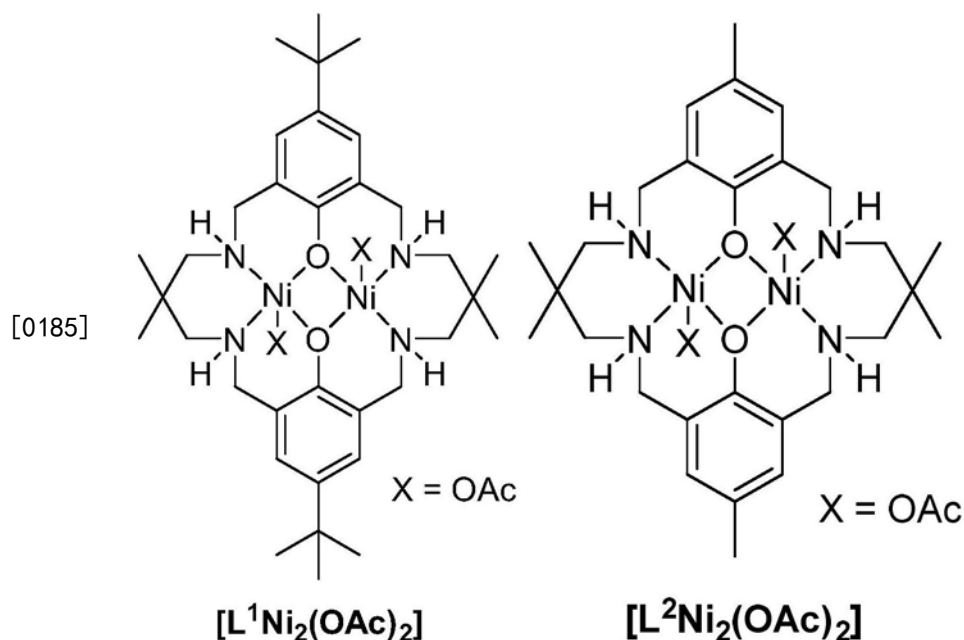
[0180] 每个X是相同的，且为OAc；

[0181] 每个G不存在；且

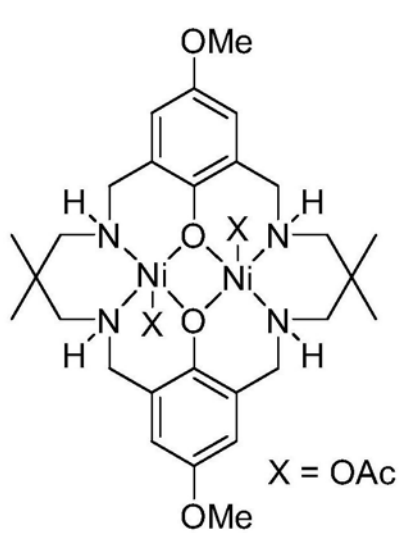
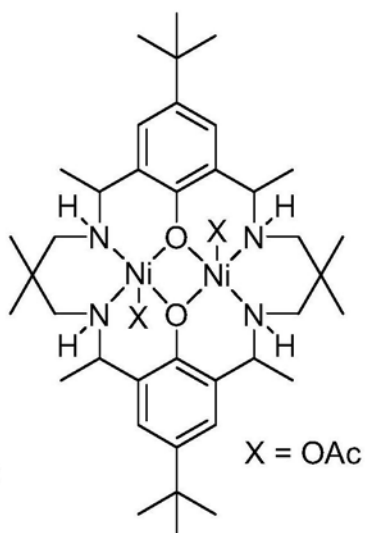
[0182]  $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)或Ni(III)-X。

[0183] 技术人员应理解，这些优选的特征中的每一个可以在作必要修改后以组合形式采用。例如， $R_1$ 为氢、卤化物、甲硅烷基、甲硅烷基醚、磺酰基和任选地被取代的烷基或烷氧基； $R_3$ 选自亚丙基、2,2-二甲基亚丙基和被取代的或未被取代的亚苯基或亚联苯基； $M_1$ 和 $M_2$ 中的至少一个为Ni(II)或Ni(III)-X，且其余的 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg(II)、Zn(II)、Ni(II)和Ni(III)-X（优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)和Ni(III)-X）；X为OC(O) $R^x$ 、OR $^x$ 、卤化物、烷基、芳基、杂芳基、亚膦酸酯或OSO $_2R^x$ ； $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基；且G可以存在或不存在（优选地，G不存在）。

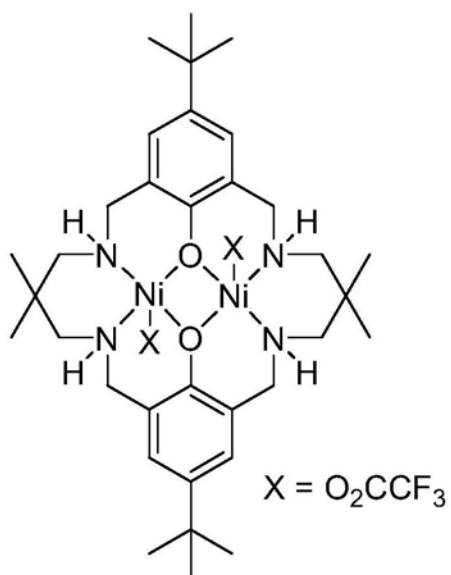
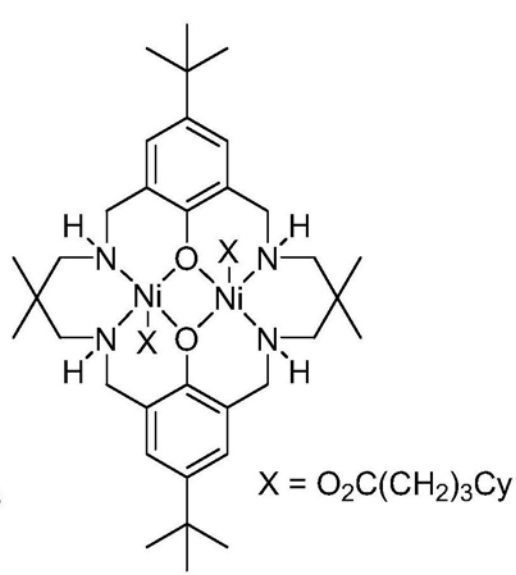
[0184] 第一方面的示例的催化剂如下：

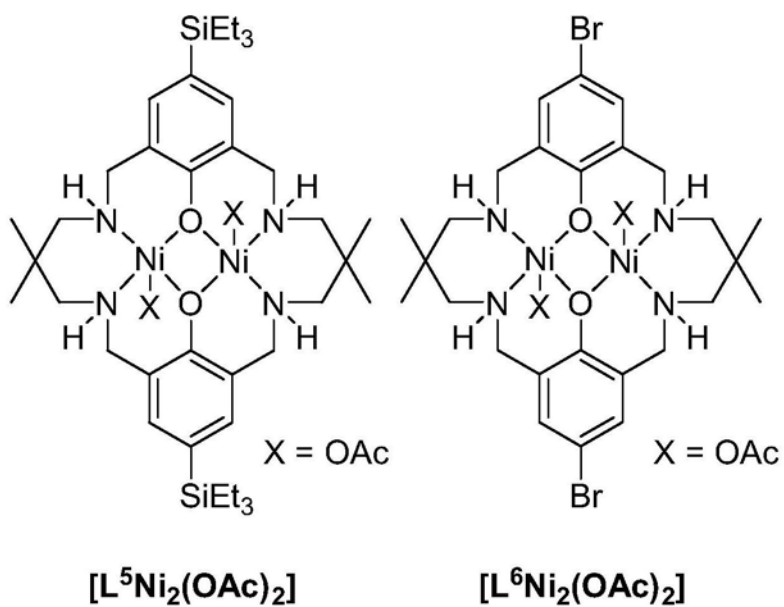




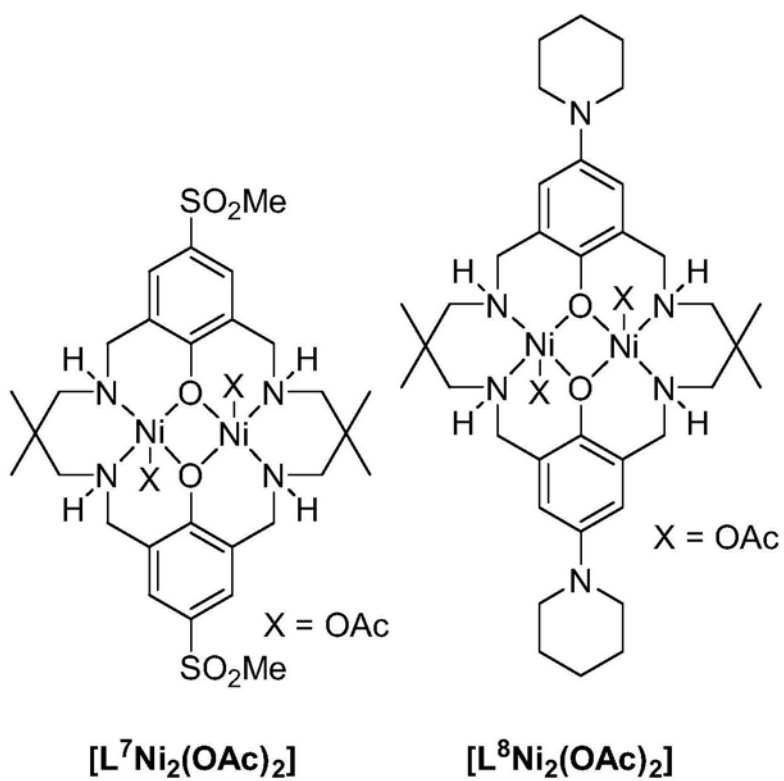
 $[L^3Ni_2(OAc)_2]$  $[L^4Ni_2(OAc)_2]$ 

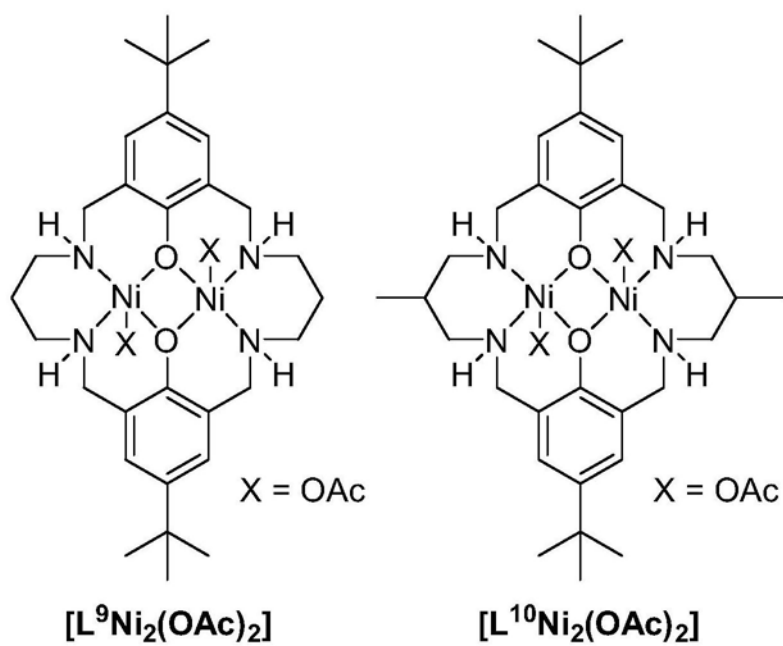
[0186]

 $[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$  $[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$

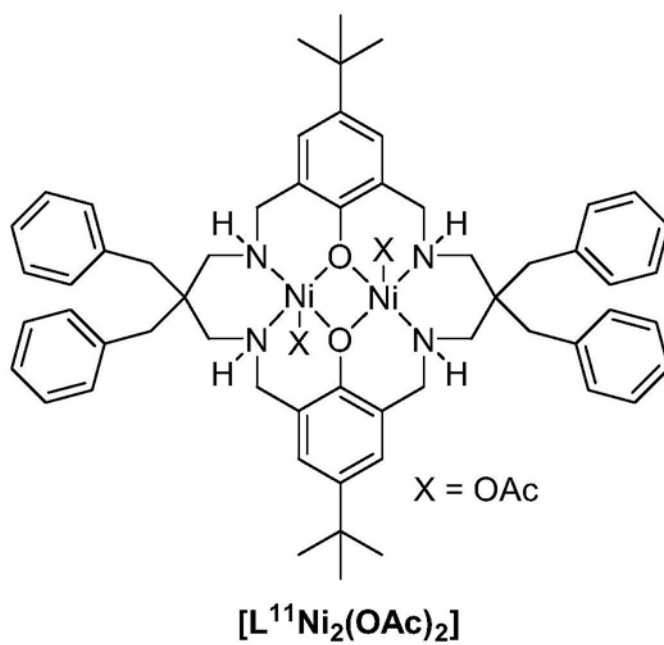


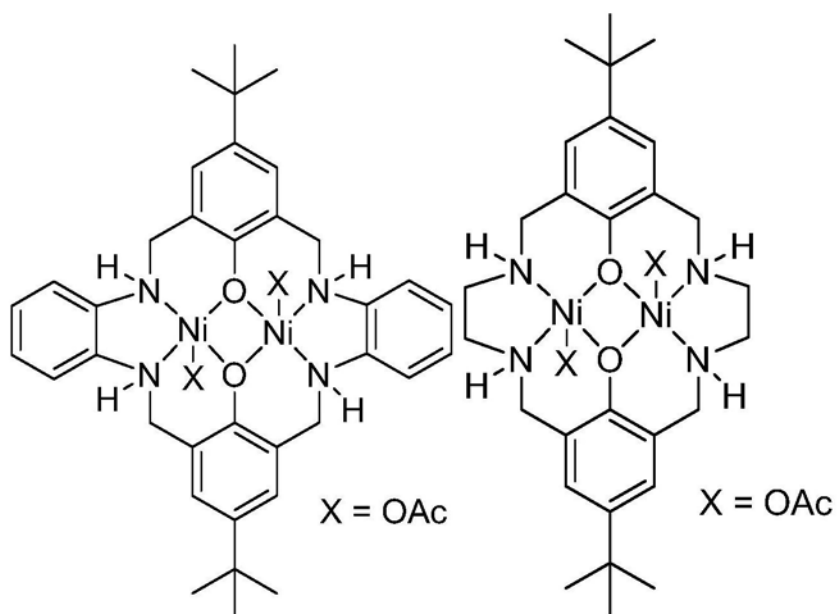
[0187]



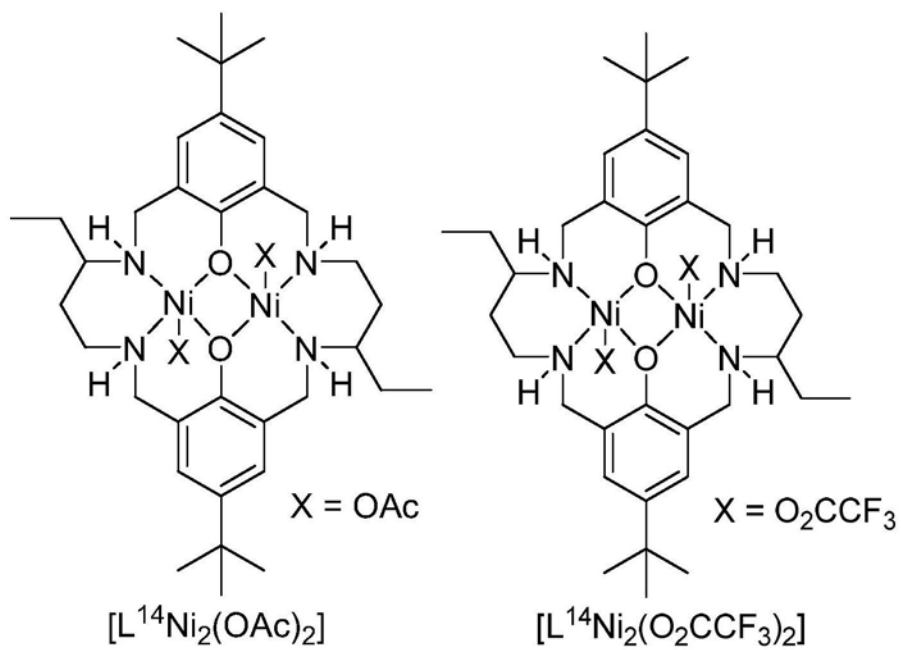


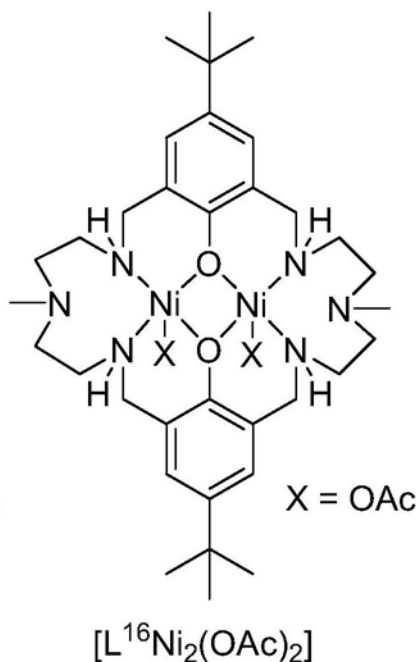
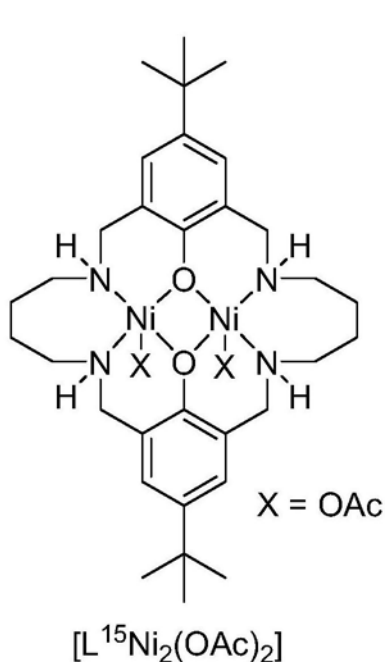
[0188]



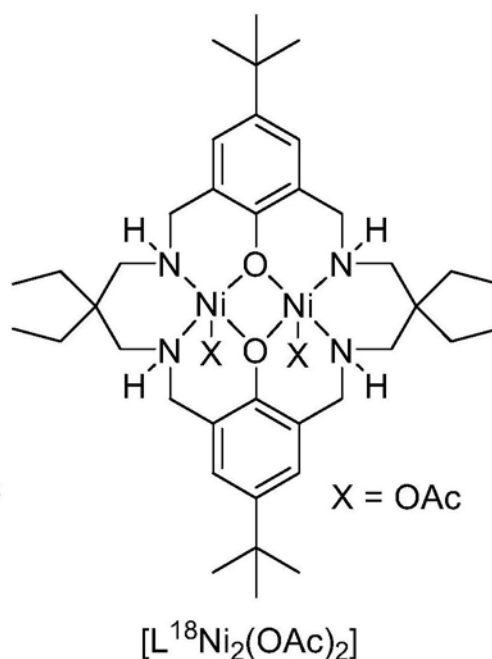
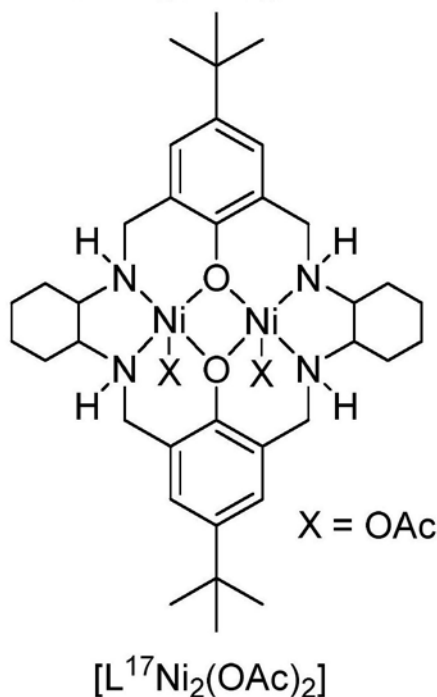


[0189]

 $[L^{12}Ni_2(OAc)_2]$  $[L^{13}Ni_2(OAc)_2]$  $[L^{14}Ni_2(OAc)_2]$  $[L^{14}Ni_2(O_2CCF_3)_2]$



[0190]



[0191] 第一方面的催化剂能够聚合 (i) 二氧化碳与环氧化物, (ii) 环氧化物与酸酐, 以及 (iii) 交酯和/或内酯。因此, 在本发明的第二方面中, 提供一种用于在根据第一方面的催化剂的存在下使二氧化碳与环氧化物、酸酐与环氧化物或交酯和/或内酯反应的工艺。

[0192] 第二方面的工艺可以在链转移剂的存在下进行。合适的链转移剂包括例如如由 W02013/034750 中的式 (II) 所定义的链转移剂, 该文件的全部内容据此通过引用并入。例如, 链转移剂可以为水, 或可以包含至少一个胺 ( $-NHR$ )、醇 ( $-OH$ )、羧酸 ( $CO_2H$ ) 或硫醇 ( $-SH$ ) 部分。

[0193] 可用于第二方面中的链转移剂的实例包括水、单醇 (即具有一个 OH 基团的醇, 例如 4-乙基苯磺酸、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、酚、环己醇)、二醇 (例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,

2-二酚、1,3-二酚、1,4-二酚、儿茶酚和环己烯二醇)、三醇(甘油、苯三酚、1,2,4-丁三醇、三(甲醇)丙烷、三(甲醇)乙烷、三(甲醇)硝基丙烷、三羟甲基丙烷,优选地甘油或苯三酚)、四醇(例如杯[4]芳烃(calix[4]arene)、2,2-双(甲醇)-1,3-丙二醇、二(三羟甲基丙烷))、多元醇(例如二季戊四醇、D-(+)-葡萄糖或D-山梨醇)、二羟基封端聚酯(例如聚乳酸)、二羟基封端聚醚(例如聚(乙二醇))、酸(诸如二苯基膦酸)、淀粉、木质素、单胺(即甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、丁胺、二丁胺、戊胺、二戊胺、己胺、二己胺)、二胺(例如1,4-丁二胺)、三胺、二胺封端聚醚、二胺封端聚酯、单羧酸(例如3,5-二叔丁基苯甲酸)、二羧酸(例如马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸或对苯二甲酸,优选地马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸)、三羧酸(例如柠檬酸、1,3,5-苯三甲酸或1,3,5-环己烷三甲酸,优选地柠檬酸)、单硫醇、二硫醇、三硫醇,以及具有羟基、胺、羧酸及硫醇基的混合物的化合物,例如乳酸、乙醇酸、3-羟基丙酸、天然氨基酸、非天然氨基酸、单糖、二糖、寡糖和多糖(包括吡喃糖及呋喃糖形式)。优选地,链转移剂选自环己烯二醇、1,2,4-丁三醇、三(甲醇)丙烷、三(甲醇)硝基丙烷、三(甲醇)乙烷、三(甲醇)丙烷、三(甲醇)丁烷、季戊四醇、聚(丙二醇)、甘油、单乙二醇及二乙二醇、丙二醇、2,2-双(甲醇)-1,3-丙二醇、1,3,5-苯三甲酸、1,3,5-环己烷三甲酸、1,4-丁二胺、1,6-己二醇、D-山梨醇、1-丁胺、对苯二甲酸、D-(+)-葡萄糖、3,5-二叔丁基苯甲酸及水。

[0194] 第二方面的工艺可以在溶剂的存在下进行。可用于第三方面的溶剂的实例包括甲苯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、二噁烷、二氯苯、二氯甲烷、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃(THF)等。

[0195] 当第二方面的工艺涉及环氧化物的反应时,环氧化物可以是包含环氧化物部分的任何化合物。

[0196] 优选地,环氧化物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或环氧环己烷。更优选地,环氧化物为环氧丙烷。

[0197] 在本发明的第二方面的优选的实施方案中,提供一种用于使二氧化碳与环氧乙烷、环氧丁烷、环氧环己烷或环氧丙烷、更优选地环氧丙烷;酸酐与环氧乙烷、环氧丁烷、环氧环己烷或环氧丙烷、更优选地环氧丙烷;或交酯和/或内酯在根据第一方面的催化剂的存在下反应的工艺。

[0198] 优选地,在第二方面的优选的实施方案中,第一方面的催化剂为上文如示例地列出的催化剂中的任一种。

[0199] 环氧化物可以在与二氧化碳或酸酐反应之前被纯化(例如通过蒸馏,诸如经氢化钙)。例如,环氧化物可以在添加至包含催化剂或催化剂系统的反应混合物之前被蒸馏。

[0200] 本发明的第二方面的工艺可以在1个至100个大气压,优选地1个至40个大气压,诸如在1个至20个大气压,更优选地在1个或10个大气压的压力下进行。用于第二方面的工艺中的催化剂允许反应在低压下进行。

[0201] 本发明的第二方面的工艺可以在约0℃至约250℃、优选地从约40℃至约160℃、甚至更优选地从约50℃至约120℃的温度下进行。该工艺的持续时间可以多达168小时,诸如从约1分钟至约24小时,例如从约5分钟至约12小时,例如从约1小时至约6小时。

[0202] 用于二氧化碳与环氧化物的共聚的工艺温度可以用于控制产物组成。当涉及使二氧化碳与环氧化物反应的第二方面的工艺的温度增加时,催化剂朝向形成环状碳酸酯的选择性也增加。催化剂和工艺可以在多达250℃的温度下操作。

[0203] 本发明的第二方面的工艺可以在低催化负载下进行。例如,当反应涉及二氧化碳与环氧化物的共聚时,用于该工艺的催化负载优选地在1:1,000-100,000催化剂:环氧化物的范围内,更优选地在1:1,000-300,000催化剂:环氧化物的区域内,甚至更优选地在1:10,000-100,000的区域内,且最优选地在1:50,000-100,000催化剂:环氧化物的区域内。当该工艺涉及环氧化物与酸酐的共聚或交酯和/或内酯的反应时,用于该工艺的催化负载优选地在1:1,000-300,000催化剂:总单体含量的范围内,更优选地在1:10,000-100,000催化剂:总单体含量的区域内,甚至更优选地在1:50,000-100,000催化剂:总单体含量的区域内。以上比率为摩尔比。

[0204] 第一方面的催化剂,且特别是其中 $M_1$ 和 $M_2$ 两者均选自Ni(II)和Ni(III)-X的催化剂,对于通过使二氧化碳与环氧化物任选地在链转移剂的存在下,且优选地在约40℃至约160℃之间的温度下反应产生聚碳酸酯具有高的活性和选择性。因此,用于第二方面的工艺的反应时间可以小于12小时,且优选地为从约2至约6小时。特别地,本发明的催化剂具有相对于二取代的内消旋环氧化物(例如环氧环己烷)和单取代的环氧化物(例如环氧丙烷)提高的活性,且此外具有相对于单取代的环氧化物反应物提高的选择性。

[0205] 第二方面的工艺可以在间歇反应器或连续反应器中进行。

[0206] 应理解,上文关于第二方面的工艺所描述的各种特征可以在作必要修改后以组合存在。第一方面的所有优选的特征同样适用于第二方面且可以在作必要修改后以组合存在。

[0207] 本发明的第三方面提供了本发明的第二方面的工艺的产物。本发明的第二方面的所有优选的特征在作必要修改后适用于本发明的第三方面。

[0208] 当第二方面的工艺在链转移剂的存在下进行,该工艺产生在实质上所有末端处被羟基封端的聚合物链(即聚碳酸酯多元醇或聚酯多元醇)。“实质上”意指至少90%的所得聚合物链,优选地至少95%的所得聚合物链,且甚至更优选地至少98%,且甚至更优选地至少约99%的所得聚合物链在所有末端处以羟基封端。为了使至少90%的所得聚合物链在所有末端处被羟基封端,优选的是,第二方面的工艺在相对于催化剂的量至少约4当量的链转移剂的存在下进行。为了使至少95%的所得聚合物链在所有末端处被羟基封端,优选的是,第二方面的工艺在相对于催化剂的量至少约10当量的链转移剂的存在下进行。为了使至少98%的所得聚合物链在所有末端处被羟基封端,优选的是,第二方面的工艺在相对于催化剂的量至少约20当量的链转移剂的存在下进行。因此,由第二方面的工艺获得的多元醇被认为形成本发明的第三方面的一部分。

[0209] 第二方面中提及的链转移剂可以用于控制由第二方面产生的聚合物产物的分子量( $M_n$ )。优选地,第三方面的聚合物产物的分子量( $M_n$ )大于约200g/mol。第三方面的聚合物产物的分子量( $M_n$ )可以为从约200g/mol至约200,000g/mol。由第三方面产生的聚合物的分子量可以通过使用例如由Polymer Labs制造的GPC-60的凝胶渗透色谱法(GPC)、使用THF作为洗脱剂在1ml/min的流速下在由Polymer Labs制造的混合B柱上测量。窄分子量聚苯乙烯标准物可以用于校准仪器。

[0210] 可能的是,通过向第二方面的工艺添加链转移剂,产生 $M_n$ 为从约200g/mol至约20,000g/mol,优选地小于约10,000g/mol的聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇。

[0211] 还可能的是,由第二方面的工艺产生 $M_n$ 大于约20,000g/mol的聚合物。优选地, $M_n$ 大

于约20,000g/mol的聚合物为聚碳酸酯或聚酯,甚至更优选地为聚碳酸酯。优选地, $M_n$ 大于约20,000g/mol的聚合物为聚碳酸酯且在不添加链转移剂(CTA)的情况下进行第二方面的工艺来产生。

[0212] 由第二方面产生的聚合物可以产生为具有小于约2,更优选地小于约1.5,且甚至更优选地小于约1.2的多分散指数(PDI)。此外,可能的是,通过添加一种或更多种链转移剂控制分子量分布以产生多模态分子量分布聚合物或宽分子量分布聚合物。

[0213] 由第二方面的工艺产生的聚合物(例如聚碳酸酯,诸如PCHC或PPC)是制备各种共聚材料中的有用的构建块(building block)。由第二方面的工艺产生的聚合物可以经历进一步反应,例如以产生聚合物产物,诸如聚脲或多元胺。这些工艺以及反应是技术人员所熟知的(例如参考W02013/034750)。

[0214] 由第二方面的工艺产生的聚碳酸酯或聚酯多元醇可以用于常规地使用多元醇的各种应用和产品中,包括(但不限于)粘合剂(诸如热熔性粘合剂和结构粘合剂)、结合剂(诸如林产品结合剂、铸芯结合剂(foundry core binder)和橡胶屑结合剂(rubber crumb binder))、涂层(诸如粉末涂层、运输(例如机动车或船用)涂层、快速固化涂层、自愈合涂层、顶部涂层及底漆、清漆及用于海洋应用例如石油钻塔的涂层)、弹性体(诸如浇铸弹性体、纤维/氨纶弹性体、鞋类弹性体、RIM/RRIM弹性体、合成皮革弹性体、技术微孔弹性体和TPU弹性体)、柔性泡沫(诸如黏弹性泡沫)、刚性泡沫(诸如刚性面板和柔性面板、模制刚性泡沫、气溶胶间隙填充泡沫、喷雾泡沫、制冷泡沫、原位浇注泡沫以及泡沫板)以及密封剂(诸如用于商业应用、工业应用及运输(例如机动车)应用的上釉用密封剂(glazing sealant),以及建筑密封剂)。多元胺和聚脲可以使用本领域中已知的方法标准技术诸如发泡来处理。

[0215] 应理解,由第二方面的工艺产生的聚碳酸酯和聚酯多元醇可以在进一步使用或反应之前与其他多元醇混合。

[0216] 聚碳酸酯,且特别是 $M_n$ 大于约20,000g/mol的聚碳酸酯(例如在不将链转移剂添加至第二方面的工艺下产生的)可以具有许多有益性质,包括高强度、高韧性、高光泽度、高透明度、低混浊度、高阻气(例如氧气和二氧化碳)或阻水性质、阻燃性、抗UV性、高耐久性、刚度和硬度、与塑化剂的相容性、宽尺寸稳定性温度、生物降解性和生物相容性以及LDPE相当的弹性模量和屈服强度。因此,这些聚合物可以用于各种应用以及产品中,诸如电子部件、建筑材料、数据储存产品、机动车和飞行器产品、安全部件、医疗应用、移动电话、包装(包括瓶子)、光学应用(诸如安全玻璃、挡风玻璃等)。

[0217] 现在将参考随附实施例及附图描述本发明的实施方案,其中:

[0218] 图1示出各种催化剂的选择性。

[0219] 图2示出各种催化剂的活性。

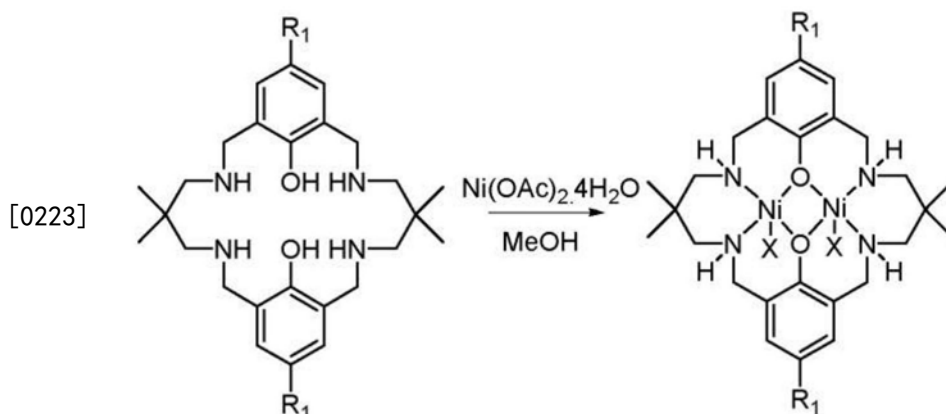
[0220] 图3为来自图2的特写。

## 实施例

[0221] 实施例1:合成含镍催化剂

[0222] 配位体 $H_2L^{1-18}$ 由Kember等人,Angew.Chem.Int.Ed.,2009,48,931-933通过先前所描述的方法来合成。





[0224]  $H_2L^1$ ,  $R_1 = tBu$   $X = OAc$

[0225]  $H_2L^3$ ,  $R_1 = OMe$

[0226]  $H_2L^5$ ,  $R_1 = SiEt_3$

[0227]  $H_2L^6$ ,  $R_1 = Br$

[0228]  $H_2L^7$ ,  $R_1 = SO_2Me$

[0229]  $H_2L^8$ ,  $R_1 = \text{哌啶}$

[0230] 将配位体 $H_2L^1$ 、 $H_2L^3$ 、 $H_2L^5$ 、 $H_2L^6$ 、 $H_2L^7$ 及 $H_2L^8$  (2mmol) 溶解于MeOH (50mL) 中, 经15分钟逐份添加Ni (OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.498g, 4mmol) 且搅拌溶液过夜。在真空下除去溶剂且通过与甲苯 (3x 40mL) 共沸除去过量的水/AcOH, 以给出绿色或蓝色固体。

[0231]  $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1581和1413。MALDI-TOF MS: m/z: 727.6 ( $[M-OAc]^+$ , 100%);

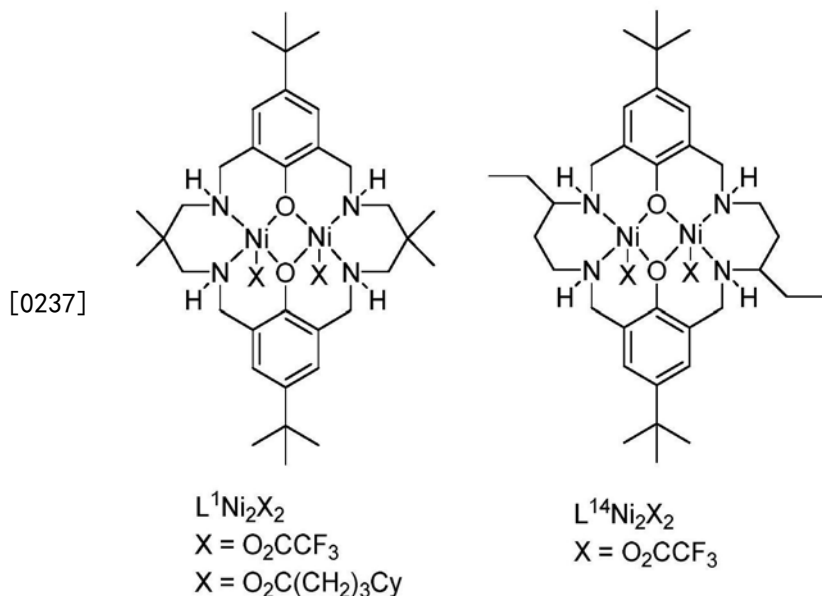
[0232]  $[L^3Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1577和1413。

[0233]  $[L^5Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1585和1413。APCI-MS: m/z: 829 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 100%);

[0234]  $[L^6Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1577和1439。APCI-MS: m/z: 754 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 100%);

[0235]  $[L^7Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1581和1413。APCI-MS: m/z: 757 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 100%)。

[0236]  $[L^8Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1581和1413。APCI-MS: m/z: 779.2 ( $[M-OAc]^+$ , 75%), 765.2 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 95%)。

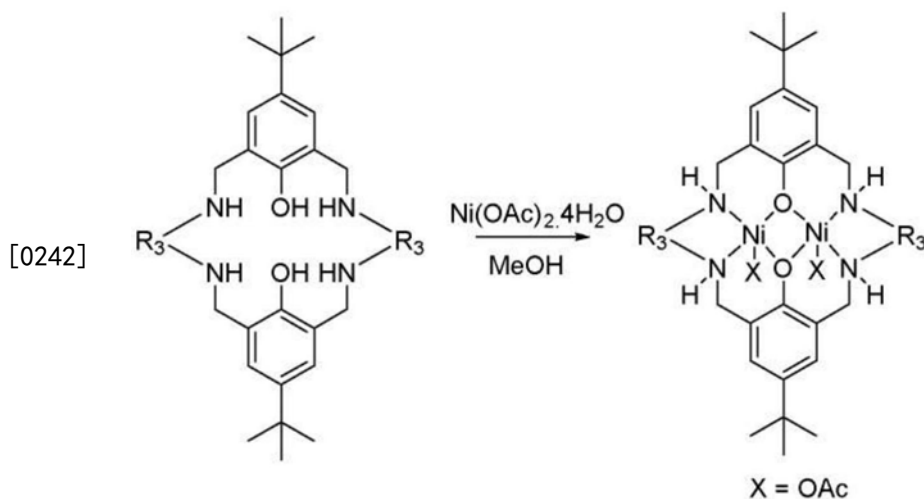


[0238] 将配位体 $H_2L^x$  (2mmol) 溶解于MeOH (50mL) 中, 经15分钟逐份添加 $Ni(X)_2 \cdot xH_2O$  (4mmol) 且搅拌溶液过夜。在真空下除去溶剂且通过与甲苯 (3x 40mL) 共沸除去过量的水/酸, 以给出绿色或蓝色固体。

[0239]  $[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1674和1480。ESI-MS:  $m/z = 779.3$  (100%,  $[M - O_2CCF_3]^+$ )。

[0240]  $[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1581和1406; ESI-MS:  $m/z = 835.2$  (100%,  $[M - (O_2C(CH_2)_3Cy)]^+$ )。

[0241]  $L^{14}Ni_2(O_2CCF_3)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1678和1480。ESI-MS:  $m/z: 711.2$  ( $[M - 2^-OAc + ^-O_2CH]^+$ , 100%);



[0243]  $H_2L^9, R_3 = (CH_2)_3$   $L^XNi_2(OAc)_2$

[0244]  $H_2L^{10}, R_3 = CH_2CHMeCH_2$

[0245]  $H_2L^{11}, R_3 = CH_2C(CH_2Ph)_2CH_2$

[0246]  $H_2L^{12}, R_3 =$  亚苯基 ( $C_6H_4$ )

[0247]  $H_2L^{13}, R_3 = (CH_2)_2$

[0248]  $H_2L^{14}, R_3 = CH_2CH_2CHEt$

[0249]  $H_2L^{15}, R_3 = (CH_2)_4$

[0250]  $H_2L^{16}, R_3 = (CH_2)_2NMe(CH_2)_2$

[0251]  $H_2L^{17}, R_3 = 1,4\text{-环己烷}$

[0252]  $H_2L^{18}, R_3 = CH_2CEt_2CH_2$

[0253] 将配位体 $H_2L^x$  (2mmol) 溶解于MeOH (50mL) 中, 经15分钟逐份添加 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (0.498g, 4mmol) 且搅拌溶液过夜。在真空下除去溶剂且通过与甲苯 (3x 40mL) 共沸除去过量的水/酸, 以给出绿色或蓝色固体。

[0254]  $L^9Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1573和1421。APCI-MS: m/z: 655.1 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 85%);

[0255]  $L^{10}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1577和1421。APCI-MS: m/z: 685.1 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 70%);

[0256]  $L^{11}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1581, 1413。APCI-MS: m/z: 1017.2 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 70%), 969.2 ( $[M-2^-OAc]^+$ , 100%);

[0257]  $L^{12}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1559和1417。APCI-MS: m/z: 725.1 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 50%);

[0258]  $L^{13}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1551和1436。APCI-MS: m/z: 629.1 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 50%);

[0259]  $L^{14}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1573和1410。APCI-MS: m/z: 725.2 ( $[M^-OAc]^+$ , 100%)。

[0260]  $L^{15}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1566, 1413。APCI-MS: m/z: 685.1 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 100%);

[0261]  $L^{16}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1577和1402。ESI-MS: m/z: 741.3 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 55%); 755.3 ( $[M^-OAc]^+$ , 20%)。

[0262]  $L^{17}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1566, 1454。APCI-MS: m/z: 735.2 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 100%);

[0263]  $L^{18}Ni_2(OAc)_2$ : IR ( $\nu_{C=O}, cm^{-1}$ , 纯): 1585, 1424。APCI-MS: m/z: 769.2 ( $[M-2^-OAc+^-O_2CH]^+$ , 95%);

[0264] 实施例2: CHO与CO<sub>2</sub>使用Ni催化剂的1个大气压共聚

[0265] 将催化剂 (0.0247mmol或0.00494mmol) 添加至干燥的Schlenk试管且在真空下干燥持续30分钟。经由注射器在CO<sub>2</sub>下添加CHO (2.5mL, 24.7mmol), 将容器加热至100℃且搅拌持续2-16小时, 其后除去加热且采取样品用于GPC/NMR分析。

催化剂	时间 (h)	TON	TOF	CHO 转 化率	选择性 (CHO)	Mn (g/mol)	PDI
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	3	520	<b>173.3</b>	52	99.7	18000, 10400	1.02, 1.053
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> )Cy) <sub>2</sub> ]	4	467	<b>116.8</b>	46.7	100	14100, 7600	1.019, 1.055
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3.25	562.5	<b>173.1</b>	56.25	100	18700	1.313
[L <sup>8</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	4	102.5	<b>25.63</b>	10.25	90.4	3300	1.225
[L <sup>11</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	4	441.5	<b>110.4</b>	44.15	100	15200, 7900	1.02, 1.086
[L <sup>9</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	16	594	<b>37.13</b>	59.4	99.6	25400, 15900, 8100	1.004, 1.018, 1.019
[L <sup>15</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	16	194.4	<b>12.15</b>	19.44	98.7	6200, 2800	1.034, 1.095
[L <sup>10</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	5	356	<b>71.2</b>	35.6	99.8	4300	1.197
[L <sup>14</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	3.5	562	<b>160.6</b>	56.2	99.7	20200, 8900	1.044, 1.107
[L <sup>18</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	2.75	534	<b>194.4</b>	53.4	99.9	7300	1.25

[0267] 表1:CHO和CO<sub>2</sub>使用Ni催化剂的共聚(1个大气压)

[0268] 催化剂示出聚合物朝向反应物环氧环己烷的超过90%选择性、聚碳酸酯相比于聚醚的>99%选择性(即>99%碳酸酯并入)、高活性以及低压(1个大气压)下的活性。

[0269] 实施例3:CO<sub>2</sub>与PO在90℃和0.21mmol [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]下的聚合

[0270] 将[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>](0.21mmol)在Schlenk试管中溶解于环氧丙烷(214mmol)中且将溶液使用注射器转移至预干燥的100mL不锈钢帕尔(Parr)压力容器中。将容器充满CO<sub>2</sub>(3.0MPa)且加热至90℃。溶液被机械搅拌持续6小时,给出7.5g作为白色固体的聚(碳酸亚丙酯)(M<sub>n</sub> 19000/9700,PDI 1.03/1.04),其具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键。

[0271] 实施例4:CO<sub>2</sub>与PO在80℃和0.11mmol [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]下的聚合

[0272] 将[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>](0.11mmol)在Schlenk试管中溶解于环氧丙烷(214mmol)中且溶液使用注射器转移至预干燥的100mL不锈钢帕尔压力容器中。容器充满CO<sub>2</sub>(4.0MPa)且加热至80℃。溶液被机械搅拌持续16小时,给出7.4g作为白色固体的聚(碳酸亚丙酯)(M<sub>n</sub> 23000/11400,PDI 1.03/1.05),其具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键。

[0273] 实施例5:CO<sub>2</sub>与PO在90℃和0.11mmol [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]下的聚合

[0274] 将[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>](0.11mmol)在Schlenk试管中溶解于环氧丙烷(214mmol)中且溶液使用注射器转移至预干燥的100mL不锈钢帕尔压力容器中。容器充满CO<sub>2</sub>(4.0MPa)且加热至90℃。溶液被机械搅拌持续17小时,给出11.5g作为白色固体的聚(碳酸亚丙酯)(M<sub>n</sub> 39900/17600,PDI 1.03/1.09),其具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键。

[0275] 实施例6:CO<sub>2</sub>与CHO在100℃和0.05mmol [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]下的聚合

[0276] 将[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>](0.05mmol)在Schlenk试管中溶解于环氧环己烷(50mmol)中。将容器脱气,充满CO<sub>2</sub>(0.1MPa)且在100℃下在磁力搅拌下加热持续3小时,给出2.9g聚(碳酸环己烯酯)。聚合物含有>99%碳酸酯键且以>99%选择性(M<sub>n</sub> 12000/5000,PDI 1.04/1.11)产生。

[0277] 实施例7:CO<sub>2</sub>与CHO在80℃和0.09mmol [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]下的聚合

[0278] 将[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>](0.09mmol)溶解于环氧环己烷(0.9mmol)和环氧丙烷(0.9mmol)中,且溶液使用注射器转移至预干燥的100mL不锈钢帕尔压力容器中。将容器充满CO<sub>2</sub>(1.5MPa)且加热至80℃。溶液被机械搅拌持续7小时,给出13.1g聚(环己稀-共-丙稀)碳酸酯,其含有>99%碳酸酯键以及对于聚合物形成非常高的选择性。

[0279] 实施例8: CO<sub>2</sub>与PO由 [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]、[L<sup>5</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 和 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 在一系列温度下的聚合的比较

[0280] 将催化剂 ([L<sup>5</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]/[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]/[L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]) (0.21mmol) 在Schlenk试管中溶解于环氧丙烷 (214mmol) 中, 且溶液使用注射器转移至预干燥的100mL 不锈钢帕尔压力容器。容器充满0.4-0.5MPa CO<sub>2</sub>压力且加热至温度。在处于温度后, 将CO<sub>2</sub>压力上升多达4.0MPa。溶液被机械搅拌持续期望的反应时间且反应之后是原位ATR-FT-IR光谱法。反应的选择性和活性由ATR-FT-IR光谱法测定且由粗产物的<sup>1</sup>H NMR光谱法确证。结果陈述于图1和图2中。

[0281] 图1示出相比于具有相同配位体结构但具有镍金属中心的催化剂 [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>], 具有镁中心的催化剂 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 的选择性低得多。此外,

[0282] 图1示出具有镍金属中心的催化剂的选择性在宽温度范围内保持高, 在100C下, 镍中心催化剂 [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]、[L<sup>5</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 的选择性仍为至少55%, 而镁中心催化剂 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 在100C下的选择性已下降至0%。

[0283] 图2示出相比于具有相同配位体结构但具有镍金属中心的催化剂 [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>], 具有镁中心的催化剂 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 跨越一定温度范围的活性低得多。此外, 图2示出镍中心催化剂的活性在较高温度下显著增加, 同时保持对于PPC的选择性, 不同于镁中心催化剂, 镁中心催化剂在较高温度下显示较少活性且不显示选择性 (见图1)。

[0284] 图3是图2在65-85℃窗口的特写且更接近地示出 [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 和 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 在此温度范围内的比较活性。更清楚地表明, [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] 令人惊讶地为其镁类似物的活性的两倍。

[0285] 实施例9: CHO和CO<sub>2</sub>由等效的Ni络合物和Mg络合物在相同条件下的1个大气压共聚的比较

[0286]

催化剂	催化剂负载	时间 (h)	TON	TOF	选择性 (CHO)
[L <sup>1</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	5	491	98	99.8
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	3	520	173.3	99.7
[L <sup>1</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	3	664	221	100
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	3.25	997	325.7	100
[L <sup>14</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	5	260	52	98.4
[L <sup>14</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	3.5	562	160.6	99.7
[L <sup>11</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	5	217.5	43.5	99.4
[L <sup>11</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	4	441.5	110.4	100

[0287] 表2: 在用于CHO和CO<sub>2</sub> (1个大气压) 共聚的相同条件下的等效的Ni络合物和Mg络合物的催化活性的比较。

[0288] 具有镍金属中心的催化剂对于反应物环氧环己烷示出超过99%选择性。当相比于具有相同配位体结构但具有镁金属中心的催化剂时且当在相同反应条件下测试时, 具有镍金属中心的催化剂还显示较高转换数和较高转换频率。特别地, 具有镍金属中心的催化剂的转换频率在一些情况下为具有镁金属中心的催化剂所示出的双倍。

[0289] 本说明书 (包括任何随附权利要求、摘要及附图) 中所公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或工艺的所有步骤可以以任何组合来组合, 其中这样的特征和/或步骤中

的至少一些相互排斥的组合除外。

[0290] 除非另外明确陈述,否则本说明书(包括任何随附权利要求、摘要及附图)中所公开的每个特征可以被用作相同、等效或类似目的的可选择的特征所替换。因此,除非另外明确陈述,否则所公开的每个特征仅为一系列通用等效或类似特征的一个实例。

[0291] 本发明不限于前述实施方案的细节。本发明延伸至本说明书(包括任何随附权利要求、摘要及附图)中所公开的特征的任何新颖特征或任何新颖组合,或延伸至如此公开的任何方法或工艺的步骤的任何新颖步骤或任何新颖组合。

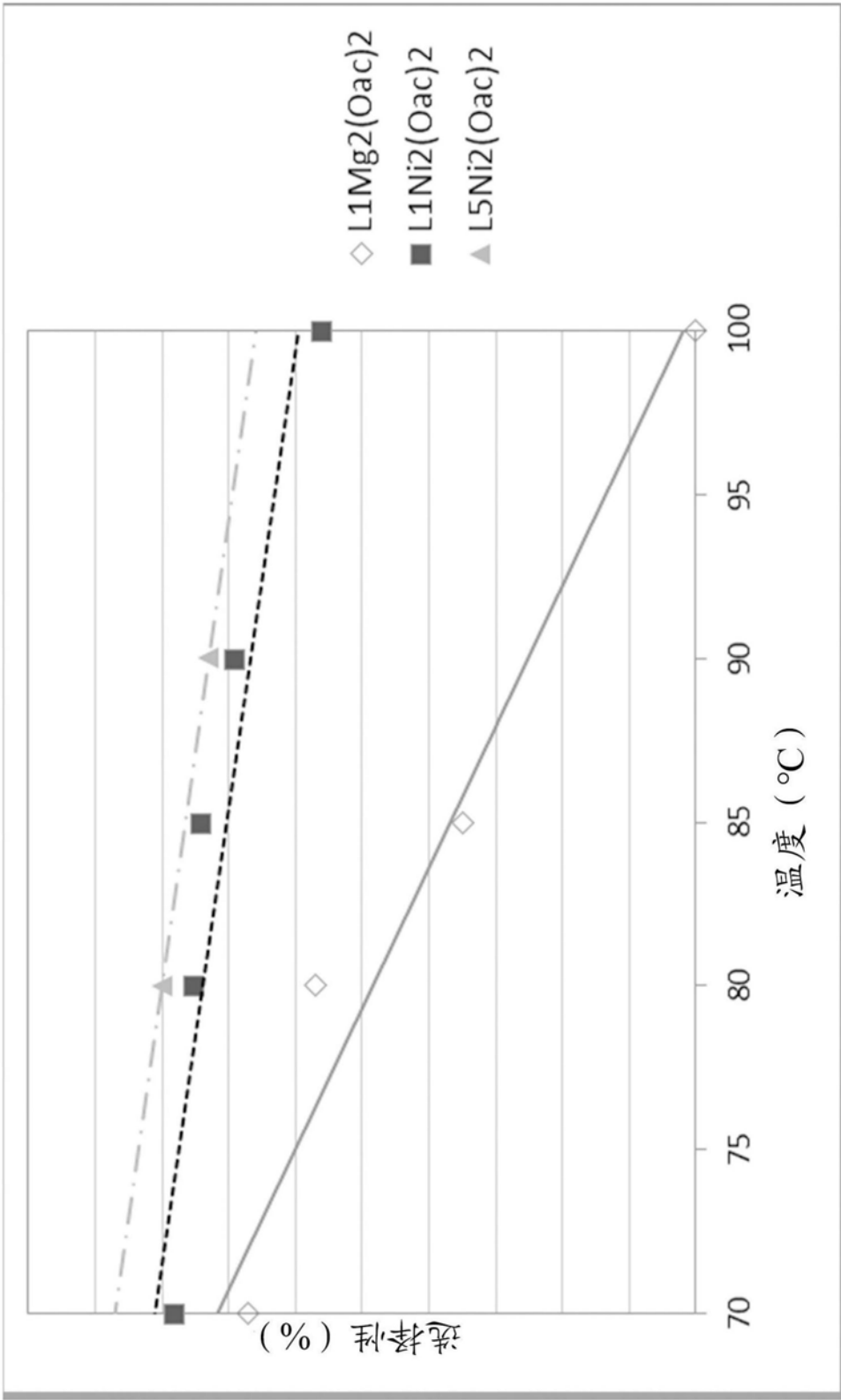


图1

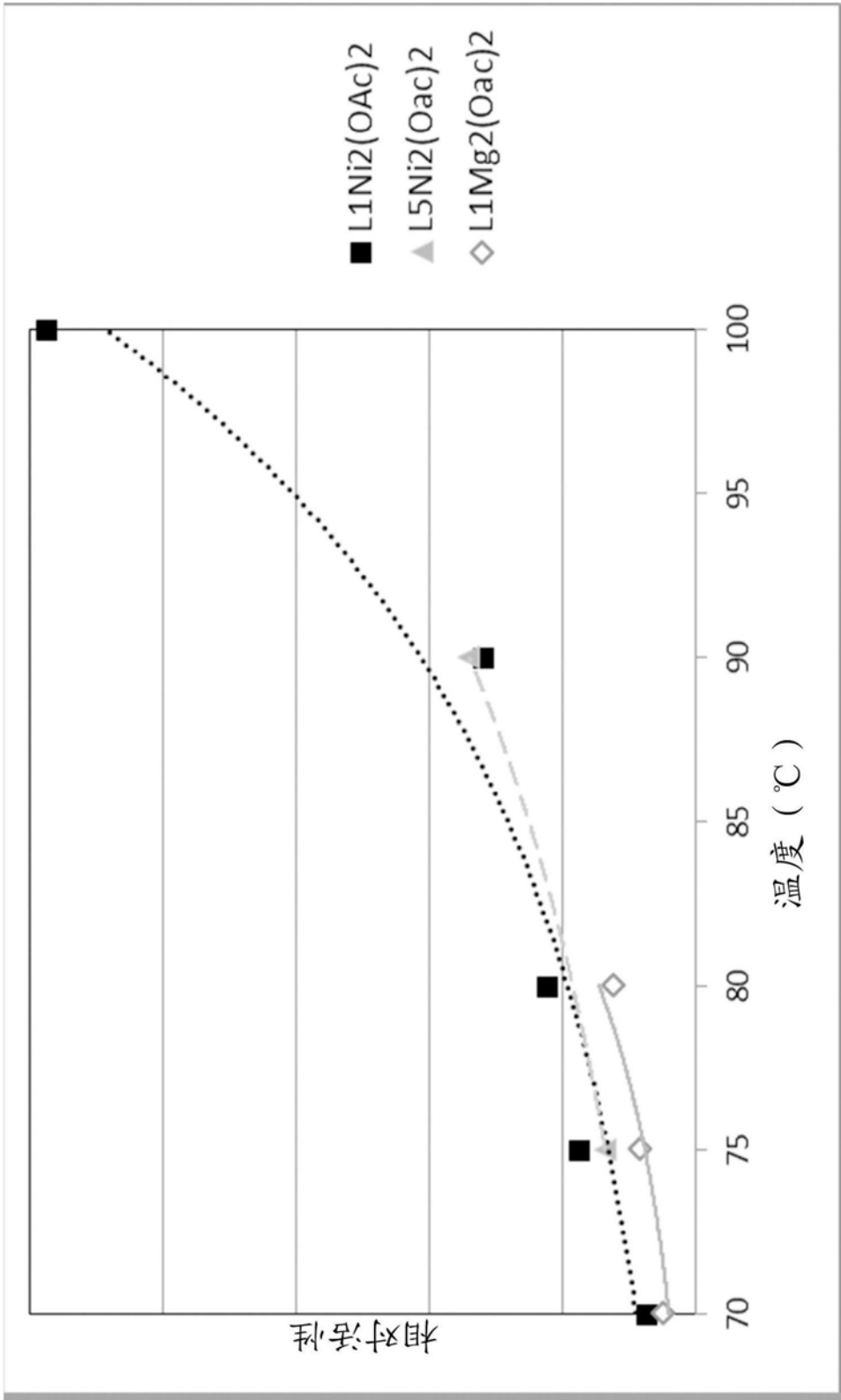


图2



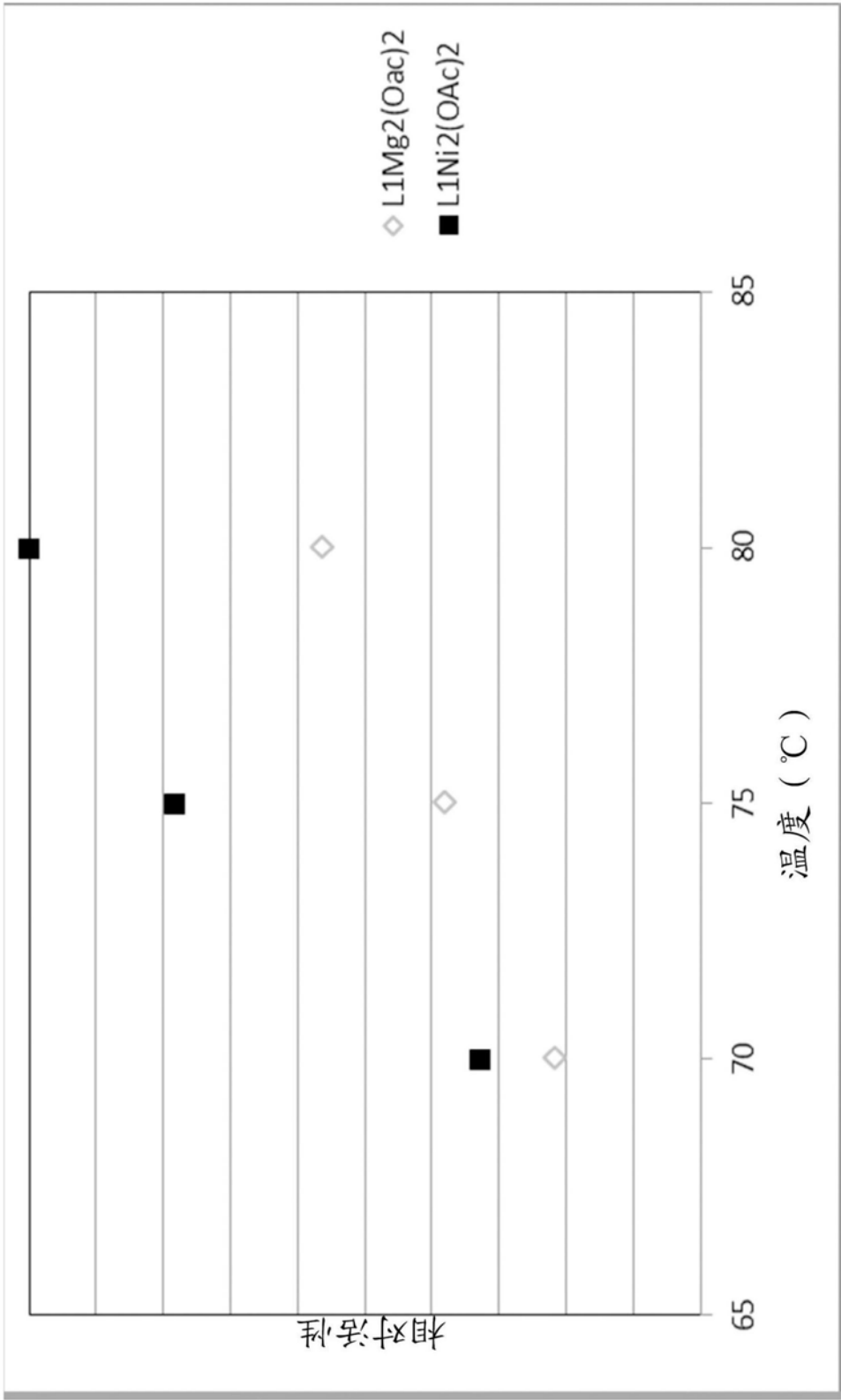


图3