



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536048 B

(45)授权公告日 2020.05.05

(21)申请号 201580038785.4

(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 106536048 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(30)优先权数据

1412986.0 2014.07.22 GB

1412990.2 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/GB2015/052114 2015.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/012785 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 安迪·查普曼 安东尼·查尔托雷

詹姆斯·里兰德 迈克尔·科姆伯

路易斯·阿德里安森斯

(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 牟静芳 郑霞

(51)Int.Cl.

B01J 31/22(2006.01)

C08G 63/82(2006.01)

C08G 64/34(2006.01)

审查员 邓仲焱

权利要求书16页 说明书47页

(54)发明名称

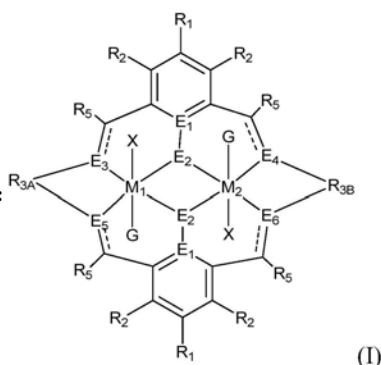
催化剂

(57)摘要

本发明涉及用于使二氧化碳与环氧化物、交酯和/或内酯和/或环氧化物与酸酐聚合的聚合催化剂及包含所述催化剂的系统的领域。所述催

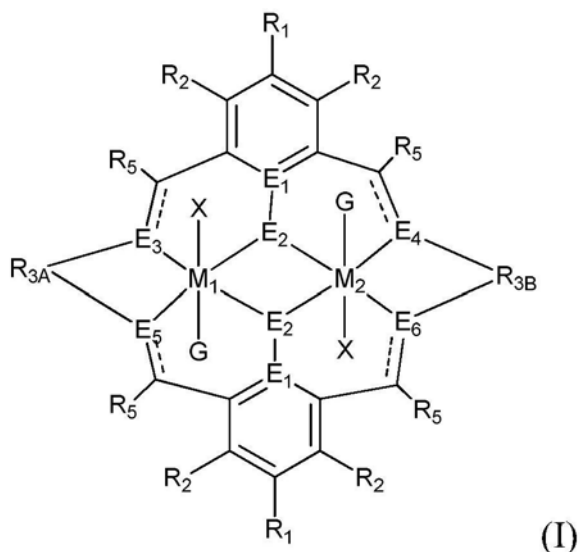
时的E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>不同于其余出现时的E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>。还描述一种配位体、一种对称配位体的不对称N-取代的工艺以及一种用于使:(i)二氧化碳与环氧化物;(ii)环氧化物与酸酐;和/或(iii)交酯和/或内酯在催化剂的存在下反应的工艺。

化剂具有式(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)、Ni(II)、Mg(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Ni(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>。R<sub>3A</sub>不同于R<sub>3B</sub>;和/或至少一次出现

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)、Ni(II)、Mg(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Ni(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>;

$R_1$ 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;

$R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 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;

$R_5$ 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, $E_2$ 为O、S或NH,或 $E_1$ 为N且 $E_2$ 为O;

$E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 各自独立地选自N、 $NR_4$ 、O和S,其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为N时,-----为=,且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为 $NR_4$ 、O或S时,-----为—;  $R_4$ 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、杂芳基或烷基芳基,并且其中当存在时,任选的取代基选自包括卤素、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、亚膦酸酯基、磺酸酯基、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基或芳基的组;

X独立地选自OC(O) $R^x$ 、OSO<sub>2</sub> $R^x$ 、OSOR $R^x$ 、OSO( $R^x$ )<sub>2</sub>、S(O) $R^x$ 、OR $R^x$ 、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;

$R^x$ 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;

且其中：

- i) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。
2. 如权利要求1所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 与 $R_{3B}$ 相同。
3. 如权利要求1所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ 。
4. 如权利要求1或2所述的催化剂，其中 $E_3$ 和 $E_5$ 是相同的，且 $E_4$ 和 $E_6$ 是相同的，且其中 $E_3$ 和 $E_5$ 不同于 $E_4$ 和 $E_6$ 。
5. 如权利要求4所述的催化剂，其中 $E_3$ 和 $E_5$ 为S或O，且 $E_4$ 和 $E_6$ 为N或 $NR_4$ 。
6. 如权利要求5所述的催化剂，其中 $R_4$ 为H或任选地被取代的烷基。
7. 如权利要求1或2所述的催化剂，其中 $E_3$ 和 $E_4$ 是相同的，且 $E_5$ 和 $E_6$ 是相同的，且其中 $E_3$ 和 $E_4$ 不同于 $E_5$ 和 $E_6$ 。
8. 如权利要求1或2所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基或任选地被取代的亚芳基。
9. 如权利要求8所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚丙基、被取代的或未被取代的亚环己基、或被取代的或未被取代的亚苯基或亚联苯基。
10. 如权利要求8所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 选自亚乙基、亚丙基、2,2-二烷基亚丙基、2,2-二氟亚丙基、亚环己基或亚苯基。
11. 如权利要求10所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基。
12. 如权利要求1所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ， $R_{3A}$ 为被取代的或未被取代的亚烷基或任选地被取代的亚环烷基，且 $R_{3B}$ 为被取代的或未被取代的亚芳基或任选地被取代的亚烷基。
13. 如权利要求12所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 为被取代的或未被取代的亚丙基，且 $R_{3B}$ 为被取代的或未被取代的亚苯基或亚联苯基、或任选地被取代的亚丙基。
14. 如权利要求12所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 为亚丙基、2,2-二氟亚丙基或亚环己基，且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基、2,2-氟亚丙基、亚乙基或亚丙基。
15. 如权利要求1所述的催化剂，其中 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ，且其中 $R_{3A}$ 为2,2-二甲基亚丙基且 $R_{3B}$ 为亚苯基，或 $R_{3A}$ 为双取代的亚环烷基，所述双取代的亚环烷基充当式(I)的催化剂中的两个氮中心之间的桥联基，且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基，或 $R_{3A}$ 为2,2-二甲基亚丙基且 $R_{3B}$ 为亚丙基或亚乙基，或 $R_{3A}$ 为亚丙基且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基。
16. 如权利要求1或2中任一项所述的催化剂，其中每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ ，且 $R_4$ 基团中的一个是不同的。
17. 如权利要求16所述的催化剂，其中 $R_4$ 基团中的一个选自任选地被取代的烷基或杂烷基。
18. 如权利要求16所述的催化剂，其中 $R_4$ 基团中的一个选自甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基-C(O)- $OR_{19}$ 。
19. 如权利要求16所述的催化剂，其中其余的 $R_4$ 基团为氢。
20. 如权利要求1或2中任一项所述的催化剂，其中每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ 且 $R_4$ 基团中的两个是不同的。
21. 如权利要求20所述的催化剂，其中 $E_3$ 与 $E_6$ 或 $E_3$ 与 $E_5$ 是不同的。
22. 如权利要求20所述的催化剂，其中 $R_4$ 基团中的两个选自任选地被取代的烷基或杂烷基。

基。

23. 如权利要求20所述的催化剂,其中 $R_4$ 基团中的两个选自甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基- $C(O)-OR_{19}$ 。

24. 如权利要求20所述的催化剂,其中其余的 $R_4$ 基团为氢。

25. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为 $NR_4$ ,且 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为N。

26. 如权利要求25所述的催化剂,其中 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为NH且 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为N。

27. 如权利要求26所述的催化剂,其中 $E_4$ 和 $E_6$ 为NH且 $E_3$ 和 $E_5$ 为N,或 $E_3$ 和 $E_5$ 为NH且 $E_4$ 和 $E_6$ 为N。

28. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为S,且 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为 $NR_4$ 。

29. 如权利要求28所述的催化剂,其中 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为S且 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为NH。

30. 如权利要求29所述的催化剂,其中 $E_3$ 和 $E_5$ 为S且 $E_4$ 和 $E_6$ 为NH。

31. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $R_2$ 和 $R_5$ 在每次出现时为H, $E_1$ 为C且 $E_2$ 为O、S或NH。

32. 如权利要求31所述的催化剂,其中 $E_2$ 为O。

33. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Co(II)、Co(III)-X和Zn(II)。

34. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $M_1$ 或 $M_2$ 选自Ni(II)或Mg(II)。

35. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的。

36. 如权利要求35所述的催化剂,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 为Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Co(II)、Co(III)-X或Zn(II)。

37. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的且为Ni(II)或Mg(II)。

38. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的且为Ni(II),且每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ ,其中 $R_4$ 基团中的至少一个不同于其余出现时的 $R_4$ 且选自任选地被取代的烷基或杂烷基。

39. 如权利要求38所述的催化剂,其中其余的 $R_4$ 基团为氢。

40. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $R_1$ 独立地选自氢、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基或烷硫基。

41. 如权利要求40所述的催化剂,其中 $R_1$ 为任选地被取代的烷基。

42. 如权利要求41所述的催化剂,其中 $R_1$ 为叔丁基。

43. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $R_1$ 在每次出现时是相同的。

44. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中X独立地为 $OC(O)R^x$ 、 $OSO_2R^x$ 、 $OS(O)R^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、胺基、硝基、酰胺基和任选地被取代的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。

45. 如权利要求44所述的催化剂,其中X为 $OC(O)R^x$ 。

46. 如权利要求45所述的催化剂,其中X为乙酸酯。

47. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中 $R^x$ 独立地为任选地被取代的烷基、烯基、炔基、

杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基。

48. 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, 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;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 与 $R_{3B}$ 是相同的或不同的, 且选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基;  $E_3$ 至 $E_6$ 选自 $NR_4$ 、S、N或O;  $R_4$ 为氢、任选地被取代的烷基或杂烷基; 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;  $R^x$ 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;  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Fe(II)和Fe(III)-X。

49. 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, 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;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 是相同的且为被取代的或未被取代的亚烷基;  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的每一个为 $NR_4$ , 其中 $R_4$ 基团中的一个是不同的且选自任选地被取代的烷基或杂烷基, 且其余的 $R_4$ 基团为氢; 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;  $R^x$ 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;  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X。

50. 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, 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;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基;  $E_3$ 至 $E_6$ 选自N、 $NR_4$ 、S或O;  $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基; 每个X是相同的, 且选自OC(O) $R^x$ 、 $OR^x$ 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;  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X; 且其中:

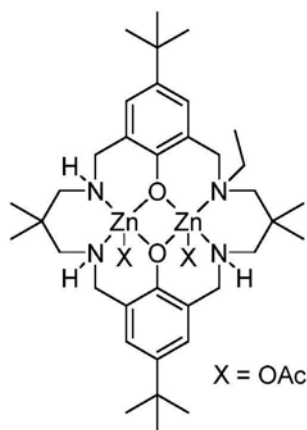
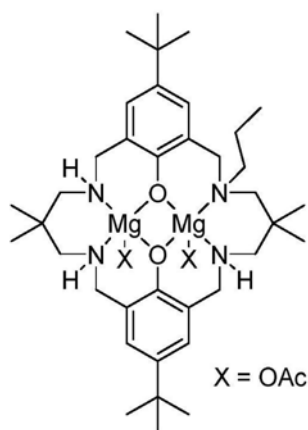
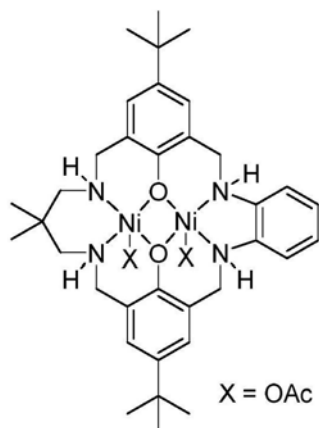
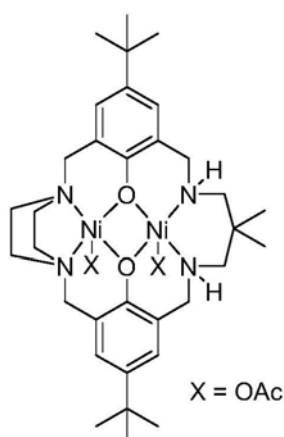
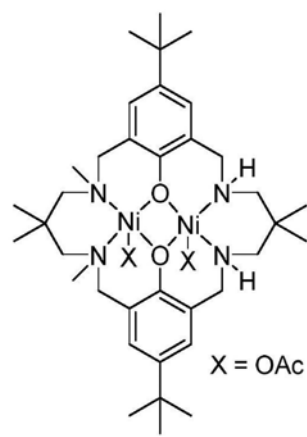
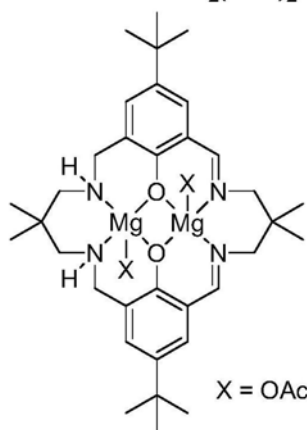
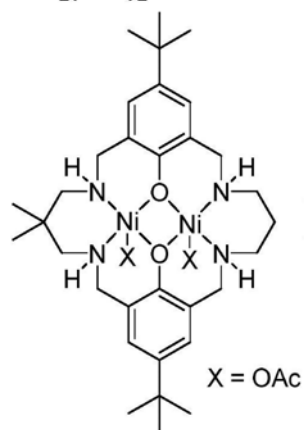
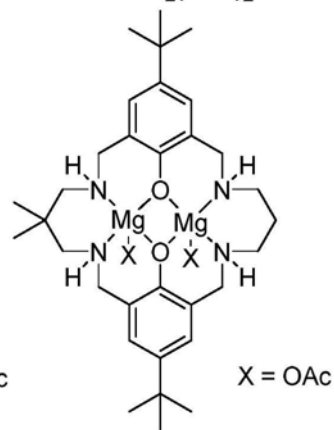
i) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

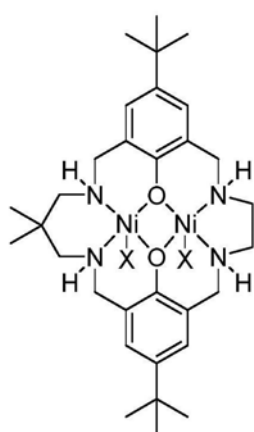
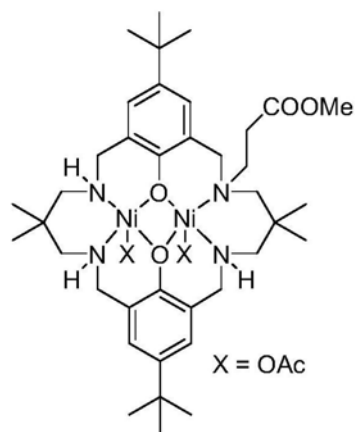
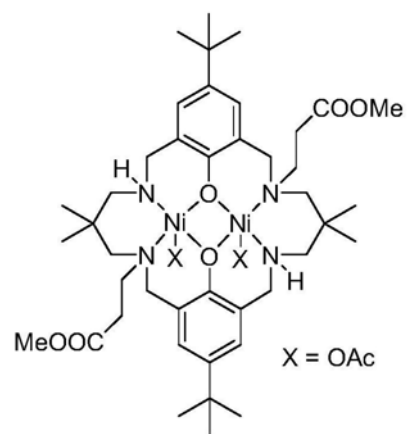
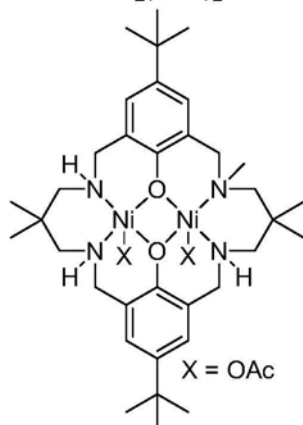
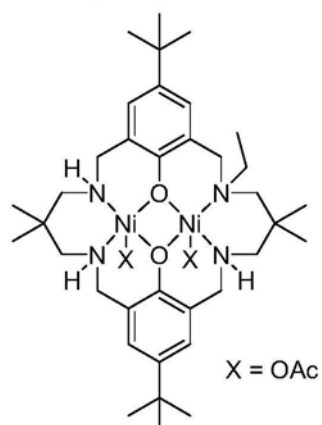
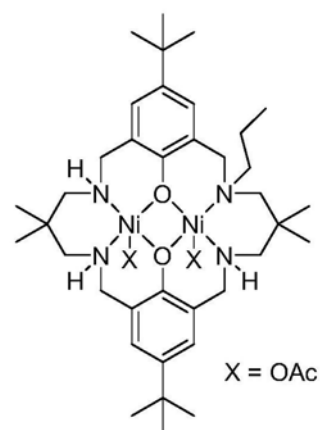
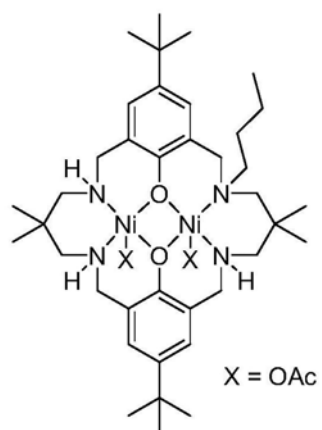
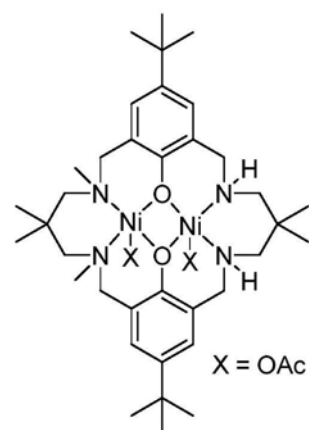
51. 如权利要求48、49或50所述的催化剂, 其中 $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Co(II)、Co(III)-X和Zn(II)。

52. 如权利要求51所述的催化剂, 其中 $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的, 且选自Ni(II)或Mg(II)。

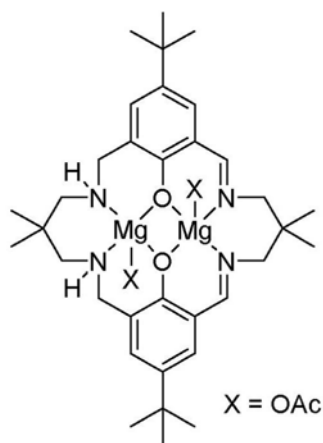
53. 如权利要求1所述的催化剂, 其中 $R_1$ 在两次出现时是相同的, 且选自任选地被取代的烷基;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基;  $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ ;  $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基; 每个X是相同的, 且选自OC(O) $R^x$ 、 $OR^x$ 或 $OSO_2R^x$ ,  $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基;  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Co(II)、Co(III)-X



 $\text{L}^2\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^3\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^5\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^6\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $[\text{L-imine}^8\text{Mg}_2(\text{OAc}_2)]$  $\text{L}^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^9\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$

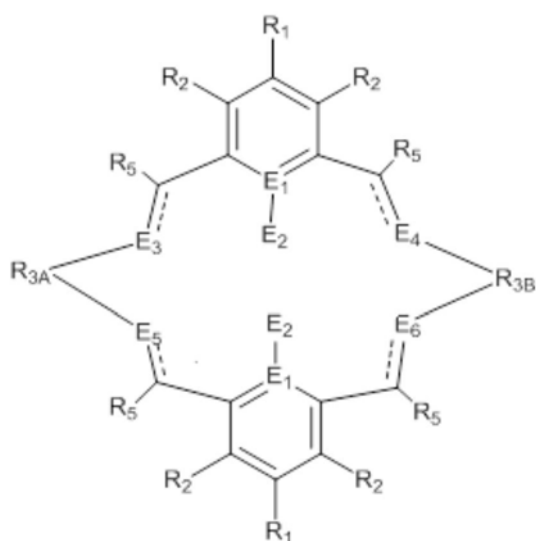
 $L^{10}Ni_2(OAc)_2$  $L^{12}Ni_2(OAc)_2$  $L^{13}Ni_2(OAc)_2$  $L^1Ni_2(OAc)_2$  $L^2Ni_2(OAc)_2$  $L^3Ni_2(OAc)_2$  $L^4Ni_2(OAc)_2$  $L^7Ni_2(OAc)_2$





[L-亚胺]<sup>8</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc<sub>2</sub>)

57. 一种式 (II) 的配位体：



(II)

其中：

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>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；

R<sub>3A</sub>和R<sub>3B</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；

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，E<sub>2</sub>为OY、S或NH，或E<sub>1</sub>为N且E<sub>2</sub>为OY；

Y为氢或碱金属；

E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>各自独立地选自N、NR<sub>4</sub>、O和S，其中当E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>或E<sub>6</sub>中的任一个为N时，-----为=====，且其中当E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>或E<sub>6</sub>中的任一个为NR<sub>4</sub>、O或S时，-----为———；R<sub>4</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、或烷基芳

基,并且其中当存在时,任选的取代基选自包括卤素、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、脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基或芳基的组;

且其中:

i) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

58. 如权利要求57所述的配位体, $R_{3A}$ 与 $R_{3B}$ 相同。

59. 如权利要求57所述的配位体, $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ 。

60. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $E_3$ 和 $E_5$ 相同,且 $E_4$ 和 $E_6$ 相同,且其中 $E_3$ 和 $E_5$ 不同于 $E_4$ 和 $E_6$ 。

61. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $E_3$ 和 $E_4$ 相同,且 $E_5$ 和 $E_6$ 相同,且其中 $E_3$ 和 $E_4$ 不同于 $E_5$ 和 $E_6$ 。

62. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基或任选地被取代的亚芳基。

63. 如权利要求57所述的配位体,其中 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ , $R_{3A}$ 为被取代的或未被取代的亚烷基,且 $R_{3B}$ 为被取代的或未被取代的亚芳基。

64. 如权利要求57所述的配位体,其中 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ,且其中 $R_{3A}$ 为2,2-二甲基亚丙基且 $R_{3B}$ 为亚苯基,或 $R_{3A}$ 为双取代的亚环烷基,所述双取代的亚环烷基充当式(I)的催化剂中的两个氮中心之间的桥联基,且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基,或 $R_{3A}$ 为2,2-二甲基亚丙基且 $R_{3B}$ 为亚丙基或亚乙基,或 $R_{3A}$ 为亚丙基且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基。

65. 如权利要求57或58所述的配位体,其中每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ 且 $R_4$ 基团中的一个是不同的。

66. 如权利要求57或58所述的配位体,其中每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ 且 $R_4$ 基团中的两个是不同的。

67. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为 $NR_4$ ,且 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为N。

68. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为S,且 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的两个为 $NR_4$ 。

69. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $R_2$ 和 $R_5$ 在每次出现时为H, $E_1$ 为C且 $E_2$ 为O、S或NH。

70. 如权利要求57或58的配位体,其中每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ ,其中 $R_4$ 基团中的至少一个不同于其余出现时的 $R_4$ 且选自任选地被取代的烷基或杂烷基。

71. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $R_1$ 独立地选自氢、卤化物、胺基、硝基、亚砷、磺酰基、亚磺酸酯和任选地被取代的烷基、烯基、芳基、杂芳基、烷氧基或烷硫基。

72. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $R_1$ 在每次出现时是相同的。

73. 如权利要求57或58所述的配位体,其中X独立地为 $OC(O)R^x$ 、 $OSO_2R^x$ 、 $OS(O)R^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 $OR^x$ 、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、胺基、硝基、酰胺基和任选地被取代的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。

74. 如权利要求57或58所述的配位体,其中 $R^x$ 独立地为任选地被取代的烷基、烯基、炔

基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基。

75. 如权利要求57所述的配位体, 其中 $R_1$ 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;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基;  $E_3$ 至 $E_6$ 为N、 $NR_4$ 、S或O;  $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基;

且其中:

i) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

76. 如权利要求57所述的配位体, 其中 $R_1$ 在两次出现时是相同的, 且选自任选地被取代的烷基;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基;  $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ ;  $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基;

且其中:

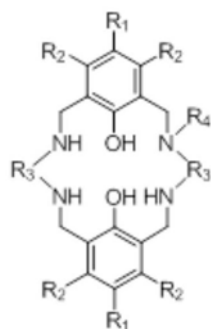
i) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

77. 如权利要求57所述的配位体, 其中 $R_1$ 在两次出现时是相同的, 且为叔丁基;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自亚丁基、亚苄基、亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基;  $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ ;  $R_4$ 选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基-C(O)- $OR_{19}$ ;

且其中:

i) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

78. 如权利要求57所述的配位体, 具有下式:

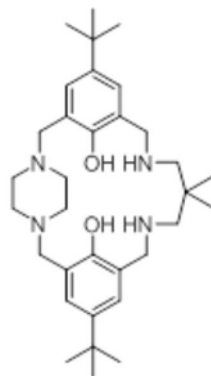


(IIa)

其中:

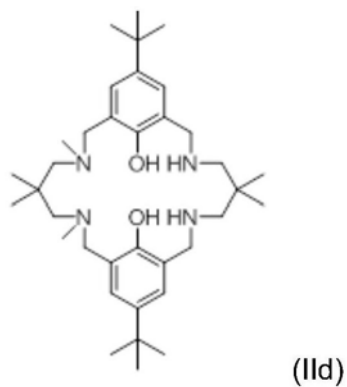
$R_1$ 为叔丁基;  $R_2$ 为氢;  $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基; 且 $R_4$ 选自甲基、乙基、丙基或丁基;

或:

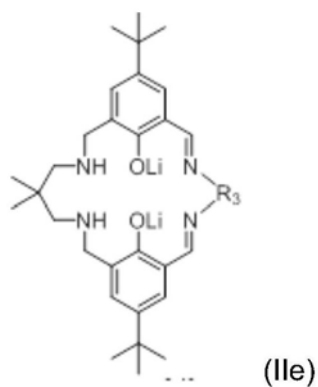


(IIc)

或：



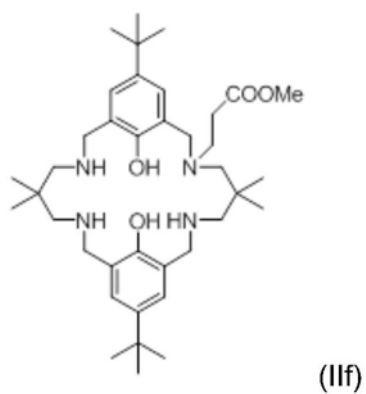
或



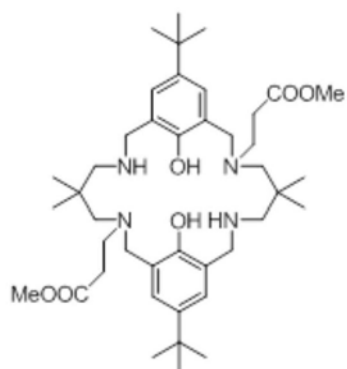
其中：

R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、亚丙基或亚乙基；

或：

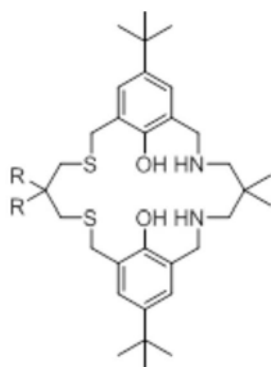


或：



(IIg)

或：

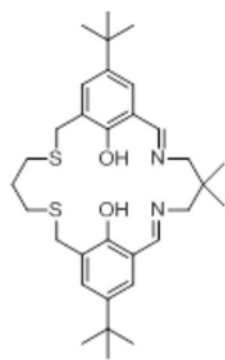


(IIh)

其中：

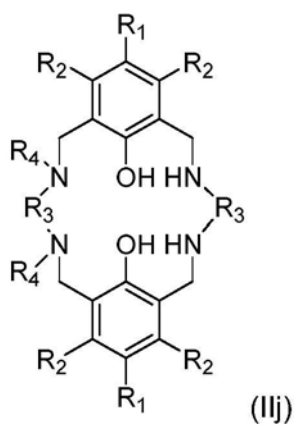
R为甲基或氢；

或：



(III)

或：

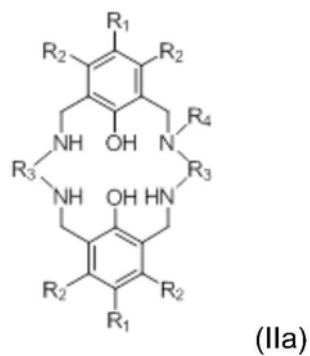


其中：

R<sub>1</sub>为叔丁基；R<sub>2</sub>为氢；R<sub>3</sub>为2,2-二甲基亚丙基；且R<sub>4</sub>为甲基、乙基、丙基或丁基。

79. 如权利要求78所述的配位体，其中R<sub>4</sub>为甲基。

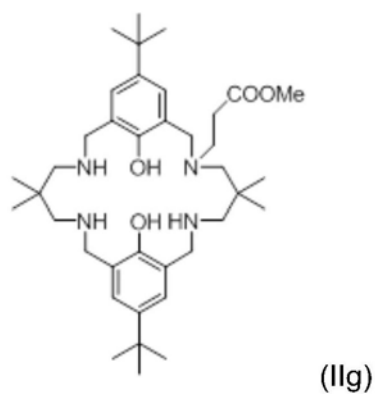
80. 如权利要求57所述的配位体，其中所述配位体包含至少一个N-取代基，且选自：



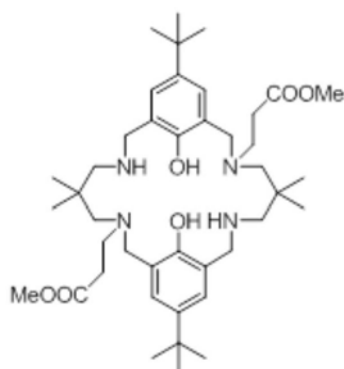
其中：

R<sub>1</sub>为叔丁基；R<sub>2</sub>为氢；R<sub>3</sub>为2,2-二甲基亚丙基；且R<sub>4</sub>选自甲基、乙基、丙基或丁基；

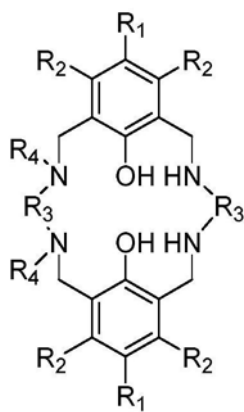
或：



或：



(IIh)



(IIj)

其中：

R<sub>1</sub>为叔丁基；R<sub>2</sub>为氢；R<sub>3</sub>为2,2-二甲基亚丙基；且R<sub>4</sub>为甲基、乙基、丙基或丁基。

81. 一种通过具有四胺基苯酚配位球的对称配位体的不对称N-取代生产根据权利要求57所述的配位体的工艺，所述工艺包括以下步骤：

(a) 用任选地被取代的亚烷基保护所述对称配位体的所述配位球的胺基中的至少两个；

(b) 用取代基不对称地N-取代步骤(a)的产物的经保护的胺基中的一个或多个。

82. 如权利要求81所述的工艺，其中步骤(a)包括使所述对称配位体与包含任选地被取代的亚烷基的保护试剂反应。

83. 如权利要求82所述的工艺，其中所述保护试剂为醛。

84. 如权利要求83所述的工艺，其中所述醛选自甲醛或苯甲醛。

85. 如权利要求81或82所述的工艺，其中步骤(a)包括通过在相邻胺基之间或胺基与酚基之间形成桥联基来保护所述对称配位体的所述配位球的胺基。

86. 如权利要求81或82所述的工艺，其中步骤(b)包括用N-取代剂不对称地N-取代步骤(a)的所述产物的所述经保护的胺基中的一个或多个。

87. 如权利要求86所述的工艺，其中步骤(b)包括用N-取代剂不对称地N-取代步骤(a)的所述产物的所述经保护的胺基中的一个或多个，通过用烯烃进行的氢胺化或通过使用烷基化剂来进行。

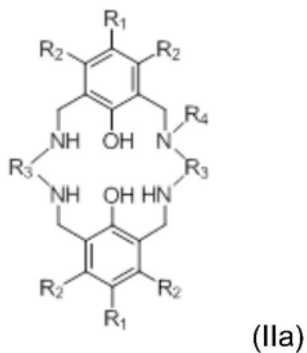
88. 如权利要求85所述的工艺，其中所述N-取代剂为烷基化剂或烯烃。

89. 如权利要求88所述的工艺，其中所述烯烃为活化的烯烃，或所述烷基化剂包括式R<sub>4</sub>X，其中X为卤化物、甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯。

90. 如权利要求89所述的工艺, 其中活化的烯烃为丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、烷基乙烯基酮或丙烯腈, 或其中X为碘。

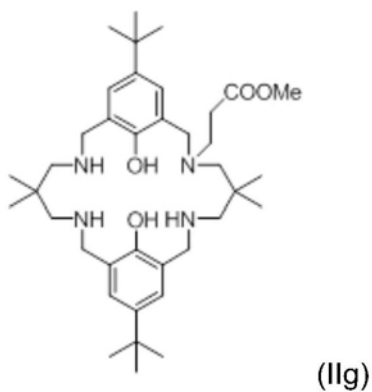
91. 如权利要求81或82所述的工艺, 其中所述工艺还包括步骤(c), 水解所述相邻胺基之间的任选地被取代的亚烷基桥联基。

92. 如权利要求81或82所述的工艺, 其中通过所述工艺生产的不对称配位体包括至少一个N-取代基, 且选自:

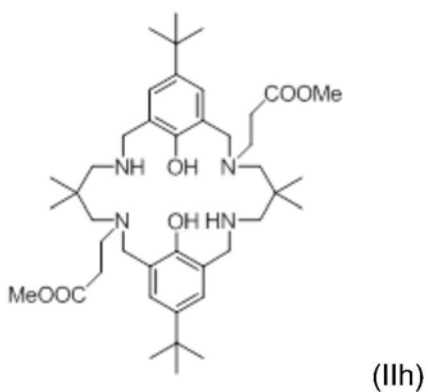


其中:

R<sub>1</sub>为叔丁基; R<sub>2</sub>为氢; R<sub>3</sub>为2,2-二甲基亚丙基; 且R<sub>4</sub>选自甲基、乙基、丙基或丁基;  
或:

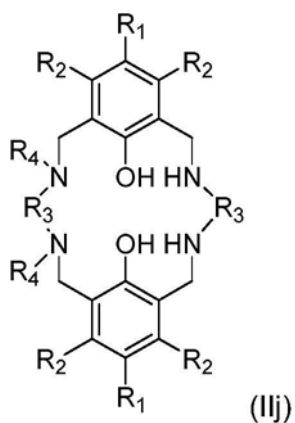


或:



或:





其中：

$R_1$ 为叔丁基； $R_2$ 为氢； $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基；且 $R_4$ 为甲基、乙基、丙基或丁基。

93. 一种用于使以下物质在如权利要求1至55中任一项所述的催化剂的存在下反应的工艺：

- (i) 二氧化碳与环氧化物；
- (ii) 环氧化物与酸酐；和/或
- (iii) 交酯和/或内酯，

任选地，其中所述工艺在链转移剂的存在下进行。

94. 如权利要求93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。

95. 如权利要求94所述的工艺，其中所述反应在连续流反应器中进行。

96. 如权利要求95所述的工艺，其中 $M_1$ 和 $M_2$ 选自Ni (II) 和Mg (II)。

## 催化剂

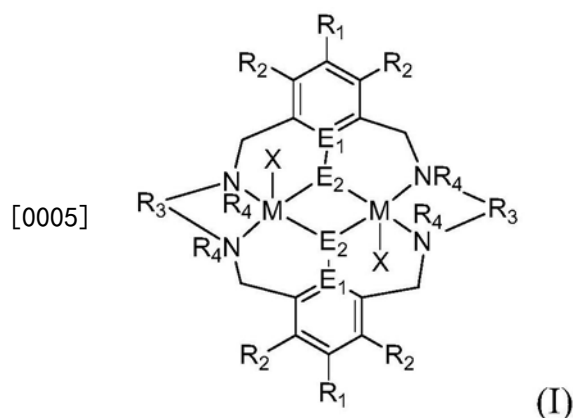
### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于使二氧化碳与环氧化物、交酯和/或内酯和/或环氧化物与酸酐聚合的聚合催化剂及包含所述催化剂的系统的领域。

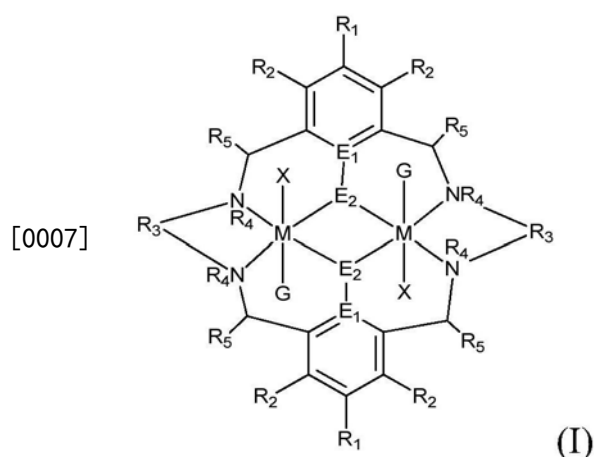
### [0002] 背景

[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(I)代表的类别的催化剂的共聚:



[0008] 测试根据上文式(I)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。

[0009] 在这些测试的催化剂中的每一种中,R<sub>3</sub>在两次出现时是相同的且R<sub>4</sub>在所有出现时

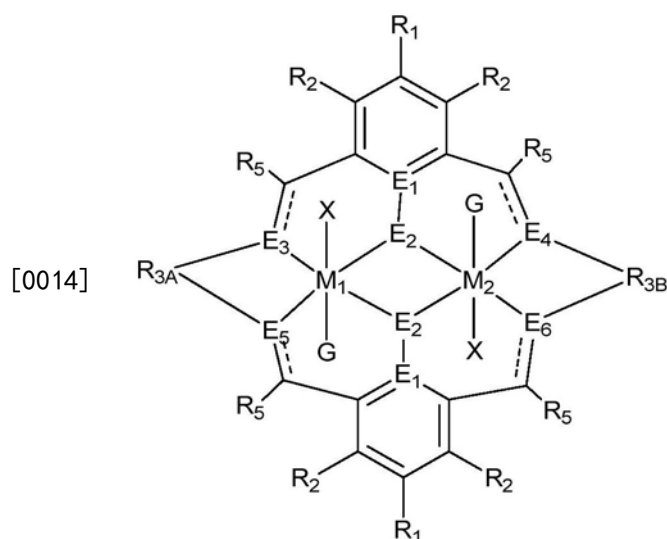
是相同的(在下文中称为对称催化剂)。

[0010] 在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)。

[0011] 本发明人现在已令人惊讶地发现,本文所提及的不对称催化剂代表催化二氧化碳与各种单体的聚合以产生具有良好活性及选择性的有用的聚合物产物的一种新颖的且创造性的手段。

[0012] 发明概述

[0013] 根据本发明的第一方面,提供一种式(I)的催化剂:



[0015] 其中:

[0016]  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Ni(II)、Mn(II)、Mg(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Ni(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>;

[0017]  $R_1$ 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;

[0018]  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 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;

[0019]  $R_5$ 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;

[0020]  $E_1$ 为C,  $E_2$ 为O、S或NH,或 $E_1$ 为N且 $E_2$ 为O;

[0021]  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 各自独立地选自N、 $NR_4$ 、O和S,其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为N时,  $\text{-----}$  为  $\text{=====}$ , 且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为 $NR_4$ 、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;

[0022] 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、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；

[0023] 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

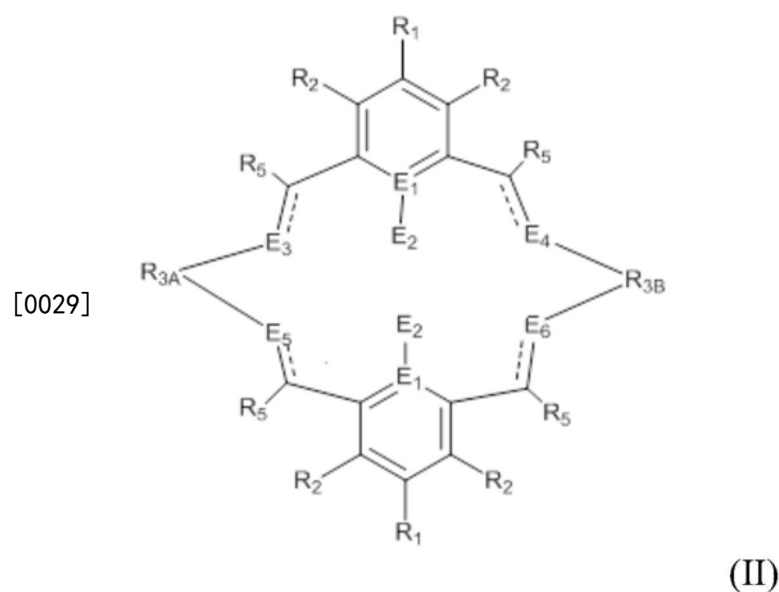
[0024] G不存在或独立地选自中性或阴离子供体配位体，所述配位体为路易斯碱；

[0025] 且其中：

[0026] i) R<sub>3A</sub>不同于R<sub>3B</sub>；和/或

[0027] ii) 至少一次出现时的E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>不同于其余出现时的E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>。

[0028] 根据本发明的第二方面，提供一种式(II)的配位体：



[0030] 其中：

[0031] R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>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；

[0032] R<sub>3A</sub>和R<sub>3B</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；

[0033] 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；

[0034] E<sub>1</sub>为C，E<sub>2</sub>为OY、S或NH，或E<sub>1</sub>为N且E<sub>2</sub>为O；

[0035] Y为氢或碱金属；

[0036] E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>各自独立地选自N、NR<sub>4</sub>、O和S，其中当E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>或E<sub>6</sub>中的任一个为N时，为，且其中当E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>或E<sub>6</sub>中的任一个为NR<sub>4</sub>、O或S时，为；R<sub>4</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；

[0037] 且其中：

[0038] i)  $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ;和/或

[0039] ii) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

[0040] 在本发明的第三方面中,本发明延伸至制备分别地根据第二方面和第一方面或如本文以其他方式所定义的配位体、络合物及催化剂的工艺。

[0041] 在本发明的第四方面中,提供一种具有四胺基苯酚配位球(tetraaminophenol coordination sphere)的对称配位体的不对称N-取代的工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0042] a) 用任选地被取代的亚烷基保护对称配位体的配位球的胺基;

[0043] b) 用取代基不对称地N-取代步骤(a)的产物的经保护的胺基中的一个或更多个。

[0044] 在本发明的第五方面中,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。

[0045] 本发明的第六方面提供一种本发明的第五方面的工艺的产物。

[0046] 定义

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 烯基和炔基优选地分别为“ $C_{2-20}$ 烯基”和“ $C_{2-20}$ 炔基”,更优选地“ $C_{2-15}$ 烯基”和“ $C_{2-15}$ 炔基”,甚至更优选地“ $C_{2-12}$ 烯基”和“ $C_{2-12}$ 炔基”,甚至更优选地“ $C_{2-10}$ 烯基”和“ $C_{2-10}$ 炔基”,甚至更优选地“ $C_{2-8}$ 烯基”和“ $C_{2-8}$ 炔基”,最优选地“ $C_{2-6}$ 烯基”和“ $C_{2-6}$ 炔基”。烯烃和炔烃应相应地被理解。

[0050] 杂脂肪族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。尤其优选的杂原子选自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。

[0051] 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更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。

[0052] 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,所述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,其可以是相同的或不同的。杂环基优选地含有从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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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、噻吩、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、噻啉、噻啉、噻啉、四氢呋喃、四噻、四噻、噻二噻、噻二唑、噻三唑、噻噻、噻唑、硫代吗啉、硫萘、硫代吡喃、三噻、三唑及三噻烷。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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-)。

[0061] 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-)。

[0062] 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”。

[0063] 甲硅烷基优选地是基团-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。

[0064] 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(tertiarybutyl))的任选地被取代的烷基。示例的甲硅烷基醚基包括OSi(Me)<sub>3</sub>、OSi(Et)<sub>3</sub>、OSi(Ph)<sub>3</sub>、OSi(Me)<sub>2</sub>(叔丁基)、OSi(叔丁基)<sub>3</sub>以及OSi(Ph)<sub>2</sub>(叔丁基)。

[0065] 腈基(也称为氰基)是基团CN。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 胺基(amino)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。

[0069] 酰胺基优选地为 $-\text{NR}_{11}\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_{11}-$ ,其中 $\text{R}_{11}$ 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, $\text{R}_{11}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{11}$ 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。

[0070] 酯基优选地为 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{12}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{12}-$ ,其中 $\text{R}_{12}$ 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, $\text{R}_{12}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{12}$ 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。

[0071] 亚砷优选地为 $-\text{S}(\text{O})\text{R}_{13}$ 且磺酰基优选地为 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}_{13}$ ,其中 $\text{R}_{13}$ 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, $\text{R}_{13}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{13}$ 为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0072] 羧酸酯基优选地为 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{14}$ ,其中 $\text{R}_{14}$ 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, $\text{R}_{14}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{14}$ 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。

[0073] 在 $-\text{烷基C}(\text{O})\text{OR}_{19}$ 或 $-\text{烷基C}(\text{O})\text{R}_{19}$ 基团中, $\text{R}_{19}$ 可以是氢、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, $\text{R}_{19}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{19}$ 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。

[0074] 乙酰胺优选地为 $\text{MeC}(\text{O})\text{N}(\text{R}_{15})_2$ ,其中 $\text{R}_{15}$ 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, $\text{R}_{15}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{15}$ 为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0075] 亚磷酸酯基优选地为基团 $-\text{OP}(\text{O})(\text{R}_{16})_2$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{R}_{16})$ ,其中每个 $\text{R}_{16}$ 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, $\text{R}_{16}$ 为任选地被脂肪族基、脂环族基、芳基或 $\text{C}_{1-6}$ 烷氧基取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{16}$ 为任选地被取代的芳基或 $\text{C}_{1-20}$ 烷基,更优选地任选地被 $\text{C}_{1-6}$ 烷氧基(优选地甲氧基)取代的苯基或未被取代的 $\text{C}_{1-20}$ 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)。

[0076] 亚磺酸酯基优选地为 $-\text{OSOR}_{17}$ ,其中 $\text{R}_{17}$ 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, $\text{R}_{17}$ 为未被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{17}$ 为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0077] 碳酸酯基优选地为 $\text{OC}(\text{O})\text{OR}_{18}$ ,其中 $\text{R}_{18}$ 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, $\text{R}_{18}$ 为任选地被取代的脂肪族基、脂环族基或芳基。优选地, $\text{R}_{18}$ 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、



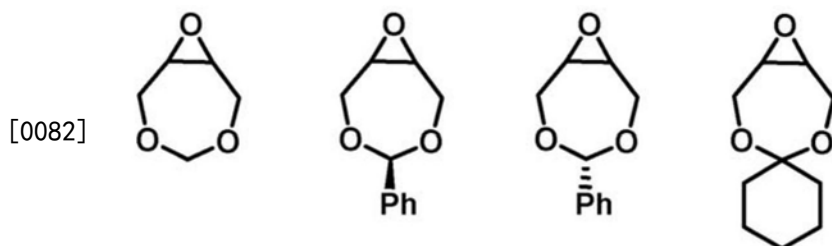
十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基、环己基、苄基或金刚烷基。

[0078] 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<sub>10</sub>,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。

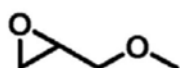
[0079] 脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、卤代烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷基芳基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、酯基、亚砷基、磺酰基、羧酸酯基、碳酸酯基、亚胺基、乙炔化物基团、胺基、亚磷酸酯基、磺酸酯基或酰胺基中的任一个每当在以上定义中被提及时,可以任选地被卤素、羟基、硝基、羧酸酯基、碳酸酯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂芳氧基、烷基芳基、胺基、酰胺基、亚胺基、腈基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、酯基、亚砷基、磺酰基、乙炔化物基团、亚磷酸酯基、磺酸酯基或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基(例如,任选地被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、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。

[0080] 应理解,尽管在式(I)中,基团X和G被图示为与单一M<sub>1</sub>或M<sub>2</sub>金属中心相关,但一个或更多个X和G基团可以在M<sub>1</sub>与M<sub>2</sub>金属中心之间形成桥键。

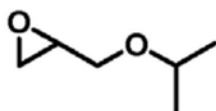
[0081] 出于本发明的目的,环氧化物基底不受限。术语环氧化物因此涉及包含环氧化物部分的任何化合物。可以用于本发明中的环氧化物的实例包括但不限于,环氧环己烷、氧化苯乙烯、环氧丙烷、环氧丁烷、被取代的环氧环己烷(诸如氧化柠檬烯、C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O)、环氧烷烃(诸如环氧乙烷和被取代的环氧乙烷)、未被取代的或被取代的环氧乙烷(诸如环氧乙烷、表氯醇、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO)、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-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:



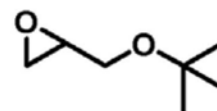
[0083] 环氧化物部分可以是缩水甘油醚、缩水甘油酯或碳酸缩水甘油酯。缩水甘油醚、缩水甘油酯以及碳酸缩水甘油酯的实例包括:



缩水甘油基甲基醚

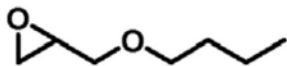


异丙基缩水甘油醚

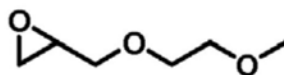


叔丁基缩水甘油醚

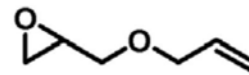
[0084]



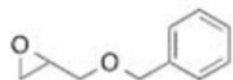
丁基缩水甘油醚



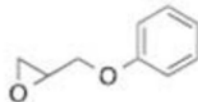
甲氧基乙基缩水甘油醚



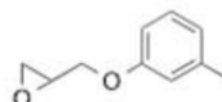
烯丙基缩水甘油醚



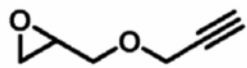
苯基缩水甘油醚



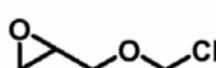
苄基缩水甘油醚



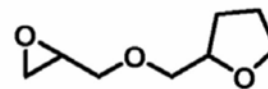
间甲苯基缩水甘油醚



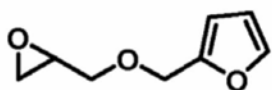
缩水甘油基炔丙基醚



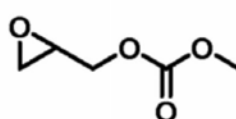
β 氯乙基缩水甘油醚



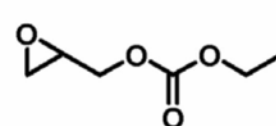
四氢糠基缩水甘油醚



糠基缩水甘油醚

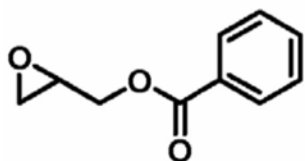


碳酸甲基缩水甘油酯

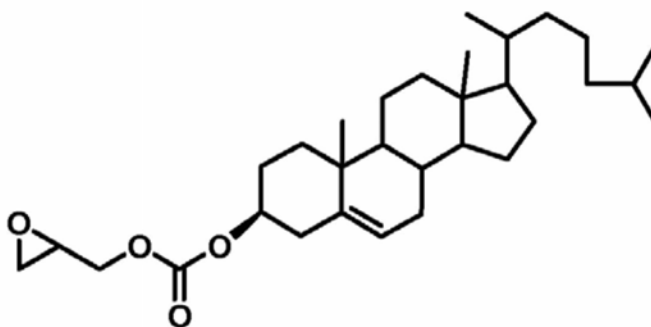


碳酸乙基缩水甘油酯

[0085]



苯甲酸缩水甘油酯



碳酸胆甾基缩水甘油酯

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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

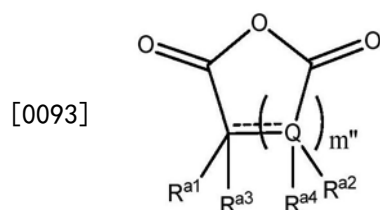
保护基保护。合适的保护基包括甲基或其他烷基、苄基、烯丙基、叔丁基、四氢吡喃基 (THP)、甲氧基甲基 (MOM)、乙酰基 (C(O) 烷基)、苯甲酰基 (C(O) Ph)、二甲氧基三苯甲基 (DMT)、甲氧基乙氧基甲基 (MEM)、对甲氧基苄基 (PMB)、三苯甲基、甲硅烷基 (诸如三甲基甲硅烷基 (TMS)、叔丁基二甲基甲硅烷基 (TBDMS)、叔丁基二苯基甲硅烷基 (TBDPS)、三异丙基甲硅烷氧基甲基 (TOM) 和三异丙基甲硅烷基 (TIPS)、(4-甲氧基苯基) 二苯基甲基 (MMT)、四氢呋喃基 (THF) 和四氢吡喃基 (THP)。

[0089] 环氧化物优选地具有至少98%，更优选地>99%的纯度。

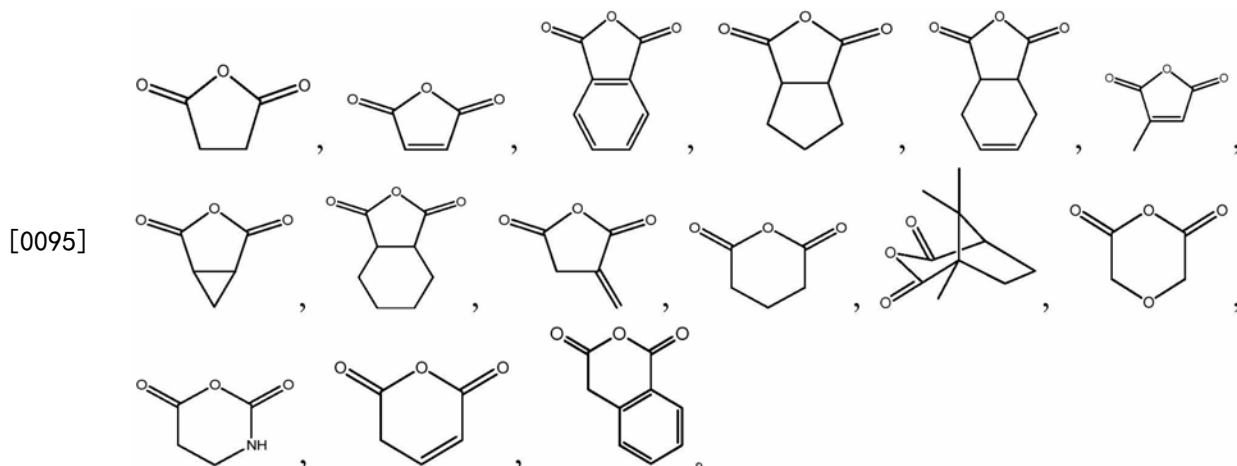
[0090] 应理解，术语“环氧化物”意图包括一种或更多种环氧化物。换言之，术语“环氧化物”指的是单一环氧化物或两种或更多种不同环氧化物的混合物。例如，环氧化物基底可以为环氧乙烷和环氧丙烷的混合物、环氧环己烷和环氧丙烷的混合物、环氧乙烷和环氧环己烷的混合物或环氧乙烷、环氧丙烷和环氧环己烷的混合物。

[0091] 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。

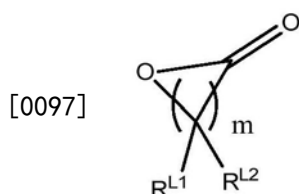
[0092] 术语酸酐涉及在环系统 (即环酐) 中包含酸酐部分的任何化合物。优选地，可用于本发明的酸酐具有下式：



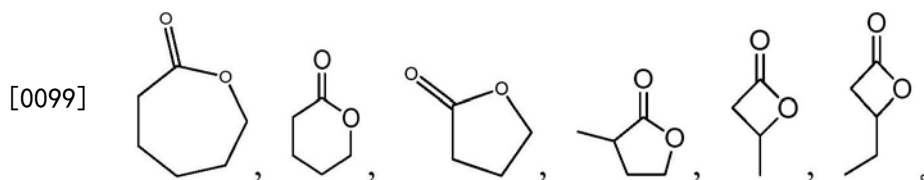
[0094] 其中 $m''$ 为1、2、3、4、5或6 (优选地1或2)，每个 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 和 $R^{a4}$ 独立地选自氢、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、胺基、烷基胺基、亚胺、腈、乙炔化物、羧酸酯或任选地被取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基；或 $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$ 、 $R^{a3}$ 和 $R^{a4}$ 中的两个或更多个可以结合在一起以形成任选地含有一个或更多个杂原子的饱和的、部分饱和的或不饱和的3至12元、任选地被取代的环系统，或可以结合在一起以形成双键。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。



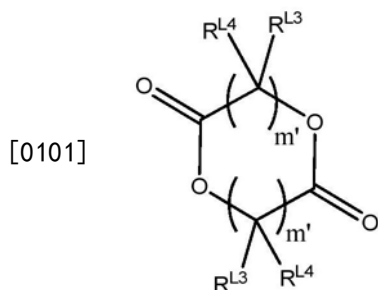
[0096] 术语内酯涉及在环中包含-C(=O)O-部分的任何环状化合物。优选地,可用于本发明的内酯具有下式:



[0098] 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:

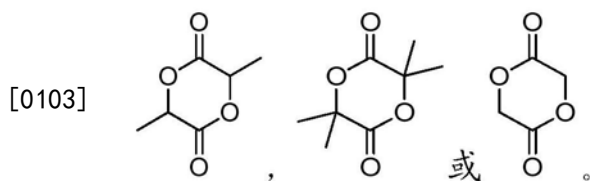


[0100] 术语交酯为含有两个酯基的环状化合物。优选地,可用于本发明的交酯具有下式:



[0102] 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:

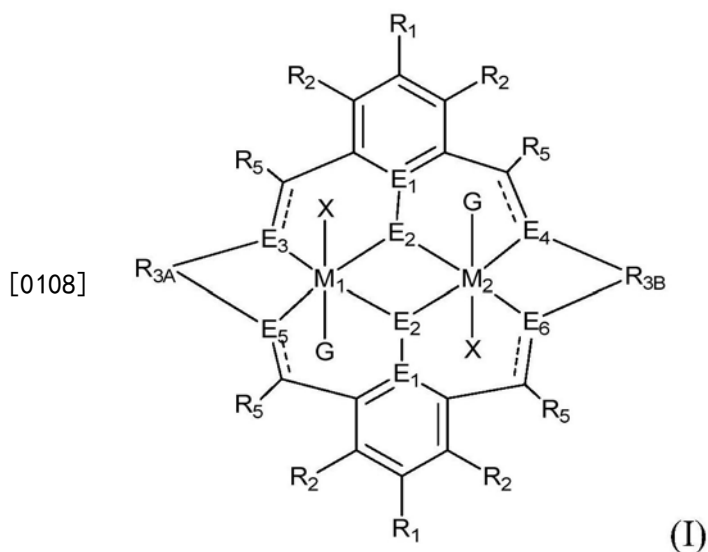


[0104] 本文所使用的术语“内酯和/或交酯”包括内酯、交酯以及内酯与交酯的组合。优选地,术语“内酯和/或交酯”意指内酯或交酯。

[0105] 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。

[0106] 详细描述

[0107] 在本发明的第一方面中,提供一种式(I)的催化剂:



[0109] 其中:

[0110]  $M_1$ 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、Ni(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>;

[0111]  $R_1$ 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;

[0112]  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 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；

[0113]  $R_5$ 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；

[0114]  $E_1$ 为C,  $E_2$ 为O、S或NH, 或 $E_1$ 为N且 $E_2$ 为O；

[0115]  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 各自独立地选自N、 $NR_4$ 、O和S, 其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为N时,  $\text{-----}$ 为 $\text{=====}$ , 且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为 $NR_4$ 、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；

[0116]  $X$ 独立地选自OC(O) $R^x$ 、OSO<sub>2</sub> $R^x$ 、OSOR $x$ 、OSO( $R^x$ )<sub>2</sub>、S(O) $R^x$ 、OR $x$ 、亚膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羧基、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；

[0117]  $R^x$ 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

[0118] 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；

[0119] 且其中：

[0120] i)  $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ；和/或

[0121] ii) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

[0122] 优选地, 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,  $R_2$ 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, 且为氢。

[0123] 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, 叔丁基、异丙基、甲基、甲氧基、氢、硝基、二甲亚砷、三烷基甲硅烷基例如三乙基甲硅烷基、甲硅烷基醚、卤素或苯基。最优选地,  $R_1$ 为叔丁基且 $R_2$ 为氢。

[0124]  $R_1$ 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,  $R_1$ 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 $R_2$ 。技术人员将理解, 当 $R_1$ 在每次出现时不同时, 这增加催化剂的不对称性。

[0125] 将理解, 基团 $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 可以是双取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基或杂炔基, 这些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, 或可以是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 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 为亚烷基诸如二甲基亚丙基时,  $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 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还分别涉及对于 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 陈述的亚烷基、亚芳基、亚环烷基等基团, 且可以是任选地被取代的。 $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 的示例的选择包括亚乙基、2,2-二甲基亚丙基、2,2-氟亚丙基、亚丙基、亚丁基、亚苯基、亚环己基或亚联苯基, 更优选地2,2-二甲基亚丙基、2,2-氟亚丙基、亚丙基、亚环己基或亚苯基。当 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 为亚环己基时, 其可以是外消旋的RR-或SS-形式。优选地,  $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 选自亚乙基、亚丙基、被取代的亚丙基诸如2,2-二(烷基)亚丙基、亚苯基或亚环己基, 更优选地,  $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 为2,2-二(甲基)亚丙基。

[0126] 当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 在每次出现时是相同的时， $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ 。还应理解，当至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 时， $R_{3A}$ 可以与 $R_{3B}$ 相同或不同。

[0127] 优选地，当 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ 时， $R_{3A}$ 可以是任选地被取代的亚烷基（例如任选地被取代的亚丙基，例如2,2-二甲基亚丙基、2,2-氟亚丙基或亚丙基），或任选地被取代的亚环烷基（诸如亚环己基），且 $R_{3B}$ 可以是任选地被取代的亚芳基（诸如亚苯基或亚联苯基）、或任选地被取代的亚烷基（例如任选地被取代的亚丙基，例如2,2-二甲基亚丙基、2,2-氟亚丙基、亚乙基或亚丙基）。

[0128] 在第一优选的实施方案中， $R_{3A}$ 为2,2-二甲基亚丙基，且 $R_{3B}$ 为亚苯基。

[0129] 在第二优选的实施方案中， $R_{3A}$ 为双取代的亚环烷基，其充当式(I)的催化剂中的两个氮中心之间的桥联基，且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基。

[0130] 在第三优选的实施方案中， $R_{3A}$ 为2,2-二甲基亚丙基，且 $R_{3B}$ 为亚丙基或亚乙基。

[0131] 在第四优选的实施方案中， $R_{3A}$ 为亚丙基，且 $R_{3B}$ 为2,2-二甲基亚丙基。 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 各自独立地选自N、 $NR_4$ 、O或S。技术人员应理解，当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为N时， $\text{-----}$ 为 $\text{=====}$ 。还应理解，当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为 $NR_4$ 、O或S时， $\text{-----}$ 为 $\text{-----}$ 。

[0132] 当 $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 是相同的时，至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

[0133] 优选地，当至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 时，每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ ，但 $R_4$ 基团中的至少一个不同于其余的 $R_4$ 基团。

[0134] 可选择地，当至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ ，且至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 为 $NR_4$ 时，其余的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 基团中的至少一个选自N、O或S。

[0135] 将理解，当 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ 时，每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 可以是相同的或不同的。

[0136] 优选地，当 $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ 时，每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 是相同的。当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的每一个是相同的时，优选地， $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的每一个为 $NR_4$ ，更优选地， $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的每一个为NH。

[0137] 将理解， $E_3$ 和 $E_5$ 可以是相同的， $E_3$ 和 $E_4$ 可以是相同的， $E_4$ 和 $E_6$ 可以是相同的， $E_4$ 和 $E_5$ 可以是相同的， $E_5$ 和 $E_6$ 可以是相同的和/或 $E_3$ 和 $E_6$ 可以是相同的。优选的是， $E_3$ 和 $E_5$ 是相同的，且 $E_4$ 和 $E_6$ 是相同的，且 $E_3$ 和 $E_5$ 不同于 $E_4$ 和 $E_6$ ，优选地， $E_3$ 和 $E_5$ 为S或O且 $E_4$ 和 $E_6$ 为N或 $NR_4$ （诸如NH）。可选择地， $E_3$ 和 $E_4$ 可以是相同的，且 $E_5$ 和 $E_6$ 可以是相同的，且 $E_3$ 和 $E_4$ 不同于 $E_5$ 和 $E_6$ ，优选地， $E_3$ 和 $E_4$ 为S且 $E_5$ 和 $E_6$ 为N或 $NR_4$ （诸如NH）。

[0138] 优选地，每个 $R_4$ 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，至少一个 $R_4$ 为氢。至少一个 $R_4$ 可以不同于其余的 $R_4$ 基团。当每个 $R_4$ 是相同的时，其优选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。 $R_4$ 的示例的选择包括氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基、苄基、苯基、-烷基-C(O)-OR<sub>19</sub>（如上文所定义，例如丙酸甲酯）、式-烷基-C=N的烷基脒或式烷基-C(O)-R<sub>19</sub>的烷基酮/烷基醛。另一示例的选择为甲基吡啶。

[0139] 优选地，每个 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 为 $NR_4$ 且 $R_4$ 基团中的一个是不同的，优选地 $E_4$ 是不同的。更优选地， $R_4$ 基团中的一个选自任选地被取代的烷基或杂烷基。还更优选地， $R_4$ 基团中的一个选自如上文所定义的甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基-C(O)-OR<sub>19</sub>，例如丙酸甲酯。优选地，

其余的R<sub>4</sub>基团为氢。

[0140] 优选地,每个E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>为NR<sub>4</sub>,且R<sub>4</sub>基团中的两个是不同的,优选地E<sub>3</sub>和E<sub>5</sub>是不同的或E<sub>4</sub>和E<sub>5</sub>是不同的。更优选地,R<sub>4</sub>基团中的两个选自任选地被取代的烷基或杂烷基。还更优选地,R<sub>4</sub>基团中的两个选自如上文所定义的甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基-C(O)-OR<sub>19</sub>,例如丙酸甲酯。优选地,其余的R<sub>4</sub>基团为氢。

[0141] 优选地,E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为NR<sub>4</sub>,且E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为N。更优选地,E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为NH且E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为N。还更优选地,E<sub>4</sub>和E<sub>6</sub>为NH且E<sub>3</sub>和E<sub>5</sub>为N,或E<sub>3</sub>和E<sub>5</sub>为NH且E<sub>4</sub>和E<sub>6</sub>为N。

[0142] 优选地,E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为S,且E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为NR<sub>4</sub>。更优选地,E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为S,且E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>中的两个为NH。还更优选地,E<sub>3</sub>和E<sub>5</sub>为S,且E<sub>4</sub>和E<sub>6</sub>为NH。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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、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。在特别优选的实施方案中,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、亚膦酸酯或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。

[0146] 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)。

[0147] X的示例的选择包括乙酸酯、三氟乙酰基、辛酸酯、碳酸酯、己酸2-乙酯、丁酸环己酯、二甲基磺酰基、乙基、甲基、甲氧基、异丙氧基、叔丁氧基、卤素(诸如氯化物、溴化物、碘化物、氟化物)、二异丙基酰胺或双(三甲基甲硅烷基)酰胺、苯氧基、正丁氧基、水杨酸酯、亚膦酸二辛酯、亚膦酸二苯酯等。优选地,X为乙酸酯。

[0148] M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Zn(II)、Cr(III)、Cr(II)、Co(III)、Co(II)、Cu(II)、Ni(II)、Ni(III)、Mn(III)、Mn(II)、Mg(II)、Fe(II)、Fe(III)、Ca(II)、Ge(II)、Ti(II)、Al(III)、Ti(III)、V(II)、V(III)、Ge(IV)或Ti(IV)。优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Zn(II)、Cr(III)、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)、Fe(II)和Fe(III),甚至更优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选



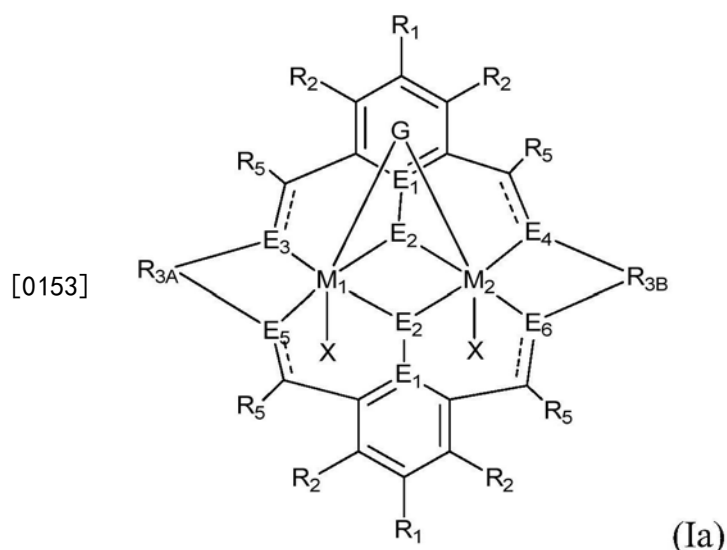
自Zn (II)、Cr (III)、Co (II)、Mn (II)、Ni (II)、Ni (III)、Mg (II)、Fe (II) 和Fe (III), 且甚至更优选地,  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Zn (II)、Ni (II)、Ni (III) 和Mg (II)。还更优选地,  $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Ni (II)、Ni (III) 或Mg (II)。优选地,  $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的。最优选地,  $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的且为Ni (II) 或Mg (II)。

[0149] 将理解, 当 $M_1$ 或 $M_2$ 为Cr (III)、Co (III)、Mn (III)、Ni (III) 或Fe (III) 时, 式(I)的催化剂将含有配位至金属中心的另一X基团, 其中X如上文所定义。还应理解, 当 $M_1$ 或 $M_2$ 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。将理解, 当 $M_1$ 或 $M_2$ 为Ge (IV) 或Ti (IV) 时, 两个G可以均不存在。

[0150] 当G并非不存在时, G为能够供给孤对电子的基团(即路易斯碱)。G可以是含氮路易斯碱。每个G可以是中性或带负电的。如果G是带负电的, 则将需要一个或更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)或膦鎓离子( $P(R^{12})_4^+$ ), 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。

[0151] 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、4-二甲氨基吡啶、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族基(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。将理解, G的一个或两个实例可以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。G可以是卤化物; 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。优选地, 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。应理解, G的一个或两个实例可以是带负电的(例如卤化物)。优选地, G的一个或两个实例是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)和二甲氨基吡啶(例如4-甲氨基吡啶)。

[0152] 将理解, 当G基团存在时, G基团可以与如式(I)中所示的单个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, 如下文式(Ia)中所示:



[0154] 其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{3B}$ 、 $R_4$ 、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 、 $E_6$ 、 $R_5$ 、 $M$ 、 $G$ 和 $X$ 如式(I)所定义。还应理解, $X$ 可以形成两个金属中心之间的桥。

[0155] 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。将理解,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。

[0156] 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是二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或更高级的聚集体。

[0157] 将理解,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。

[0158] 例如, $R_2$ 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)。

[0159] 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; $R_2$ 为氢; $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 是相同的或不同的,且选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基; $E_3$ 至 $E_6$ 是相同的或不同的且选自 $NR_4$ 、S、N或O; $R_4$ 为氢、任选地被取代的烷基或杂烷基;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; $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基;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; $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X,优选地, $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X和Zn(II)。优选地, $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的,且选自Ni(II)或Mg(II)。

[0160] 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; $R_2$ 为氢; $R_{3A}$ 为被取代的或未被取代的亚环烷基或亚烷基,且 $R_{3B}$ 为被取代的或未被取代的亚烷基或亚芳基; $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ ; $R_4$ 为氢;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； $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基；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； $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X，优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X和Zn(II)。还更优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Ni(II)、Ni(III)或Mg(II)。优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的，且选自Ni(II)或Mg(II)。

[0161] 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； $R_2$ 为氢； $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 是相同的且为被取代的或未被取代的亚烷基； $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 中的每一个为 $NR_4$ ，其中 $R_4$ 基团中的一个不同于其余的 $R_4$ 基团且选自任选地被取代的烷基或杂烷基且其余的 $R_4$ 基团为氢；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、亚磷酸酯或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； $R^x$ 为烷基、烯基、炔基、杂烷基、芳基、杂芳基或烷基芳基；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； $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X，优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X和Zn(II)。还更优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Ni(II)、Ni(III)或Mg(II)。优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的，且选自Ni(II)或Mg(II)。

[0162] 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； $R_2$ 为氢； $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基； $E_3$ 至 $E_6$ 选自N、 $NR_4$ 、S或O； $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基；每个X是相同的，且选自OC(O) $R^x$ 、OR $^x$ 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； $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)和Fe(III)-X，优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X和Zn(II)。还更优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Ni(II)、Ni(III)或Mg(II)。优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的，且选自Ni(II)或Mg(II)；其中：

[0163] i)  $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ；和/或

[0164] ii) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

[0165] 更优选地， $R_1$ 在两次出现时是相同的，且选自任选地被取代的烷基； $R_2$ 为氢； $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基； $E_3$ 至 $E_6$ 在每次出现时为 $NR_4$ ； $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基；每个X是相同的，且选自OC(O) $R^x$ 、OR $^x$ 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； $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X和Zn(II)。还更优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 独立地选自Ni(II)、Ni(III)或Mg(II)。优选地， $M_1$ 和 $M_2$ 是相同的，且选自Ni(II)或Mg(II)；其中：

[0166] (a)  $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ；和/或

[0167] (b) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

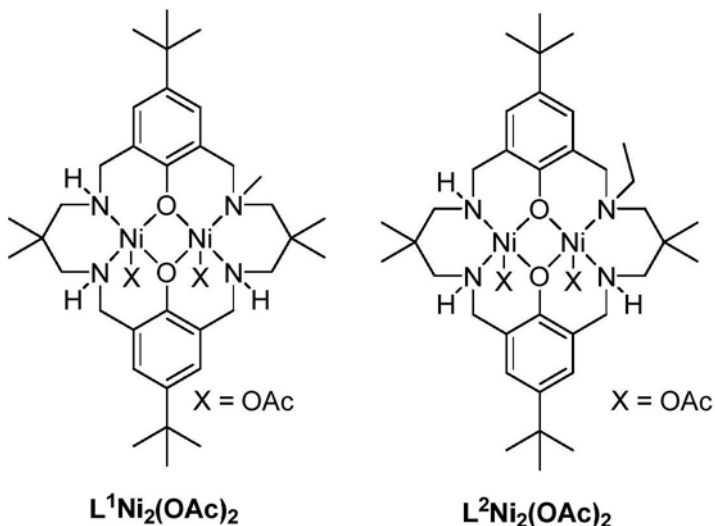
[0168] 还更优选地， $R_1$ 在两次出现时是相同的，且为叔丁基； $R_2$ 为氢； $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自亚丁基、

亚苯基、亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基;E<sub>3</sub>至E<sub>6</sub>在每次出现时为NR<sub>4</sub>;R<sub>4</sub>选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基-C(O)-OR<sub>19</sub>(如上文所定义),优选地丙酸甲酯;每个X是相同的,且为OAc;M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X和Zn(II)。还更优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>独立地选自Ni(II)、Ni(III)或Mg(II)。优选地,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>是相同的,且选自Ni(II)或Mg(II);其中:

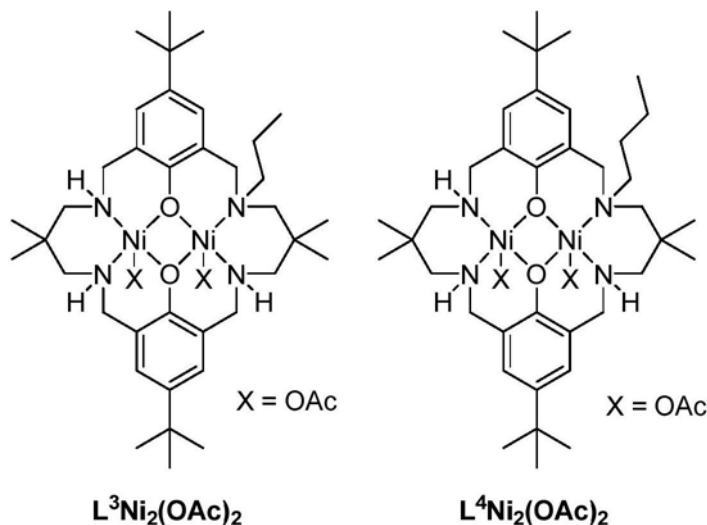
[0169] i) R<sub>3A</sub>不同于R<sub>3B</sub>;和/或

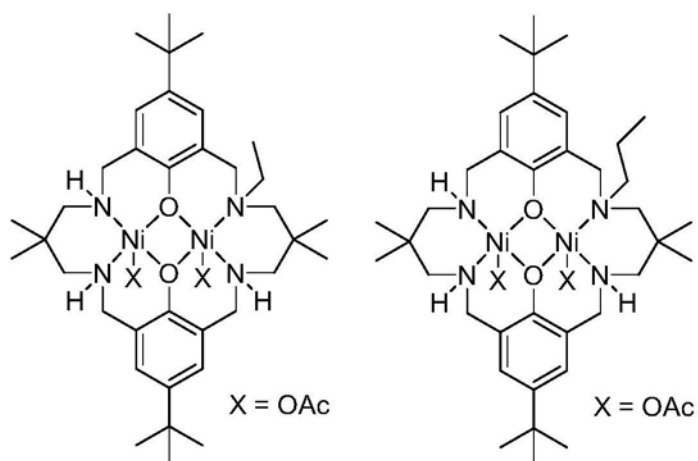
[0170] ii) 至少一次出现时的E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>不同于其余出现时的E<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、E<sub>5</sub>和E<sub>6</sub>。

[0171] 第一方面的示例的催化剂如下:

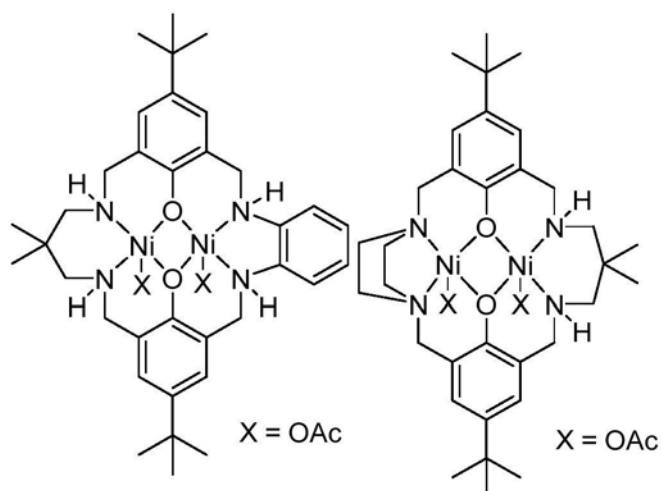
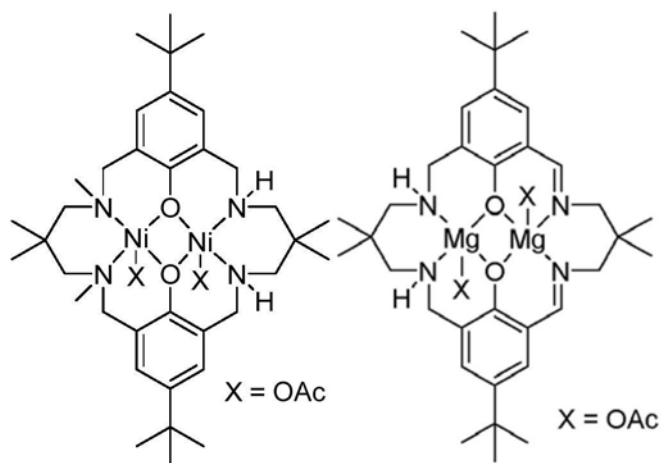


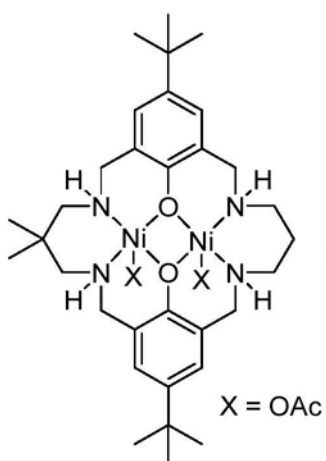
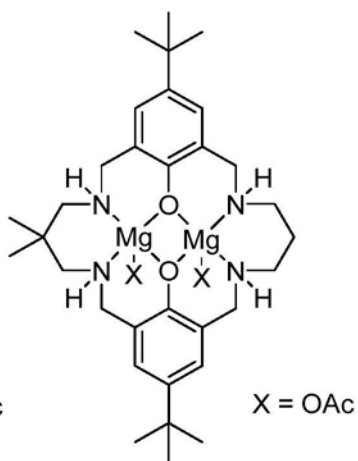
[0172]



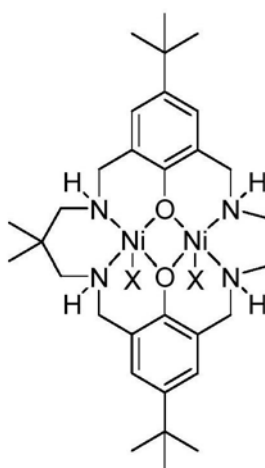
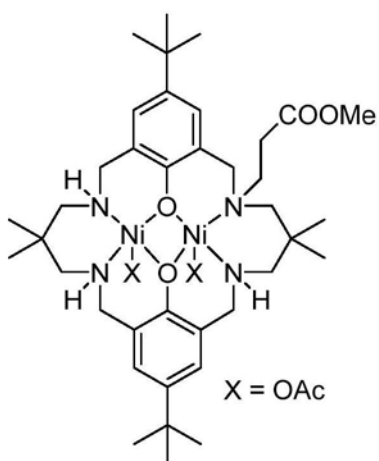
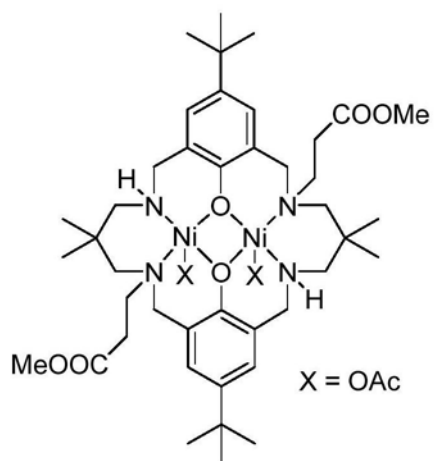
 $\text{L}^2\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^3\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$ 

[0173]

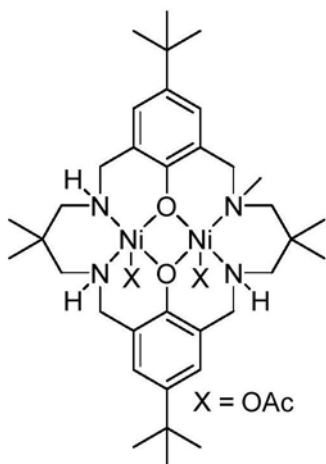
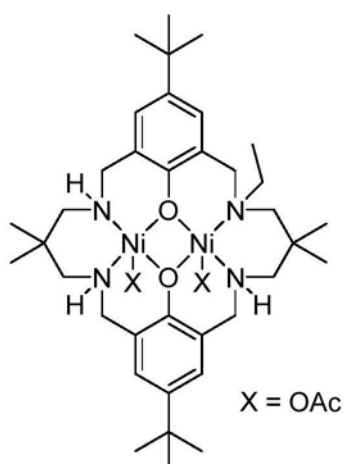
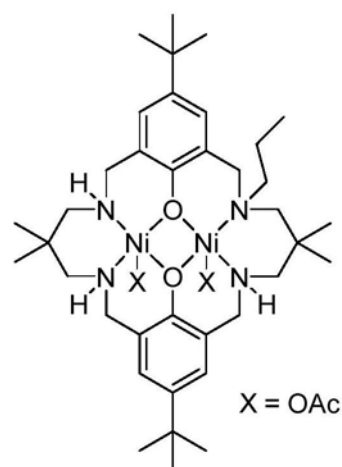
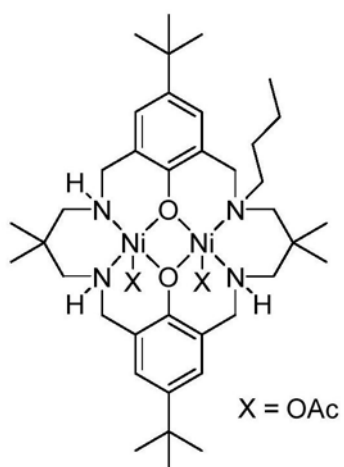
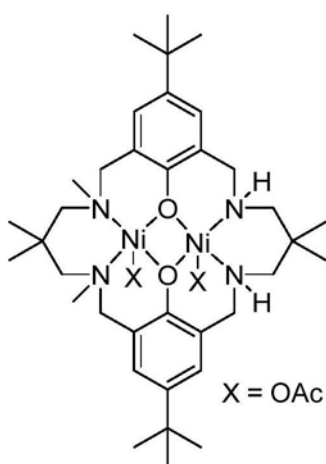
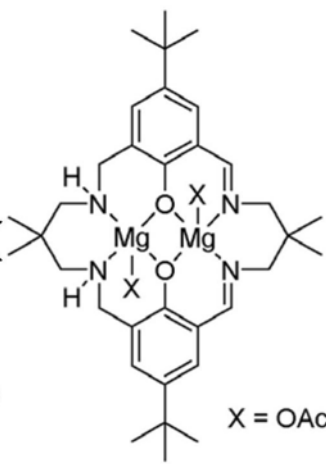
 $\text{L}^5\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^6\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $[\text{L}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$

 $\text{L}^9\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^9\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$ 

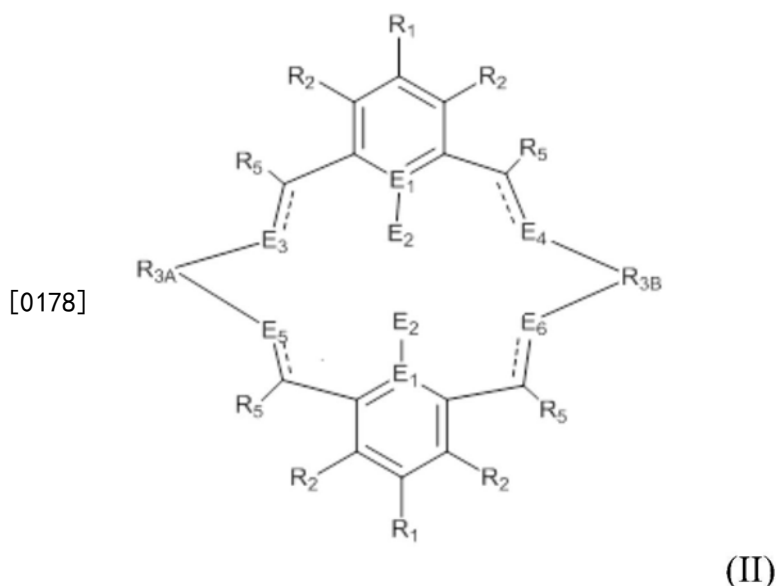
[0174]

 $\text{L}^{10}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^{12}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$  $\text{L}^{13}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$ 

[0175] 更优选地,式(I)的催化剂为:

**L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>****L<sup>2</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>****L<sup>3</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>****L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>****L<sup>7</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>****[L<sup>8</sup>亚胺Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

[0177] 在本发明的第二方面中,提供了式(II)的配位体:



[0179] 其中：

[0180]  $R_1$ 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；

[0181]  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 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；

[0182]  $R_5$ 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；

[0183]  $E_1$ 为C,  $E_2$ 为OY、S或NH, 或 $E_1$ 为N且 $E_2$ 为O；

[0184] Y为氢或碱金属；

[0185]  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 各自独立地选自N、 $NR_4$ 、O和S, 其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为N时,  $\text{-----}$ 为 $\text{=====}$ , 且其中当 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 或 $E_6$ 中的任一个为 $NR_4$ 、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；

[0186] 且其中：

[0187] i)  $R_{3A}$ 不同于 $R_{3B}$ ; 和/或

[0188] ii) 至少一次出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 不同于其余出现时的 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 。

[0189] 上文关于第一方面限定的所有优选的特征关于第二方面适用。特别地, 关于基团 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{3B}$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 和 $E_6$ 的所有优选的特征同样适用于第二方面。

[0190] 优选地, Y选自氢、锂、钠、钾、铷、铯或钫。优选地, Y为氢或锂。

[0191] 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;  $R_2$ 为氢;  $R_{3A}$ 和 $R_{3B}$ 选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基;  $E_3$ 至 $E_6$ 为N、 $NR_4$ 、S或O;  $R_4$ 选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基；



[0192] 其中：

[0193] iii)  $R_{3A}$  不同于  $R_{3B}$ ；和/或

[0194] iv) 至少一次出现时的  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$  和  $E_6$  不同于其余出现时的  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$  和  $E_6$ 。

[0195] 更优选地， $R_1$  在两次出现时是相同的，且选自任选地被取代的烷基； $R_2$  为氢； $R_{3A}$  和  $R_{3B}$  选自被取代的或未被取代的亚烷基、被取代的或未被取代的亚环烷基和被取代的或未被取代的亚芳基； $E_3$  至  $E_6$  在每次出现时为  $NR_4$ ； $R_4$  选自氢或任选地被取代的烷基或杂烷基；

[0196] 其中：

[0197] i)  $R_{3A}$  不同于  $R_{3B}$ ；和/或

[0198] ii) 至少一次出现时的  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$  和  $E_6$  不同于其余出现时的  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$  和  $E_6$ 。

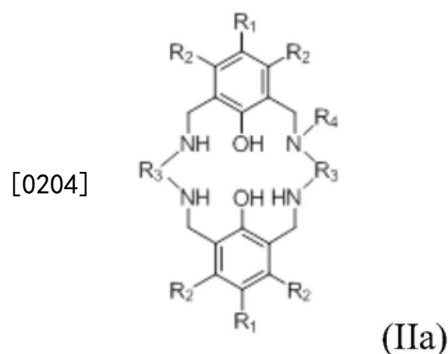
[0199] 还更优选地， $R_1$  在两次出现时是相同的且为叔丁基； $R_2$  为氢； $R_{3A}$  和  $R_{3B}$  选自亚叔丁基、亚苄基、亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基； $E_3$  至  $E_6$  在每次出现时为  $NR_4$ ； $R_4$  选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基或-烷基- $C(0)-OR_{19}$  (如上文所定义)，优选地丙酸甲酯；

[0200] 其中：

[0201] i)  $R_{3A}$  不同于  $R_{3B}$ ；和/或

[0202] ii) 至少一次出现时的  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$  和  $E_6$  不同于其余出现时的  $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$  和  $E_6$ 。

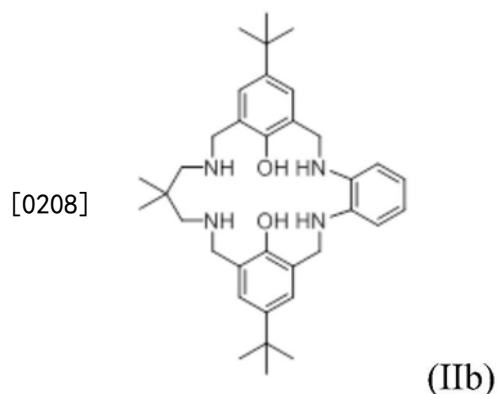
[0203] 还更优选地，式 (II) 的配位体为：



[0205] 其中：

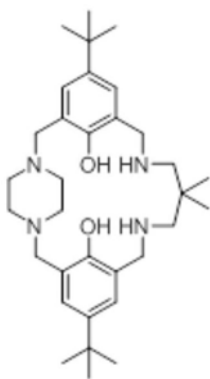
[0206]  $R_1$  为叔丁基； $R_2$  为氢； $R_3$  为 2,2-二甲基亚丙基；且  $R_4$  选自甲基、乙基、丙基或丁基；

[0207] 或式 (II) 的配位体为：



[0209] 或式 (II) 的配位体为：

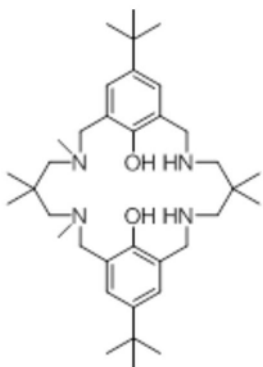
[0210]



(IIc)

[0211] 或式 (II) 的配位体为:

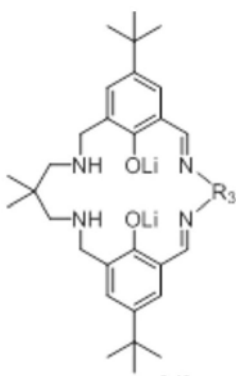
[0212]



(IIId)

[0213] 或式 (II) 的配位体为:

[0214]



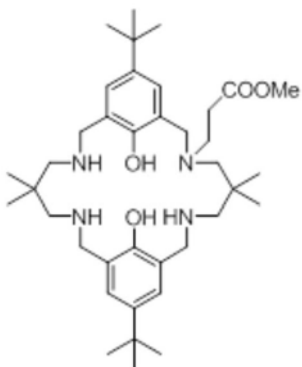
(IIe)

[0215] 其中:

[0216] R<sub>3</sub>选自2,2-二甲基亚丙基、亚丙基或亚乙基;

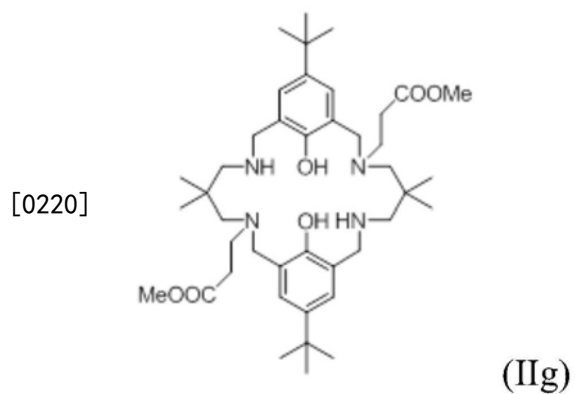
[0217] 或式 (II) 的配位体为:

[0218]

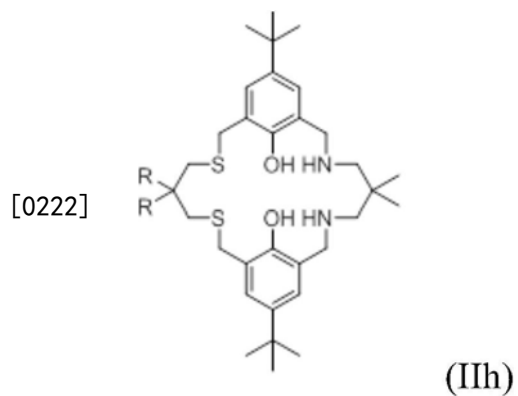


(IIIf)

[0219] 或式 (II) 的配位体为:



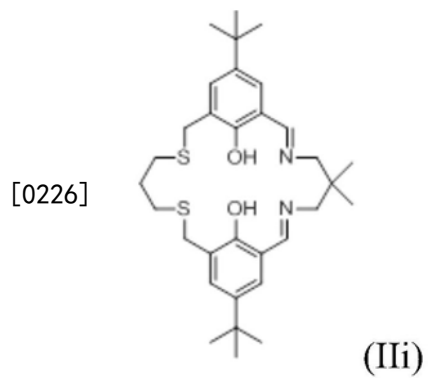
[0221] 或式 (II) 的配位体为:



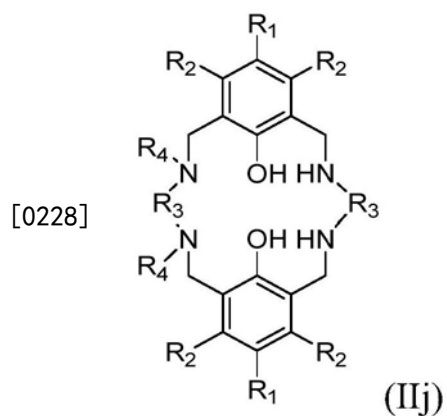
[0223] 其中:

[0224] R为甲基或氢;

[0225] 或式 (II) 的配位体为:



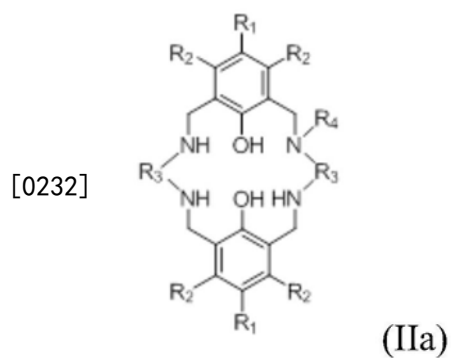
[0227] 或式 (II) 的配位体为:



[0229] 其中：

[0230]  $R_1$ 为叔丁基； $R_2$ 为氢； $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基；且 $R_4$ 为甲基、乙基、丙基或丁基。优选地， $R_4$ 为甲基。

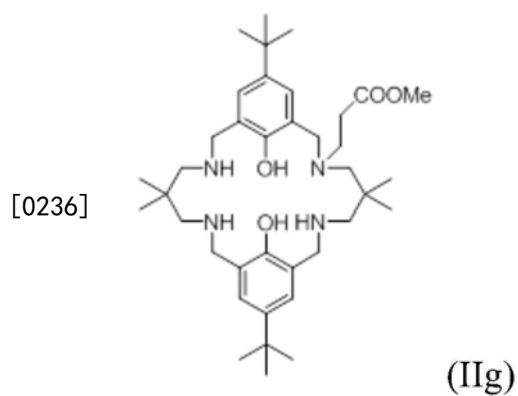
[0231] 还更优选地，式(II)的配位体包含至少一个N-取代基，且可以选自：



[0233] 其中：

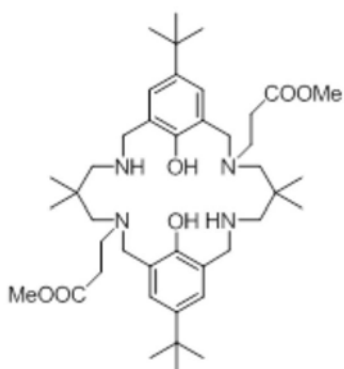
[0234]  $R_1$ 为叔丁基； $R_2$ 为氢； $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基；且 $R_4$ 选自甲基、乙基、丙基或丁基；

[0235] 或：



[0237] 或：

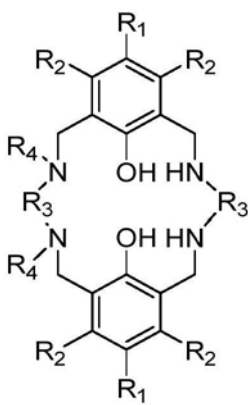
[0238]



(IIh)

[0239] 或:

[0240]



(IIj)

[0241] 其中:

[0242]  $R_1$ 为叔丁基; $R_2$ 为氢; $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基;且 $R_4$ 为甲基、乙基、丙基或丁基。优选地, $R_4$ 为甲基。

[0243] 在第三方面中,本发明延伸至制备分别地根据第二方面和第一方面或如本文以其他方式所定义的配位体、络合物和催化剂的工艺。

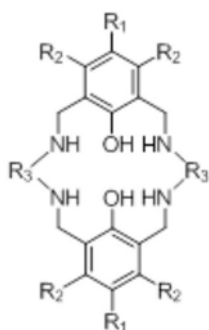
[0244] 在本发明的第四方面中,提供一种具有四胺基苯酚配位球的对称配位体的不对称N-取代的工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0245] a) 用任选地被取代的亚烷基保护对称配位体的配位球的胺基中的至少两个;

[0246] b) 用取代基不对称地N-取代步骤(a)的产物的经保护的胺基中的一个或更多个。

[0247] 优选地,对称配位体包括式(IV):

[0248]

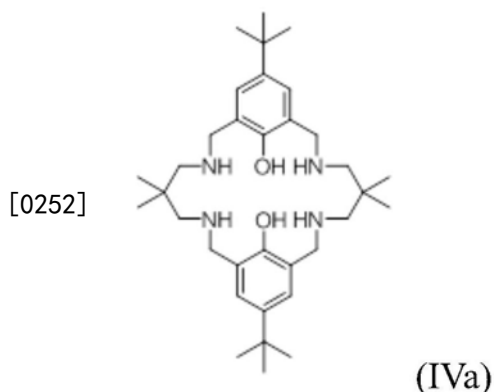


(IV)

[0249] 其中:

[0250]  $R_1$ 和 $R_2$ 如上文关于第二方面所定义,且 $R_3$ 关于第二方面被定义为 $R_{3A}$ 或 $R_{3B}$ 。

[0251] 因此更优选地,式(IVa)的对称配位体为:



[0253] 优选地,任选地被取代的亚烷基选自任选地被取代的亚甲基或亚乙基。

[0254] 优选地,任选地被取代的亚烷基来源于保护试剂。因此优选地,步骤(a)包括使对称配位体与包含任选地被取代的烷基的保护试剂反应。优选地,保护试剂为醛,更优选地选自甲醛或苯甲醛的醛。

[0255] 优选地,步骤(a)包括通过在相邻胺基或酚基之间形成桥联基保护对称配位体的配位球的胺基中的两个或更多个。优选地,桥联基为任选地被取代的亚烷基,且选自任选地被取代的亚甲基或亚乙基。

[0256] 优选地,步骤(a)的产物包含在配位球的相邻氮原子之间的一对任选地被取代的亚烷基桥。

[0257] 优选地,步骤(a)在可以是用于保护试剂的任何合适的溶剂例如甲醇或THF的溶剂的存在下进行。

[0258] 优选地,步骤(a)包括与保护试剂接触持续足以完成或大体上完成反应的时间。合适的接触时间在30分钟与15小时之间,优选地持续2小时与8小时之间,最优选地持续约6小时。

[0259] 优选地,步骤(a)在合适的温度下进行。合适的温度可以是在-25℃至75℃例如0℃至50℃、典型地15-30℃的范围内,诸如室温(约21℃)。

[0260] 优选地,步骤(b)包括通过例如用烯烃(诸如丙烯酸酯或丙烯腈)氢胺化或通过使用烷基化剂,用N-取代剂不对称地N-取代步骤(a)的产物的经保护的胺基中的一个或更多个。

[0261] 优选地,取代基为如上文所定义的R<sub>4</sub>基团。因此优选地,胺基中的一个或更多个被取代以形成NR<sub>4</sub>基团。

[0262] 优选地,步骤(b)包括用取代基不对称地N-取代步骤(a)的产物的经保护的胺基中的一个或更多个。更优选地,步骤(b)包括通过使步骤(a)的产物与N-取代剂反应,用取代基不对称地N-取代步骤(a)的产物的经保护的胺基中的一个或更多个。

[0263] 优选地,N-取代剂为烷基化剂或烯烃,诸如活化的烯烃,例如丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、烷基乙烯基酮或丙烯腈,更优选地,烷基化剂包括式R<sub>4</sub>X。优选地,X为卤化物、甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯,更优选地,X为碘。在一个优选的实施方案中,R<sub>4</sub>X选自碘甲烷、碘乙烷、1-碘丙烷或1-碘丁烷。

[0264] 优选地,步骤(b)在可以是用于N-取代剂的任何合适的溶剂例如甲醇、二氯甲烷或THF的溶剂的存在下进行。

[0265] 优选地,步骤(b)包括与N-取代剂接触持续足以完成或大体上完成反应的时间。合适的接触时间是在12小时与22小时之间,更优选地在14小时与18小时之间,最优选地持续约16小时。

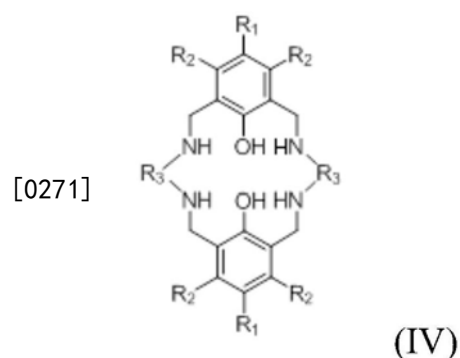
[0266] 优选地,步骤(b)在合适的温度下进行。合适的温度可以是在20℃至90℃之间,更优选地在23℃至80℃之间,最优选地在约25-50℃。

[0267] 该方法还可以包括步骤(c),水解相邻胺基之间的任选地被取代的亚烷基桥联基。

[0268] 优选地,步骤(c)的水解通过使步骤(b)的产物与酸、更优选地与HCl反应且随后分离材料来进行。

[0269] 任选地,该方法还可以包括形成具有四胺基苯酚配位球的对称配位体的上游步骤。

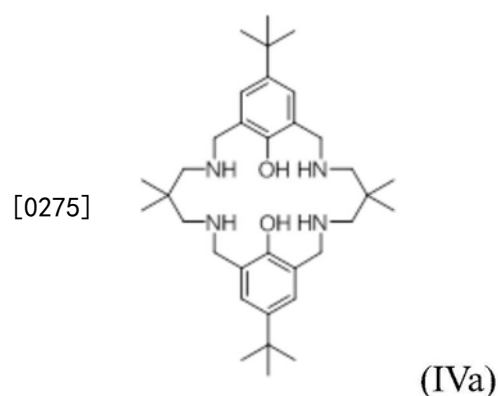
[0270] 优选地,该方法还包括形成包括式(IV)的对称配位体的上游步骤:



[0272] 其中:

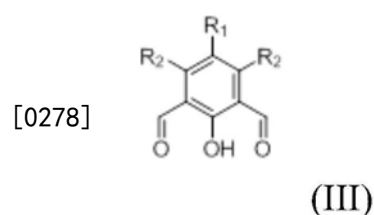
[0273] R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>如上文关于第二方面所定义,且R<sub>3</sub>关于第二方面被定义为R<sub>3A</sub>或R<sub>3B</sub>。

[0274] 因此更优选地,该方法还包括形成包括式(IVa)的对称配位体的上游步骤:



[0276] 优选地,上游步骤包括(1)形成具有四胺基苯酚配位球的对称配位体,和(2)将亚胺基还原为胺基。

[0277] 优选地,上游步骤(1)包括由式(III)的化合物形成具有四胺基苯酚配位球的对称配位体:



[0279] 其中 $R_1$ 和 $R_2$ 如上文所定义。

[0280] 更优选地,上游步骤(1)包括使式(III)的化合物与式 $H_2N-R_3-NH_2$ 的胺反应,其中 $R_3$ 如上文所定义。

[0281] 上游步骤(1)可以在合适的溶剂、酸和电解质的存在下进行。

[0282] 溶剂可以是用于上游步骤(1)的反应物的任何合适的溶剂,例如甲醇或THF。更优选地,溶剂为甲醇。

[0283] 优选地,上游步骤(2)包括使上游步骤(1)的产物与还原剂反应。

[0284] 合适的还原剂对本领域技术人员是已知的,例如硼氢化钠或氢气。

[0285] 优选地,上游步骤(2)在溶剂的存在下进行,该溶剂可以是用于上游步骤(2)的反应物的任何合适的溶剂,例如甲醇或THF。更优选地,溶剂为甲醇。

[0286] 在一个优选的实施方案中,该工艺包括以下步骤:

[0287] (a) 形成具有四胺基苯酚配位球的对称配位体;

[0288] (b) 将步骤(a)的产物的亚胺基还原为胺基;

[0289] (c) 用任选地被取代的亚烷基保护步骤(b)的产物的胺基;

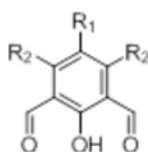
[0290] (d) 用取代基不对称地N-取代步骤(c)的产物的经保护的胺基中的一个或多个;

[0291] (e) 使步骤(d)的产物的任选地被取代的亚烷基水解以除去亚烷基桥联基;

[0292] (f) 任选地中和步骤(e)的产物。

[0293] 在一个更优选的实施方案中,该工艺包括以下步骤:

[0294] (a) 使式(III)的化合物与式 $H_2N-R_3-NH_2$ 的胺反应以形成具有四胺基苯酚配位球的配位体;



[0295]

(III)

[0296] (b) 将步骤(a)的产物的亚胺基还原为胺基;

[0297] (c) 通过在相邻胺基之间形成桥联基保护步骤(b)的产物的胺基,其中桥联基为任选地被取代的亚烷基;

[0298] (d) 用N-取代剂不对称地N-取代步骤(c)的产物的经保护的胺基中的一个或多个;

[0299] (e) 使步骤(d)的产物的任选地被取代的亚烷基水解;

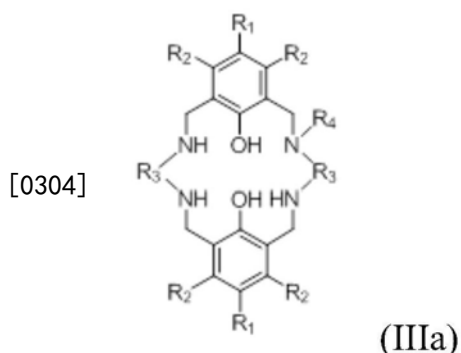
[0300] (f) 任选地中和步骤(e)的产物;

[0301] 其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和X如关于第二方面所定义。

[0302] 优选地,所产生的不对称配位体为根据第二方面的配位体。

[0303] 优选地,根据第二方面的配位体为式(IIa)的配位体:





[0305] 其中：

[0306]  $R_1$ 为叔丁基； $R_2$ 为氢； $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基；且 $R_4$ 选自甲基、乙基、丙基或丁基。

[0307] 优选地，在式IV中， $R_1$ 为叔丁基； $R_2$ 为氢； $R_3$ 为2,2-二甲基亚丙基。

[0308] 在本发明的第五方面中，第一方面的催化剂能够使(i)二氧化碳与环氧化物，(ii)环氧化物与酸酐，以及(iii)交酯和/或内酯聚合。因此，在本发明的第五方面中，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。

[0309] 第五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通过WO 2013/034750中的式(II)所限定的链转移剂，该文献的全部内容据此通过引用并入。例如，链转移剂可以是水，或可以包含至少一个胺(-NHR)、醇(-OH)或硫醇(-SH)部分。

[0310] 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、苯酚、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、2,2-双(甲醇)-1,3-丙二醇、二(三羟甲基丙烷))、多元醇(例如D-(+)-葡萄糖、二季戊四醇或D-山梨醇)、二羟基封端的聚酯(例如聚乳酸)、二羟基封端的聚醚(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、二胺封端的聚醚、二胺封端的聚酯、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、羧酸和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(包括吡喃糖和呋喃糖形式)。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)丙烷、三(甲醇)丁烷、季戊四醇、聚(丙二醇)、甘油、单乙二醇和二乙二醇、丙二醇、三(甲醇)硝基丙烷、三(甲醇)乙烷、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和水。

[0311] 第五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。

[0312] 当第五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。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,环氧化物可以在被添加至包含催化剂的反应混合物之前被蒸馏。

[0313] 本发明的第五方面的工艺可以在1个至100个大气压、优选地在1个至40个大气压诸如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。

[0314] 本发明的第五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。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。

[0315] 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五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。催化剂及工艺可以在多达250℃的温度下操作。

[0316] 本发明的第五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,用于工艺的催化负载优选地在1:1,000-300,000催化剂:环氧化物的范围内,更优选地在1:10,000-100,000催化剂:环氧化物的区域内,甚至更优选地在1:50,000-100,000催化剂:环氧化物的区域内。当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。

[0317] 第一方面的催化剂,且特别地其中M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>均选自Ni(II)和Mg(II)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小时至约6小时。

[0318] 第五方面的工艺可以在间歇反应器或连续反应器中进行。

[0319] 将理解,上文关于第五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可以适用于第五方面且可以在作必要修改后以组合存在。

[0320] 本发明的第六方面提供了本发明的第五方面的工艺的产物。本发明的第五方面的所有优选的特征在作必要修改后可以适用于本发明的第六方面。

[0321] 当第五方面的工艺在链转移剂的存在下进行,该工艺产生在大体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)。“大体上”意指所得聚合物链的至少90%,优选地所得聚合物链的至少95%,且甚至更优选地所得聚合物链的至少98%且甚至更优选地至少约99%在所有末端处以羟基封端。为了使所得聚合物链的至少90%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。为了使所得聚合物链的至少95%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。为了使所得聚合物链的至少98%在所有末端处被羟基封端,优选的是,第五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,由第五方面的工艺获得的多元醇被认为形成本发明的第六方面的一部分。

[0322] 第五方面中提及的链转移剂可以用于控制第六方面的聚合物产物的分子量 ( $M_n$ )。优选地,第六方面的聚合物产物的分子量 ( $M_n$ ) 大于约200g/mol。第六方面的聚合物产物的分子量 ( $M_n$ ) 可以从约200g/mol至约200,000g/mol。由第五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。

[0323] 可能的是, 通过向第五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。

[0324] 还可能的是, 由第五方面的工艺产生 $M_n$ 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) 的情况下进行第五方面的工艺来产生。

[0325] 由第五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峰或宽的分子量分布聚合物。

[0326] 由第五方面的工艺产生的聚合物 (例如聚碳酸酯, 诸如PCHC或PPC) 是在制备各种共聚材料中有用的构建块 (building block)。由第五方面的工艺产生的聚合物可以经历另外的反应, 例如以产生聚合产物, 诸如聚脲或多元胺。这些工艺和反应对应技术人员是熟知的 (例如参考WO2013/034750)。

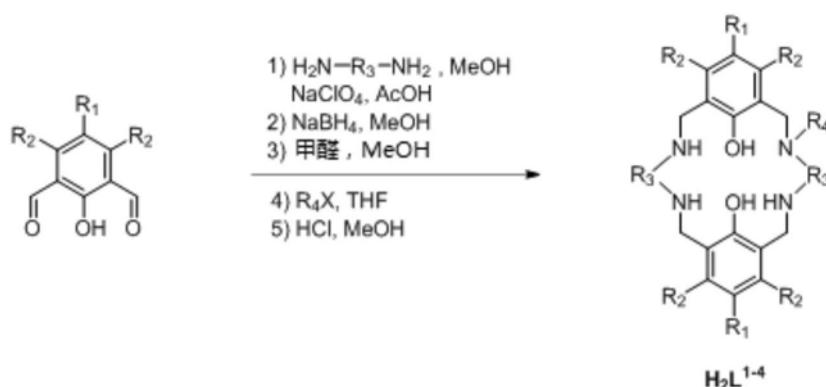
[0327] 由第五方面的工艺产生的聚碳酸酯多元醇或聚酯多元醇可以用于常规地使用多元醇的各种应用和产品中, 包括粘合剂 (诸如热熔性粘合剂和结构粘合剂)、结合剂 (诸如林产品结合剂、铸芯结合剂 (foundry core binder) 及橡胶屑结合剂 (rubber crumb binder))、涂层 (诸如粉末涂层、运输 (例如机动车或船用) 涂层、快速固化涂层、自愈合涂层、顶部涂层及底漆、清漆及用于海洋应用例如石油钻塔的涂层)、弹性体 (诸如浇铸弹性体、纤维/氨纶弹性体、鞋类弹性体、RIM/RRIM弹性体、合成皮革弹性体、技术微孔弹性体和TPU弹性体)、柔性泡沫 (诸如黏弹性泡沫)、刚性泡沫 (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。

[0328] 将理解, 由第五方面的工艺产生的聚碳酸酯多元醇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。

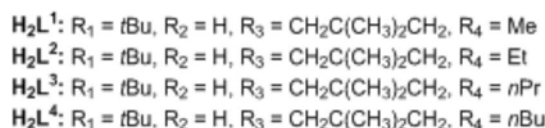
[0329] 聚碳酸酯, 且特别是 $M_n$ 大于约20,000g/mol的聚碳酸酯 (例如在不将链转移剂添加至第五方面的工艺的情况下产生的) 可以具有许多有益性质, 包括高强度、高韧性、高光泽度、高透明度、低混浊度、高阻气 (例如氧气和二氧化碳) 或阻水性质、阻燃性、抗UV性、高耐久性、刚度和硬度、与塑化剂的相容性、宽尺寸稳定性温度、生物降解性和生物相容性以及与LDPE相当的弹性模量和屈服强度。因此, 这些聚合物可以用于各种应用以及产品中, 诸如电子部件、建筑材料、数据储存产品、机动车和飞行器产品、安全部件、医疗应用、移动电话、包装 (包括瓶子)、光学应用 (诸如安全玻璃、挡风玻璃等)。

## 实施例

[0330] 实施例1:合成不对称配位体 $H_2L^{1-4}$



[0331]



[0332] 配位体 $H_2L^{1-4}$ 通过以下方法制备:

[0333] 四胺基苯酚配位体可以由以下工艺(步骤1和步骤2)形成:

[0334] 向圆底烧瓶添加4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚(1.20g, 5.80mmol)、 $NaClO_4$ (2.81g, 23.2mmol)、乙酸(0.66mL, 11.6mmol)和甲醇(90mL)。将此溶液加热至70℃同时搅拌,当溶液开始沸腾时,2,2-二甲基-1,3-丙二胺(0.70mL, 5.8mmol)缓慢添加在甲醇(30mL)中。允许黄色反应混合物冷却至室温,且处于搅拌持续24小时,其后,亮橙色沉淀物被过滤且用冷(-78℃)甲醇(1.85g, 95%)洗涤。将产物悬浮于甲醇(180mL)中。将悬浮液冷却至0℃且缓慢添加 $NaBH_4$ (2.65g, 69.9mmol)。随着添加 $NaBH_4$ ,橘红色悬浮液变为澄清溶液。缓慢添加水,且溶液变得浑浊。在开始形成沉淀物后,混合物被搁置过夜且滤出作为白色固体的 $H_2L^{11}$ (1.21g, 88%)。

[0335] 在室温(RT)下向所得产物(20.8mmol)在甲醇(500mL)中的溶液添加甲醛溶液(37%于水中, 104mmol)。反应在RT下搅拌持续15小时,其后,反应混合物被过滤且滤饼用MeOH和水洗涤。所得白色粉末被转移至圆底烧瓶。添加甲苯且在减压下蒸发以共沸除去残余水,得到作为白色粉末的期望的产物(17.2mmol)。在25℃下将 $R_4X$ (碘甲烷、碘乙烷、1-碘丙烷或1-碘丁烷, 104mmol)添加至此白色粉末(10.4mmol)在无水THF(120mL)中的搅拌的溶液,直至认为反应完成。白色沉淀物形成于反应混合物中且通过抽吸过滤收集。用THF洗涤滤饼。所得白色粉末转移至圆底烧瓶且在高真空下干燥持续若干小时。将此溶解(7.3mmol)于MeOH和浓HCl(水溶液)(1:1)中且在回流时置于设定至75℃的加热块(heating block)中且搅拌持续15h。此后,允许略黄色溶液冷却至RT且用 $K_2CO_3$ 饱和水溶液中和,诱使产物作为白色固体从溶液中沉淀出。收集此固体且干燥。

[0336]  $H_2L^1$ :  $^1H$  NMR (400MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.05 (d,  $J=2.4$ Hz, 1H), 7.02 (d,  $J=2.4$ Hz, 1H), 6.89 (d,  $J=2.5$ Hz, 1H), 6.85 (d,  $J=2.5$ Hz, 1H), 3.74 (s, 2H), 3.61 (s, 2H), 3.54 (s, 2H), 3.51 (s, 2H), 2.50 (s, 2H), 2.39 (s, 2H), 2.37 (s, 2H), 2.29 (s, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.30 (3) (s, 9H), 1.29 (6) (s, 9H), 0.93 (s, 6H), 0.92 (s, 6H)。

[0337] MS (ESI)  $m/z$ : 567.5 ( $[M+H]^+$ , 100%)。

[0338]  $\text{H}_2\text{L}^2$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.08 (m, 2H), 6.87 (m, 2H), 3.77 (s, 2H), 3.58 (s, 2H), 3.53 (s, 4H), 2.55 (s, 2H), 2.53 (q,  $J=7.0\text{Hz}$ , 2H), 2.41 (s, 2H), 2.33 (s, 4H), 1.34 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 1.07 (t,  $J=7.0\text{Hz}$ , 3H), 0.94 (s, 6H), 0.92 (s, 6H).

[0339] MS (ESI)  $m/z$ : 581.5 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

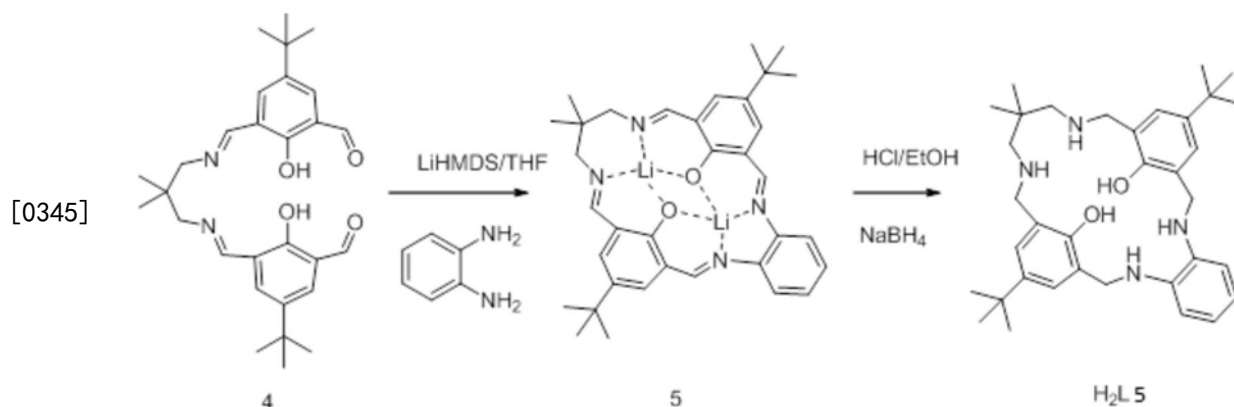
[0340]  $\text{H}_2\text{L}^3$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.11 (m, 2H), 6.84 (m, 2H), 3.76 (s, 2H), 3.52 (s, 2H), 3.50 (m, 4H), 2.54 (s, 2H), 2.48 (m, 2H), 2.38 (s, 2H), 2.32 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.34 (s, 18H), 0.93 (s, 6H), 0.91 (s, 6H).

[0341] MS (ESI)  $m/z$ : 595.5 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%), 581.5 ( $[\text{M}-\text{CH}_3+\text{H}]^+$ , 30%).

[0342]  $\text{H}_2\text{L}^4$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.11 (m, 2H), 6.83 (m, 2H), 3.75 (s, 2H), 3.51 (m, 6H), 2.53 (s, 2H), 2.49 (m, 2H), 2.38 (s, 2H), 2.32 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.34 (s, 18H), 0.94 (q,  $J=7.3\text{Hz}$ , 3H), 0.93 (s, 6H), 0.91 (s, 6H).

[0343] MS (ESI)  $m/z$ : 609.5 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%), 595.5 ( $[\text{M}-\text{CH}_3+\text{H}]^+$ , 10%), 581.5 ( $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$ , 10%).

[0344] 实施例2: 合成不对称配位体  $\text{H}_2\text{L}^5$



[0346] 将4-叔丁基-2,6-二甲酰基苯酚 (4mmol) 和1,3-二氨基-2,2-二甲基丙烷 (2mmol) 各自溶解于EtOH (分别地15mL和10mL) 中。溶液加温至沸腾, 然后在搅拌下逐滴添加胺的溶液, 得到颜色立即变化为更深的黄色。在搅拌过夜之后, 收集沉淀物, 用冷乙醇 (2x5mL)、戊烷 (1x5mL) 洗涤, 然后在真空下干燥, 得到4.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.45 (br s, 2H), 10.56 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 3.58 (s, 4H), 1.34 (s, 18H), 1.15 (s, 6H).

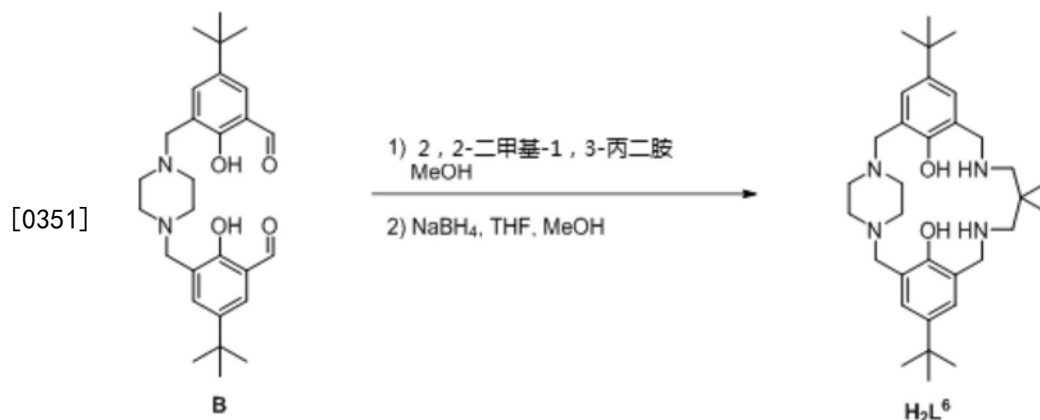
[0347] 将4 (0.4mmol) 溶解于THF (10mL) 中且用在THF (3mL) 中的LiHMDS (0.8mmol) 处理, 引起亮黄色溶液变为黄绿色溶液。在30分钟之后, 在快速搅拌下经10分钟添加1,2-苯二胺 (0.4mmol) 在THF (10mL) 中的溶液。在搅拌过夜之后, 颜色已经再次恢复为亮黄色。溶液浓缩至2mL且用庚烷 (10mL) 分层并且允许静置。收集在1天之后沉淀的黄色固体且用戊烷 (2x5mL) 洗涤, 然后在真空下干燥。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.51 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 6.74 (s, 4H), 3.4 (br s, 4H), 1.34 (s, 18H), 0.62 (s, 6H).

[0348] 将5 (0.2mmol) 在氮气下在干燥的3颈圆底烧瓶中溶解于干燥的MeOH (25mL) 中。添加剂在EtOH中的HCl (1.2mmol) 并搅拌溶液持续10分钟, 之后逐份添加NaBH<sub>4</sub> (2mmol)。搅拌溶液持续2小时, 其后在真空下除去溶剂。将水 (20mL) 添加至粗品且通过逐滴添加AcOH使pH达到6-7。产物 ( $\text{H}_2\text{L}^{510}$ ) 用DCM (2x 25mL) 萃取, 经NaSO<sub>4</sub>干燥且在真空下除去溶剂。

[0349]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.2-7.35 (m, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.85-6.95 (m, 4H),

4.32 (s, 4H), 4.26 (br s, 2H), 4.08 (s, 2H), 2.59 (s, 4H), 2.42 (s, 2H), 1.32 (s, 18H), 1.16 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 154.4, 141.7, 138.0, 129.2, 128.4, 126.9, 125.4, 125.1, 124.9, 122.4, 119.2, 111.3, 59.5, 54.2, 46.5, 35.1, 34.1, 31.7, 24.6.

[0350] 实施例3: 合成不对称配位体 $\text{H}_2\text{L}^6$



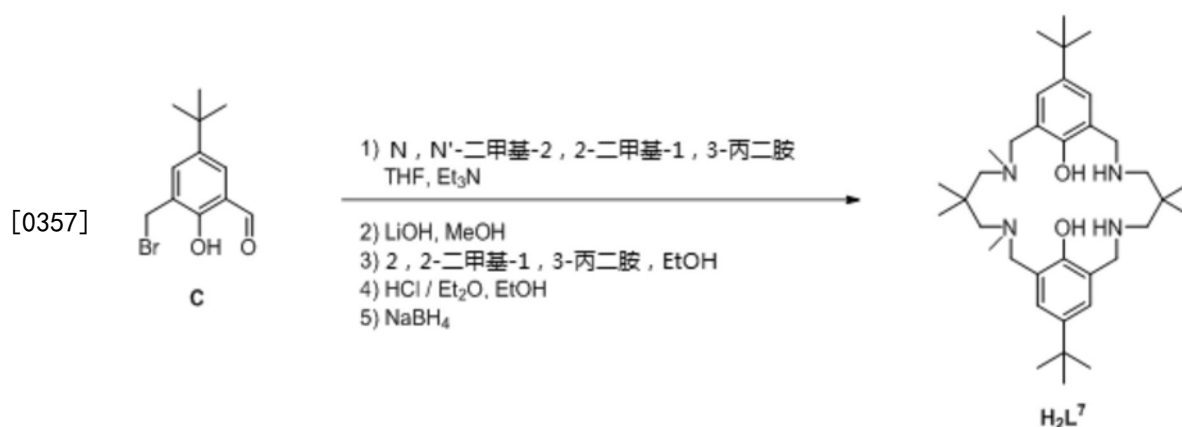
[0352] 不对称配位体 $\text{H}_2\text{L}^6$ 使用以下方法制备:

[0353] B通过使4-叔丁基水杨醛 (15mmol) 与哌嗪 (7.5mmol) 和甲醛 (15mmol) 在 $120^\circ\text{C}$ 下在冰乙酸 (25mL) 中反应形成。收集白色沉淀物且用乙醇和二乙醚洗涤。

[0354] 将2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (6.4mmol) 在MeOH (60mL) 中的溶液经6h逐滴添加至B (6.4mmol) 在MeOH (300mL) 中的回流溶液。在另外回流10h之后, 溶液冷却至RT且亮黄色上清液从亮黄色固体中倾析。残余物被再溶解于DCM中且与MeOH共蒸发, 直至形成黄色沉淀物。所得固体通过过滤来收集, 用MeOH、戊烷洗涤且在高真空下干燥持续2h。这得到黄色粉末 (5.0mmol)。此黄色粉末在THF/MeOH (3:1) 中的溶液用固体 $\text{NaBH}_4$ 处理。允许所得白色悬浮液在RT下搅拌持续1h, 然后分配于 $\text{NaHCO}_3$  (2M, 水溶液) 与DCM之间。分离有机相且经 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥, 然后蒸发至干燥以产生 $\text{H}_2\text{L}^6$ 。

[0355]  $\text{H}_2\text{L}^6$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.14-7.05 (m, 2H), 7.05-6.96 (m, 2H), 5.37-5.27 (s, 4H), 3.89-3.81 (s, 4H), 3.70-3.63 (s, 4H), 2.67-2.62 (s, 4H), 2.55-2.49 (s, 2H), 1.35 (s, 18H), 0.99-0.90 (s, 6H)。

[0356] 实施例4: 合成不对称配位体 $\text{H}_2\text{L}^7$



[0358] 不对称配位体 $\text{H}_2\text{L}^7$ 使用以下方法制备:

[0359] C通过使4-叔丁基水杨醛 (129mmol) 与甲醛 (193mmol) 在HBr (48% 水溶液, 970mmol) 中在几滴催化量的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 下在 $70^\circ\text{C}$ 下反应持续16小时来制备。溶液被冷却、稀释且

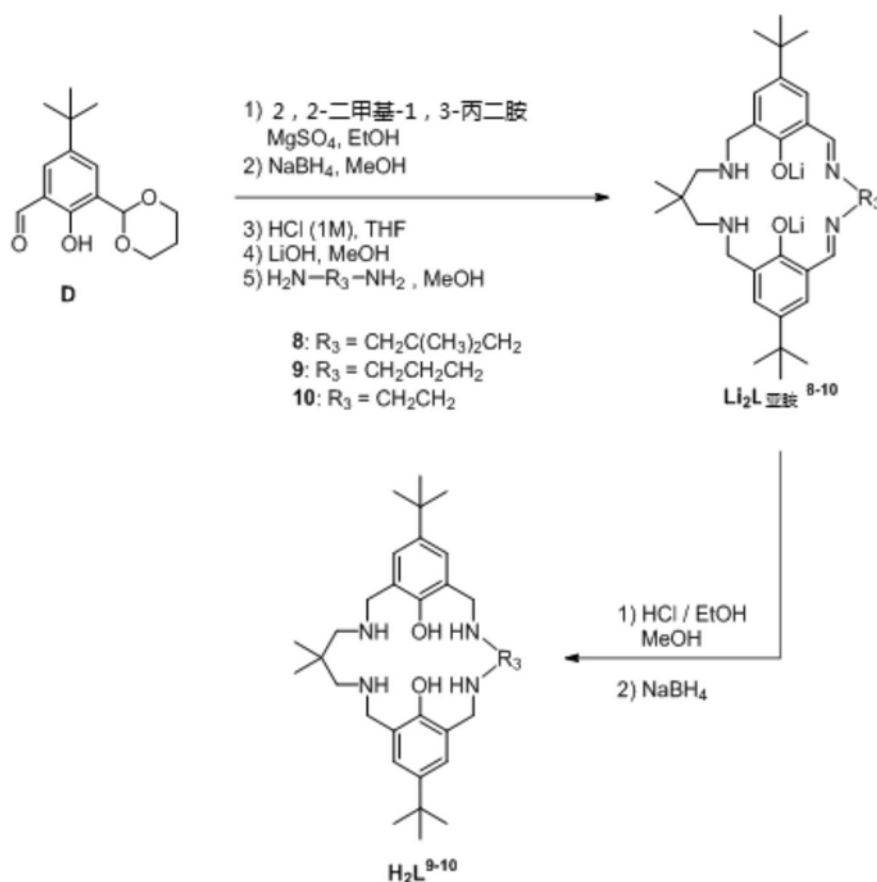
用二氯甲烷 (30mL) 萃取, 得到C。

[0360] N,N'-二甲基-2,2-二甲基-1,3-丙二胺通过使2,2-二甲基-1,3-丙二胺 (166mmol) 与甲酸乙酯 (80mL) 反应、随后用在二乙醚 (250mL) 中的LiAlH<sub>4</sub> (10g) 还原来制备。

[0361] 将3-(溴甲基)-2-羟基-5-叔丁基苯甲醛C (48.4mmol) 在THF (40mL) 中的溶液添加至N,N'-二甲基-2,2-二甲基-1,3-丙二胺 (22.0mmol) 在THF (20mL) 中的搅拌溶液, 得到黄色悬浮液。逐滴添加三乙胺 (61.6mmol) 在THF (10mL) 中的溶液。搅拌反应混合物持续2h, 其后将反应混合物分配于EtOAc与水之间。有机萃取物被合并, 且经Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥, 之后蒸发至干燥以产生橙色油。将粗产物溶解于MeOH (50mL) 中且用LiOH (88mmol) 在MeOH (75mL) 中的溶液处理。在静置过夜之后, 将黄色结晶沉淀物通过过滤分离, 用冰冷的MeOH洗涤且在高真空中干燥过夜。这得到黄色微晶固体 (27.6mmol)。经6h向后者黄色微晶固体 (3.49mmol) 的悬浮液逐滴添加2,2-二甲基-1,3-丙二胺 (3.52mmol) 在EtOH (18mL) 中的溶液且允许搅拌所得黄色溶液持续另外8小时。完全除去溶剂且将黄色固体残余物悬浮于戊烷中并通过过滤来收集, 用戊烷洗涤且在高真空中干燥持续2h。这得到黄色粉末 (2.8mmol)。此黄色粉末在干燥的EtOH中的悬浮液用HCl在二乙醚 (2M) 中的溶液处理。接着, 一次性添加固体NaBH<sub>4</sub>。允许所得白色悬浮液在RT下搅拌持续1h, 然后分配于NaHCO<sub>3</sub> (2M, 水溶液) 与DCM之间。分离有机相且经Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥, 然后蒸发至干燥以产生H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>。

[0362] H<sub>2</sub>L<sup>7</sup>: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.05-6.95 (m, 4H), 5.37-5.27 (s, 4H), 3.81-3.74 (s, 4H), 3.72-3.65 (s, 4H), 2.52-2.45 (s, 4H), 2.45-2.40 (s, 4H), 2.29-2.24 (s, 6H), 1.34-1.24 (s, 18H), 1.01-0.92 (d, J=5.5Hz, 6H)。

[0363] 实施例5: 合成不对称配位体Li<sub>2</sub>L<sub>亚胺</sub><sup>8-10</sup>和H<sub>2</sub>L<sup>9-10</sup>



[0364]

[0365] 使用以下方法来制备不对称配位体 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{亚胺}}^{8-10}$ 和 $\text{H}_2\text{L}^{9-10}$ :

[0366] 制备 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{亚胺}}^{8-10}$ :向D (56.3mmol) 在EtOH (500mL) 中的溶液添加2,2-二甲基-1,3-丙二胺 (28.2mmol) 和 $\text{MgSO}_4$  (281.5mmol)。反应混合物在RT下搅拌3h。此后,反应介质被过滤,滤饼用DCM洗涤,且母液在真空中蒸发以产生黄色固体。将后者溶解于MeOH中,且反应介质冷却至0℃。逐份添加 $\text{NaBH}_4$  (258.0mmol)。允许反应混合物在RT下搅拌过夜。此后,在真空中蒸发溶剂。添加DCM和水,将相分离,且用DCM萃取水相。有机层被合并,并且经 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥。溶剂在真空中蒸发以产生通过重结晶 (DCM/MeOH, 20.9mmol) 来纯化的产物。向此纯化的产物 (17.5mmol) 在THF (200mL) 中的溶液添加HCl (1M, 400mL)。反应混合物回流过夜。此后,添加DCM,将相分离,且用DCM萃取水相。有机层被合并且经 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥。在真空中蒸发溶剂以产生通过重结晶 (DCM/庚烷, 15.9mmol) 来纯化的粗产物。接着将后一产物 (9mmol) 溶解于MeOH (150mL) 中且添加LiOH (36mmol)。在RT下将反应混合物搅拌持续1h。此后,通过过滤来收集已经形成的黄色沉淀物,且用冰冷的MeOH洗涤。在RT下向此黄色产物 (1当量) 在MeOH中的悬浮液逐滴地且经6h添加适当的二胺 (2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-丙二胺或乙二胺, 1当量) 在MeOH中的溶液。然后在RT下将反应混合物搅拌过夜。此后,通过过滤来收集已经形成的黄色沉淀物,且用冰冷的MeOH洗涤。产物被鉴别为 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{亚胺}}^{8-10}$ 。

[0367] 制备 $\text{H}_2\text{L}^{9-10}$ :向 $\text{Li}_2\text{L}_{\text{亚胺}}^{9-10}$  (1当量) 在MeOH中的悬浮液添加HCl (1.25M, 在EtOH中, 6当量) 和 $\text{NaBH}_4$  (20当量)。在RT下将反应混合物搅拌过夜。此后,在真空中蒸发溶剂。添加DCM和水,将相分离,且用DCM萃取水相。有机层被合并,用盐水洗涤且经 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥。在真空中蒸发溶剂以产生 $\text{H}_2\text{L}^{9-10}$ 。

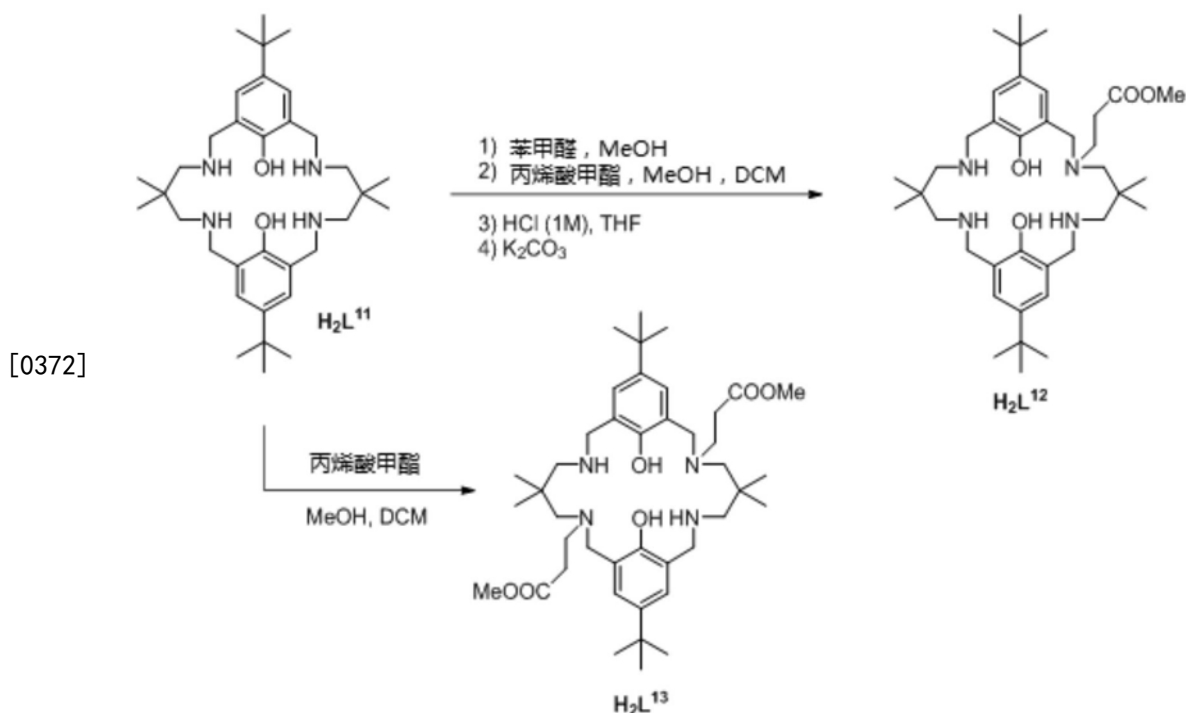
[0368]  $\text{H}_2\text{L}^9$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 6.96 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 6.95 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 3.83 (s, 8H), 2.65 (t,  $J=6.5\text{Hz}$ , 4H), 2.51 (s, 4H), 1.78-1.73 (m, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.01 (s, 6H)。

[0369] MS (ESI)  $m/z$ : 525.4 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%)

[0370]  $\text{H}_2\text{L}^{10}$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 6.97 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 6.95 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 3.82 (s, 4H), 3.80 (s, 4H), 2.84 (s, 4H), 2.52 (s, 4H), 1.26 (s, 18H), 0.97 (s, 6H)。MS (ESI)  $m/z$ : 511.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%)

[0371] 实施例6:合成不对称配位体 $\text{H}_2\text{L}^{12-13}$





[0373] 使用以下方法制备不对称配位体H<sub>2</sub>L<sup>12-13</sup>:

[0374] 关于制备H<sub>2</sub>L<sup>11</sup>,见实施例1。

[0375] 制备H<sub>2</sub>L<sup>12</sup>:向H<sub>2</sub>L<sup>11</sup> (5.4mmol) 在MeOH (100mL) 中的溶液添加苯甲醛 (6.5mmol) 且在RT下将反应搅拌持续3h。所形成的白色沉淀物通过过滤分离且用冷MeOH (3.78mmol) 洗涤。此白色产物 (0.78mmol) 在MeOH (10mL) 和DCM (5mL) 中的溶液用丙烯酸甲酯 (0.94mmol) 处理且在RT下将反应搅拌持续16h,其后在真空中除去溶剂以产生白色粉末 (0.74mmol)。向此白色粉末 (0.14mmol) 在THF (10mL) 中的溶液添加1M的HCl水溶液,直至获得pH 3 (约4mL) 且在RT下将反应搅拌持续3h。用K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中和,接着用DCM萃取得到H<sub>2</sub>L<sup>12</sup> (0.04mmol)。

[0376] MS (ES/CI) m/z: 639.4 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%)

[0377] IR (ν<sub>C=O</sub>, cm<sup>-1</sup>, 纯): 3300, 2955, 2907, 2869, 1741, 1611, 1465, 1395, 1362, 1298, 1216.

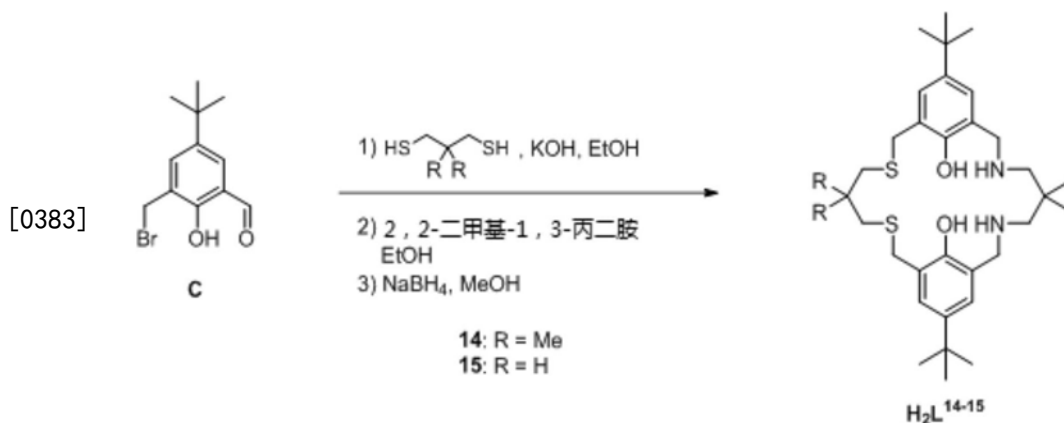
[0378] 制备H<sub>2</sub>L<sup>13</sup>:向H<sub>2</sub>L<sup>11</sup> (9.0mmol) 在MeOH (125mL) 中的溶液添加丙烯酸甲酯 (19.0mmol) 且在RT下将反应搅拌持续16h。形成的白色固体通过过滤分离且用冷MeOH洗涤。由热EtOH重结晶得到H<sub>2</sub>L<sup>13</sup>。

[0379] H<sub>2</sub>L<sup>13</sup>: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 (d, J=2.5Hz, 2H), 6.75 (d, J=2.5Hz, 2H), 3.75 (s, 6H), 3.42 (br s, 4H), 3.20 (br s, 4H), 2.94 (br s, 4H), 2.69 (t, J=2.7Hz, 4H), 2.32 (br s, 4H), 1.42 (s, 18H), 0.88 (s, 12H), 0.24 (br s, 4H)。

[0380] MS (ES/CI) m/z: 725.3 ([M]<sup>+</sup>, 100%)

[0381] IR (cm<sup>-1</sup>, 纯): 3301, 2955, 2907, 2869, 1741, 1480, 1216, 1100.

[0382] 实施例7:合成不对称配位体H<sub>2</sub>L<sup>14-15</sup>

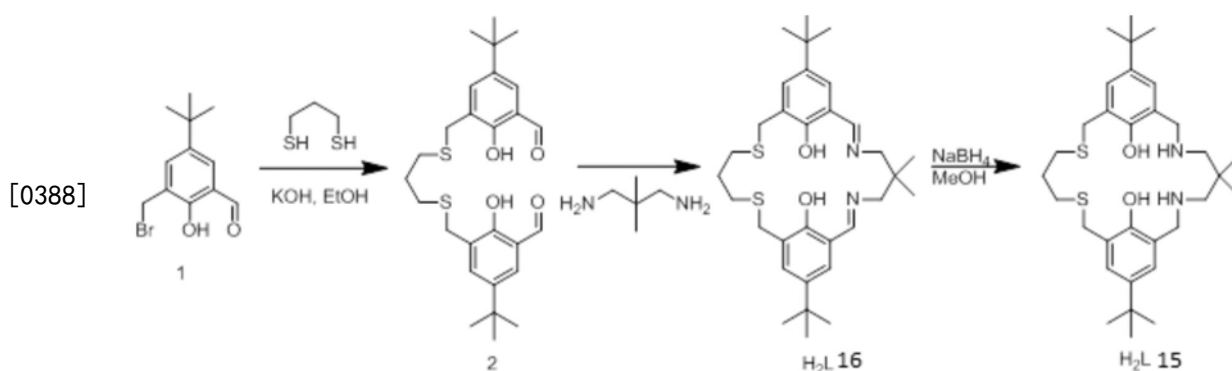


[0384] 配位体 $\text{H}_2\text{L}^{14-15}$ 通过以下方法制备:

[0385] 将2,2-二甲基-1,3-丙硫醇(5mmol)添加至KOH(20mmol)在乙醇(50mL)中的搅拌且脱气的溶液。搅拌混合物直至所有组分形成均质溶液。然后,将C(10mmol)作为固体添加至反应,C缓慢溶解以形成亮黄色溶液。允许反应在氮气气氛下搅拌持续20h。然后添加1M HCl(水溶液),直至反应混合物达到酸性( $\text{pH} \approx 2$ )且形成白色悬浮液。此混合物用DCM萃取,将有机萃取物合并且在真空中浓缩,以得到油。这在二氧化硅上被纯化。在RT下在空气下向此纯化的油(2.8mmol)在MeOH(200mL)中的搅拌的溶液逐滴添加2,2-二甲基-1,3-丙二胺(3.4mmol)在MeOH(100mL)中的溶液。允许反应在RT下搅拌持续20h,在这期间形成黄色沉淀物。沉淀物通过过滤来收集且用冷MeOH洗涤,得到黄色固体。此黄色产物(1.9mmol)的MeOH溶液(50mL)在氮气下来制备且被允许在RT下搅拌。在氮气流下,逐份添加作为固体的 $\text{NaBH}_4$ (19.0mmol)并且允许混合物搅拌持续另外16h。所得无色溶液然后通过添加水来猝灭。混合物用EtOAc萃取,有机级分被合并,用水和饱和的NaCl水溶液洗涤且在真空中除去所有挥发物,以获得 $\text{H}_2\text{L}^{14}$ 。

[0386]  $\text{H}_2\text{L}^{14}$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400.1MHz):  $\delta$  7.16 (m, 2H), 6.89 (m, 2H), 3.93 (m, 2H), 3.71 (m, 6H), 2.56 (s, 4H), 2.50 (s, 4H), 1.26 (s, 18H), 0.98 (d, 12H)

[0387] MS (CI)  $m/z$ : 587.4  $[\text{M}+\text{H}]^+$



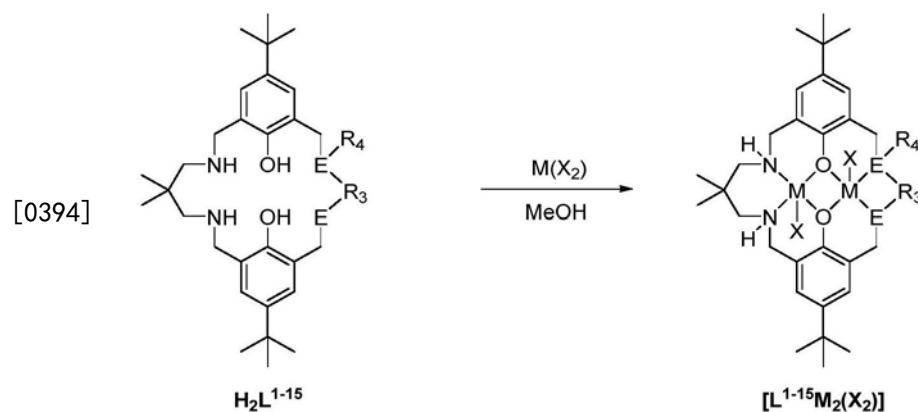
[0389] 将1,3-丙二硫醇(0.56mL, 5.5mmol)在通风橱中溶解于EtOH(50mL)中。经15分钟逐滴添加C(3g, 11.1mmol)在EtOH(50mL)中的溶液,且将混合物搅拌过夜。在真空下除去溶剂且添加蒸馏水(50mL)。产物用DCM(2x30mL)萃取,经 $\text{NaSO}_4$ 干燥且在真空下除去溶剂。产物通过柱色谱法(95:5环己烷:EtOAc)来纯化,以得到淡黄色油(54%)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11.22 (s, 2H), 9.90 (s, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 3.79 (s, 4H), 2.61 (t, 4H), 1.93 (q, 2H), 1.35 (s, 18H)。

[0390] 将半巨环 (half macrocycle) (0.484g, 0.99mmol) 溶解于 MeOH (35mL) 中。经30分钟逐滴添加2,2-二甲基-1,3-丙烷 (0.12mL, 0.99mmol) 在 MeOH (25mL) 中的溶液且将溶液搅拌过夜。滤出黄色沉淀物且用 MeOH 洗涤。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.74 (br s, 2H), 8.34 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 3.83 (s, 4H), 3.48 (s, 4H), 2.64 (t, 4H), 1.98 (m, 2H), 1.31 (s, 18H), 1.08 (s, 6H)。

[0391] 将黄色沉淀物 (0.25g, 0.44mmol) 溶解于干燥的 MeOH (50mL) 中, 之后逐份添加 NaBH<sub>4</sub> (0.2g, 4.4mmol)。将溶液搅拌持续2小时, 其后在真空下除去溶剂。将水 (50mL) 添加至粗品且通过逐滴添加 AcOH 使 pH 达到 6-7。产物 (H<sub>2</sub>L<sup>15</sup>) 用 DCM (2x 25mL) 萃取, 经 NaSO<sub>4</sub> 干燥且在真空下除去溶剂。

[0392] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.22 (s, 2H), 6.88 (s, 2H), 4.01 (s, 4H), 3.66 (s, 4H), 2.50 (s, 4H), 2.38 (t, 4H), 1.6 (q, 2H), 1.29 (s, 18H), 1.06 (s, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 153.3, 141.6, 126.6, 125.3, 123.8, 121.0, 57.6, 54.0, 34.7, 34.0, 31.6, 30.3, 29.8, 29.5, 24.5。ESI-MS: 559.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%)。

[0393] 实施例8: 合成 [L<sup>1-15</sup>M<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)] 催化剂



[0395] 使用以下方法制备络合物 [L<sup>1-15</sup>M<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)]:

[0396] 一般程序: 向 H<sub>2</sub>L<sup>1-15</sup> (1 当量) 在 MeOH 中的悬浮液添加适当的金属前体 M(X)<sub>2</sub> (2 当量; Ni(OAc)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O, Mg(OAc)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O 或 Zn(OAc)<sub>2</sub> • 2H<sub>2</sub>O)。在 RT 下将反应混合物搅拌过夜。此后, 蒸发溶剂且过量的水/AcOH 通过与甲苯共沸来除去以产生期望的络合物 [L<sup>1-15</sup>M<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)]。

[0397] [L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]: MS (ES) m/z: 741.3 ([M-OAc]<sup>+</sup>, 100%)。

[0398] IR (ν<sub>C=O</sub>, cm<sup>-1</sup>, 纯): 1581, 1410。

[0399] [L<sup>2</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]: MS (ES/CI) m/z: 753.2 ([M-OAc]<sup>+</sup>, 100%)。

[0400] IR (ν<sub>C=O</sub>, cm<sup>-1</sup>, 纯): 1581, 1413。

[0401] [L<sup>2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]: MS (ES/CI) m/z: 751.2 ([M-2AcO<sup>-</sup>+HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>, 100%)。

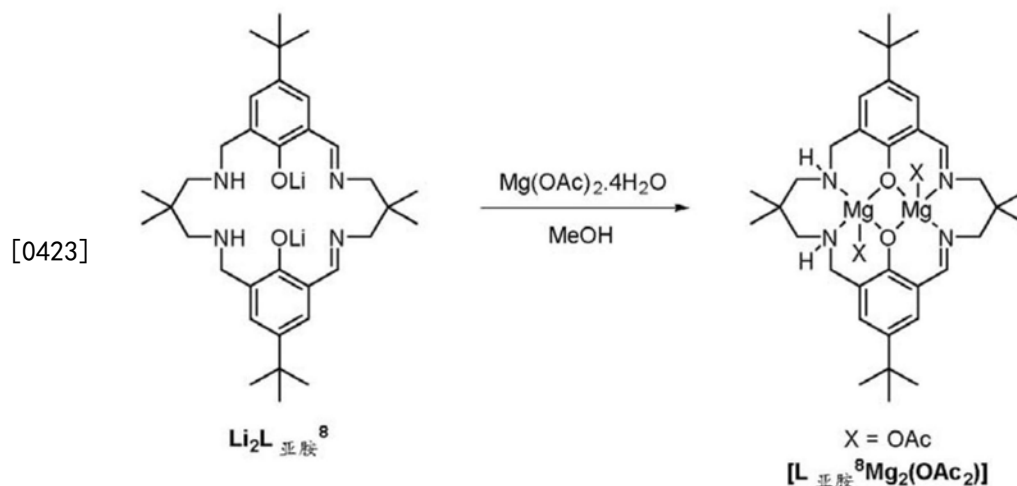
[0402] IR (ν<sub>C=O</sub>, cm<sup>-1</sup>, 纯): 1603, 1383。

[0403] [L<sup>3</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]: MS (ES/CI) m/z: 767.2 ([M-OAc]<sup>+</sup>, 100%)。

[0404] IR (ν<sub>C=O</sub>, cm<sup>-1</sup>, 纯): 1581, 1413。

[0405] [L<sup>3</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (400MHz, MeOD) δ: 7.02 (m, 4H), 3.74 (d, J=18.9Hz, 4H), 3.6 (d, J=8.9Hz, 4H), 2.46 (d, J=8.7Hz, 4H), 2.44 (m, 2H), 2.41 (d, J=8.7Hz, 2H), 1.90 (s, 6H), 1.54 (m, 2H), 1.30 (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 0.96 (s, 6H), 0.95 (s, 6H), 0.84 (t, J=7.3Hz, 3H)。

- [0406] MS (ES/CI)  $m/z$ : 685.3 ( $[M-20Ac]^+$ , 100%).
- [0407] IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1607, 1395.
- [0408]  $[L^4Ni_2(OAc)_2]$ : MS (ES/CI)  $m/z$ : 781.2 ( $[M-OAc]^+$ , 100%).
- [0409] IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1581, 1413.
- [0410]  $[L^7Ni_2(OAc)_2]$ : MS (ES/CI)  $m/z$ : 739.2 ( $[M-20Ac+O_2CH]^+$ , 100%).
- [0411] IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1581, 1414.
- [0412]  $[L^9Mg_2(OAc)_2]$ :  $^1H$  NMR (400MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  7.01 (s, 4H), 4.00 (d,  $J=3.6Hz$ , 2H), 3.97 (d,  $J=3.7Hz$ , 2H), 3.27 (d,  $J=12.0Hz$ , 2H), 3.21 (d,  $J=12.0Hz$ , 2H), 3.05-2.99 (m, 2H), 2.79-2.70 (m, 4H), 2.64 (d,  $J=11.6Hz$ , 2H), 1.94-1.76 (m, br, 4H), 1.25 (s, 18H), 1.23 (s, 3H), 1.01 (s, 3H).
- [0413] MS (ESI)  $m/z$ : 615.3 ( $[M-2AcO^-+HCO_2^-]^+$ , 100%).
- [0414]  $[L^9Ni_2(OAc)_2]$ : MS (ESI)  $m/z$ : 683.2 ( $[M-2AcO^-+HCO_2^-]^+$ , 100%). IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1566, 1477.
- [0415]  $[L^9Ni_2(OAc)_2]$ : MS (ESI)  $m/z$ : 683.2 ( $[M-2AcO^-+HCO_2^-]^+$ , 100%). IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1566, 1477.
- [0416]  $[L^{10}Ni_2(OAc)_2]$ : MS (ESI)  $m/z$ : 669.1 ( $[M-20Ac+O_2CH]^+$ , 100%). IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1566, 1477.
- [0417]  $[L^{13}Ni_2(OAc)_2]$ : MS (ES/CI)  $m/z$ : 855.2 ( $[M-2AcO^-+2CH_3+HCO_2^-]^+$ , 100%), 809.2 ( $[M-2AcO^-+2CH_3+HCO_2^-]^+$ , 80%).
- [0418] IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1573, 1480.
- [0419]  $[L^{14}Ni_2(OAc)_2]$ : IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1566和1413.
- [0420]  $[L^{15}Ni_2(OAc)_2]$ : MS (CI)  $m/z$ : 717 ( $[M-2AcO^-+HCO_2^-]^+$ , 100%).
- [0421] IR ( $\nu_{C=O}$ ,  $cm^{-1}$ , 纯): 1562和1410.
- [0422] 实施例9: 合成  $[L^{亚胺^8}Mg_2(OAc)_2]$  络合物



- [0424] 使用以下方法制备络合物  $[L^{亚胺^8}Mg_2(OAc)_2]$ :
- [0425] 制备  $[L^{亚胺^8}Mg_2(OAc)_2]$ : 向  $Li_2L^{亚胺^8}$  (1当量) 在 MeOH 中的悬浮液添加  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (2当量)。在 RT 下将反应混合物搅拌过夜。此后, 蒸发溶剂。添加戊烷并且过滤反应混合物。蒸发滤液以产生作为略黄色固体的络合物  $[L^{亚胺^8}Mg_2(OAc)_2]$ 。

[0426]  $L_{\text{副胺}}^8\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$ :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  8.13 (d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 2H), 7.31 (d,  $J=2.7\text{Hz}$ , 2H), 7.26 (d,  $J=2.7\text{Hz}$ , 2H), 4.09-4.03 (m, 4H), 3.31-3.26 (m, 2H), 2.86-2.79 (m, 2H), 2.66 (d,  $J=11.3\text{Hz}$ , 2H), 2.22-2.14 (m, 2H), 1.90-1.40 (s, br, 6H), 1.31 (s, 18H), 1.21 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.02 (s, 3H).

[0427] MS (ESI)  $m/z$ : 639.3 ( $[\text{M}-2\text{AcO}-+\text{HCO}_2-]^+$ , 100%).

[0428] 实施例10:  $\text{CO}_2$ 和CHO在100°C和0.01mmol的 $[\text{LM}_2(\text{OAc})_2]$ 下的聚合

[0429]  $[\text{LM}_2(\text{OAc})_2]$  (0.01mmol或0.025mmol) 在施兰克 (Schlenk) 瓶中溶解在环氧环己烷 (25mmol或50mmol) 中。将容器脱气、充满 $\text{CO}_2$  (1巴) 且在磁力搅拌下在100°C下加热持续适当的时间, 得到聚(碳酸环己烯酯)。聚合物含有>99%碳酸酯键且在所有情况下以>99%选择性产生。具有N-取代的不对称配位体L1-L4表现出优良的活性、产率(转换数)以及在低负载下的活性。所有不对称络合物证明, 对于聚合物的优良的选择性、在低压下的活性以及窄多分散性聚合物。结果显示于表1中。

[0430]

催化剂	催化剂: CHO	体积 CHO (mL)	T (°C)	P (巴)	时间 (h)	转化率 (PCHC+环状物 相对于 CHO	选择性	TON	TOF	PDI	Mn
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	5	100	1	3	44%	100%	2203	734	1.254	12600
[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	2.5	100	1	1.17	51.8	99.9%	518	443	1.018/ 1.051	16300 / 9200
[L <sup>2</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	5	100	1	3	44%	100%	2212	737	1.29	13100
[L <sup>3</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	5	100	1	3	47%	100%	2370	790	1.234	12900
[L <sup>4</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	5	100	1	3	48%	100%	2381	794	1.241	12900
[L <sup>imine</sup> <sup>8</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	2.5	100	1	4	32.55%	100%	326	81		
[L <sup>9</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	2.5	100	1	3	27.9%	99.5%	279	93	1.042/ 1.095	12700 / 5300
[L <sup>9</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	2.5	100	1	3	43.23%	100%	432	144	1.035/ 1.196	20400 / 6600

[0431] 表1:CHO和CO<sub>2</sub>使用[LM<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]的共聚[0432] 实施例11:CO<sub>2</sub>和CHO在130℃和高压下用[LM<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]的聚合。[0433] [L<sup>x</sup>M<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] (0.0148mmol) 被添加至干燥的施兰克试管且在真空下干燥持续60分钟。CHO (15mL, 148.26mmol) 在N<sub>2</sub>下经由注射器添加, 混合物在0.2巴CO<sub>2</sub>压力下被转移至反应

器。反应器容器加热至130℃,然后加压至10巴且搅拌持续1-2小时,其后容器冷却至5℃,压力缓慢释放且获取样品用于GPC/NMR分析。结果显示于表2中。

[0434]	催化剂	催化剂: CHO	CHO 体积 (mL)	T (°C)	P (巴)	时间 (h)	转化率 (PCHC+环状 物相对于 CHO)	选择性	TON	TOF	PDI	M <sub>n</sub>
	[L <sup>11</sup> Mg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:10000	15	130	10	2	44.2%	100%	4420	2210	1.192	15100
	[L <sup>11</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:10000	15	130	10	2	51.6%	98.5%	5156	2578	1.264	29400
	[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:10000	15	130	10	1	44.5%	99.8%	4450	4450	1.234	21300

[0435] 表2:等效的Ni和Mg络合物在相同条件下用于CHO和CO<sub>2</sub> (10巴) 在1:10,000负载下共聚的催化活性的比较。

[0436] 尽管对称的镁催化剂[L<sup>11</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]和镍催化剂[L<sup>11</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]表现良好且具有高选择性和活性(TOF),但不对称催化剂[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]具有远远优良的活性且在一半时间内产生相同的转换数。这清楚地表明出人意料的益处,不对称催化剂可以给出超过对称催化剂。

[0437] 实施例12:CO<sub>2</sub>和PO用[LM<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]的聚合。

[0438] 将[L<sup>x</sup>M<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] (0.0043-0.21mmol) 在施兰克试管中溶解于环氧丙烷(211mmol) 中且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。容器充满CO<sub>2</sub> (20巴) 且加热至期望的温度℃。溶液被机械搅拌持续期望的时间,得到具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键的作为白色固体的聚(碳酸亚丙酯)。该催化剂显示优良的活性,产生高收率的聚合物。当相比于对称催化剂[L<sup>11</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]时,该催化剂表现出显著改进的选择性和活性,且可以在低得多的催化剂负载下使用。结果显示于表3中。

[0439]	催化剂	催化剂: PO	T (°C)	P (巴)	时间 (h)	对于聚合物的 选择性	聚合物 收率	PDI	M <sub>n</sub>
	[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	80	20	9	85%	6.8g	1.027 / 1.032	34000 / 16900
	[L <sup>2</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	80	20	9	89%	8g	1.027 / 1.030	42600 / 21200
	[L <sup>3</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:5000	80	20	9	87%	7.8g	1.025 / 1.028	38900 / 19300
[0440]	[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	70	20	16	87%	19g	1.034 / 1.030	44500 / 22300
	[L <sup>1</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:50000	90	20	16	80%	2.2g	1.1	19700
	[L <sup>7</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	80	20	1	90%	8.5g	1.02/ 1.03	17000 /8600
	[L <sup>11</sup> Ni <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	1:1000	80	20	16	75%	10.4g	1.12	15200

[0441] 表3:PO和CO<sub>2</sub>使用[LM<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]的共聚

[0442] 实施例13:CO<sub>2</sub>和PO在起始物-PPG-425的存在下用[L<sup>1</sup>Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]的聚合

[0443] 将 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$  (0.21mmol) 和PPG-425 (4.3mmol) 在施兰克试管中溶解于环氧丙烷 (211mmol) 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 $CO_2$  (20巴) 且加热至 $80^\circ C$ 。溶液被机械搅拌持续6小时, 得到具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键的作为透明粘性油的聚(碳酸亚丙酯) 二醇 (9.2g)。

[0444] 实施例14: $CO_2$ 和PO在起始物-1,6-己二醇的存在下用 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ 的聚合

[0445] 将 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$  (0.21mmol) 和1,6-己二醇 (8.4mmol) 在施兰克试管中溶解于环氧丙烷 (211mmol) 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 $CO_2$  (20巴) 且加热至 $80^\circ C$ 。溶液被机械搅拌持续12小时, 得到具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键的作为透明粘性油的聚(碳酸亚丙酯) 二醇 (6.4g)。

[0446] 实施例15: $CO_2$ 和PO在溶剂-甲苯的存在下用 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ 的聚合

[0447] 将 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$  (0.021mmol) 在施兰克试管中溶解于环氧丙烷 (106mmol) 中, 并且添加另外的7.5mL干燥的甲苯, 并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 $CO_2$  (20巴) 且加热至 $80^\circ C$ 。溶液被机械搅拌持续16小时, 得到聚(碳酸亚丙酯) 的甲苯溶液, 聚(碳酸亚丙酯) 作为白色粉末被分离 (5g), 具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键。

[0448] 实施例16: $CO_2$ 和PO在溶剂-乙酸正丁酯的存在下用 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ 的聚合

[0449] 将 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$  (0.021mmol) 在施兰克试管中溶解于环氧丙烷 (106mmol) 中, 并且添加另外的7.5mL干燥的乙酸正丁酯, 并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 $CO_2$  (20巴) 且加热至 $80^\circ C$ 。溶液被机械搅拌持续16小时, 得到聚(碳酸亚丙酯) 的乙酸正丁酯溶液, 聚(碳酸亚丙酯) 作为白色粉末被分离 (4.7g), 具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键。

[0450] 实施例17: $CO_2$ 和叔丁基缩水甘油醚用 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$ 的聚合

[0451] 将 $[L^1Ni_2(OAc)_2]$  (0.105mmol) 在施兰克试管中溶解于叔丁基缩水甘油醚 (105mmol) 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 $CO_2$  (20巴) 且加热至 $80^\circ C$ 。溶液被机械搅拌持续16小时, 得到聚(碳酸叔丁基醚1,2-甘油酯), 其作为白色粉末被分离 (8.6g), 具有对于聚合物的高选择性以及>99%碳酸酯键。

[0452] 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。

[0453] 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。

[0454] 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。