



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687987 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

- (21) 申请号 200880022655. 1
- (22) 申请日 2008. 04. 30
- (30) 优先权数据
 - 10-2007-0043417 2007. 05. 04 KR
 - 10-2008-0015454 2008. 02. 20 KR
- (85) PCT申请进入国家阶段日
 - 2009. 12. 29
- (86) PCT申请的申请数据
 - PCT/KR2008/002453 2008. 04. 30
- (87) PCT申请的公布数据
 - W02008/136591 EN 2008. 11. 13
- (73) 专利权人 SK 新技术株式会社
 - 地址 韩国首尔
- (72) 发明人 李沐烈 苏吉斯·S 卢恩敬 闵栽基
- (74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
 - 代理人 丁香兰 庞东成
- (51) Int. Cl.
 - C08G 64/20 (2006. 01)
- (56) 对比文件
 - US 6133402 A, 2000. 10. 17, 全文.

Robert L. Paddock. Copolymerization of CO₂ and Propylene Oxide Catalyzed by Co III (salen)/Lewis base. 《Macromolecules》. 2005, 第 38 卷第 6251-6253 页.

Robert L. Paddock. Copolymerization of CO₂ and Propylene Oxide Catalyzed by Co III (salen)/Lewis base. 《Macromolecules》. 2005, 第 38 卷第 6251-6253 页.

审查员 叶坤

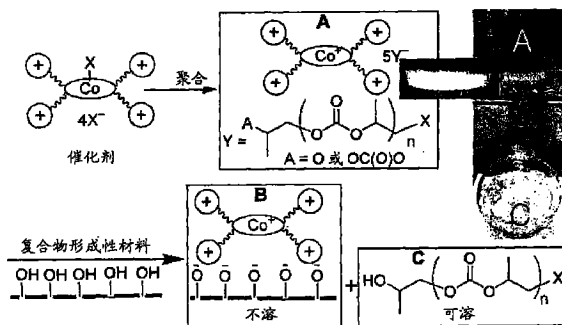
权利要求书 12 页 说明书 33 页 附图 3 页

(54) 发明名称

聚碳酸酯制备方法和用于该方法的配位络合物

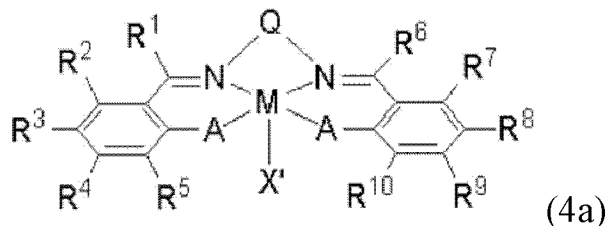
(57) 摘要

本发明的络合物含有镧盐和中心路易斯酸金属, 所述络合物在高温下对环氧化物和二氧化碳发生共聚反应而生成高分子量的聚碳酸酯具有高催化活性。



1. 一种制聚碳酸酯制备方法,所述方法包括在络合物的存在下使环氧化物与二氧化碳进行共聚反应,

其中,所述络合物由式 (4a) 表示:



其中

M 是 Co 或 Cr ;

X' 各自独立地为卤素 ;不具有取代基或具有硝基取代基的 C₆-C₂₀ 芳氧基 ;或不具有取代基或具有卤素取代基的 C₁-C₂₀ 羧基 ;

A 是氧 ;

Q 是反式 -1,2- 亚环己基或亚乙基 ;

R¹、R²、R⁴、R⁶、R⁷ 和 R⁹ 是氢 ;

R⁵ 和 R¹⁰ 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基 ;

R³ 和 / 或 R⁸ 是 $-\text{[YR}^{41}\text{]}_{3-m}\text{[(CR}^{42}\text{R}^{43}\text{)]}_n\text{NR}^{44}\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{]}_m\text{X}'_m$ 或 $-\text{[PR}^{51}\text{R}^{52} = \text{N} = \text{PR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}\text{]}_m\text{X}'_m$, 并且当 R³ 和 R⁸ 中只有一个是 $-\text{[YR}^{41}\text{]}_{3-m}\text{[(CR}^{42}\text{R}^{43}\text{)]}_n\text{NR}^{44}\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{]}_m\text{X}'_m$ 或 $-\text{[PR}^{51}\text{R}^{52} = \text{N} = \text{PR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}\text{]}_m\text{X}'_m$ 时,另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基 ;

Y 是 C 或 Si ;

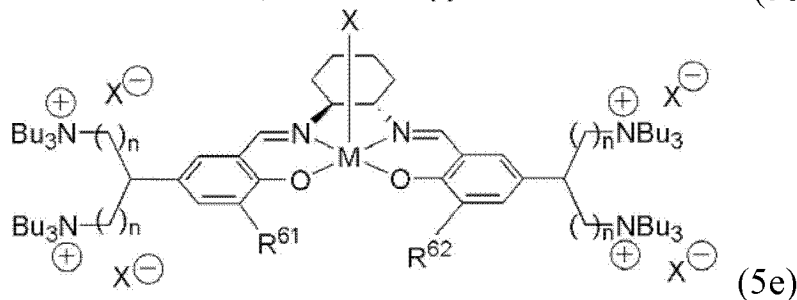
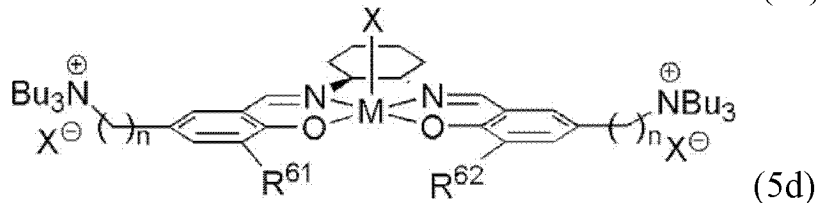
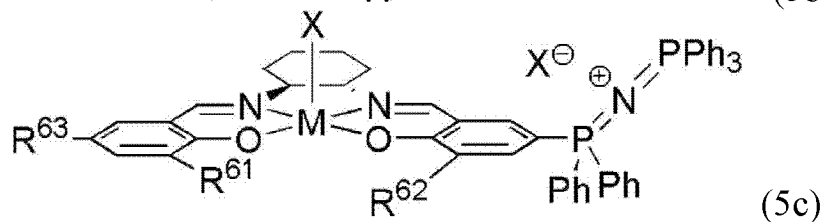
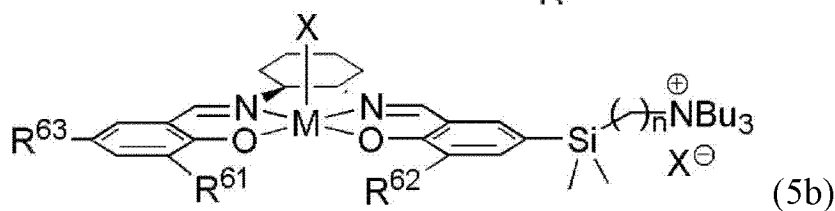
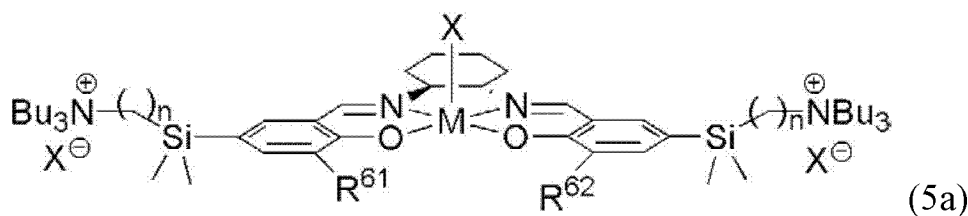
R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴ 和 R⁵⁵ 各自独立地为氢 ;C₁-C₂₀ 烷基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基 ;C₂-C₂₀ 烯基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基 ;C₇-C₂₀ 烷芳基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基 ;C₇-C₂₀ 芳烷基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基 ;或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团 ;R⁴⁴、R⁴⁵ 和 R⁴⁶ 中的两个或者 R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴ 和 R⁵⁵ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构 ;

m 是 1 ~ 3 的整数 ;和

n 是 1 ~ 20 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述环氧化物选自由不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C₂-C₂₀ 氧化烯、不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C₄-C₂₀ 环氧化烯和不具有取代基或具有卤素、烷氧基或烷基取代基的 C₈-C₂₀ 氧化苯乙烯组成的组。

3. 一种制聚碳酸酯制备方法,所述方法包括在络合物的存在下使环氧化物与二氧化碳进行共聚反应,其中,所述络合物由式 (5a) ~ (5e) 中的任意一个表示 :



其中

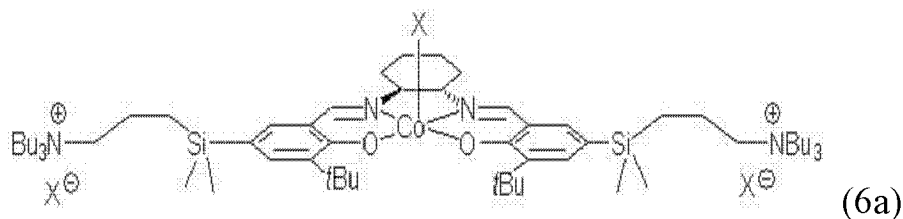
M 是 Co 或 Cr ;

R⁶¹、R⁶² 和 R⁶³ 各自独立地为氢、甲基、异丙基或叔丁基 ;

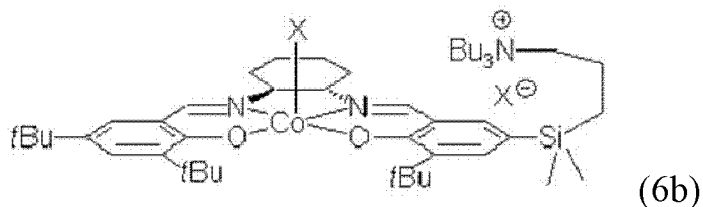
X 是卤素 ;C₆-C₂₀ 芳氧基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₆-C₂₀ 芳氧基 ;C₁-C₂₀ 羧基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 羧基 ;C₁-C₂₀ 烷氧基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷氧基 ;C₁-C₂₀ 烷基磺基 ;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基磺基 ;C₁-C₂₀ 酰胺基 ;或具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 酰胺基 ;和

n 是 1 ~ 20 的整数。

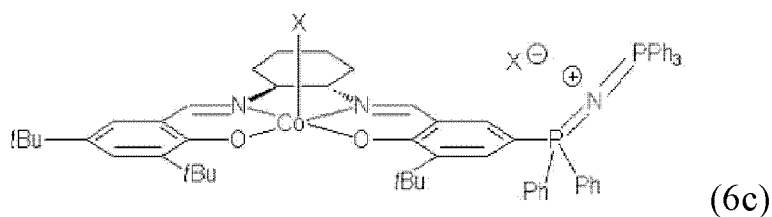
4. 如权利要求 3 所述的方法,其中,所述络合物是式 (6a) ~ (6f) 中的任意一个表示的化合物 :



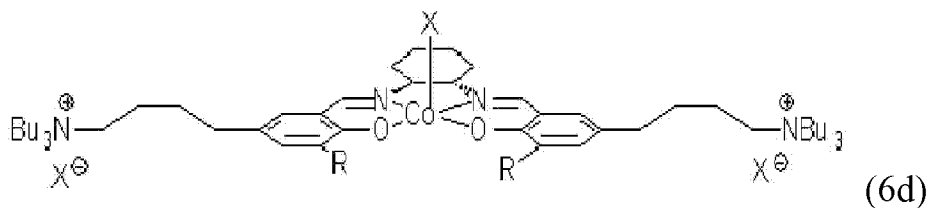
其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基；



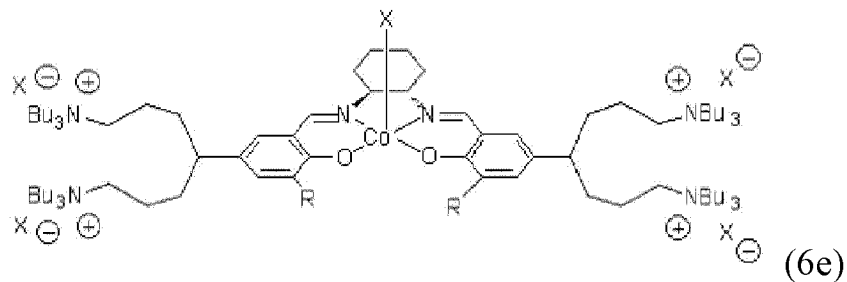
其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基；



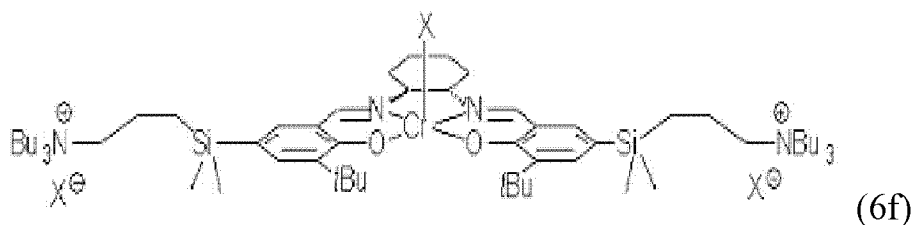
其中 X 是 Cl；



其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；



其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；



其中 X 是 Cl。

5. 一种聚碳酸酯的制备方法，所述方法包括如下步骤：

在络合物的存在下使环氧化物与二氧化碳进行共聚反应；

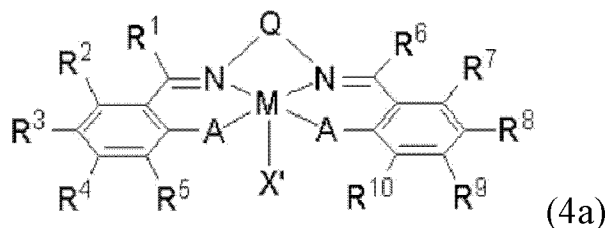
使用复合物形成性材料处理含有所述聚碳酸酯和所述络合物的反应混合物，以形成所述络合物和所述复合物形成性材料的复合物，所述复合物形成性材料选自无机固体、聚

合物和它们的混合物组成的组,其中,所述无机固体选自由氧化硅和氧化铝组成的组,所述聚合物具有至少一个能够通过烷氧基阴离子的作用而脱质子化变成阴离子的官能团;

从所述反应混合物中除去所述复合物;和

通过用酸和/或非反应性金属盐在不溶解所述复合物形成性材料的介质中处理所述复合物,并且分离释放到所述介质中的所述络合物,从而从所述复合物中回收所述络合物;

其中,所述环氧化物选自由不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C_2-C_{20} 氧化烯、不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C_4-C_{20} 环氧化物和不具有取代基或具有卤素、烷氧基或烷基取代基的 C_8-C_{20} 氧化苯乙烯;而所述络合物由式(4a)表示:



其中

M 是 Co 或 Cr ;

X' 各自独立地为卤素;不具有取代基或具有硝基取代基的 C_6-C_{20} 芳氧基;或不具有取代基或具有卤素取代基的 C_1-C_{20} 羧基;

A 是氧;

Q 是反式-1,2-亚环己基或亚乙基;

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^7 和 R^9 是氢;

R^5 和 R^{10} 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基;

R^3 和 / 或 R^8 是 $-[YR^{41}_{3-m}\{(CR^{42}R^{43})_nNR^{44}R^{45}R^{46}\}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'_m$, 并且当 R^3 和 R^8 中只有一个是 $-[YR^{41}_{3-m}\{(CR^{42}R^{43})_nNR^{44}R^{45}R^{46}\}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'_m$ 时,另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基;

Y 是 C 或 Si ;

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 各自独立地为氢; C_1-C_{20} 烷基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷基; C_2-C_{20} 烯基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_2-C_{20} 烯基; C_7-C_{20} 烷芳基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7-C_{20} 芳烷基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7-C_{20} 芳烷基;或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团; R^{44} 、 R^{45} 和 R^{46} 中的两个或者 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构;

m 是 1 ~ 3 的整数;和

n 是 1 ~ 20 的整数。

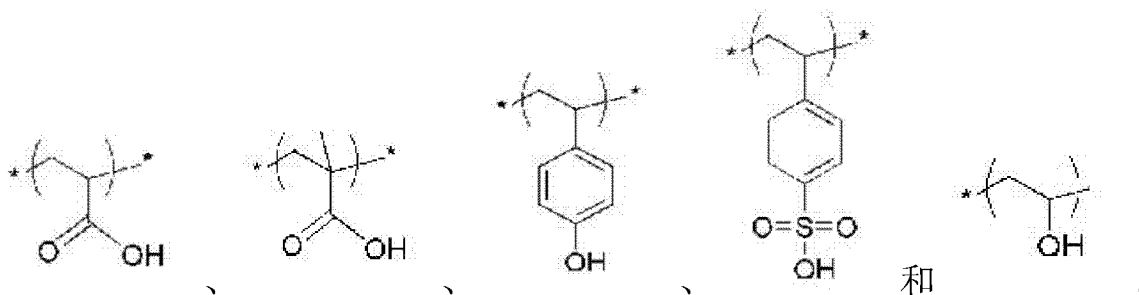
6. 如权利要求 5 所述的方法,其中,使用所述复合物形成性材料处理所述反应混合物的步骤通过将所述复合物形成性材料添加到所述反应混合物中并通过过滤将所述复合物从所述反应混合物中分离来进行,或者通过使所述反应混合物通过以所述复合物形成性材料填充的柱来进行。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述非反应性金属盐是 $M' BF_4$ 或 $M' ClO_4$,其中, M' 是 Li、Na 或 K。

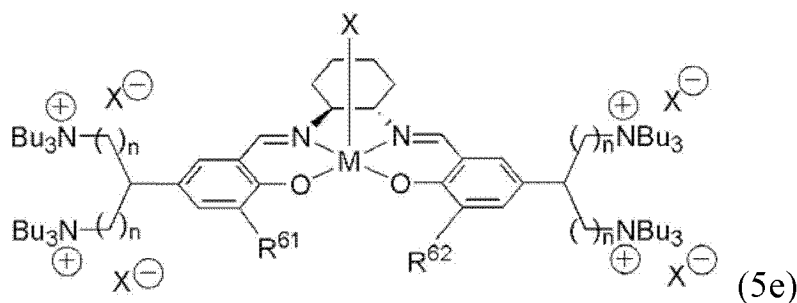
8. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述能够通过烷氧基阴离子的作用而脱质子化变成阴离子的官能团是磺酸基、羧酸基、苯酚基或醇基。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述无机固体是氧化硅,而所述聚合物具有羧酸基;并且所述非反应性金属盐是 $M' BF_4$,其中, M' 是 Li、Na 或 K。

10. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述复合物形成性材料是氧化硅或包含如下单元中的任意一个单元的共聚物或均聚物:



11. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述络合物由式 (5e) 表示;所述复合物形成性材料是氧化硅或交联聚(丙烯酸);所述酸是 2,4-二硝基苯酚;而所述非反应性金属盐是 $NaBF_4$;



其中
 M 是 Co ;
 R^{61} 和 R^{62} 是甲基 ;
 X 是 2,4-二硝基苯氧基 ;和
 n 是 3。

12. 一种聚碳酸酯的制备方法,所述方法包括如下步骤:

在络合物的存在下使环氧化物与二氧化碳进行共聚反应;

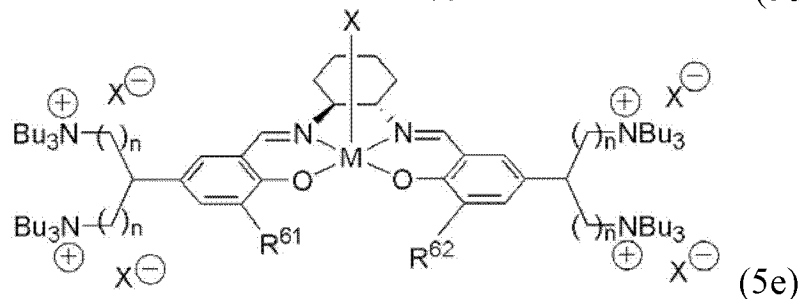
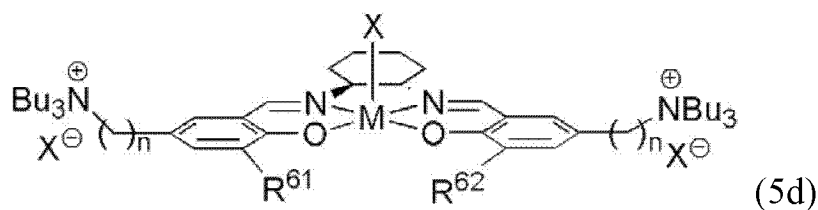
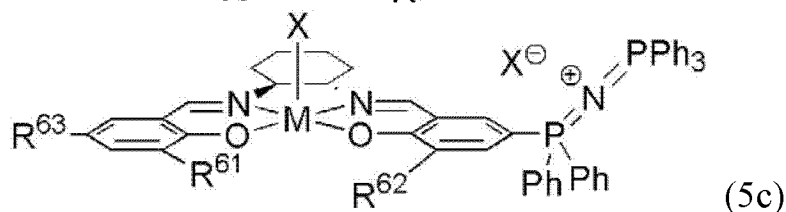
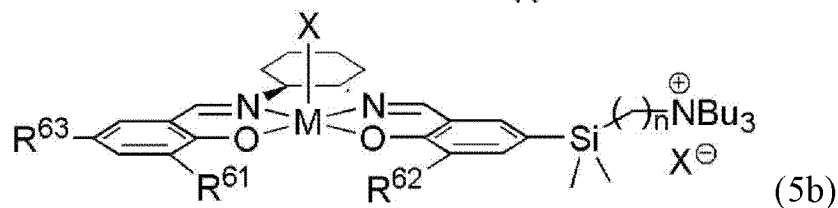
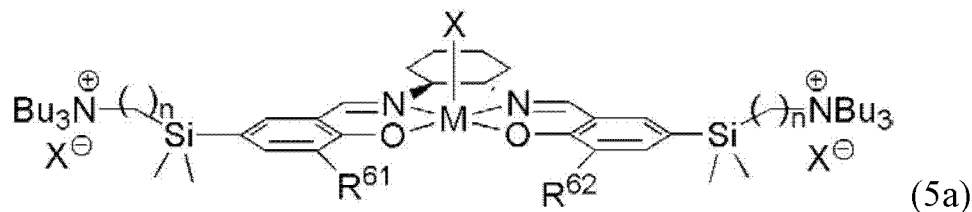
使用复合物形成性材料处理含有所述聚碳酸酯和所述络合物的反应混合物,以形成所述络合物和所述复合物形成性材料的复合物,所述复合物形成性材料选自由无机固体、聚合物和它们的混合物组成的组,其中,所述无机固体选自由氧化硅和氧化铝组成的组,所述聚合物具有至少一个能够通过烷氧基阴离子的作用而脱质子化变成阴离子的官能团;

从所述反应混合物中除去所述复合物 ;和

通过用酸和 / 或非反应性金属盐在不溶解所述复合物形成性材料的介质中处理所述复合物,并且分离释放到所述介质中的所述络合物,从而从所述复合物中回收所述络合物 ;

其中,所述环氧化物选自不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C_2-C_{20} 氧化烯、不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C_4-C_{20} 环氧化烯和不具有取代基或具有卤素、烷氧基或烷基取代基的 C_8-C_{20} 氧化苯乙烯;

其中,所述络合物由式 (5a) ~ (5e) 中的任意一个表示;所述酸是 2,4-二硝基苯酚或 HCl;而所述非反应性金属盐是 $NaBF_4$;



其中

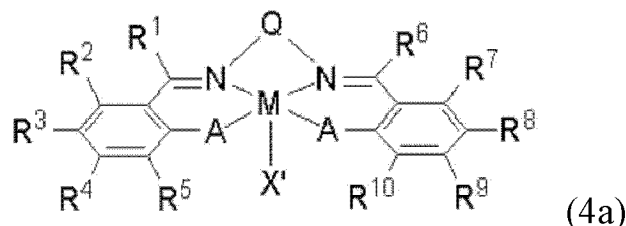
M 是 Co 或 Cr;

R^{61} 、 R^{62} 和 R^{63} 各自独立地为氢、甲基、异丙基或叔丁基;

X 是卤素; C_6-C_{20} 芳氧基;具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_6-C_{20} 芳氧基; C_1-C_{20} 羧基;具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 羧基; C_1-C_{20} 烷氧基;具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷氧基; C_1-C_{20} 烷基磺基;具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷基磺基; C_1-C_{20} 酰胺基;或具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 酰胺基;和

n 是 1 ~ 20 的整数。

13. 一种由式 (4a) 表示的络合物：



M 是 Co 或 Cr ；

X' 各自独立地为卤素；不具有取代基或具有硝基取代基的 C₆-C₂₀ 芳氧基；或不具有取代基或具有卤素取代基的 C₁-C₂₀ 羧基；

A 是氧；

Q 是反式 -1,2- 亚环己基或亚乙基；

R¹、R²、R⁴、R⁶、R⁷ 和 R⁹ 是氢；

R⁵ 和 R¹⁰ 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基；

R³ 和 / 或 R⁸ 是 $-[YR^{41}_{3-m} \{ (CR^{42}R^{43})_n NR^{44}R^{45}R^{46} \}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'_m$ ，并且当 R³ 和 R⁸ 中只有一个是 $-[YR^{41}_{3-m} \{ (CR^{42}R^{43})_n NR^{44}R^{45}R^{46} \}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'_m$ 时，另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基；

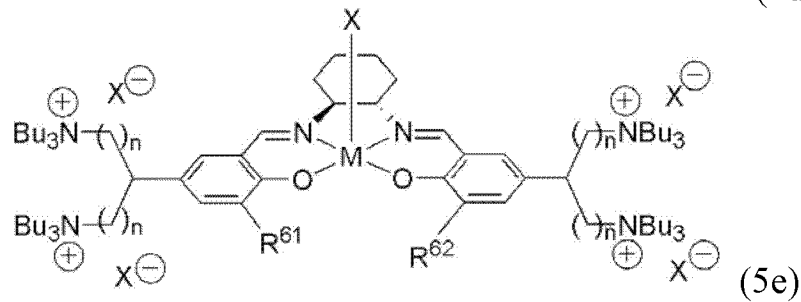
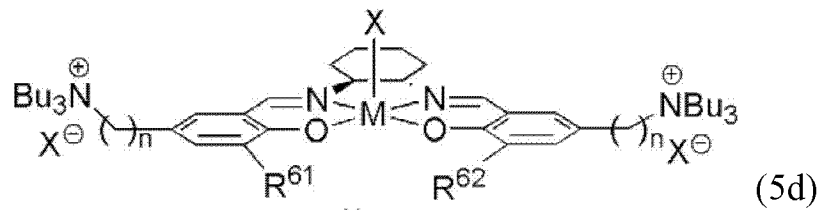
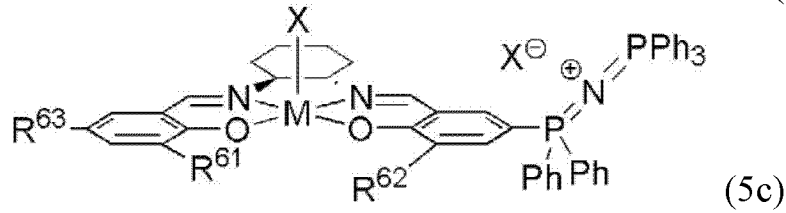
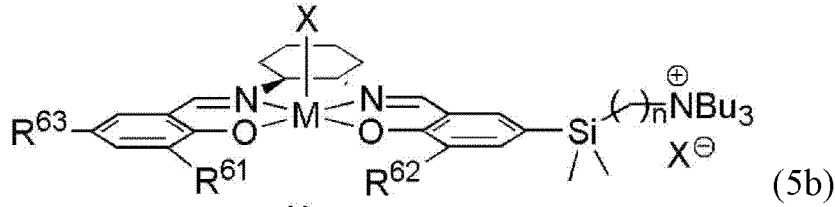
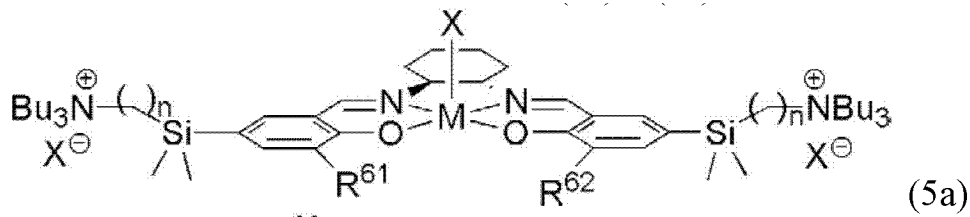
Y 是 C 或 Si ；

R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴ 和 R⁵⁵ 各自独立地为氢；C₁-C₂₀ 烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基；C₂-C₂₀ 烯基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基；C₇-C₂₀ 烷芳基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基；C₇-C₂₀ 芳烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基；或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团；R⁴⁴、R⁴⁵ 和 R⁴⁶ 中的两个或者 R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴ 和 R⁵⁵ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；

m 是 1 ~ 3 的整数；和

n 是 1 ~ 20 的整数。

14. 一种络合物，所述络合物由式 (5a) ~ (5e) 中的任意一个表示：



其中

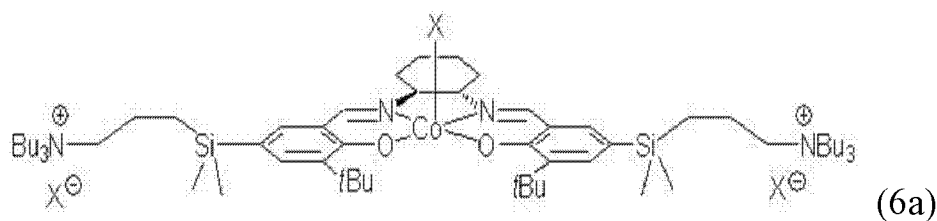
M 是 Co 或 Cr；

R⁶¹、R⁶² 和 R⁶³ 各自独立地为氢、甲基、异丙基或叔丁基；

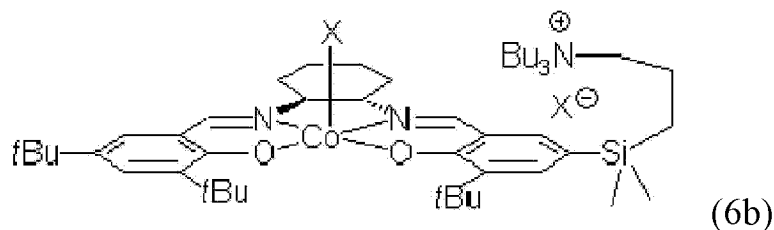
X 是卤素；C₆-C₂₀ 芳氧基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₆-C₂₀ 芳氧基；C₁-C₂₀ 羧基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 羧基；C₁-C₂₀ 烷氧基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷氧基；C₁-C₂₀ 烷基磺基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基磺基；C₁-C₂₀ 酰胺基；或具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 酰胺基；和

n 是 1 ~ 20 的整数。

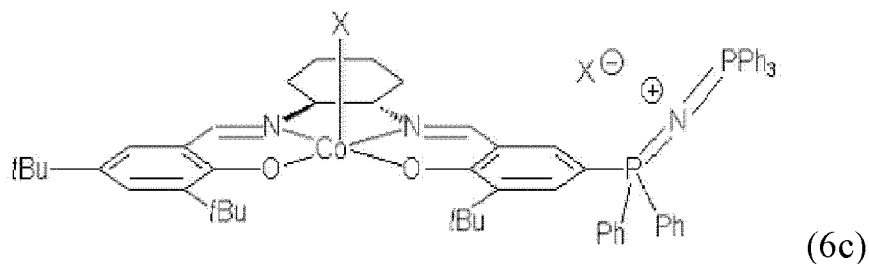
15. 如权利要求 14 所述的络合物，所述络合物由式 (6a) ~ (6f) 中的任意一个表示：



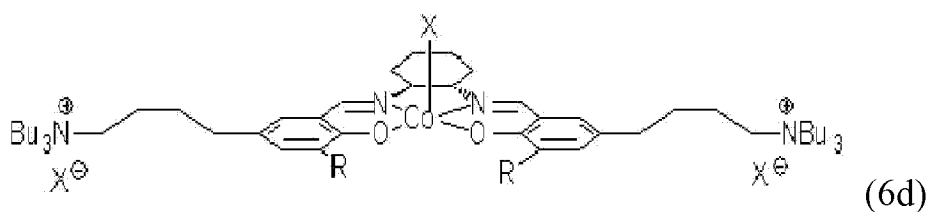
其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基；



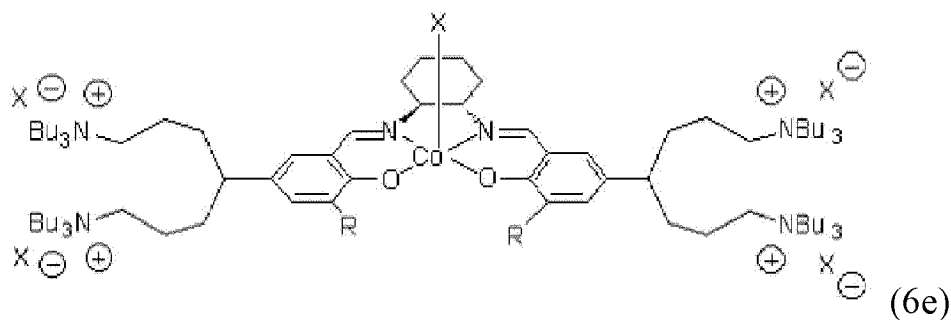
其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基；



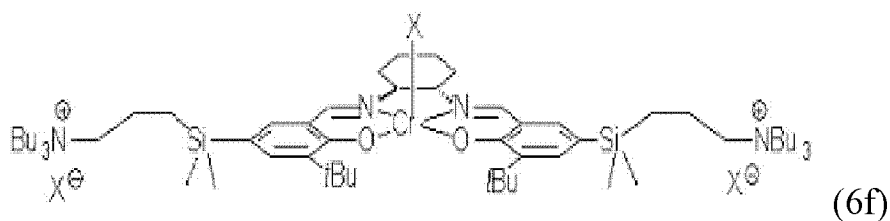
其中 X 是 Cl；



其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；

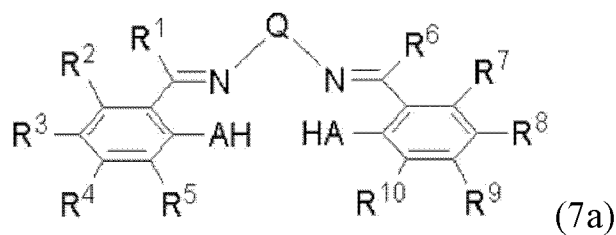


其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；



其中 X 是 Cl。

16. 一种式 (7a) 的化合物：



其中

A 是氧；

Q 是反式 -1,2- 亚环己基或亚乙基；

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^7 和 R^9 是氢；

R^5 和 R^{10} 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基；

R^3 和 / 或 R^8 是 $-[YR^{41}_{3-m}\{(CR^{42}R^{43})_nNR^{44}R^{45}R^{46}\}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'$ ，并且当 R^3 和 R^8 中只有一个是 $-[YR^{41}_{3-m}\{(CR^{42}R^{43})_nNR^{44}R^{45}R^{46}\}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'$ 时，另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基；

X' 如针对式 (4a) 所定义；

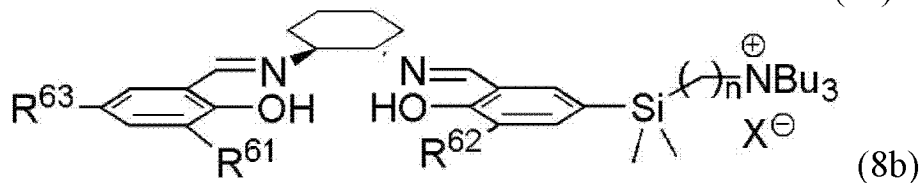
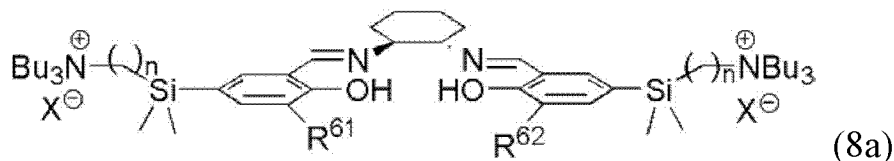
Y 是 C 或 Si；

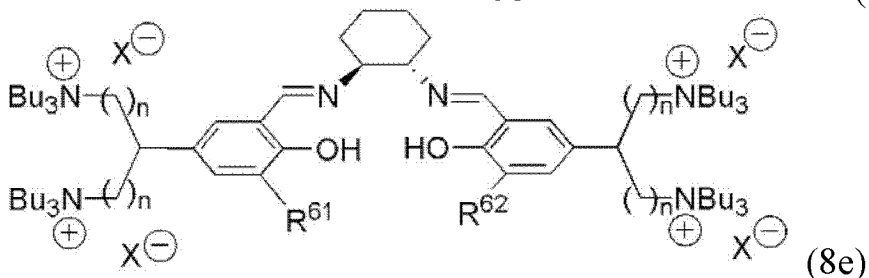
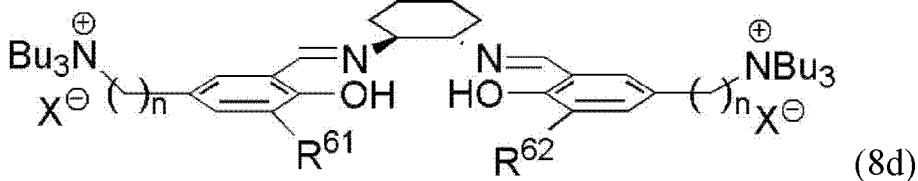
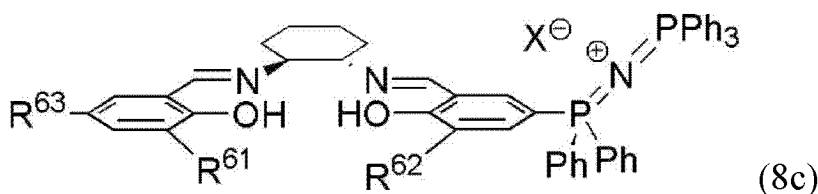
R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 各自独立地为氢； C_1 - C_{20} 烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1 - C_{20} 烷基； C_2 - C_{20} 烯基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_2 - C_{20} 烯基； C_7 - C_{20} 烷芳基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 烷芳基； C_7 - C_{20} 芳烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 芳烷基；或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团； R^{44} 、 R^{45} 和 R^{46} 中的两个或者 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；

m 是 1 ~ 3 的整数；和

n 是 1 ~ 20 的整数。

17. 一种化合物，所述化合物由式 (8a) ~ (8e) 中的任意一个表示：





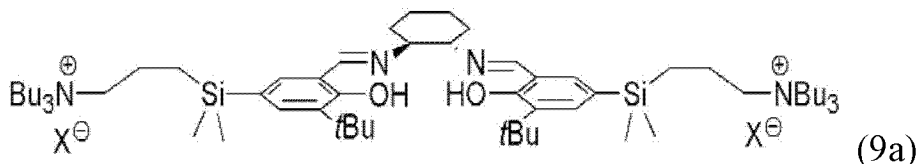
其中

R⁶¹、R⁶² 和 R⁶³ 各自独立地为氢、甲基、异丙基或叔丁基；

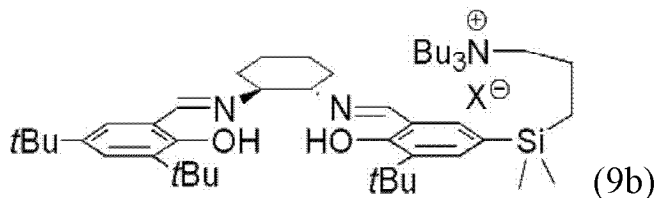
X 是卤素；BF₄；C₆-C₂₀ 芳氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₆-C₂₀ 芳氧基；C₁-C₂₀ 羧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 羧基；C₁-C₂₀ 烷氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷氧基；C₁-C₂₀ 烷基磺基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基磺基；C₁-C₂₀ 酰胺基；或具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 酰胺基；和

n 是 1 ~ 20 的整数。

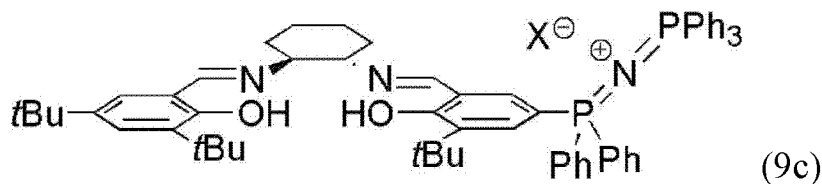
18. 如权利要求 17 所述的化合物，所述化合物由式 (9a) ~ (9e) 中的任意一个表示：



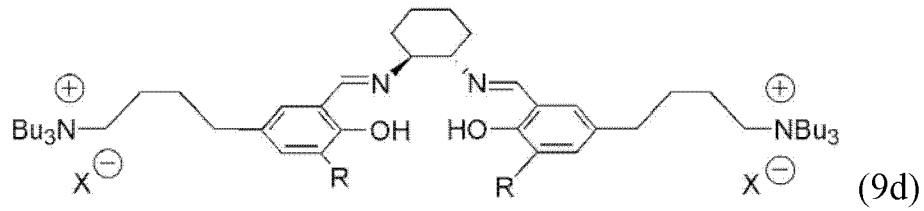
其中 X 是卤素、BF₄ 或 2,4- 二硝基苯氧基；



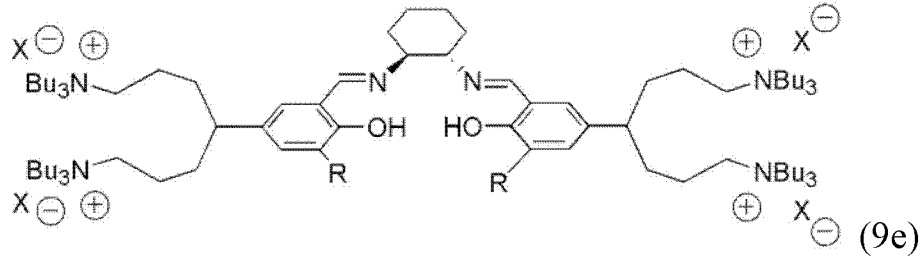
其中 X 是卤素、BF₄ 或 2,4- 二硝基苯氧基；



其中 X 是卤素、BF₄ 或 2,4- 二硝基苯氧基；



其中 X 是卤素、 BF_4 或 2,4-二硝基苯氧基, 而 R 是甲基、异丙基或叔丁基; 和



其中 X 是卤素、 BF_4 或 2,4-二硝基苯氧基, 而 R 是甲基、异丙基或叔丁基。

聚碳酸酯制备方法和用于该方法的配位络合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用环氧化物和二氧化碳制备聚碳酸酯的方法和一种可作为催化剂用于该方法的新型配位络合物。

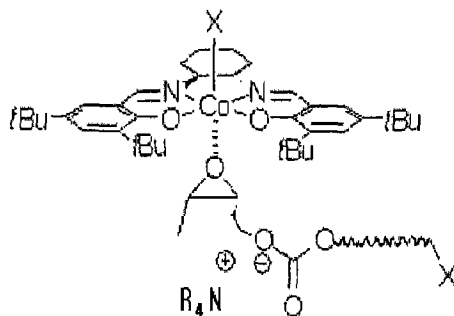
背景技术

[0002] 脂肪族聚碳酸酯已知具有生物降解性并广泛用于包装和涂层等。脂肪族聚碳酸酯可以通过使环氧化物与二氧化碳进行共聚反应来制备,由于没有使用诸如光气等毒性化合物,因此它是环境友好的。对于这种方法,已经开发出各种类型的催化剂,例如金属锌化合物。

[0003] 最近已报道有高活性二元催化体系,所述体系包含与诸如 $[R_4N]Cl$ 和 $PPNCl$ (双(三苯基膦)氯化亚铵)等鎓盐或诸如胺和膦等碱结合的 (Salen)Co 或 (Salen)Cr 衍生物 (其中 H_2Salen 是 N, N' -双(3,5-二叔基亚水杨基)-1,2-环己烷二胺) [(Salen)Co 体系:(a)Lu, X.-B.; Shi, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, R.; Zhang, Y.-J.; Peng, X.-J.; Zhang, Z.-C.; Li, B. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1664; (b)Cohen, C. T. Thomas, C. M. Peretti, K. L. Lobkovsky, E. B. Coates, G. W. Dalton *Trans.* 2006, 23.; (c)Paddock, R. L. Nguyen, S. T. *Macromolecules* 2005, 38, 6251; (Salen)Cr 体系:(a)Darensbourg, D. J.; Phelps, A. L.; Gall, N. L.; Jia, L. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 836; (b)Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14026]。

[0004] 在使用包含 (Salen)Co 化合物的二元催化体系的情况中,环氧化物的氧原子与具有路易斯酸性质的中心 Co 原子配位,并且由鎓盐作用生成的碳酸根阴离子或体积较大的胺碱 (bulky amine base) 通过亲核攻击与活化的环氧化物反应 (如下所示)。采用这种体系,聚合反应通常在如下条件下进行:[环氧化物]/[催化剂]为 2,000,温度低于 $45^\circ C$,最大转化数 (TON) 为 980,最大转化频率 (TOF) 为 $1400h^{-1}$ 。

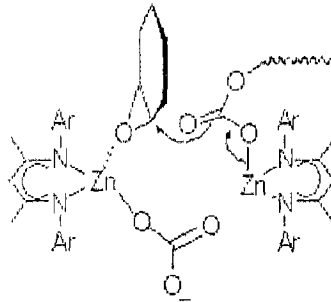
[0005]



[0006] Coates, G. W. 等还开发出了一种高活性催化剂,所述催化剂由具有 β -双烯酮亚胺配体的锌络合物构成,其显示出 1,116 转化次数/小时的高转化率 [Coates, G. W. Moore, D. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 6618; 美国专利第 6,133,402 号]。Coates 等在使用具有类似结构的锌催化剂时获得了更高的转化率 (2,300 转化次数/小时) [*J. Am. Chem. Soc.* 125, 11911-11924 (2003)]。如下所示,已提出包含 β -双烯酮亚胺配体的锌络合物起到了催化

作用 [Moore, D. R. ;Cheng, M. ;Lobkovsky, E. B. ;Coates, G. W. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11911]。

[0007]



[0008] 根据上述机理,所述催化体系具有一些妨碍它们可以商购的缺点。根据这些机理,高转化数 (TON) 在原理上是难以获得的。因此,为了获得高 TON, 催化剂即使在高 [单体] / [催化剂] 比的条件下也应该是具有活性的。然而,在这种条件下,链增长碳酸酯单元遇到经配位的环氧化物的概率减小,结果导致低活性。由于所有加聚反应都是放热的,因此在设计工艺时聚合过程中的热量排除是一个关键问题。如果催化剂在合理高温下起作用,我们可以利用环境水或空气来排除热量,但是如果催化剂只在低温(例如室温)起作用,我们将不得不使用一些致冷剂,这将使工艺变得昂贵。在溶液聚合或本体聚合中,可获得的单体向聚合物的转化受到聚合物形成所造成的粘度的限制。如果我们在较高的温度进行聚合反应,由于粘度随着温度的上升而下降,我们可以将更多的单体转化为聚合物。对于如上所述的增长机理, ΔS^\ddagger 为负,并且随着温度的升高,该步骤的活化能(ΔG^\ddagger)上升,从而导致高温时的较低活性。

[0009] 由包含 (Salen)Co 化合物或具有 β -双烯酮亚胺配体的锌络合物的二元催化体系所获得的 TON 和 TOF 值仍然低地有足够必要进行进一步改善,这是由于低活性意味着较高的催化剂成本和树脂中更高水平的来自于催化剂的金属残留物。这种金属残留物会使树脂染色或者导致毒性。尽管对于 CO_2 / (氧化丙烯) 共聚反应而言,用包含 (Salen)Co 化合物的二元催化体系获得的 TON 为 980,但是树脂中的残留钴如果不加以去除的话其水平将达到 600ppm。

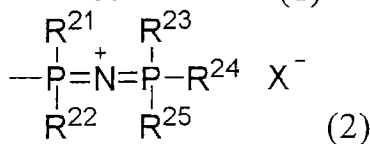
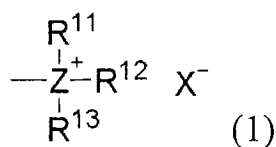
[0010] 因此,一直需要开发能在高温工业条件或高度稀释条件下使开链环氧化物或环状环氧化物高速聚合的催化剂,以制备具有高分子量的聚合物。

[0011] 另外,在聚合反应后从聚合物产品中回收催化剂已经有过很多失败的尝试,因此,本发明的另一个目的是提供在使用后回收活性催化剂的一种有效途径。

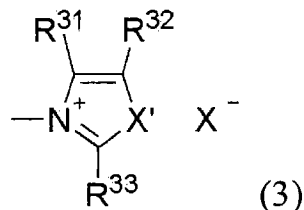
发明内容

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种聚碳酸酯的制备方法,所述方法包括在络合物的存在下使环氧化物与二氧化碳进行共聚反应,其中,所述络合物包含一个中心金属原子和至少一个官能部分,所述中心金属原子充当路易斯酸位点,所述至少一个官能部分选自自由式 (1) 表示的官能部分、式 (2) 表示的官能部分和式 (3) 表示的官能部分组成的组:

[0013]



[0014]



[0015] 其中

[0016] Z 是氮或磷；

[0017] X 是卤素；C₆-C₂₀ 芳氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₆-C₂₀ 芳氧基；C₁-C₂₀ 羧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 羧基；C₁-C₂₀ 烷氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷氧基；C₁-C₂₀ 烷基磺基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基磺基；C₁-C₂₀ 酰胺基；或具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 酰胺基；

[0018] R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R²³、R²⁴ 和 R²⁵ 各自独立地为氢；C₁-C₂₀ 烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基；C₂-C₂₀ 烯基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基；C₇-C₂₀ 烷芳基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基；C₇-C₂₀ 芳烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基；或具有烷基取代基的 XIV 族金属的类金属基团；R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 中的两个或者 R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄ 和 R₂₅ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；

[0019] R₃₁、R₃₂ 和 R₃₃ 各自独立地为氢；C₁-C₂₀ 烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基；C₂-C₂₀ 烯基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基；C₇-C₂₀ 烷芳基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基；C₇-C₂₀ 芳烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基；或具有烷基取代基的 XIV 族金属的类金属基团；R³¹、R³² 和 R³³ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；

[0020] X' 是氧、硫或 N-R；

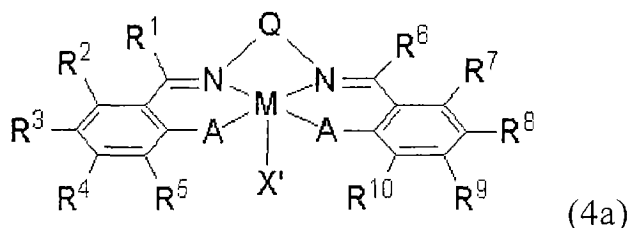
[0021] R 是氢；C₁-C₂₀ 烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基；C₂-C₂₀ 烯基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基；C₇-C₂₀ 烷芳基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基；C₇-C₂₀ 芳烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基。

[0022] 根据本发明的另一个方面,所述催化络合物可以通过包括如下步骤的方法进行回收:使用复合物形成性材料处理含有所述聚碳酸酯和所述络合物的反应混合物,以形成所述络合物和所述复合物形成性材料的复合物;从反应混合物中除去所述复合物;和通过用酸和/或非反应性金属盐在不溶解所述复合物形成性材料的介质中处理所述复合物,并且分离释放到所述介质中的所述络合物,从而从所述复合物中回收所述络合物。

[0023] 根据本发明的另一个方面,提供了一种通过上述方法制备的聚碳酸酯,其中,所述聚碳酸酯的金属含量小于 15ppm。

[0024] 根据本发明的又一方面,提供了式 (4a) 的络合物:

[0025]



[0026] M 是 Co 或 Cr;

[0027] X' 各自独立地为卤素;不具有取代基或具有硝基取代基的 C₆-C₂₀ 芳氧基;或不具有取代基或具有卤素取代基的 C₁-C₂₀ 羧基;

[0028] A 是氧;

[0029] Q 是反式 -1,2- 亚环己基、亚乙基或具有取代基的亚乙基;

[0030] R¹、R²、R⁴、R⁶、R⁷ 和 R⁹ 是氢;

[0031] R⁵ 和 R¹⁰ 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基;

[0032] R³ 和 / 或 R⁸ 是 -[YR⁴¹_{3-m}{(CR⁴²R⁴³)_nNR⁴⁴R⁴⁵R⁴⁶}_m]X'_m 或 -[PR⁵¹R⁵²=N=PR⁵³R⁵⁴R⁵⁵]X', 而另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基;

[0033] Y 是 C 或 Si;

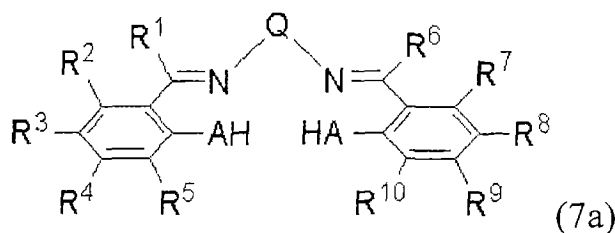
[0034] R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴ 和 R⁵⁵ 各自独立地为氢;C₁-C₂₀ 烷基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基;C₂-C₂₀ 烯基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基;C₇-C₂₀ 烷芳基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基;C₇-C₂₀ 芳烷基;具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基;或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团;R⁴⁴、R⁴⁵ 和 R⁴⁶ 中的两个或者 R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴ 和 R⁵⁵ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构;

[0035] m 是 1 ~ 3 的整数;和

[0036] n 是 1 ~ 20 的整数。

[0037] 根据本发明的又一方面,提供了一种式 (7a) 的化合物,该化合物可以用于制备式 (4a) 的络合物:

[0038]



[0039] 其中

[0040] A 是氧；

[0041] Q 是反式 -1,2- 亚环己基、亚乙基或具有取代基的亚乙基；

[0042] R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^7 和 R^9 是氢；

[0043] R^5 和 R^{10} 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基；

[0044] R^3 和 / 或 R^8 是 $-[YR^{41}_{3-m}\{(CR^{42}R^{43})_nNR^{44}R^{45}R^{46}\}_m]X'_m$ 或 $-[PR^{51}R^{52} = N = PR^{53}R^{54}R^{55}]X'$ ，而另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基；

[0045] X' 如针对式 (4a) 所定义；

[0046] Y 是 C 或 Si；

[0047] R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 各自独立地为氢； C_1 - C_{20} 烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1 - C_{20} 烷基； C_2 - C_{20} 烯基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_2 - C_{20} 烯基； C_7 - C_{20} 烷芳基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 烷芳基； C_7 - C_{20} 芳烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 芳烷基；或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团； R^{44} 、 R^{45} 和 R^{46} 中的两个或者 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；

[0048] m 是 1 ~ 3 的整数；和

[0049] n 是 1 ~ 20 的整数。

附图说明

[0050] 当结合以下附图时，根据下文对本发明的说明可以更清楚本发明的以上及其它的目的和特征，所述附图分别显示：

[0051] 图 1：使用复合物形成性材料处理含有聚碳酸酯和络合物的反应混合物以形成所述络合物和所述复合物形成性材料的复合物的步骤的示意图；

[0052] 图 2 和图 3：说明回收催化络合物的机理的示意图；和

[0053] 图 4：由实施例 23 ~ 26 以及比较例 6 获得的共聚物的光密度。

具体实施方式

[0054] 根据本发明的一个实施方式，聚碳酸酯可以通过在催化络合物的存在下使环氧化物和二氧化碳进行共聚反应来制备，所述催化络合物具有至少一个官能部分和中心金属，所述至少一个官能部分选自由式 (1) 表示的官能部分、式 (2) 表示的官能部分和式 (3) 表示的官能部分组成的组，所述中心金属是路易斯酸位点。

[0055] 可以在所述共聚反应中使用的环氧化物化合物的实例选自由不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C_2 - C_{20} 氧化烯、不具有取代基或具有卤素或烷氧基取代基的 C_4 - C_{20}

环氧化物、和不具有取代基或具有卤素、烷氧基或烷基取代基的 C_8-C_{20} 氧化苯乙烯组成的组。

[0056] 所述环氧化物化合物的具体实例可以包括：氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化戊烯、氧化己烯、氧化辛烯、氧化癸烯、氧化十二烯、氧化十四烯、氧化十六烯、氧化十八烯、一氧化丁二烯、1,2-环氧-7-辛烯、环氧氟丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、异丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、氧化环戊烯、氧化环己烯、氧化环辛烯、氧化环十二烯、氧化 α -蒎烯、2,3-环氧降冰片烯、氧化柠檬烯、狄氏剂 (dieldrin)、2,3-环氧丙基苯、氧化苯乙烯、氧化苯基丙烯、氧化均二苯乙烯、氯代均二苯乙烯氧化物、二氯代均二苯乙烯氧化物、1,2-环氧-3-苯氧基丙烷、苜氧基甲基环氧乙烷、缩水甘油-甲基苯基醚、氯代苯基-2,3-环氧丙醚、环氧丙基甲氧基苯醚、联苯基缩水甘油醚、缩水甘油萘醚等。

[0057] 根据本发明的另一个实施方式，可以在溶剂中进行聚合反应以获得聚碳酸酯和络合物的溶液。

[0058] 有机溶剂可以包括脂肪烃，如戊烷、辛烷、癸烷和环己烷；芳香烃，如苯、甲苯和二甲苯；卤代烃，如氯甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、乙基氯、三氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、氯苯和溴苯，以及这些溶剂的组合。优选进行本体聚合，其中以环氧化物化合物充当溶剂。

[0059] 溶剂与环氧化物化合物的体积比可以为 0 : 100 至 99 : 1，优选为 0 : 100 至 90 : 1。

[0060] 环氧化物与催化剂的摩尔比可以为 1,000 : 1 至 500,000 : 1，优选为 10,000 : 1 至 100,000 : 1。此时，催化剂的转化率为 500 转化次数 / 小时以上。

[0061] 二氧化碳的压力可以为 1atm (大气压) ~ 100atm，优选为 2atm ~ 50atm。聚合温度可以为 20°C ~ 120°C，优选为 50°C ~ 100°C。

[0062] 可以采用诸如分批式、半分批式或连续式工艺等聚合方法来制备聚碳酸酯。在分批式或半分批式工艺中，反应时间可以为 1 小时 ~ 24 小时，优选为 1.5 小时 ~ 6 小时。另外，在连续式工艺中，催化剂的平均停留时间优选为 1 小时 ~ 24 小时。

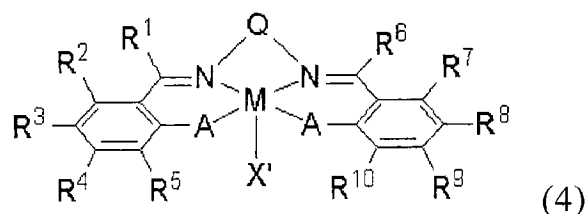
[0063] 根据本发明的方法，可以制备数均分子量 (M_n) 为 5,000 ~ 1,000,000 并且分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.05 ~ 4.0 的聚碳酸酯。数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行测量。

[0064] 由此制得的聚碳酸酯由至少 90% 的碳酸酯键、通常至少 99% 的碳酸酯键构成，这样的聚碳酸酯可以容易地被生物降解并可用于包装和涂覆。

[0065] 本发明的聚合方法采用了包含选自由式 (1) 表示的官能部分、式 (2) 表示的官能部分和式 (3) 表示的官能部分组成的组的至少一个官能部分和一个中心路易斯酸金属的络合物。

[0066] “包含选自由式 (1) 表示的官能部分、式 (2) 表示的官能部分和式 (3) 表示的官能部分组成的组的至少一个官能部分和一个中心路易斯酸金属的络合物”的优选实施方式由式 (4) 表示：

[0067]



[0068] 其中

[0069] M 是金属；

[0070] X' 是中性阴离子配体或单价阴离子配体；

[0071] A 是氧或硫；

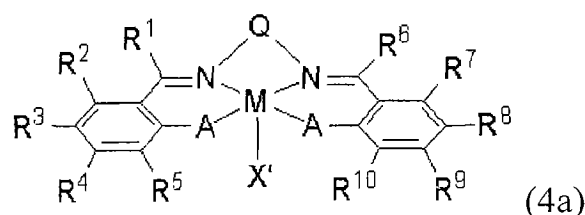
[0072] Q 是 C₁-C₂₀ 亚烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 亚烷基；C₃-C₂₀ 环烷双基 (diradical)；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₃-C₂₀ 环烷双基；C₆-C₃₀ 芳双基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₆-C₃₀ 芳双基；C₁-C₂₀ 二氧基 (dioxyradical)；或具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 二氧基；

[0073] R¹ ~ R¹⁰ 各自独立地表示氢；C₁-C₂₀ 烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基；C₂-C₂₀ 烯基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基；C₇-C₂₀ 烷芳基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基；C₇-C₂₀ 芳烷基；具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基；或具有烷基取代基的 XIV 族金属的类金属基团；R¹ ~ R¹⁰ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；并且 R¹ ~ R¹⁰ 中的至少一个是选自由式 (1) 表示的官能团、式 (2) 表示的官能团和式 (3) 表示的官能团组成的组中的官能团。

[0074] 虽然具有式 (1) 的官能部分的化合物是已知的 (例如, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 991; Tetrahedron Lett. 2003, 44, 6813; Journal of Catalysis 2004, 221, 234), 但是该化合物作为用于使环氧化物与二氧化碳聚合的催化剂的用途从未被提过。

[0075] 本发明的络合物的更优选的实施方式可由式 (4a) 表示：

[0076]



[0077] 其中

[0078] M 是 Co 或 Cr；

[0079] X' 各自独立地为卤素；不具有取代基或具有硝基取代基的 C₆-C₂₀ 芳氧基；或不具有取代基或具有卤素取代基的 C₁-C₂₀ 羧基；

[0080] A 是氧；

[0081] Q 是反式 -1,2- 亚环己基、亚乙基或具有取代基的亚乙基；

[0082] R¹、R²、R⁴、R⁶、R⁷ 和 R⁹ 是氢；

[0083] R^5 和 R^{10} 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基；

[0084] R^3 和 / 或 R^8 是 $-\text{[YR}^{41}\text{]}_{3-m}\text{[(CR}^{42}\text{R}^{43}\text{)}_n\text{NR}^{44}\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{]}_m\text{X}'_m$ 或 $-\text{[PR}^{51}\text{R}^{52} = \text{N} = \text{PR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}\text{]}_m\text{X}'_m$ ，而另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基；

[0085] Y 是 C 或 Si；

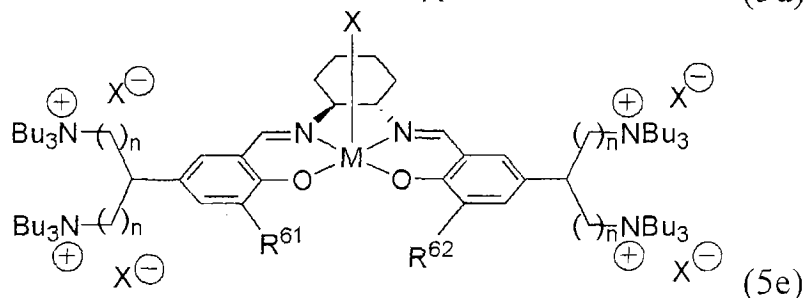
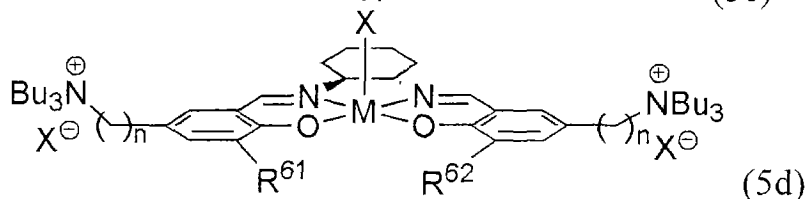
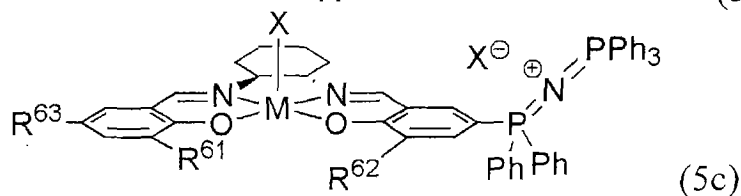
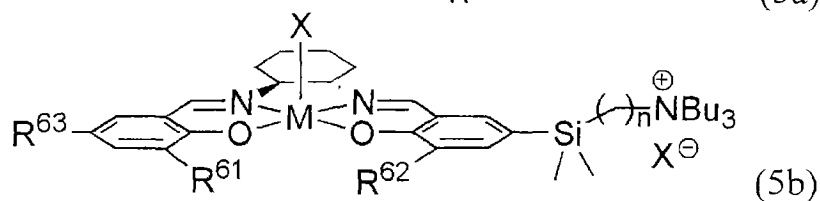
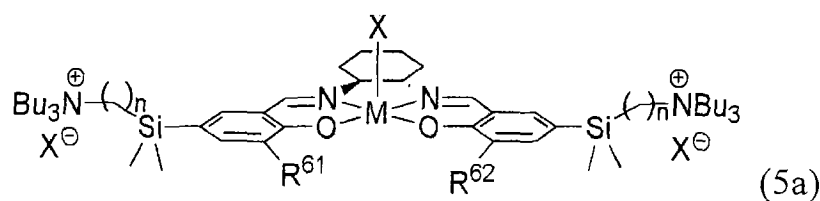
[0086] R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 各自独立地为氢； C_1 - C_{20} 烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1 - C_{20} 烷基； C_2 - C_{20} 烯基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_2 - C_{20} 烯基； C_7 - C_{20} 烷芳基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 烷芳基； C_7 - C_{20} 芳烷基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 芳烷基；或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团； R^{44} 、 R^{45} 和 R^{46} 中的两个或者 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构；

[0087] m 是 1 ~ 3 的整数；和

[0088] n 是 1 ~ 20 的整数。

[0089] 本发明的络合物的更具体的实例由式 (5a) ~ (5e) 表示：

[0090]



[0091] 其中

[0092] M 是 Co 或 Cr；

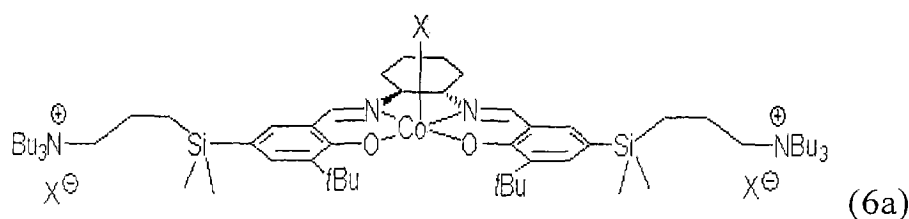
[0093] R^{61} 、 R^{62} 和 R^{63} 各自独立地为氢、甲基、异丙基或叔丁基；

[0094] X 是卤素； C_6-C_{20} 芳氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_6-C_{20} 芳氧基； C_1-C_{20} 羧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 羧基； C_1-C_{20} 烷氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷氧基； C_1-C_{20} 烷基磺基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷基磺基； C_1-C_{20} 酰胺基；或具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 酰胺基；和

[0095] n 是 1 ~ 20 的整数。

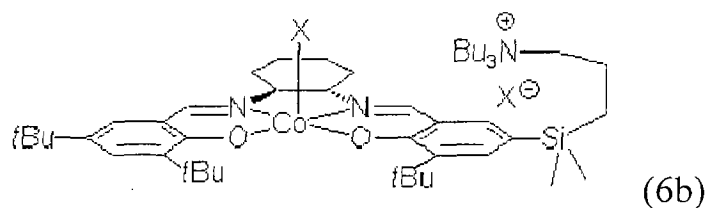
[0096] 本发明的络合物的更为具体的实例由式 (6a) ~ (6f) 表示；

[0097]



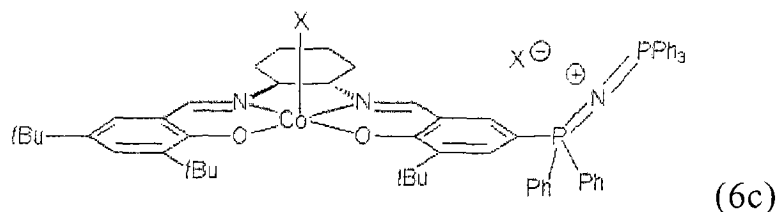
[0098] 其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基；

[0099]



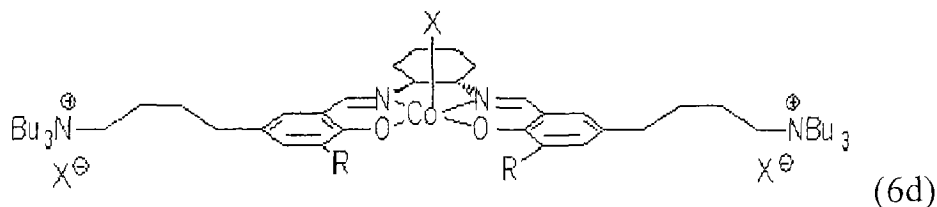
[0100] 其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基；

[0101]



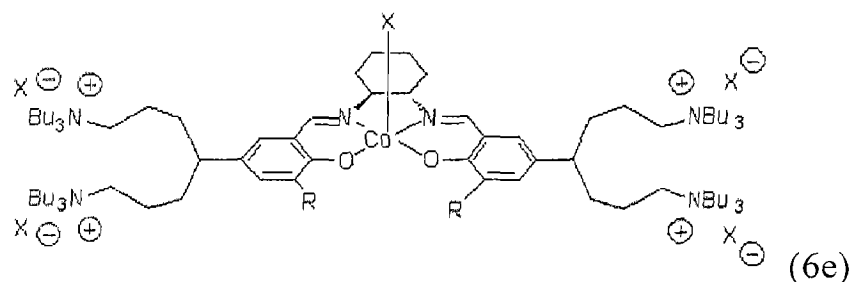
[0102] 其中 X 是 Cl；

[0103]



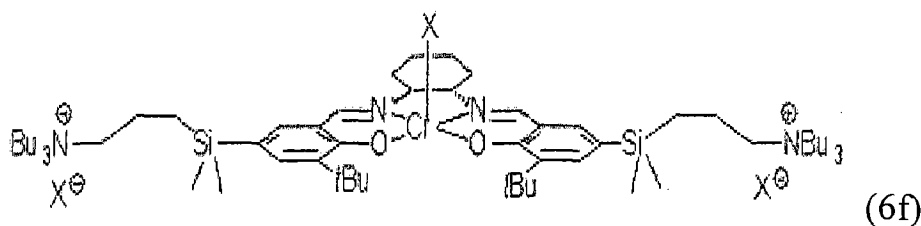
[0104] 其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；

[0105]



[0106] 其中 X 是 2,4-二硝基苯氧基, 而 R 是甲基、异丙基或叔丁基;

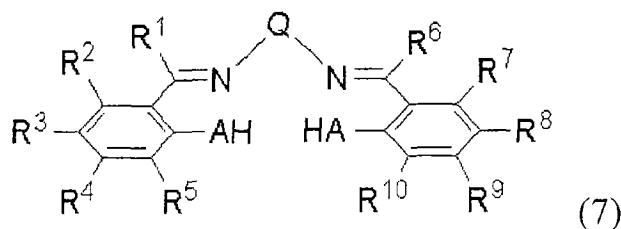
[0107]



[0108] 其中 X 是 Cl。

[0109] 式 (4) 的络合物可以使用与本领域的已知方法类似的方法 (例如, Hobday, M. D. ;Smith, T. D. ;Coord. Chem. Rev. 第 9 卷, 1972-1973, 311 ;Cohen, C. T. ;Thomas, C. M. ;Peretti, K. L. ;Lobkovsky, E. B. ;Coates, G. W. ;Dalton Trans. 2006, 237.) 由式 (7) 的化合物合成。

[0110]



[0111] 其中

[0112] A 是氧或硫;

[0113] Q 是 C₁-C₂₀ 亚烷基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 亚烷基; C₃-C₂₀ 环烷双基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₃-C₂₀ 环烷双基; C₆-C₃₀ 芳双基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₆-C₃₀ 芳双基; C₁-C₂₀ 二氧基; 或具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 二氧基;

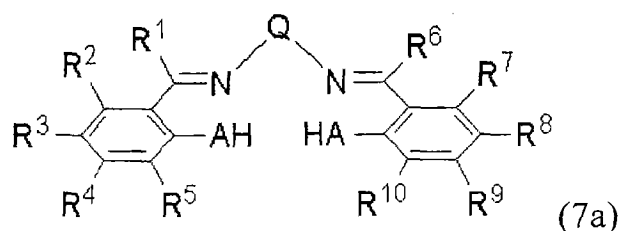
[0114] R¹ ~ R¹⁰ 各自独立地为氢; C₁-C₂₀ 烷基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₁-C₂₀ 烷基; C₂-C₂₀ 烯基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₂-C₂₀ 烯基; C₇-C₂₀ 烷芳基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 烷芳基; C₇-C₂₀ 芳烷基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C₇-C₂₀ 芳烷基; 或具有烷基取代基的 XIV 族金属的类金属基团; R¹ ~ R¹⁰ 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构; 和

[0115] R¹ ~ R¹⁰ 中的至少一个是选自由式 (1) 表示的官能团、式 (2) 表示的官能团和式 (3) 表示的官能团组成的组中的官能团。

[0116] 在式 (1) 或式 (2) 的官能团中的 X 影响金属的引入的情况下, X 可以用反应性较低的 BF_4 阴离子代替, 并且在将金属引入化合物后, 可以用 X 代替 BF_4 阴离子。

[0117] 类似地, 式 (4a) 的络合物可以由式 (7a) 的化合物合成:

[0118]



[0119] 其中

[0120] A 是氧;

[0121] Q 是反式 -1, 2- 亚环己基、亚乙基或具有取代基的亚乙基;

[0122] R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^7 和 R^9 是氢;

[0123] R^5 和 R^{10} 各自独立地为氢、叔丁基、甲基或异丙基;

[0124] R^3 和 / 或 R^8 是 $-\text{[YR}^{41}_{3-m}\{\text{(CR}^{42}\text{R}^{43}\text{)}_n\text{NR}^{44}\text{R}^{45}\text{R}^{46}\}_m\text{]X}'_m$ 或 $-\text{[PR}^{51}\text{R}^{52}=\text{N}=\text{PR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}\text{]X}'_m$, 而另一个是氢、甲基、异丙基或叔丁基;

[0125] X' 如针对式 (4a) 所定义;

[0126] Y 是 C 或 Si;

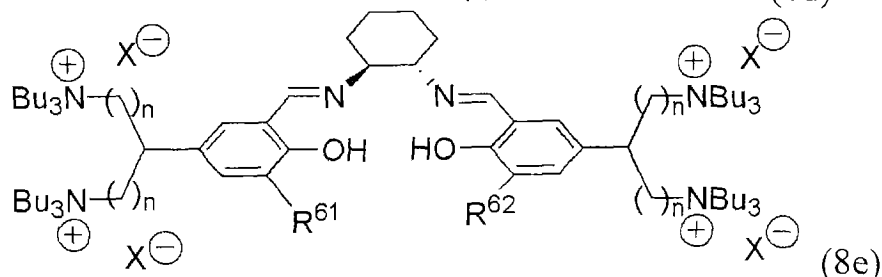
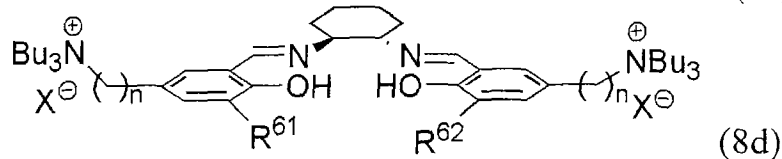
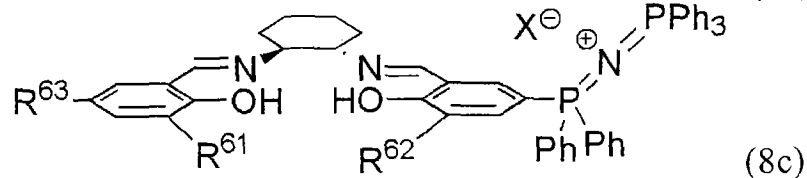
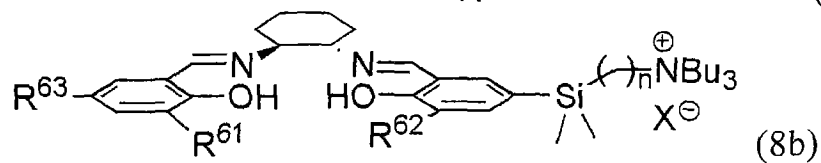
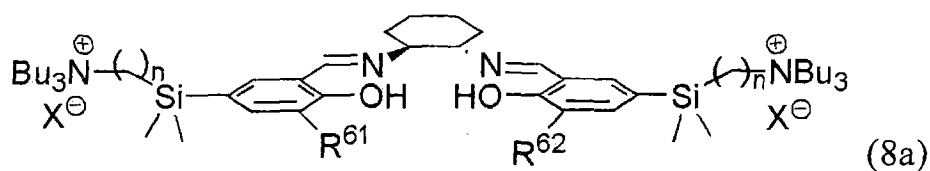
[0127] R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 各自独立地为氢; C_1 - C_{20} 烷基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1 - C_{20} 烷基; C_2 - C_{20} 烯基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_2 - C_{20} 烯基; C_7 - C_{20} 烷芳基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 烷芳基; C_7 - C_{20} 芳烷基; 具有一个或多个选自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_7 - C_{20} 芳烷基; 或具有烃基取代基的 XIV 族金属的类金属基团; R^{44} 、 R^{45} 和 R^{46} 中的两个或者 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 和 R^{55} 中的两个可选地稠合在一起形成桥联结构;

[0128] m 是 1 ~ 3 的整数; 和

[0129] n 是 1 ~ 20 的整数。

[0130] 式 (7a) 的化合物的具体实例为式 (8a) ~ (8e) 的化合物:

[0131]



[0132] 其中

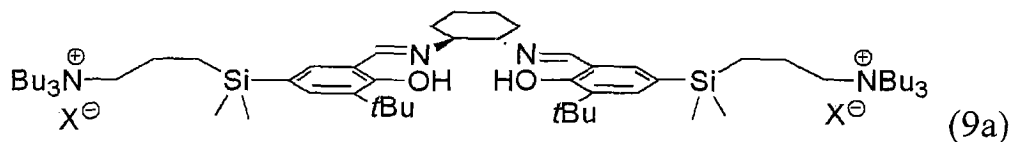
[0133] R^{61} 、 R^{62} 和 R^{63} 各自独立地为氢、甲基、异丙基或叔丁基；

[0134] X 是卤素； BF_4^- ； C_6-C_{20} 芳氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_6-C_{20} 芳氧基； C_1-C_{20} 羧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 羧基； C_1-C_{20} 烷氧基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷氧基； C_1-C_{20} 烷基磺基；具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 烷基磺基； C_1-C_{20} 酰胺基；或具有一个或多个选自自由卤素、氮、氧、硅、硫和磷组成的组的官能部分的 C_1-C_{20} 酰胺基；和

[0135] n 是 1 ~ 20 的整数。

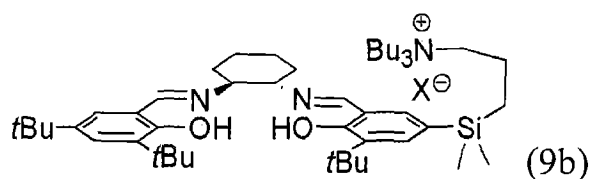
[0136] 式 (7) 的化合物的更为具体的实例为式 (9a) ~ (9f) 的化合物；

[0137]



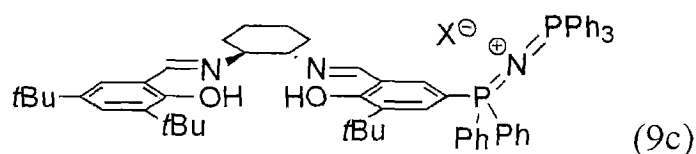
[0138] 其中 X 是卤素、 BF_4^- 或 2,4-二硝基苯氧基；

[0139]



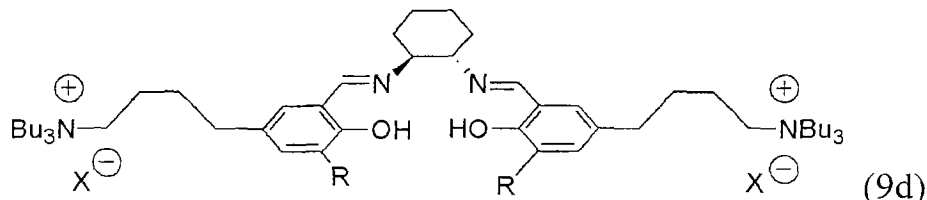
[0140] 其中 X 是卤素、 BF_4 或 2,4-二硝基苯氧基；

[0141]



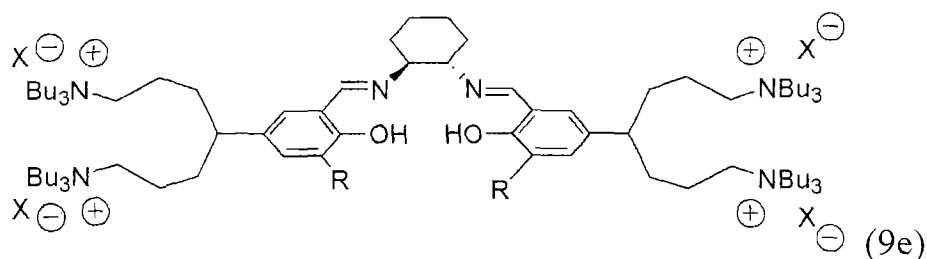
[0142] 其中 X 是卤素、 BF_4 或 2,4-二硝基苯氧基；

[0143]



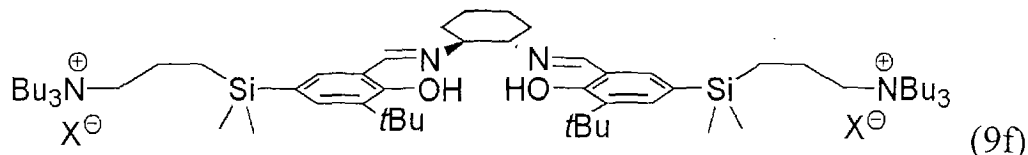
[0144] 其中 X 是卤素、 BF_4 或 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；

[0145]



[0146] 其中 X 是卤素、 BF_4 或 2,4-二硝基苯氧基，而 R 是甲基、异丙基或叔丁基；

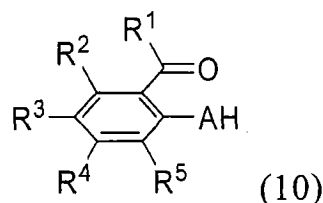
[0147]



[0148] 其中 X 是 Cl。

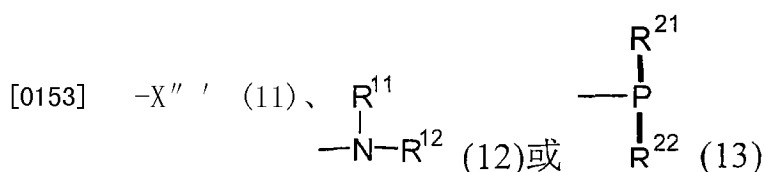
[0149] 式 (7) 的化合物可以采用已知方法 [E. J. Campbell, S. T. Nguyen, Tetrahedron Lett. 2001, 42, 1221.] 通过式 (10) 的化合物和 $\text{H}_2\text{N-A-NH}_2$ 的席夫碱缩合反应来制备。

[0150]



[0151] 其中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 以及 A 具有如针对式 (7) 所定义的不同含义。

[0152] 式 (10) 的化合物可以由具有式 (11)、式 (12) 或式 (13) 中的至少一个官能团的相应前体来制备：



[0154] 其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 和 R^{22} 具有如针对式 (1) 或式 (2) 所定义的不同含义, 并且 X''' 是卤素或烷基磺基。

[0155] 可以通过用 $NR^{11}R^{12}R^{13}$ 或 $PR^{11}R^{12}R^{13}$ 对 X''' 的亲核取代而将式 (11) 的官能团转化为式 (1) 的官能团。可以通过添加诸如 NaI 等添加剂来提高该亲核取代反应的速率。

[0156] 可以通过 $R^{13}-X'''$ 对式 (12) 的官能团的亲核攻击而将式 (12) 的官能团转化为式 (1) 的官能团。类似地, 可以通过添加诸如 NaI 等添加剂来提高该亲核取代反应的速率。

[0157] 式 (13) 的官能团可以采用已知方法 [Grebe, J.; Schlecht, F.; Weller, F.; Harms, K.; Geiseler, G.; Dehnicke, K. Z. Angew. Allg. Chem. 1999, 625, 633.] 通过与 $C1N = PR^{23}R^{24}R^{25}$ 反应而被转化为式 (2) 的官能团。

[0158] 根据本发明的另一个方面, 所述催化络合物可以通过包括如下步骤的方法进行回收: 使用复合物形成性材料处理含有聚碳酸酯和络合物的反应混合物, 以形成络合物和复合物形成性材料的复合物; 从含有聚碳酸酯的反应混合物中除去所述复合物; 和通过用酸和 / 或非反应性金属盐在不溶解复合物形成性材料的介质中处理所述复合物, 并且分离释放到介质中的络合物, 从而从所述复合物中回收络合物。

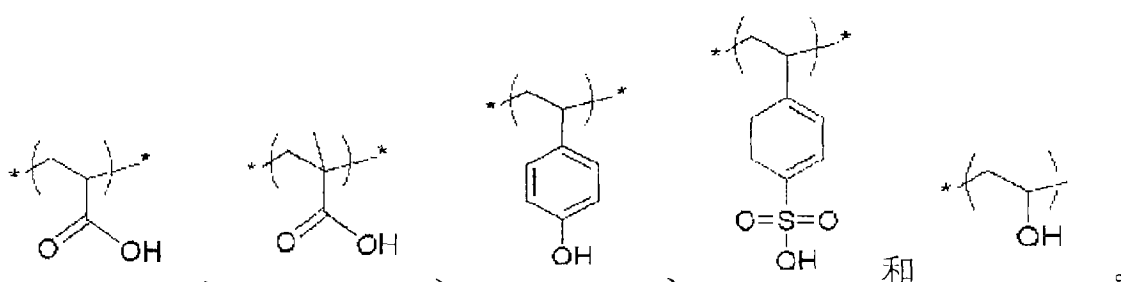
[0159] 在本发明中, “含有聚碳酸酯和络合物的反应混合物” 是通过本发明的聚合方法获得的反应混合物。

[0160] 复合物形成性材料优选为无机固体、聚合物或它们的混合物, 其中, 所述无机固体选自自由氧化硅和氧化铝组成的组, 所述聚合物具有至少一个能够通过烷氧基阴离子的作用而脱质子化变成阴离子的官能团。特别优选聚(丙烯酸)。

[0161] 复合物形成性材料可以优选经表面改性或未改性的氧化硅或氧化铝。

[0162] 能够通过烷氧基阴离子的作用而脱质子化变成阴离子的官能团可以选自由磺基、羧基、苯酚基和醇基组成的组。更具体地说, 具有至少一个能够通过烷氧基阴离子的作用而进行脱质子化的官能团的聚合物可以是包含任意一个如下单元的共聚物或均聚物:

[0163]



[0164] 根据本发明的优选实例, 所述聚合物可以具有 500 ~ 10,000,000 的数均分子量, 并且该聚合物优选是交联的。然而, 可以使用非交联的聚合物, 只要该聚合物不会溶解到含有聚碳酸酯和络合物的溶液中即可。

[0165] 根据本发明的优选实例, 可以通过如下方式用复合物形成性材料对反应混合物进行处理: 向反应混合物中添加复合物形成性材料, 并且通过过滤将形成的复合物从反应混合物中分离; 或者使反应混合物通过以复合物形成性材料填充的柱。

[0166] 图 1 显示了使用复合物形成性材料处理含有聚碳酸酯和络合物的反应混合物以形成络合物和复合物形成性材料的复合物的步骤;

[0167] 图 2 和图 3 分别显示了从复合物中回收络合物的方法,所述方法通过用酸和 / 或非反应性金属盐在不溶解复合物形成性材料的介质中处理络合物和复合物形成性材料的复合物来进行,从而仅游离的络合物溶解到介质中。优选介质包括二氯甲烷、乙醇或甲醇。

[0168] 优选的是,所述酸的 PKa 值可以低于在复合物形成性材料上形成的阴离子的 PKa 值。优选其共轭碱具有高聚合活性的酸。特别优选盐酸和 2,4-二硝基苯酚。非反应性金属盐的优选实例包括 $M' BF_4$ 或 $M' ClO_4$ (其中 M' 是 Li、Na 或 K)。

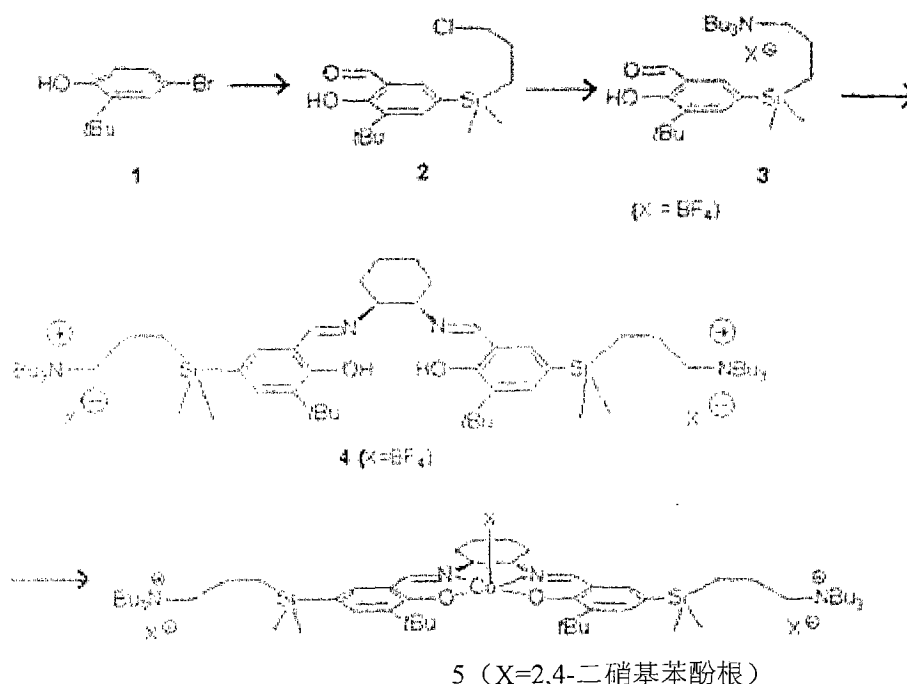
[0169] 实施例

[0170] 下文将参考如下实施例对本发明进行更详细的描述。然而,这些实施例仅出于说明目的而给出,而不是旨在限定本发明的范围。

[0171] 实施例 1 :式 (6a) 的络合物的制备

[0172] 反应式 A

[0173]



[0174] (1) 化合物 1 的合成

[0175] 将 2-叔丁基苯酚 (40g, 266mmol) 溶解在二硫化碳 (50mL) 中,并在 0℃ 搅拌的同时,用 2 小时使用滴液漏斗向其中缓慢加入溴 (42.6g, 266mmol)。在反应进行 12 小时后,使用旋转真空蒸发仪除去溶剂。在 65℃ ~ 68℃ 减压蒸馏残留物,从而获得化合物 1 (产率: 90%)。

[0176] (2) 化合物 2 的合成

[0177] 在氮气气氛下,将化合物 1 (2.7g, 12mmol) 溶解在四氢呋喃 (100mL) 中,在 -78℃ 搅拌的同时,使用注射器向其中加入叔丁基锂 (tert-BuLi) (14.5g, 1.7M 戊烷溶液)。使反应在 -78℃ 反应进行 2 小时,使用注射器向反应混合物中加入氯化 (3-氯丙基) 二甲基硅烷 (4.639g, 27.1mmol)。用 2 小时将所得溶液缓慢升温至室温,向其中加入 150mL 水,并搅拌 4 小时。用乙酸乙酯萃取所得溶液。用无水硫酸镁干燥经分离的有机层并过滤。使用旋转真空蒸发仪从滤液中除去溶剂,使用乙酸乙酯和己烷的 1 : 20 混合物通过柱色谱纯化残留物,获得 2-叔丁基-4-(3-氯丙基)二甲基甲硅烷基苯酚 (产率: 84%)。IR(KBr):

3533(OH) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3) : δ 7.41(s, 1H, m-H), 7.22(dd, $J = 7.6\text{Hz}, 1.2\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.68(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, o-H), 4.85(s, 1H, OH), 3.52(t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H, CH_2Cl), 1.81(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.45(s, 9H, 叔丁基 CH_3), 0.86(m, 2H, CH_2Si), 0.30(s, 6H, CH_3) ppm。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) : δ 154.94, 135.23, 132.47, 132.09, 129.12, 116.14, 48.08, 34.67, 29.68, 27.81, 13.86, -2.72 ppm。 HRMS(FAB) : m/z 计算值为 ($[\text{M}]\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ClOSi}$) 284.1363, 测得值为 284.1363。

[0178] 将如此获得的 2-叔丁基-4-(3-氯丙基)二甲基甲硅烷基苯酚 (2.72g, 9.90mmol) 溶解在四氢呋喃 (180mL) 中, 并向其中加入多聚甲醛 (1.16g, 35.6mmol)、三乙胺 (4.01g, 35.6mmol) 和氯化镁 (3.77g, 35.6mmol)。当混合物的颜色逐渐变黄时, 在氮气气氛下将所得混合物回流 3 小时。反应结束后, 将反应溶液冷却至室温, 从中去除溶剂, 用乙酸乙酯和水处理所得残留物。将有机层分离, 用无水硫酸镁干燥并过滤。使用旋转真空蒸发仪除去滤液中的溶剂, 使用乙酸乙酯和己烷的 1 : 20 混合物通过柱色谱纯化残留物, 从而获得化合物 2。 ^1H NMR(CDCl_3) : δ 11.87(s, 1H, OH), 9.91(s, 1H, CHO), 7.64(d, $J = 1.6\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.53(d, $J = 1.6\text{Hz}$, 1H, m-H), 3.53(t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H, CH_2Cl), 1.81(m, 2H, CH_2), 1.46(s, 9H, CH_3), 0.91(m, 2H, CH_2Si), 0.35(s, 6H, CH_3) ppm。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) : δ 197.14, 161.68, 138.35, 137.76, 137.20, 127.93, 120.34, 47.85, 34.92, 29.27, 27.61, 13.49, -2.90 ppm。 HRMS(FAB) : m/z 计算值为 ($[\text{M}+\text{H}]^+\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{Si}$) 313.1391, 测得值为 313.1391。

[0179] (3) 化合物 3 的合成

[0180] 在氮气气氛下, 将化合物 2 (1.00g, 3.21mmol)、三丁基胺 (0.891g, 4.81mmol) 和碘化钠 (0.720g, 4.81mmol) 溶解在乙腈 (5mL) 中并在 90°C 搅拌 1 天。将所得溶液冷却至室温, 用水和二氯甲烷处理, 并将有机层和水层分离。用二氯甲烷萃取水层。重复上述过程以提高最终产物的产率。用无水硫酸镁干燥合并的有机层并过滤。从滤液中除去溶剂后, 向所得残留物中添加乙醚, 分离并除去乙醚, 获得油状物。将所述油状物溶解在乙醇中, 并向其中缓慢加入 AgBF_4 (0.686g, 3.52mmol), 在室温搅拌 1 小时, 除去溶剂并用二氯甲烷 (10mL) 和水 (10mL) 处理所得残留物。分离有机层, 用无水硫酸镁干燥并过滤。从滤液中除去溶剂, 通过柱色谱 (二氯甲烷 : 乙醇 = 10 : 1) 纯化残留物, 从而获得化合物 3 (产率 : 56%)。 ^1H NMR(CDCl_3) : δ 11.92(s, 1H, OH), 9.96(s, 1H, CHO), 7.67(s, 1H, m-H), 7.59(s, 1H, m-H), 3.24-3.08(m, 8H, NCH_2), 1.79-1.50(m, 8H, CH_2), 1.42(s, 9H, CH_3), 1.43-1.30(m, 6H, CH_2), 1.04-0.86(m, 9H, CH_3), 0.72-0.78(t, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H, CH_2Si), 0.34(s, 6H, CH_3Si) ppm。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) : δ 198.12, 161.73, 138.39, 138.08, 137.18, 127.04, 120.49, 61.10, 58.29, 34.90, 29.25, 23.75, 19.59, 16.69, 13.59, 12.23, -3.15 ppm。 HRMS(FAB) : m/z 计算值为 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^{-}\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{Si}$) 462.3762, 测得值为 462.3767。

[0181] (4) 化合物 4 的合成

[0182] 在氮气气氛下, 将化合物 3 (0.212g, 0.368mmol) 和反式-1,2-二氨基环己烷 (0.20g, 0.18mmol) 溶解在乙醇 (2mL) 中, 向其中加入分子筛, 并在室温搅拌 10 小时。除去溶剂, 获得黄色固体, 对该固体通过柱色谱 (二氯甲烷 : 乙醇 = 10 : 1) 进行纯化, 获得化合物 4。IR(KBr) : 3421(OH), 1625(C = N) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3) : δ 14.16(s, 2H, OH), 8.42(s, 2H, CH = N), 7.32(s, 2H, m-H), 7.21(s, 2H, m-H), 3.40(t, $J = 4.0\text{Hz}$, 2H, CHN), 3.11(t, $J = 8.0\text{Hz}$, 16H, NCH_2), 2.04-1.96(m, 2H, 环己基 $-\text{CH}_2$), 1.92-1.87(m, 2H, 环己

基 $-\text{CH}_2$), 1.74-1.68 (m, 4H, 环己基 $-\text{CH}_2$), 1.58-1.40 (m, 16H, NCH_2CH_2), 1.41 (s, 18H, 叔丁基 CH_3) 1.32 (六重峰, $J = 7.2\text{Hz}$, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.90 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 18H, CH_3), 0.70 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H, SiCH_2), 0.26 (s, 6H, SiCH_3), 0.25 (s, 6H, SiCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 165.35, 161.39, 136.34, 135.68, 133.46, 124.69, 118.48, 71.70, 60.95, 58.21, 34.81, 32.73, 29.38, 24.03, 23.65, 19.53, 16.72, 13.54, 12.24, -2.94, -3.22 ppm. HRMS (FAB) : m/z 计算值为 $([\text{M}-\text{BF}_4]^+\text{C}_{62}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2\text{BF}_4)$ 1089.8504, 测得值为 1089.8521.

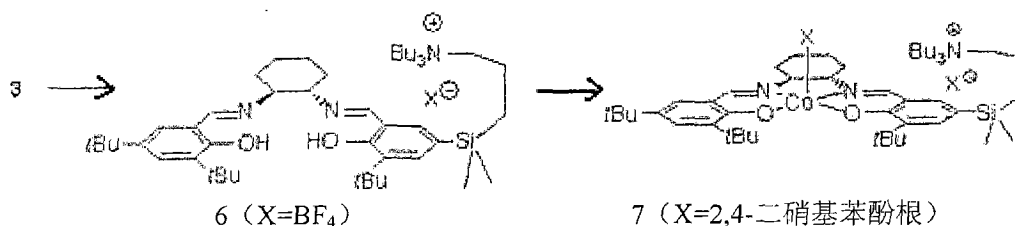
[0183] (5) 化合物 5 的合成

[0184] 在氮气气氛下, 将 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0.022g, 0.13mmol) 和化合物 4 (0.147g, 0.125mmol) 溶解在乙醇 (6mL) 中后, 形成红色固体, 同时溶剂的颜色变成红色。再搅拌 2 小时后, 将红色固体过滤, 用乙醇 (2mL) 洗涤 2 次并进行真空干燥。将所得固体和 2,4-二硝基苯酚 (23g, 0.125mmol) 溶解在二氯甲烷中并在氧气气氛下搅拌 1.5 小时。向其中加入 2,4-二硝基苯酚钠 (0.051g, 0.25mmol) 并搅拌过夜。通过硅藻土过滤所得溶液, 并从滤液中除去溶剂, 获得固体化合物 5。 $^1\text{H}\text{NMR}(\text{dmsO}-d_6)$: δ 8.58 (d, $J = 0.8\text{Hz}$, 3H, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), 7.90 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.75 (dd, $J = 9.6, 3.2\text{Hz}$, 3H, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), 7.68 (s, 2H, m-H), 7.45 (s, 2H, m-H), 6.30 (d, $J = 9.6, 3\text{Hz}$, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), 3.63-3.57 (br, 2H, 环己基 $-\text{CH}$), 3.23-3.12 (m, 12H, NCH_2), 3.12-3.02 (m, 4H, NCH_2), 2.08-1.96 (br, 4H, 环己基 $-\text{CH}_2$), 1.96-1.82 (br, 4H, 环己基 $-\text{CH}_2$), 1.74 (s, 18H, CH_3) 1.70-1.52 (m, 12H, 丁基 $-\text{CH}_2$), 1.36-1.25 (m, 12H, 丁基 $-\text{CH}_2$), 0.92 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 18H, CH_3), 0.71 (t, $J = 8.0, 4\text{H}$, SiCH_2), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.29 (s, 3H, SiCH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{dmsO}-d_6)$: δ 169.79, 164.93, 164.40, 141.64, 140.23, 134.89, 127.07, 126.15, 124.70, 120.92, 119.15, 69.30, 60.34, 57.39, 35.55, 30.25, 29.51, 24.18, 23.02, 19.17, 16.32, 13.43, 11.91, -2.66, -2.74 ppm. HRMS (FAB) : m/z 计算值为 $([\text{M}-2\{(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]^+\text{C}_{68}\text{H}_{115}\text{CoN}_6\text{O}_7\text{Si}_2)$ 1242.7687, 测得值为 1242.7698.

[0185] 实施例 2: 式 (6b) 的络合物的制备

[0186] 反应式 B

[0187]



[0188] (1) 化合物 6 的合成

[0189] 使用已知方法 [T. V. Hansen, L. Skatteböl, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 3829] 由化合物 3 合成化合物 6。使用二氯甲烷和乙醇的 40 : 1 混合物通过柱色谱纯化所得产物, 获得化合物 6。IR (KBr) : 3409 (OH), 1627 (C=N) cm^{-1} . $^1\text{H}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 14.16 (s, 1H, OH), 13.62 (s, 1H, OH), 8.36 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.32 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.30 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.29 (d, $J = 1.6\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.16 (d, $J = 1.6\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.99 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 3.42-3.32 (m, 2H, CHN), 3.30 (t, $J = 8.4\text{Hz}$, 8H, NCH_2), 2.13-1.56 (m, 8H, 环己基 $-\text{CH}_2$), 1.68-1.55 (m, 8H, NCH_2CH_2), 1.41 (s, 9H, 叔丁基 CH_3), 1.40 (s, 9H, 叔丁基 CH_3), 1.39-1.34 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.24 (s, 9H, 叔丁基 CH_3), 0.93 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 9H, CH_3), 0.77-0.71 (m, 2H,

SiCH₂), 0.27 (s, 3H, SiCH₃), 0.25 (s, 3H, SiCH₃) ppm. ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : δ 165.45, 165.08, 161.48, 157.67, 139.73, 136.54, 136.08, 135.57, 133.36, 126.58, 125.83, 124.51, 118.49, 117.63, 72.43, 72.14, 61.64, 59.03, 34.99, 34.84, 34.08, 33.31, 31.45, 29.47, 29.40, 24.34, 24.22, 19.80, 17.24, 13.72, 12.67, -2.88, -2.98 ppm. HRMS (FAB) : m/z 计算值为 ([M-BF₄⁻]⁺C₄₉H₈₄N₃O₂Si) 774.6327, 测得值为 774.6333。

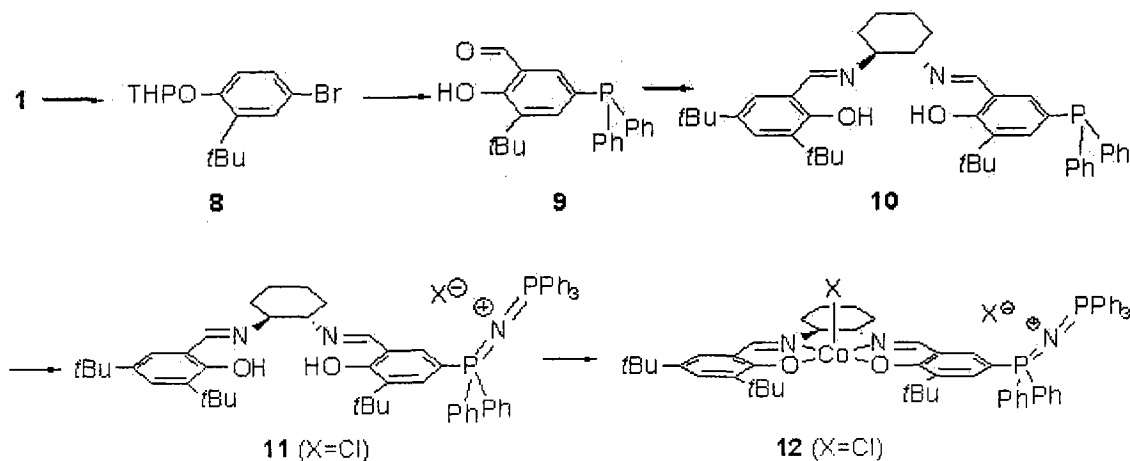
[0190] (2) 化合物 7 的合成

[0191] 重复合成化合物 5 的步骤, 不同之处在于使用化合物 6 代替化合物 4, 从而获得化合物 7。¹H NMR (dmsO-d₆) : δ 8.69 (br, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.88 (s, 2H, CH = N), 7.81 (br, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.69 (s, 1H, m-H), 7.47 (s, 1H, m-H), 7.45 (s, 2H, m-H), 6.36 (br, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.65-3.59 (m, 2H, CHN), 3.26-3.14 (m, 6H, NCH₂), 3.12-3.04 (m, 2H, NCH₂), 2.08-1.96 (m, 4H, 环己基 -CH₂), 1.96-1.82 (m, 4H, 环己基 -CH₂), 1.76 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.74 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.65-1.52 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1.31 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.32-1.26 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂), 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 9H, CH₃), 0.72 (t, J = 8.0 Hz, 2H, SiCH₂), 0.30 (s, 6H, SiCH₃) ppm. ¹³C {¹H} NMR (dmsO-d₆) : δ 171.30, 164.92, 164.25, 164.03, 163.73, 161.46, 141.53, 141.38, 140.01, 135.63, 134.57, 128.84, 128.52, 127.28, 124.84, 120.54, 119.12, 118.15, 69.12, 69.05, 60.24, 59.69, 57.28, 35.58, 35.40, 33.33, 31.24, 30.22, 30.10, 29.35, 28.46, 24.07, 22.89, 19.04, 16.20, 13.88, 13.28, 11.81, -0.05, -2.80, -2.85 ppm. HRMS (FAB) : m/z 计算值为 ([M-{(NO₂)₂C₆H₃O}]⁺C₄₉H₈₂CoN₃O₂Si) 831.5503, 测得值为 831.5508。

[0192] 实施例 3 : 式 (6c) 的络合物的制备

[0193] 反应式 C

[0194]



[0195] (1) 化合物 8 的合成

[0196] 在氮气气氛下, 将化合物 1 (15g, 65.5mmol)、二氢吡喃 (6.33g, 75.3mmol) 和对甲苯磺酸吡啶盐 (0.200g) 溶解在二氯甲烷中。将溶液在室温搅拌 19 小时。除去溶剂并用己烷对残留物进行重结晶, 获得白色固体化合物 8 (产率 : 72%)。

[0197] (2) 化合物 9 的合成

[0198] 在氮气气氛下, 在 -78℃ 将化合物 8 (14.6g, 46.7mmol) 溶解在四氢呋喃 (300mL) 中, 使用注射器向其中添加正丁基锂 (n-BuLi) (14.23g, 51.34mmol, 2.5M 己烷溶液)。在搅拌的同时让反应进行 2 小时, 并使用注射器向反应混合物中添加氯代二苯基膦 (10.3g,

46.7mmol)。在搅拌 2 小时的同时,将反应溶液缓慢升温至室温。用乙酸乙酯 (100mL) 和水 (100mL) 处理所得溶液。分离有机层,用无水硫酸镁干燥并过滤。从滤液中除去溶剂,并用己烷将残留物重结晶,获得固体化合物 9 (产率:80%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.39(s, 1H), 7.37(s, 1H), 7.35(s, 9H, Ph), 7.19(d, $^2J_{\text{PH}} = 8.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.11(dd, $^2J_{\text{PH}} = 8.0\text{Hz}$, $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$, 1H), 5.53(br, 1H, THP), 3.93(td, $J = 10.0\text{Hz}$, 2.4Hz, 1H, THP), 3.72-3.65(m, 1H, THP), 2.15-2.02(m, 1H, THP), 2.92-1.90(m, 2H, THP), 1.83-1.71(m, 2H, THP), 1.71-1.62(m, 1H, THP), 1.41(s, 9H, 叔丁基 CH_3) ppm。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 156.59, 138.02(d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8\text{Hz}$, m-Ph), 137.92(d, $^3J_{\text{CP}} = 3.7\text{Hz}$, m-Ph), 137.71(d, $^1J_{\text{CP}} = 9.1\text{Hz}$, PC), 133.29(d, $^2J_{\text{CP}} = 18.2\text{Hz}$, o-Ph), 133.28(d, $^2J_{\text{CP}} = 18.9\text{Hz}$, o-Ph), 133.00, 132.79(d, $^2J_{\text{CP}} = 12.1\text{Hz}$, m-C), 128.19, 128.16(d, $^2J_{\text{CP}} = 6.8\text{Hz}$, m-C), 127.19(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0\text{Hz}$, o-C), 114.32(d, $^3J_{\text{CP}} = 5.8\text{Hz}$, o-C), 61.89, 35.04, 30.57, 29.96, 25.31, 19.01 ppm。 $^{31}\text{P NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 11.53 ppm。分析计算值 ($\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$): C, 77.49%; H, 7.47%。测得值: C, 77.68%; H, 7.60%。

[0199] 将所得固体 (15.60g, 37.28mmol) 和对甲苯磺酸吡啶盐 (9.36g, 37.28mmol) 溶解在四氢呋喃 (60mL) 和乙醇 (40mL) 的混合物中,将所得混合物在 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 搅拌过夜。用碳酸氢钠和乙酸乙酯处理反应溶液,分离有机层,用无水硫酸镁干燥并过滤。从滤液中除去溶剂,并通过柱色谱进行纯化,获得 2-叔丁基-4-二苯基膦苯酚。IR(KBr): 3307(OH) cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.41(dd, $^2J_{\text{PH}} = 9.2\text{Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.40-7.34(m, 10H, Ph), 7.04(ddd, $^2J_{\text{PH}} = 9.2\text{Hz}$, $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$, 1.6Hz, 1H, m-H), 6.69(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, o-H), 5.27(s, 1H, OH), 1.42(s, 9H, 叔丁基 CH_3) ppm。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 155.06, 137.76(d, $^1J_{\text{CP}} = 9.8\text{Hz}$, PC), 136.08(d, $^1J_{\text{CP}} = 9.1\text{Hz}$, PC), 133.55(d, $^2J_{\text{CP}} = 28\text{Hz}$, m-C), 133.21(d, $^2J_{\text{CP}} = 18\text{Hz}$, o-Ph), 132.68(d, $^2J_{\text{CP}} = 28\text{Hz}$, m-C), 128.28, 128.20(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.9\text{Hz}$, m-Ph), 126.64(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1\text{Hz}$, o-C), 116.91(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1\text{Hz}$, o-C), 34.73, 29.53 ppm。 $^{31}\text{P NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 11.44 ppm。分析计算值 ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{OP}$): C, 79.02%; H, 6.93%; O, 4.78%; P, 9.26%。测得值: C, 79.29%; H, 7.05%。

[0200] 重复合成化合物 2 的过程,不同之处在于使用 2-叔丁基-4-二苯基膦苯酚代替 2-叔丁基-4-(3-氯丙基)二甲基甲硅烷基苯酚,从而获得化合物 9。IR(KBr): 3390(OH), 1649(C=O) cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 11.87(s, 1H, OH), 9.70(s, 1H, CHO), 7.51(d, $^2J_{\text{PH}} = 8.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.40-7.20(m, 11H, P-Ph), 1.34(s, 9H, 叔丁基 CH_3) ppm。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 196.85, 161.64, 139.44(d, $^2J_{\text{CP}} = 24.3\text{Hz}$, m-C), 138.38(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.8\text{Hz}$, o-C), 137.67(d, $^2J_{\text{CP}} = 18.2\text{Hz}$, m-C), 136.90(d, $^1J_{\text{CP}} = 10.6\text{Hz}$, C-P), 133.20(d, $^2J_{\text{CP}} = 19\text{Hz}$, o-Ph), 128.66, 128.43(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1\text{Hz}$, m-Ph), 126.50(d, $^1J_{\text{CP}} = 10.6\text{Hz}$, C-P), 120.73(d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1\text{Hz}$, o-C), 35.06, 29.16 ppm。 $^{31}\text{P NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 10.99 ppm。分析计算值 ($\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$): C, 76.23%; H, 6.40%; O, 8.83%; P, 8.55%。测得值: C, 76.03%; H, 6.08%。

[0201] (3) 化合物 10 的合成

[0202] 通过使用已知方法 [T. V. Hansen, L. Skatteböl, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 3829.] 由化合物 9 合成化合物 10。IR(KBr): 3407(OH), 1627(C=N) cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 14.61(s, 1H, OH), 13.96(s, 1H, OH), 7.90(s, 1H, CH=N), 7.64(dd, $J_{\text{HH}} = 8.8\text{Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 1.6\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.58(s, 1H, CH=N), 7.51(d, $J_{\text{HH}} = 2.4\text{Hz}$, 1H), 7.46-7.35(m, 4H, Ph), 7.14-7.04(m, 7H, Ph), 6.97(d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 2.91-2.82(m, 1H, NCH), 2.74-2.67(m,

1H, NCH), 1.69–1.62 (br, 2H, 环己基 -CH₂), 1.62 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.54–1.50 (br, 2H, 环己基 -CH₂), 1.47 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.37–1.31 (br, 2H, 环己基 -CH₂), 1.29 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.16–1.08 (br, 2H, 环己基 -CH₂) ppm. ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): δ 166.31, 165.78, 161.98, 158.59, 140.06, 138.91 (d, ²J_{CP} = 19.7 Hz), 138.79 (d, ²J_{CP} = 19.7 Hz), 137.98 (d, ¹J_{CP} = 8.3 Hz), 136.79, 136.49, 136.20 (d, ²J_{CP} = 24.3 Hz), 135.80, 133.90 (d, ¹J_{CP} = 8.3 Hz), 133.70 (d, ³J_{PC} = 7.6 Hz), 128.79 (d, ³J_{CP} = 3.7 Hz), 128.73 (d, ³J_{CP} = 3.0 Hz), 128.60 (d, J_{CP} = 8.4 Hz), 127.02, 126.44, 125.04 (d, J_{CP} = 8.3 Hz), 119.54 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz), 118.41, 72.22, 71.55, 35.52, 35.41, 34.38, 33.07, 32.97, 31.86, 29.94, 29.66, 24.56 ppm. ³¹P NMR (CDCl₃): δ 11.66 ppm. 分析计算值 (C₄₄H₅₅N₂O₂P): C, 78.30; H, 8.21; N, 4.15; O, 4.74; P, 4.59%. 测得值: C, 78.51; H, 8.32%。

[0203] (4) 化合物 11 的合成

[0204] 使用 [J. Grebe, F. Schlecht, F. Weller, K. Harms, G. Geiseler, K. Dehnicke, Z. Angew. Allg. Chem. 1999, 625, 633.] 中所述方法由化合物 10 合成化合物 11 (产率: 79%)。IR (KBr): 3367 (OH), 1629 (C=N) cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃): δ 15.16 (s, 1H, OH), 13.48 (s, 1H, OH), 8.39 (s, 1H, CH=N), 8.09 (s, 1H, CH=N), 7.67–7.61 (m, 2H), 7.60–7.52 (m, 4H), 7.52–7.38 (m, 19H), 7.34 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.31 (dd, J = 13.2 Hz, J = 2.0 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 13.2 Hz, J = 1.6 Hz, 1H), 3.42–3.38 (m, 2H, CHN), 2.02–1.88 (m, 6H, 环己基 -CH₂), 1.73 (br, 2H, 环己基 -CH₂), 1.37 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.27 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.18 (s, 9H, 叔丁基 CH₃) ppm. ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): δ 167.32, 165.95, 164.16, 157.98, 140.40, 140.19 (d, J_{CP} = 12.1 Hz), 136.71, 135.56 (d, J_{CP} = 13.6 Hz), 133.90, 132.11 (d, J_{CP} = 10.6 Hz), 131.97 (d, J_{CP} = 3.0 Hz), 131.76 (d, J_{CP} = 12.1 Hz), 129.65 (d, J_{CP} = 12.8 Hz), 128.19 (d, J_{CP} = 9.1 Hz), 127.80, 127.06, 126.74, 126.20, 118.36 (d, J_{CP} = 15.1 Hz), 117.92, 113.31, 112.19, 72.78, 71.44, 35.45, 35.34, 34.48, 33.65, 33.59, 31.80, 29.76, 29.18, 24.58, 24.51 ppm. ³¹P NMR (CDCl₃): 38.81 (d, J_{PP} = 55.0 Hz), 33.80 (d, J_{PP} = 55.0 Hz) ppm. HRMS (FAB): m/z 计算值为 ([M-Cl]⁺C₆₂H₇₀N₃O₂P₂) 950.4938, 测得值为 950.4943。

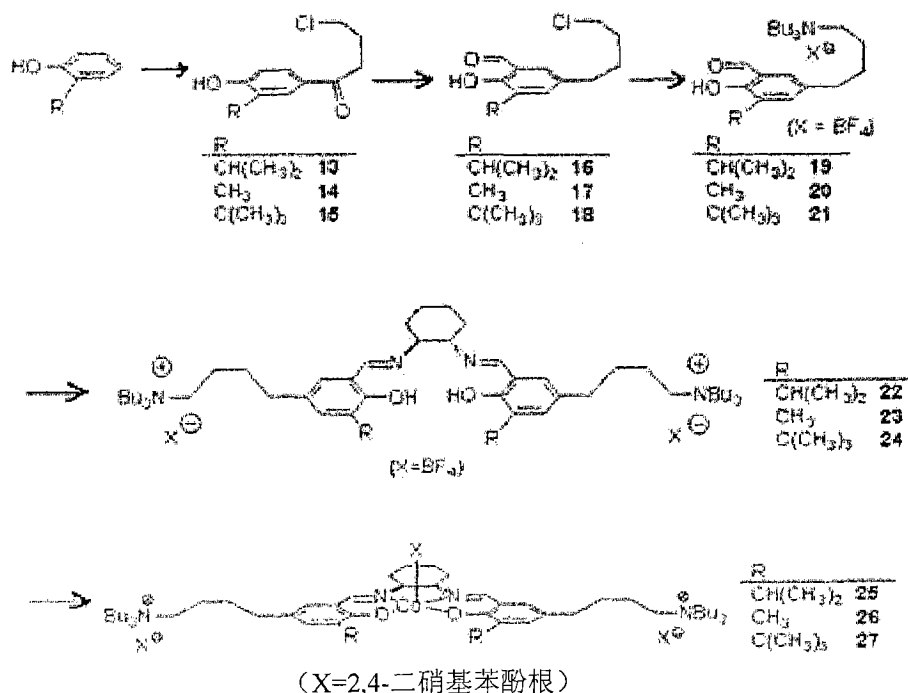
[0205] (5) 化合物 12 的合成

[0206] 将化合物 11 (0.046g, 0.047mmol) 和 AgBF₄ (0.011g, 0.56mmol) 添加到乙醇中并在室温搅拌过夜。通过硅藻土过滤所得溶液, 并从滤液中除去溶剂。重复合成化合物 5 的步骤以获得化合物 12。¹H NMR (dmsO-d₆): δ 8.80 (br, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.91–7.40 (m, 32H), 6.80 (s, 1H), 6.51 (br, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.06 (d, J = 9.2 Hz, 1H, CHN), 2.93 (d, J = 9.2 Hz, 1H, CHN), 1.98–1.80 (m, 6H, 环己基 -CH₂), 1.73 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.41–1.48 (m, 2H, 环己基 -CH₂), 1.49 (s, 9H, 叔丁基 CH₃), 1.29 (s, 9H, 叔丁基 CH₃) ppm. ¹³C {¹H} 172.39, 169.37, 165.70, 165.50, 162.12, 144.24 (d, J_{CP} = 11.4 Hz), 142.35, 141.00, 137.05, 135.22 (d, J_{CP} = 2.2 Hz), 134.16, 133.88, 133.28 (d, J_{CP} = 11.3 Hz), 132.58 (d, J_{CP} = 11.4 Hz), 132.49, 132.36, 130.38 (d, J_{CP} = 12.9 Hz), 130.05 (d, J_{CP} = 12.9 Hz), 129.29, 128.39, 127.37, 126.03, 124.34, 123.32, 120.93 (d, J_{CP} = 15.1 Hz), 118.88, 109.57, 108.44, 70.58, 70.26, 36.63, 36.60, 34.43, 32.20, 31.22, 30.57, 30.33, 29.50, 24.99, 21.95 ppm. ³¹P NMR (dmsO-d₆): δ 42.2, 41.89 ppm. HRMS (FAB): m/z 计算值为 ([M-{(NO₂)₂C₆H₃O}]⁺C₆₂H₆₈CoN₃O₂P₂) 1007.4113, 测得值为 1007.4119。

[0207] 实施例 4 : 式 (6d) 的络合物的制备

[0208] 反应式 D

[0209]



[0210] (1) 化合物 13 的合成

[0211] 在三氯化氮气氛下, 将 AlCl₃(1.47g, 11.01mmol) 和 4-氯丁酰氯(1.04g, 7.34mmol) 溶解在二氯甲烷中。在 20℃用 30 分钟向其中缓慢加入 2-异丙基苯酚(1.00g, 7.34mmol), 搅拌 3 小时, 并向其中添加 2N HCl。用二氯甲烷和水处理所得溶液。分离有机层, 用无水硫酸镁干燥并过滤。从滤液中除去溶剂, 将残留物溶解在甲醇(10mL) 中, 并向其中添加碳酸氢钠。使用旋转真空蒸发仪除去溶剂, 通过柱色谱纯化残留物, 获得化合物 13(产率: 63%)。¹H NMR(CDCl₃): δ 7.91(d, J = 2.0Hz, 1H, m-H), 7.50(dd, J = 8.4, 2.0Hz, 1H, m-H), 6.86(d, J = 8.4Hz, 1H, o-H), 6.12(s, 1H, OH), 3.69(t, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂Cl), 3.29(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 3.18(t, J = 6.8Hz, 2H, -CH₂), 2.25(五重峰, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂-), 1.30(d, J = 8.4Hz, 6H, iPr-CH₃) ppm。¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): δ 198.77, 158.00, 134.87, 129.50, 127.87, 127.17, 115.06, 44.81, 35.06, 27.29, 27.14, 22.44 ppm。

[0212] (2) 化合物 14 的合成

[0213] 重复合成化合物 13 的步骤, 不同之处在于, 使用 2-甲基苯酚代替异丙基苯酚, 以获得化合物 14。¹H NMR(CDCl₃): δ 7.82(d, J = 2.0Hz, 1H, m-H), 7.77(dd, J = 8.0, 2.0Hz, 1H, m-H), 6.90(s, 1H, OH), 6.88(d, J = 8.0Hz, 1H, o-H), 3.68(t, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂Cl), 3.17(t, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂), 2.32(s, 3H, -CH₃), 2.24(五重峰, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂) ppm。¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): δ 198.81, 159.04, 131.56, 129.13, 128.17, 124.37, 114.71, 44.79, 35.10, 27.17, 16.00 ppm。

[0214] (3) 化合物 15 的合成

[0215] 重复合成化合物 13 的步骤, 不同之处在于, 使用 2-叔丁基苯酚代替异丙基苯酚,

以获得化合物 15。¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.99(d, J = 2.0Hz, 1H, m-H), 7.76(dd, J = 8.4, 2.0Hz, 1H, m-H), 6.81(d, J = 8.4Hz, 1H, o-H), 6.70(s, 1H, OH), 3.69(t, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂Cl), 3.17(t, J = 7.2Hz, 2H, -CH₂), 2.25(五重峰, J = 6.0Hz, 2H, -CH₂-), 1.45(s, 9H, -C(CH₃)₃), ppm。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃) : δ 198.83, 159.54, 136.28, 128.93, 128.16, 127.78, 116.27, 44.97, 34.97, 34.83, 29.38, 27.26ppm。

[0216] (4) 化合物 16 的合成

[0217] 将化合物 13(1.80g, 7.47mmol) 溶解在乙醇(7mL)中,向其中添加10%的活性炭上的钯(64mg)。在室温常压下将所得溶液氢化过夜。通过硅藻土过滤所得混合物,并使用旋转真空蒸发仪从滤液中除去溶剂,获得亮褐色固体(产率:100%)。¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.00(d, J = 7.6Hz, 1H, m-H), 6.88(dd, J = 8.0, 2.0Hz, 1H, m-H), 6.68(d, J = 8Hz, 1H, o-H), 4.73(s, 1H, OH), 3.58(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂Cl), 3.22(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 2.60(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 1.88-1.72(m, 4H, -CH₂CH₂-), 1.30(d, J = 6.8Hz, 6H, iPr-CH₃) ppm。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃) : δ 150.67, 134.15, 133.91, 126.16, 126.08, 115.03, 45.01, 34.56, 32.21, 28.94, 27.08, 22.70ppm。

[0218] 采用与合成化合物 2 相同的步骤对所述亮褐色固体进行甲酰化,获得化合物 16(产率:64%)。¹H NMR(CDCl₃) : δ 11.22(s, 1H, OH), 9.85(s, 1H, CHO), 7.28(d, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 7.19(d, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 3.59(t, J = 6.0Hz, 2H, CH₂Cl), 3.37(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 2.65(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 1.88-1.77(m, 4H, -CH₂CH₂-), 1.27(d, J = 6.8Hz, 6H, iPr-CH₃) ppm。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃) : δ 196.52, 157.32, 136.88, 133.88, 132.67, 130.09, 119.78, 44.87, 34.26, 32.07, 28.66, 26.38, 22.39ppm。

[0219] (5) 化合物 17 的合成

[0220] 重复合成化合物 16 的步骤,不同之处在于,使用化合物 14 代替化合物 13,以获得化合物 17。¹H NMR(CDCl₃) : δ 6.96(s, 1H, m-H), 6.90(dd, J = 8.0, 2.0Hz, 1H, m-H), 6.71(d, J = 8Hz, 1H, o-H), 4.82(s, 1H, OH), 3.58(t, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂Cl), 2.58(t, J = 7.2Hz, 2H, -CH₂), 2.27(s, 3H, -CH₃), 1.87-1.72(m, 4H, -CH₂CH₂-) ppm。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃) : δ 151.61, 133.84, 130.79, 126.62, 123.41, 114.62, 45.08, 34.23, 32.11, 28.93, 15.91ppm。

[0221] (6) 化合物 18 的合成

[0222] 重复合成化合物 16 的步骤,不同之处在于,使用化合物 15 代替化合物 13,以获得化合物 18。¹H NMR(CDCl₃) : δ 7.08(d, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 6.90(dd, J = 8.0, 2.4Hz, 1H, m-H), 6.62(d, J = 8Hz, 1H, o-H), 5.00(s, 1H, OH), 3.59(t, J = 6.4Hz, 2H, -CH₂Cl), 2.60(t, J = 7.2Hz, 2H, -CH₂), 1.90-1.72(m, 4H, -CH₂CH₂-), 1.45(s, 9H, -C(CH₃)₃) ppm。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃) : δ 152.17, 135.72, 133.40, 126.92, 126.29, 115.25, 45.06, 34.65, 34.55, 32.27, 29.68, 28.99ppm。

[0223] (7) 化合物 19 的合成

[0224] 重复合成化合物 3 的步骤,不同之处在于,使用化合物 16 代替化合物 2,并且让反应进行 2 天以获得化合物 19(产率:98%)。¹H NMR(CDCl₃) : δ 11.24(s, 1H, OH), 9.86(s, 1H, CHO), 7.32(d, J = 2.0Hz, 1H, m-H), 7.27(s, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 3.32(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 3.26-3.06(m, 8H, -NCH₂), 2.67(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 1.76-1.66(m, 6H, CH₂) 1.62-1.52(m, 6H, CH₂), 1.44-1.32(m, 6H, CH₂), 1.23(d, J = 6.8Hz, 6H, iPr-CH₃),

0.95(t, J = 7.6Hz, 9H, CH₃)ppm。 ¹³C {¹H} NMR(CDCl₃) : δ 197.18, 157.30, 136.76, 133.81, 131.86, 130.75, 119.82, 58.37, 33.82, 27.68, 26.38, 25.59, 23.75, 22.33, 21.00, 19.90, 19.60, 13.59ppm。

[0225] (8) 化合物 20 的合成

[0226] 重复合成化合物 19 的步骤,不同之处在于,使用化合物 17 代替化合物 16,以获得化合物 20。 ¹H NMR(CDCl₃) : δ 11.13(s, 1H, OH), 9.85(s, 1H, CHO), 7.31(d, J = 2.0Hz, 1H, m-H), 7.24(s, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 3.24-3.09(m, 8H, -NCH₂), 2.66(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 2.24(s, 3H, -CH₃), 1.74-1.68(m, 6H, CH₂) 1.61-1.53(m, 6H, CH₂), 1.44-1.32(m, 6H, CH₂), 0.96(t, J = 7.6Hz, 9H, CH₃)ppm。 ¹³C {¹H} NMR(CDCl₃) : δ 196.99, 158.05, 138.10, 131.69, 130.84, 126.52, 119.67, 58.40, 33.48, 27.62, 23.77, 20.83, 19.89, 19.62, 15.07, 13.60ppm。

[0227] (9) 化合物 21 的合成

[0228] 重复合成化合物 19 的步骤,不同之处在于,使用化合物 18 代替化合物 16,以获得化合物 21。 ¹H NMR(CDCl₃) : δ 11.67(s, 1H, OH), 9.86(s, 1H, CHO), 7.34(d, J = 2.0Hz, 1H, m-H), 7.32(s, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 3.23-3.08(m, 8H, -NCH₂), 2.69(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 1.76-1.68(m, 6H, CH₂), 1.63-1.55(m, 6H, CH₂), 1.41(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.44-1.35(m, 6H, CH₂), 0.98(t, J = 7.6Hz, 9H, CH₃)ppm。 ¹³C {¹H} NMR(CDCl₃) : δ 197.42, 159.29, 137.96, 134.33, 131.30, 120.31, 58.43, 34.84, 33.95, 29.29, 27.71, 23.80, 21.09, 19.91, 19.64, 13.62ppm。

[0229] (10) 化合物 22 的合成

[0230] 重复合成化合物 4 的步骤,不同之处在于,使用化合物 19 代替化合物 3,以获得化合物 22。 ¹H NMR(CDCl₃) : δ 8.24(s, 1H, CHO), 7.02(d, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 6.80(s, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 3.32(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 3.06-3.20(m, 8H, NCH₂), 2.55(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 2.02-1.92(m, 2H, 环己基-CH₂), 1.90-1.84(m, 2H, 环己基-CH₂), 1.66-1.56(m, 6H, 丁基-CH₂) 1.55-1.44(m, 6H, 丁基-CH₂), 1.39-1.27(m, 4H, CH₂), 1.23(d, J = 5.2Hz, 3H, iPr-CH₃), 1.21(d, J = 5.2Hz, 3H, iPr-CH₃), 0.90(t, J = 7.6Hz, 9H, 丁基-CH₃)ppm。 ¹³C {¹H} NMR(CDCl₃) : δ 164.91, 156.53, 135.77, 130.28, 128.81, 128.39, 117.67, 72.18, 58.31, 33.99, 32.96, 27.85, 26.51, 24.15, 23.68, 22.65, 22.52, 20.99, 19.55, 13.61, 13.55ppm。

[0231] (11) 化合物 23 的合成

[0232] 重复合成化合物 22 的步骤,不同之处在于,使用化合物 20 代替化合物 19,以获得化合物 23。 ¹H NMR(CDCl₃) : δ 8.20(s, 1H, CHO), 6.96(d, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 6.79(s, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 3.31-3.28(m, 1H, 环己基-CH), 3.10-3.06(m, 8H, NCH₂), 2.52(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 2.18(s, 3H, -CH₃), 1.93-1.90(m, 2H, 环己基-CH₂), 1.87-1.84(m, 2H, 环己基-CH₂), 1.73-1.50(m, 16H, -CH₂), 1.35-1.26(m, 8H, -CH₂), 0.88(t, J = 7.6Hz, 9H, 丁基-CH₃)ppm。 ¹³C {¹H} NMR(CDCl₃) : δ 164.52, 157.38, 133.26, 130.15, 128.51, 125.36, 117.52, 72.38, 58.30, 33.58, 33.10, 27.80, 24.15, 23.67, 20.75, 19.89, 19.54, 15.55, 13.55ppm。

[0233] (12) 化合物 24 的合成

[0234] 重复合成化合物 22 的步骤,不同之处在于,使用化合物 21 代替化合物 19,以获得

化合物 24。¹H NMR(CDCl₃) : δ 8.23(s, 1H, CHO), 7.04(d, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 6.79(s, J = 1.6Hz, 1H, m-H), 3.33-3.31(m, 1H, 环己基-CH), 3.14-3.07(m, 8H, NCH₂), 2.53(t, J = 6.8Hz, 2H, CH₂), 2.00-1.97(m, 2H, 环己基-CH₂), 1.89-1.86(m, 2H, 环己基-CH₂), 1.70-1.49(m, 16H, -CH₂), 1.40(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.38-1.29(m, 8H, -CH₂), 0.90(t, J = 7.6Hz, 9H, 丁基-CH₃) ppm。¹³C {¹H} NMR(CDCl₃) : δ 165.25, 158.32, 136.76, 129.56, 129.22, 128.97, 118.19, 71.97, 58.27, 34.72, 34.06, 32.94, 29.46, 27.81, 24.22, 23.66, 21.00, 19.88, 19.53, 13.52 ppm。

[0235] (13) 化合物 25 的合成

[0236] 重复合成化合物 5 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 22 代替化合物 4, 以获得化合物 25。¹H NMR(dmsO-d₆) : δ 8.58(d, J = 0.8Hz, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.90(s, 2H, CH = N), 7.75(dd, J = 9.6, 3.2Hz, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.68(s, 2H, m-H), 7.45(s, 2H, m-H), 6.30(d, J = 9.6, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.63-3.57(br, 2H, 环己基-CH) 3.23-3.12(m, 12H, NCH₂), 3.12-3.02(m, 4H, NCH₂), 2.08-1.96(br, 4H, 环己基-CH₂), 1.96-1.82(br, 4H, 环己基-CH₂), 1.74(s, 18H, CH₃), 1.70-1.52(m, 12H, 丁基-CH₂), 1.36-1.25(m, 12H, 丁基-CH₂), 0.92(t, J = 7.6Hz, 18H, CH₃), 0.71(t, J = 8.0, 4H, SiCH₂), 0.30(s, 3H, SiCH₃), 0.29(s, 3H, SiCH₃) ppm。¹³C {¹H} NMR(dmsO-d₆) : δ 168.42, 164.14, 161.48, 141.76, 136.85, 131.84, 131.67, 131.47, 131.12, 129.94, 128.38, 127.88, 125.81, 125.05, 118.74, 70.12, 58.38, 55.68, 34.22, 30.18, 28.78, 25.12, 24.32, 23.93, 23.48, 21.67, 20.08, 14.34 ppm。

[0237] (14) 化合物 26 的合成

[0238] 重复合成化合物 25 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 23 代替化合物 22, 以获得化合物 26。¹H NMR(dmsO-d₆) : δ 8.61(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.88(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O and CH = N), 7.25(s, 2H, m-H), 7.17(s, 2H, m-H), 6.49(d, J = 9.6, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 4.02(br, 2H, iPr-), 3.59(br, 2H, 环己基-CH). 3.36-3.10(br, 16H, -NCH₂), 2.59(br, 4H, -CH₂), 2.08-1.96(br, 4H, 环己基-CH₂), 1.92-1.78(br, 4H, 环己基-CH₂), 1.70-1.50(m, 16H, -CH₂), 1.48-1.38(br, 12H, iPr-CH₃), 1.34-1.22(m, 16H, -CH₂), 0.92(t, J = 6.8Hz, 18H, CH₃) ppm。¹³C {¹H} NMR(dmsO-d₆) : δ 168.42, 164.14, 161.48, 141.76, 136.85, 131.84, 131.67, 131.47, 131.12, 129.94, 128.38, 127.88, 125.81, 125.05, 118.74, 70.12, 58.38, 55.68, 34.22, 30.18, 28.78, 25.12, 24.32, 23.93, 23.48, 21.67, 20.08, 14.34 ppm。

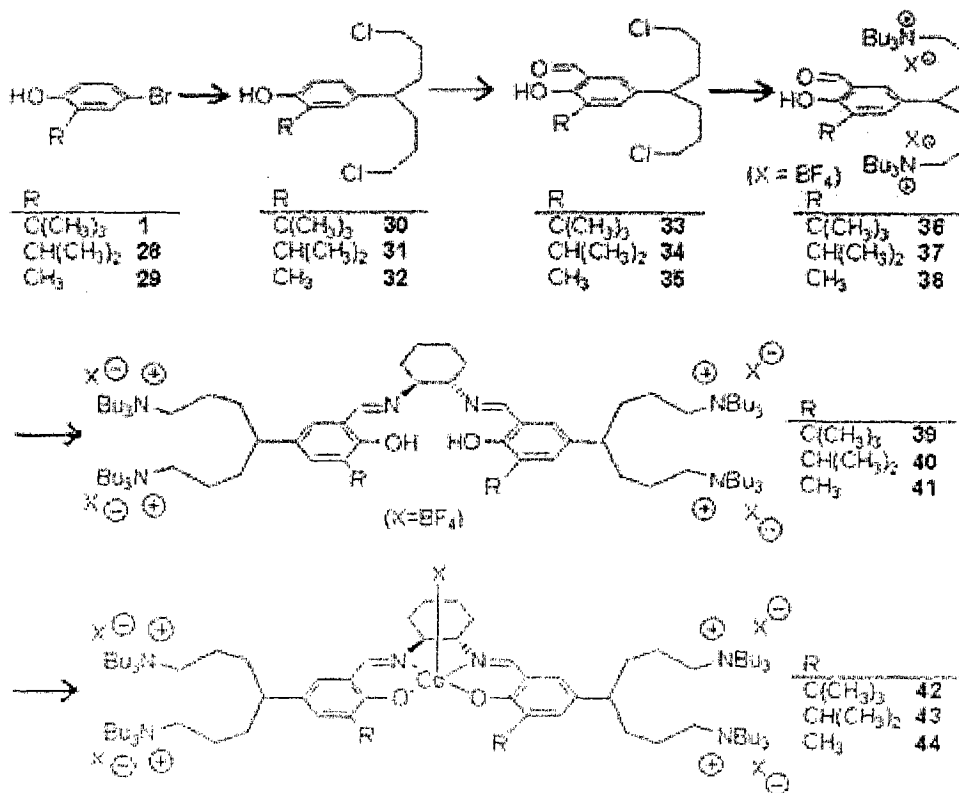
[0239] (15) 化合物 27 的合成

[0240] 重复合成化合物 25 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 24 代替化合物 22, 以获得化合物 27。¹H NMR(dmsO-d₆) : δ 8.75(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.94(br, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.74(s, 2H, CH = N), 7.28(s, 2H, m-H), 7.21(s, 2H, m-H), 6.45(d, J = 9.6, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.58(br, 2H, 环己基-CH). 3.28-3.14(br, 16H, -NCH₂), 3.03-3.00(m, 4H, -CH₂), 2.60(br, 4H, -CH₂), 2.06-1.94(br, 4H, 环己基-CH₂), 1.90-1.82(br, 4H, 环己基-CH₂), 1.71(s, 18H, -C(CH₃)₃), 1.66-1.50(m, 28H, -CH₂), 1.36-1.26(m, 16H, -CH₂), 0.91(t, J = 6.8Hz, 18H, CH₃) ppm。

[0241] 实施例 5 : 式 (6e) 的络合物的制备

[0242] 反应式 E

[0243]



(X=2,4-二硝基苯酚根)

[0244] (1) 化合物 30 的合成

[0245] 在氮气气氛下,将 4-溴-2-叔丁基苯酚 (1.00g, 4.37mmol) 溶解在 THF (四氢呋喃, 50mL) 中,并在 -78°C 使用注射器向其中加入叔丁基锂 (1.7M 戊烷溶液, 5.86g, 15.28mmol)。在 -78°C 搅拌的同时让反应进行 2 小时。将 1,7-二氯庚烷-4-酮 (0.96g, 5.24mmol) 和 LiCl (0.22g, 5.24mmol) 添加到反应混合物中,同时在 -78°C 搅拌 2 小时。待溶液在 -78°C 搅拌 2 小时后,添加 NH_4Cl 饱和水溶液 (15mL) 以猝灭反应。使用乙醚 (3×15mL) 萃取产物。使用无水硫酸镁干燥经合并的有机相后,使用旋转真空蒸发仪除去溶剂而获得油状残留物。反应的主要副产物是通过锂化化合物的质子化产生的 2-叔丁基苯酚。不易从氢化产物中通过柱色谱除去所述副产物。因此,通过如下方法去除所述副产物:将油状残留物转移到分液漏斗内,然后添加乙醚 (10mL) 和 KOH 水溶液 (22 重量%, 5mL)。将混合物剧烈振荡而得到形成三相。上层为乙醚相。中间层为期望产物的苯酚钾盐。下层为含有 2-叔丁基苯酚钾的水相。弃去下层后,添加 NH_4Cl 饱和水溶液 (5mL)。通过所述添加,使期望产物的苯酚盐阴离子质子化而能溶于乙醚相中。收集乙醚相并用无水 MgSO_4 干燥。使用旋转真空蒸发仪除去溶剂以获得油状残留物,并使用柱色谱纯化所述油状残留物。通过用己烷和乙酸乙酯 (体积/体积为 2:1) 洗脱而获得苜基叔醇。然后将所得化合物溶解在乙醇 (5mL) 中。添加活性炭上的钯 (10 重量%),然后在室温常压 H_2 气体中将所述溶液搅拌过夜。通过硅藻土过滤溶液,然后使用旋转真空蒸发仪除去溶剂以获得残留物,在硅胶上用己烷和乙酸乙酯 (体积/体积, 2:1) 洗脱来通过柱色谱纯化所述残留物,获得化合物 30 (产率:83%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.02(d, $J = 2.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.84(dd, $J = 8.0, 2.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.62(d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, o-H), 4.93(s, 1H, OH), 3.49(t, $J = 5.6\text{Hz}$, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.49(五重峰, $J = 4.8\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}-$), 1.88-1.75(m, 4H, CH_2), 1.72-1.61(m, 4H, CH_2), 1.45(s,

9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : δ 152.36, 135.86, 135.82, 126.02, 125.21, 11538, 45.26, 44.34, 34.56, 34.14, 30.66, 29.71 ppm.

[0246] (2) 化合物 31 的合成

[0247] 重复合成化合物 30 的步骤, 不同之处在于, 使用 4-溴-2-异丁基苯酚代替 4-溴-2-叔丁基苯酚, 以获得化合物 31. ^1H NMR (CDCl_3) : δ 6.94 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.83 (dd, $J = 8.0, 2.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.69 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, o-H), 4.73 (s, 1H, OH), 3.48 (t, $J = 5.6\text{Hz}$, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.21 (七重峰, $J = 6.8\text{Hz}$, 1H, iPr-CH), 2.48 (五重峰, $J = 4.8\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}-$), 1.82-1.60 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 1.28 (d, $J = 6.8\text{Hz}$, 6H, iPr- CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : δ 150.86, 136.39, 134.21, 125.30, 125.12, 115.16, 45.27, 44.34, 34.17, 30.66, 27.17, 22.71 ppm.

[0248] (3) 化合物 32 的合成

[0249] 重复合成化合物 30 的步骤, 不同之处在于, 使用 4-溴-2-甲基苯酚代替 4-溴-2-叔丁基苯酚, 以获得化合物 32. 在处理 (work up) 过程中, 还观察到苄基叔醇及其消去 H_2O 后的相应烯烃。通过用己烷和乙酸乙酯 (体积/体积, 10 : 1) 洗脱从柱中获得消去 H_2O 后的烯烃产物, 并且通过用己烷和乙酸乙酯 (体积/体积, 2 : 1) 对柱进行洗脱以获得苄基叔醇。合并这两种化合物以用于还原步骤. ^1H NMR (CDCl_3) : δ 6.88 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.82 (dd, $J = 8.0, 2.0\text{Hz}$, 1H, m-H), 6.72 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, o-H), 4.70 (s, 1H, OH), 3.49 (t, $J = 5.6\text{Hz}$, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.46 (五重峰, $J = 4.8\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}-$), 2.28 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.82-1.60 (m, 8H, $-\text{CH}_2$) ppm.

[0250] (4) 化合物 33 的合成

[0251] 重复合成化合物 2 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 30 代替化合物 1, 以获得化合物 33 (产率: 84%)。 ^1H NMR (CDCl_3) : δ 11.67 (s, 1H, OH), 9.85 (s, 1H, CHO), 7.30 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.16 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 3.49 (t, $J = 5.6\text{Hz}$, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.56 (五重峰, $J = 5.2\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}-$), 1.88-1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.76-1.59 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.44 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : δ 196.74, 159.50, 138.29, 134.59, 133.17, 129.91, 120.25, 45.02, 44.19, 34.91, 33.85, 30.51, 29.28 ppm.

[0252] (5) 化合物 34 的合成

[0253] 重复合成化合物 33 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 31 代替化合物 30, 以获得化合物 34. ^1H NMR (CDCl_3) : δ 11.27 (s, 1H, OH), 9.86 (s, 1H, CHO), 7.28 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.12 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 3.47 (t, $J = 5.6\text{Hz}$, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.33 (七重峰, $J = 6.8\text{Hz}$, 1H, iPr-CH), 2.58 (五重峰, $J = 5.2\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}-$), 1.86-1.78 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.76-1.56 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.26 (d, $J = 6.8\text{Hz}$, 6H, $-\text{iPr}-\text{CH}_3$) ppm.

[0254] (6) 化合物 35 的合成

[0255] 重复合成化合物 33 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 32 代替化合物 30, 以获得化合物 35. ^1H NMR (CDCl_3) : δ 11.18 (s, 1H, OH), 9.82 (s, 1H, CHO), 7.22 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 7.14 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H, m-H), 3.49 (t, $J = 5.6\text{Hz}$, 4H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.54 (五重峰, $J = 5.2\text{Hz}$, 1H, $-\text{CH}-$), 2.30 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.88-1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.76-1.59 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$) ppm.

[0256] (7) 化合物 36 的合成

[0257] 重复合成化合物 3 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 33 代替化合物 2, 并且通

过柱色谱(乙醇:二氯甲烷=1:20)纯化粗产物,以获得化合物36(产率:35%)。¹H NMR(CDCl₃): δ 11.76(s, 1H, OH), 9.92(s, 1H, CHO), 7.53(s, 1H, m-H), 7.35(s, 1H, m-H), 3.36-3.22(m, 16H, -NCH₂), 2.82(br, 1H, -CH-), 1.78-1.70(m, 4H, -CH₂), 1.66-1.46(m, 16H, -CH₂), 1.42(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.38-1.32(m, 12H, 丁基 -CH₂), 0.93(t, J = 7.6Hz, 18H, CH₃) ppm。¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): δ 197.76, 159.67, 138.70, 133.50, 132.63, 131.10, 120.40, 58.55, 41.45, 34.99, 32.28, 29.31, 23.72, 19.59, 19.00, 13.54 ppm。

[0258] (8) 化合物37的合成

[0259] 重复合成化合物36的步骤,不同之处在于,使用化合物34代替化合物33,以获得化合物37。¹H NMR(CDCl₃): δ 11.27(s, 1H, OH), 9.86(s, 1H, CHO), 7.28(d, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 7.12(d, J = 2.4Hz, 1H, m-H), 3.47(t, J = 5.6Hz, 4H, -CH₂Cl), 3.33(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 2.58(五重峰, J = 5.2Hz, 1H, -CH-), 1.86-1.78(m, 2H, -CH₂), 1.76-1.56(m, 6H, -CH₂-), 1.26(d, J = 6.8Hz, 6H, -iPr-CH₃) ppm。

[0260] (9) 化合物38的合成

[0261] 重复合成化合物36的步骤,不同之处在于,使用化合物35代替化合物33,以获得化合物38。¹H NMR(CDCl₃): δ 11.19(s, 1H, OH), 9.89(s, 1H, CHO), 7.48(s, 1H, m-H), 7.29(s, 1H, m-H), 3.32-3.26(m, 4H, -NCH₂), 3.10-3.06(m, 12H, -NCH₂), 2.77(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, -CH-), 2.24(s, 3H, -CH₃), 1.76-1.64(m, 8H, -CH₂), 1.58-1.44(m, 16H, -CH₂), 1.34-1.29(m, 8H, -CH₂), 0.90(t, J = 7.6Hz, 18H, CH₃) ppm。

[0262] (10) 化合物39的合成

[0263] 重复合成化合物4的步骤,不同之处在于,使用化合物36代替化合物3,并且通过柱色谱(乙醇:二氯甲烷=1:20)纯化粗产物,以获得化合物39(产率:85%)。¹H NMR(CDCl₃): δ 8.37(s, 1H, CHO), 7.00(s, 2H, m-H), 3.44-3.38(m, 1H, 环己基 -CH), 3.32-2.98(m, 16H, -NCH₂), 2.63(br, 1H, -CH-), 1.94-1.82(m, 2H, 环己基 -CH₂), 1.78-1.70(m, 2H, 环己基 -CH₂), 1.68-1.58(m, 4H, -CH₂-), 1.66-1.42(m, 16H, -CH₂), 1.38(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.34-1.21(m, 12H, 丁基 -CH₂), 0.91(t, J = 7.2Hz, 9H, 丁基 -CH₃), 0.80(t, J = 7.2Hz, 9H, 丁基 -CH₃) ppm。¹³C{¹H} NMR(CDCl₃): δ 164.79, 159.11, 137.71, 131.14, 128.78, 127.38, 118.48, 71.96, 58.14, 57.93, 41.25, 34.89, 33.48, 33.20, 32.54, 29.39, 24.22, 23.59, 23.48, 19.53, 19.38, 18.94, 13.51, 13.33 ppm。

[0264] (11) 化合物40的合成

[0265] 重复合成化合物39的步骤,不同之处在于,使用化合物37代替化合物36,以获得化合物40。¹H NMR(CDCl₃): δ 8.41(s, 1H, CHO), 7.04(s, 2H, m-H), 3.49-3.40(m, 1H, 环己基 -CH), 3.31(七重峰, J = 6.8Hz, 1H, iPr-CH), 3.18-2.98(m, 16H, -NCH₂), 2.68(br, 1H, -CH-), 1.92-1.82(m, 2H, 环己基 -CH₂), 1.78-1.70(m, 2H, 环己基 -CH₂), 1.68-1.58(m, 16H, -CH₂-), 1.66-1.42(m, 16H, -CH₂), 1.40-1.32(m, 6H, 丁基 -CH₂), 1.30-1.18(m, 12H, -CH₂和 iPr-CH₃), 0.94(t, J = 7.2Hz, 9H, 丁基 -CH₃), 0.84(t, J = 7.2Hz, 9H, 丁基 -CH₃) ppm。

[0266] (12) 化合物41的合成

[0267] 重复合成化合物39的步骤,不同之处在于,使用化合物38代替化合物36,以获得化合物41。¹H NMR(CDCl₃): δ 8.37(s, 1H, CHO), 7.02(s, 2H, m-H), 3.43-3.41(m, 1H, 环己基 -CH), 3.36-3.28(m, 4H, -NCH₂), 3.18-3.05(m, 12H, -NCH₂), 2.68(br, 1H, -CH-),

2.23(s, 3H, -CH₃), 1.94-1.82(m, 4H, 环己基 -CH₂), 1.78-1.60(m, 8H, -CH₂), 1.58-1.40(m, 16H, -CH₂), 1.38-1.25(m, 8H, -CH₂), 0.92(t, J = 7.2Hz, 9H, 丁基 -CH₃), 0.86(t, J = 7.2Hz, 9H, 丁基 -CH₃) ppm。

[0268] (13) 化合物 42 的合成

[0269] 重复合成化合物 5 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 39 代替化合物 4, 以获得化合物 42。¹H NMR(dmsO-d₆) : δ 8.67(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.82(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.72(s, 2H, CH = N), 7.34(s, 2H, m-H), 7.19(s, 2H, m-H), 6.36(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.57-3.50(br, 2H, 环己基 -CH), 3.28-2.84(m, 32H, -NCH₂), 2.60-2.52(br, 2H, -CH), 1.06-1.96(br, 4H, 环己基 -CH₂), 1.90-1.78(br, 4H, 环己基 -CH₂), 1.70(s, 18H, -C(CH₃)₃), 1.62-1.38(br, 48H, 丁基 -CH₂), 1.32-1.50(m, 16H, -CH₂), 0.85(t, J = 7.2Hz, 36H, CH₃) ppm。¹³C{¹H}NMR(dmsO-d₆) : δ 164.01, 162.91, 143.19, 132.15, 130.85, 129.51, 128.59, 128.01(br), 125.79(br), 119.56, 69.71, 58.37, 58.14, 56.37, 42.94, 36.28, 33.56, 31.03, 30.13, 24.95, 23.66, 19.85, 14.12ppm。

[0270] (14) 化合物 43 的合成

[0271] 重复合成化合物 42 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 40 代替化合物 39, 以获得化合物 43。¹H NMR(dmsO-d₆) : δ 8.61(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.86(s, 2H, CH = N), 7.81(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.31(s, 2H, m-H), 7.17(s, 2H, m-H), 6.36(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 4.02-3.62(br, 2H, iPr-CH₃), 3.57-3.48(br, 2H, 环己基 -CH), 3.29-2.90(m, 32H, -NCH₂), 2.08-1.98(br, 4H, 环己基 -CH₂), 1.87-1.74(br, 4H, 环己基 -CH₂), 1.66-1.34(br, 52H, -CH₂), 1.29-1.12(m, 36H, -CH₂), 0.89(br, 36H, 丁基 -CH₃) ppm。

[0272] (15) 化合物 44 的合成

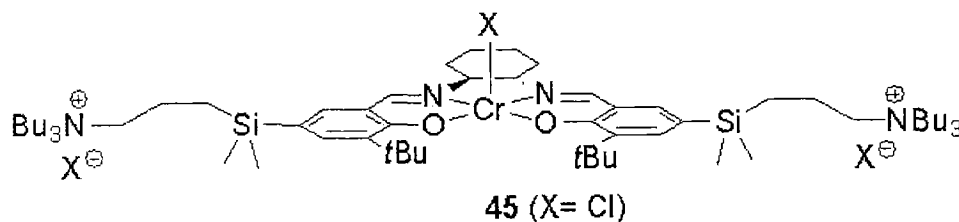
[0273] 重复合成化合物 42 的步骤, 不同之处在于, 使用化合物 41 代替化合物 39。¹H NMR(dmsO-d₆) : δ 8.62(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7.70(br, 7H, (NO₂)₂C₆H₃O 和 CH = N), 7.33(s, 2H, m-H), 7.21(s, 2H, m-H), 6.33(br, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3.56-3.50(br, 2H, 环己基 -CH), 3.30-2.87(m, 32H, -NCH₂), 2.61(s, 6H, -CH₃), 2.08-1.96(br, 4H, 环己基 -CH₂), 1.88-1.76(br, 4H, 环己基 -CH₂), 1.66-1.32(br, 52H, -CH₂), 1.29-1.10(m, 36H, -CH₂), 0.84(br, 36H, 丁基 -CH₃) ppm。

[0274] 实施例 6 : 式 (6f) 的络合物的制备

[0275] 化合物 45 的合成

[0276] 在氮气气氛下, 将化合物 4(0.050g, 0.043mmol) 和 CrCl₂(0.005g, 0.043mmol) 溶解在四氢呋喃(2mL)中, 在室温搅拌的同时过夜进行反应。将所得溶液暴露在空气中, 向其中加入三氯乙酸并搅拌 1 天。向反应混合物中添加三氯乙酸钠并搅拌 3 小时。通过硅藻土过滤所得溶液, 并从滤液中除去溶剂。将残留物溶解在二氯甲烷中并过滤所得溶液。从滤液中除去溶剂, 获得亮褐色固体化合物 45。

[0277]



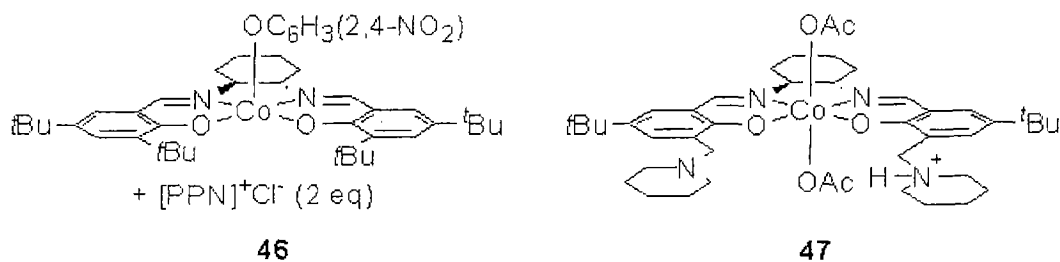
[0278] 实施例 7 ~ 22 : 聚碳酸酯的共聚反应

[0279] 采用表 1 所示的催化剂, 将实施例中制备的各化合物和氧化丙烯 (10.0g, 172mmol) 放入 50mL 的弹式反应器 (bomb reactor) 中并将反应器密封。将反应器浸没在具有设定温度的油浴中, 并在 20 巴的二氧化碳分压下搅拌反应器中的反应物。随着反应的进行, 二氧化碳压力下降, 并且在二氧化碳压力下降约 3 巴时, 通过放出二氧化碳终止反应。将所得粘稠液体滴加到甲醇中并搅拌 12 小时, 以诱导白色固体聚合物的形成。分离所得聚合物并在 60°C 进行真空干燥。结果如表 1 所示。

[0280] 比较例 1 ~ 5

[0281] 为了比较本发明催化剂和已知催化剂的反应性, 按实施例 7 所述进行共聚反应, 不同之处在于, 使用化合物 46 和 47 作为比较催化剂。

[0282]



[0283] 表 1. 共聚反应结果 ^[a]

[0284]

实施例编号	化合物编号	[PO]/[催化剂]	温度(°C)	TOF ^[b]	TON ^[b]	选择性 ^[c] (%)	M _n ^[d]	M _w /M _n ^[d]
7	5	25000	50	650	4600	100	75000	1.23
8	5	25000	70	2400	2400	94	61000	1.19
9	5	25000	80	3300	3300	94	71000	1.25
10	5	25000	90	3500	3500	90	80000	1.32
11	5	50000	80	3200	14500	84	53000	1.35
12	7	25000	80	1500	3000	89	44000	1.58
13	25	25000	80	3100	3100	95	11000	1.49
14	26	25000	80	3000	3000	89	36000	1.52
15	27	25000	80	270	1600	70	42000	1.20
16	42	25000	80	1300	2500	84	38000	1.34
17	43	25000	80	7900	5300	>99	76000	1.32
18	44	25000	80	26000	6400	>99	114000	1.29
19	44	50000	80	26000	13000	>99	208000	1.20
20	44	100000	80	22000	22000	>99	285000	1.18
21	44	150000	80	12400	31000	96	175000	1.20
22	45	10000	80	1300	2700	80		
比较例 1 ^[e]	46	25000	80	0	0	0		
比较例 2 ^[f]	46	2000	45	1400	980	97	26000	1.01
比较例 3	47	25000	60	360	1800 ^[g]	76	n.d.	n.d. ^[g]
比较例 4	47	25000	80	370	1100 ^[g]	60	n.d.	n.d. ^[g]
比较例 5	47	2000	60	610	610	90	7000	1.22

[PO]/[催化剂]：氧化丙烯与催化剂的摩尔比。

^[a]：聚合条件：氧化丙烯(10.0 g, 172 mmol), CO₂(初始压力, 2.0 MPa)。

TON^[b]：转化数, 即 1 摩尔催化剂在失活前能够转化的分子数量。

TOF^[b]：转化频率, 即每单位时间的转化数。

这些值基于所得聚合物的重量, 所述聚合物重量不包括副产物(环状碳酸酯)的量。

TON 和 TOF 按如下方法计算:

TON = 所得聚合物的重量(g)/[102×消耗催化剂的摩尔数];

TOF = TON/[小时(h)]。

^[c]：选择性通过对所得聚合物溶液进行 ¹H NMR 光谱分析来计算。

^[d]：分子量和分子量分布通过 GPC 进行测定, 用具有单一分子量分布的聚苯乙烯作为标准材料进行校正。

^[e]：在 TOF 为 1950 h⁻¹ 时只获得环状碳酸酯。

^[f]：在文献[X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B.Li, J. Am. Chem. Soc. 2006,128, 1664]中所报道的聚合反应数据。

^[g]：由于只获得低分子量的低聚物, 因此没有测定聚合物的分子量, 所以通过对所得溶液进行 ¹H NMR 光谱分析来计算 TON 和 TOF。

^[h]：在文献[K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, Angew. Chem. 2006, 118, 7432; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7274.]中所报道的聚合反应数据。

[0285] 如表 1 所示, 即使在 80 °C 的高温, 化合物 44 在 [氧化丙烯]/[催化剂] 比为 100,000 的高比例时仍显示出高共聚反应活性(见实施例 20)。即使在 [氧化丙烯]/[催化剂] 比为 100,000 的条件下, 化合物 44 也能够以 22,000 的高 TON 和 22,000h⁻¹ 的高 TOF 生成共聚物。

[0286] 比较催化剂化合物 46 在 [氧化丙烯]/[催化剂] 比为 2,000 和温度为 45 °C 的条

件下显示出 $1,400\text{h}^{-1}$ 的 TOF 值（见比较例 2），但是在温度为 80°C 和 [氧化丙烯]/[催化剂] 比为 25,000 时不能提供任何共聚物（见比较例 1）。

[0287] 最近已报道了具有叔铵盐的化合物 47 的催化剂体系 [K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7432; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7274.]。虽然化合物 47 在 60°C 显示出 90% 的高选择性, 但选择性是随着反应温度或 [氧化丙烯]/[催化剂] 比的升高而降低（见比较例 3 ~ 5）。另外, 化合物 47 在高 [氧化丙烯]/[催化剂] 比的 TOF 值（约 300h^{-1} ）明显小于本发明化合物 44 的 TOF 值（约 $22,000\text{h}^{-1}$ ）。

[0288] 化合物 44 除了高 TOF 和 TON 值之外, 还在高温和高 [氧化丙烯]/[催化剂] 比显示出大于 99% 的高选择性。

[0289] 使用本发明的催化剂, 获得了高分子量的聚合物。使用本发明的催化剂可以获得 M_n 高达 285,000 的分子量。使用化合物 46 制得的聚合物的分子量小于 30,000。另外, 当使用化合物 47 作为催化剂时, 获得的只是低分子量的低聚物。

[0290] 实施例 23 ~ 33 : 催化剂的回收

[0291] 实施例 23

[0292] 步骤 1

[0293] 将 7.0mg 在实施例 5 中制得的化合物 44 和氧化丙烯 (9.0g, 150mmol) 放入 50mL 弹式反应器中并将反应器密封。将反应器浸入温度设定为 80°C 的油浴中, 将反应器中的反应物搅拌 15 分钟。在 20 巴的二氧化碳分压下让反应进行 30 分钟。通过放出二氧化碳来终止反应。

[0294] 为了比较, 将 20g 的氧化丙烯添加到所得的粘稠液体中, 用 ICP- 质谱法测定共聚物溶液中的钴含量（表 2 : 比较例 6）。另外, 将溶剂从溶液中除去后, 将残留物（共聚物）溶解在 20mL 的二氯甲烷中, 用紫外 (UV)- 可见分光光度计测定其光密度（图 4）。在真空下从溶液中除去氧化丙烯, 获得 4.1g 含有聚碳酸酯和络合物的共聚物溶液 (TON = 13,000, TOF = 26,000)。

[0295] 步骤 2

[0296] 将 21mg 高分子量聚丙烯酸酯 (PPA : $M_v = 3,000,000, 0.5\%$ 交联, Aldrich) 添加到共聚物溶液中, 并在室温搅拌 2 小时。通过硅藻土过滤所得溶液。使用 ICP- 质谱测定过滤后的溶液中的钴含量（表 2）。从共聚物溶液中除去溶剂后, 将共聚物溶解在 20mL 的二氯甲烷中, 用紫外 (UV)- 可见分光光度计测定其光密度（图 4）。

[0297] 实施例 24

[0298] 重复实施例 23 的步骤, 不同之处在于, 使用低分子量的聚丙烯酸酯 ($M_v = 450,000, 0.5\%$ 交联) 代替高分子量的聚丙烯酸酯。使用 ICP- 质谱测定过滤后的溶液中的钴含量（表 2）。从共聚物溶液中除去溶剂后, 将共聚物溶解在 20mL 的二氯甲烷中, 用紫外 (UV)- 可见分光光度计测定其光密度（图 4）。

[0299] 实施例 25

[0300] 通过填充有硅胶 (400mg, 粒径为 $0.040\text{mm} \sim 0.063\text{mm}$, 230 目 ~ 400 目, Merck) 的玻璃过滤器过滤实施例 23 的步骤 1 所得的溶液。使用 ICP- 质谱测定过滤后的溶液中的钴含量（表 2）。从共聚物溶液中除去溶剂后, 将共聚物溶解在 20mL 的二氯甲烷中, 用紫外 (UV)- 可见分光光度计测定其光密度（图 4）。

[0301] 实施例 26

[0302] 重复实施例 25 的步骤,不同之处在于,玻璃过滤器填充有氧化铝 (1.0g,中性,约 150 目,Sigma-Aldrich)。使用 ICP- 质谱测定过滤后的溶液中的钴含量 (表 2)。从共聚物溶液中除去溶剂后,将共聚物溶解在 20mL 的二氯甲烷中,用紫外 (UV)- 可见分光光度计测定其光密度 (图 4)。

[0303] 表 2

[0304]

实施例编号	钴含量 (ppm)
比较例 6	38
实施例 23	9.2
实施例 24	13
实施例 25	1.2
实施例 26	3.6

[0305] 实施例 27

[0306] 将从实施例 23 的过滤物收集的固体化合物分散在二氯甲烷溶剂中,向其中添加 14mg 的 2,4- 二硝基苯酚,溶液变红。将红色溶液过滤并在真空下除去溶剂。用乙醚处理残留物,从而回收 5mg 作为固体的本发明催化络合物。所回收的催化剂显示出与在新的未用过的催化剂中所观察到的相同的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱和相同的活性。

[0307] 实施例 28

[0308] 用从实施例 24 收集的固体化合物重复实施例 27 的步骤,并回收 6mg 本发明的催化络合物。所回收的催化剂显示出与在新的未用过的催化剂中所观察到的相同的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱和相同的活性。

[0309] 实施例 29 和 30

[0310] 重复实施例 27 的步骤,不同之处在于,将从实施例 25 和 26 收集的固体化合物分别分散到甲醇溶剂中。根据 $^1\text{H-NMR}$ 分析,所回收的催化剂还包含额外的 2 摩尔 2,4- 二硝基苯酚盐 / 摩尔钴,其显示约 2/3 的初始活性。

[0311] 实施例 31 和 32

[0312] 将从实施例 25 和 26 的滤液收集的固体化合物分别分散到 NaBF_4 饱和的甲醇中,并且溶液变红。将红色溶液过滤,用 NaBF_4 饱和的甲醇洗涤滤液,直到溶液变成无色。在真空下除去溶剂,并将残留物溶解在二氯甲烷中。将过量的固体 2,4- 二硝基苯酚钠 (基于所添加的催化剂为 4 当量) 和 2,4- 二硝基苯酚 (2 当量) 添加到二氯甲烷溶液中并搅拌过夜。用硅藻土过滤溶液,并从过滤后的溶液中除去溶剂,获得褐色粉末催化剂。所回收的催化剂显示出与在新的未用过的催化剂中所观察到的相同的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱和相同的活性。

[0313] 实施例 33

[0314] 重复实施例 23 的步骤,不同之处在于,将 95mg 在实施例 5 中制备的化合物 44 和

氧化丙烯 (250.0g) 放入 500mL 弹式反应器中。让反应进行 1 小时 5 分钟。

[0315] 将 250g 氧化丙烯添加到所得的粘稠液体中。使所得溶液过滤通过硅胶柱 (12g, 230 目~400 目, Merck)。通过真空转移回收溶剂, 并获得 92g 共聚物 (TON 为 21,000, 而 TOF 为 $19,000\text{h}^{-1}$)。

[0316] 将在氧化硅表面层上收集的红色固体溶解在 NaBF_4 饱和的甲醇中, 将所得溶液过滤并用 NaBF_4 饱和的甲醇洗涤, 直到溶液变成无色。在真空下除去溶剂, 并将残留物溶解在二氯甲烷中。将过量的固体 2,4-二硝基苯酚钠 (基于所添加的催化剂为 4 当量) 和 2,4-二硝基苯酚 (2 当量) 添加到所得溶液中并搅拌过夜。除去溶剂, 获得褐色粉末催化剂 (82mg, 回收率 = 86%)。回收催化剂显示出相同的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 并且可以用于随后批次而活性没有明显损失。表 2 显示使用回收催化剂的聚合反应结果。在重复聚合反应中, 观察到选择性从大于 99% 到 97%~98% 的一定下降和分子量从约 300,000 到约 200,000 的一定下降。回收产率为 85%~89%; 这些损失中的一部分是因聚合反应溶液从反应器到过滤装置的转移必然不彻底而造成的。对于随后的每一批次, 用新材料补充损失的催化剂。

[0317] 表 3. 使用回收催化剂 (化合物 44) 进行的 90g 级别 CO_2 / (氧化丙烯) 共聚反应

	轮次编号	时间 (h)	产量(g)	TON	选择性	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
	1	65	92	21000	>99	296	1.19
[0318]	2	85	90	21000	98	172	1.41
	3	85	89	21000	97	176	1.34
	4	80	88	21000	98	190	1.22
	5	90	85	20000	97	210	1.21

[0319] 尽管已经通过具体实施方式对本发明进行了说明, 但应该认识到, 本技术领域的技术人员可以对本发明作出各种改变和变化, 这些改变和变化也落入如所附权利要求书所限定的本发明的范围。

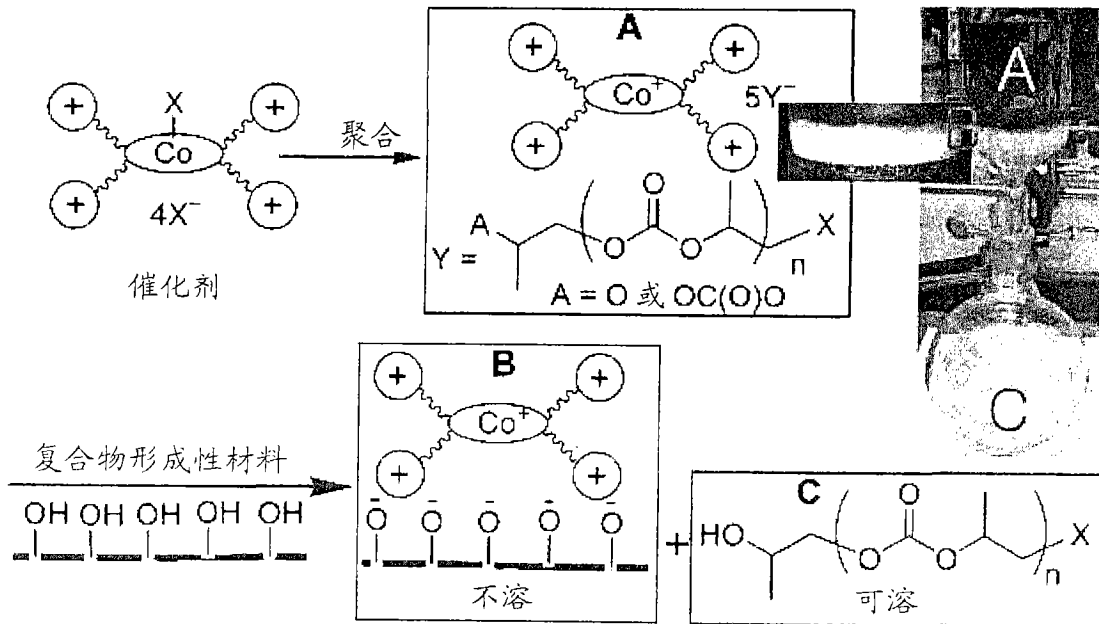


图 1

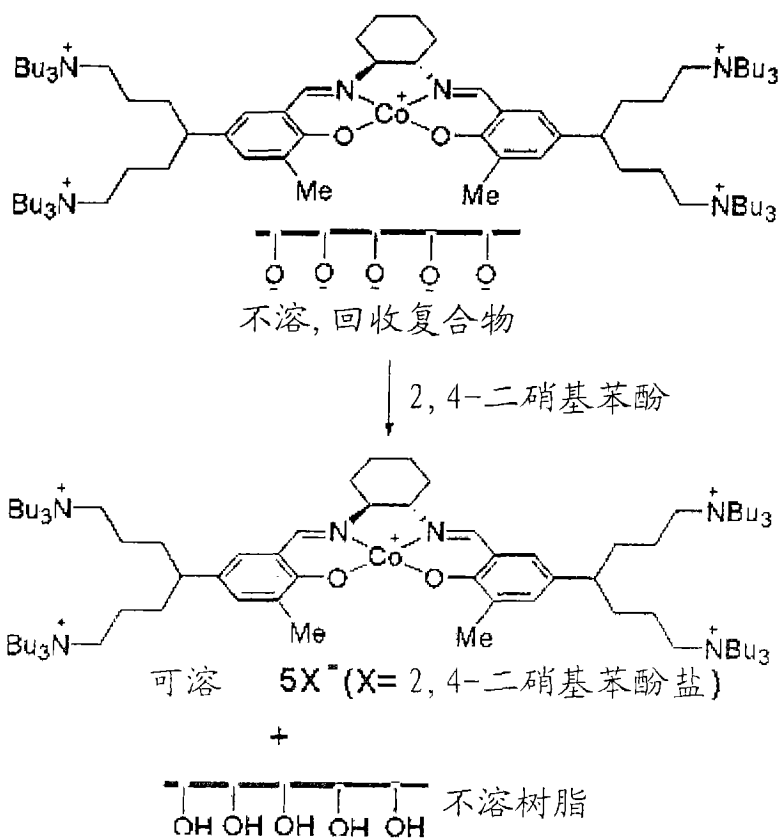


图 2

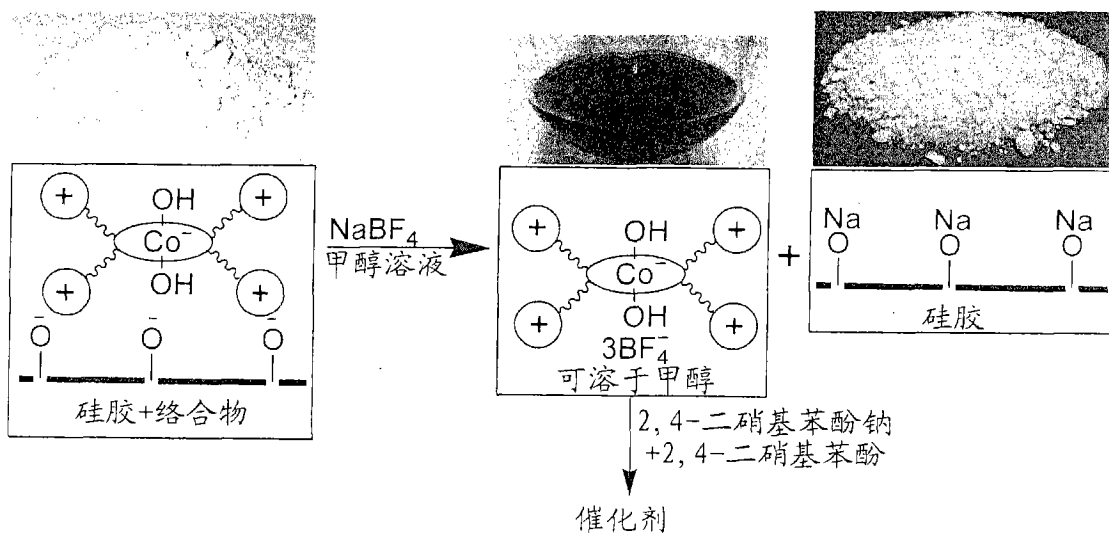


图 3

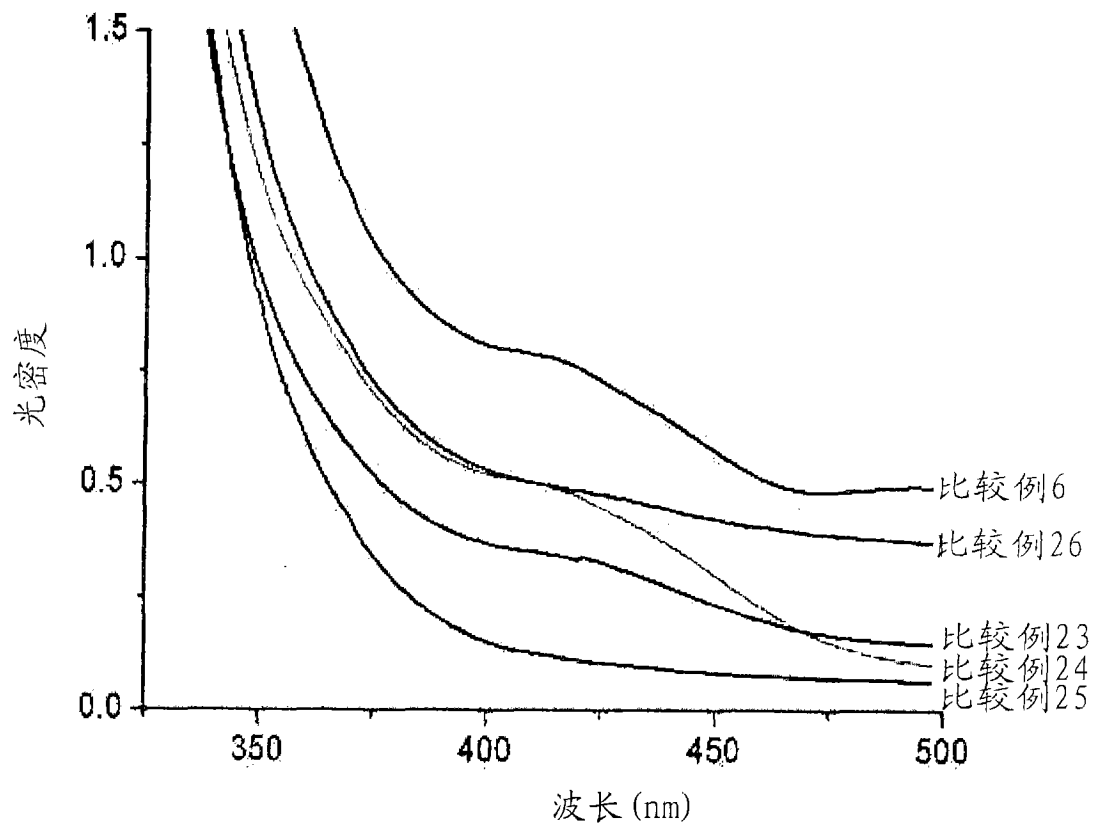


图 4