

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805021.8

[51] Int. Cl.

C08F 4/00 (2006.01)
C07C 239/20 (2006.01)
C07D 265/32 (2006.01)
C07D 265/34 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279065C

[22] 申请日 2003.2.25 [21] 申请号 03805021.8

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 5 [33] EP [31] 02405168.2

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001895 2003.2.25

[87] 国际公布 WO2003/074572 英 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.1

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 T·欣特尔曼 P·内斯瓦巴

A·克拉默 J·芬克

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 赵苏林

权利要求书 10 页 说明书 43 页

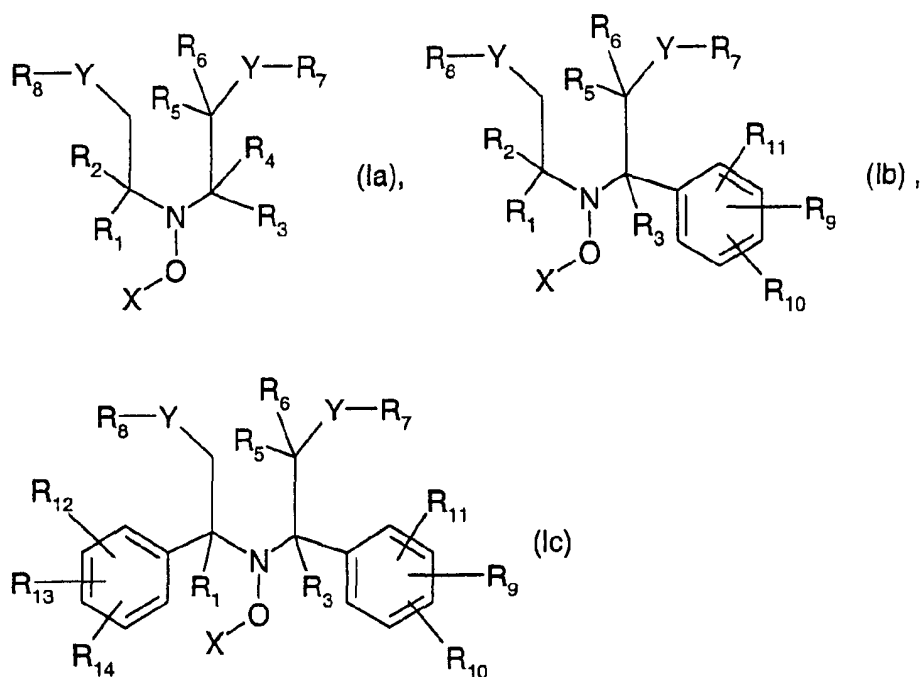
[54] 发明名称

用于受控的低温自由基聚合的开链烷氧基胺
以及其相应的氮氧化物

[57] 摘要

本发明涉及开链烷氧基胺化合物, 一种包含 a) 至少一种烯属不饱和单体和 b) 至少一种开链烷氧基胺化合物的可聚合组合物。本发明另一方面还涉及聚合烯属不饱和单体的方法, 以及开链烷氧基胺化合物用于受控聚合的用途。本发明的另一主题是中间体 N-氧基衍生物, 一种含有 N-氧基衍生物、烯属不饱和单体和自由基引发剂 X· 的组合物, 以及聚合方法和其聚合用途。

1. 式 Ia, Ib 或 Ic 的化合物



其中

- 5 Y 是 O 或 NR₁₀₁, 并且 R₁₀₁ 是 H 或 C₁-C₁₈ 烷基或者 R₇ 和/或 R₈ 和 R₁₀₁ 与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环;

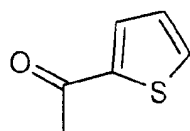
R₁, R₂ 和 R₃ 独立地为苄基, C₁-C₁₈ 烷基, C₂-C₁₈ 烯基, 未取代或被 OH 或 -O-C(O)-R₁₀₂ 取代; 或被至少一个 O 原子或 NR₁₀₂ 间断的 C₂-C₁₈ 烷基, 其中 R₁₀₂ 是氢, C₁-C₁₈ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基;

- 10 或者 R₁ 和 R₂ 与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₁₂ 环烷基; 或者在式 Ia 中, R₃ 和 R₄ 与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₁₂ 环烷基;

R₄ 是 C₂-C₁₂ 烷基;

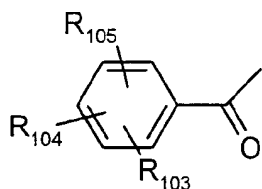
R₅ 和 R₆ 独立地为 H, C₁-C₁₈ 烷基, C₂-C₁₈ 烯基, 苄基, C₅-C₁₂ 环烷基或苯基;

- 15 R₇ 和 R₈ 独立地为 H, C₁-C₁₈ 烷基, C₂-C₁₈ 烯基, C₅-C₁₂ 环烷基或 -C(O)-(C₁-C₁₈) 烷基, -C(O)-O-(C₁-C₁₈) 烷基, -C(O)-O-苄基, -C(O)-C(O)-OH, -C(O)-C(O)-NH-(C₁-C₁₈ 烷基), -C(S)-S-(C₁-C₁₈) 烷基,



, $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地为 C_1 - C_{18} 烷基或 R_7 和 R_8

是如下基团



, 其中 R_{103} , R_{104} 和 R_{105} 独立地为 H , C_1 - C_8 烷基, C_1 -

C_8 烷氧基, C_1 - C_8 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ 芳

5 基, 硝基, 氰基或卤素;

R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 独立地为 H , OH , C_1 - C_8 烷氧基, C_1 - C_8 烷基, SH , C_1 - C_8 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基, 卤素或 $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$, 其中 R_{106} 和 R_{107} 独立地为氢, C_1 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基或与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环; 和

10 X 选自 $-\text{CH}_2-$ 芳基, 烷基 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 芳基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 芳基,

烷基 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 芳基, $(\text{C}_5-\text{C}_6$ 环烷基) $_2\text{CCN}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}$ 烷基) $_2\text{CCN}$, $-$

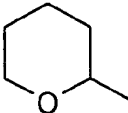
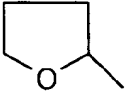
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基 $-$

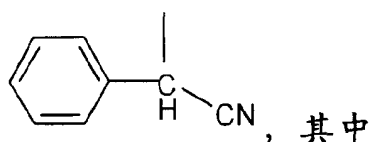
$\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ 芳基, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}_{21}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷

基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-$ 苯氧基, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$ 二 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基,

15 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基 $-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$,

$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 苯基, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, 3-

环己烯基, 3-环戊烯基, , ,  和



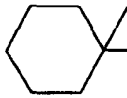
R_{20} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基;

R_{21} 是 C_1-C_{18} 烷基或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 C_2-C_{18} 烷基, 其中 R_{102} 是氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

- 5 烷基是未取代的或被一个或多个 $-OH$, $-COOH$, $-O(C_1-C_8 \text{ 烷基})$, $NR_{106}R_{107}$ 或 $-COR_{20}$ 取代, 其中 R_{20} , R_{106} 和 R_{107} 定义如上所述;

芳基是苯基或萘基, 其是未取代的或被 C_1-C_{12} 烷基, 卤素, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 烷硫基, C_1-C_{12} 烷基羰基, 缩水甘油基氧基, OH , SH , $-COOH$ 或 $-COO(C_1-C_{12})$ 烷基取代。

- 10 2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 X 选自 $-CH_2-$ 苯基, CH_3CH- 苯基,

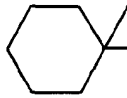
$(CH_3)_2C-$ 苯基, $(C_5-C_6 \text{ 环烷基})_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, , -

$CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_8 \text{ 烷基})CR_{20}-C(O)-$ 苯基, (C_1-C_8) 烷基
 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷氧基, (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基,
 (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二 (C_1-C_8) 烷基, (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-$

- 15 $NH(C_1-C_8)$ 烷基和 (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH_2$, 其中

R_{20} 是氢或 (C_1-C_8) 烷基。

3. 根据权利要求 2 的化合物, 其中 X 选自 $-CH_2-$ 苯基, CH_3CH- 苯基,

$(CH_3)_2C-$ 苯基, $(C_5-C_6 \text{ 环烷基})_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, , -

$CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_4 \text{ 烷基})CR_{20}-C(O)-$ 苯基, (C_1-C_4) 烷基
 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ 烷氧基, (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ 烷基,
 (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二 (C_1-C_4) 烷基, (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-$
 20 $NH(C_1-C_4)$ 烷基和 (C_1-C_4) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH_2$, 其中

R_{20} 是氢或 (C_1-C_4) 烷基。

4. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 Y 是 O, 并且在式 Ia 中 R_4 是

C₂-C₆烷基或 R₃和 R₄与其所连接的碳原子一起形成 5 至 7 元环烷基。

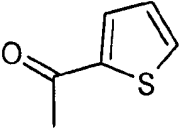
5. 根据权利要求 1 的化合物, 其中

R₁, R₂和 R₃是 C₁-C₅烷基; 或在式 Ia 中 R₃和 R₄与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₆环烷基; 或

5 R₄是 C₂-C₆烷基;

R₅和 R₆是 H;

R₇和 R₈独立地为 H, C₁-C₁₈烷基, 烯丙基, 苄基, C₅-C₁₂环烷基或 -C(O)-(C₁-C₁₈)烷基, -C(O)-O-(C₁-C₁₈)烷基, -C(O)-C(O)-OH, -

C(S)-S-(C₁-C₁₈)烷基, , -SiR_aR_bR_c 其中 R_a, R_b, R_c独立地

10 为 C₁-C₁₈烷基或 R₇和 R₈是如下基团之一



烷硫基, -O-C(O)-(C₁-C₈)烷基, 硝基, 氰基, 卤素, C₁-C₈烷基;

R₉, R₁₀和 R₁₁独立地为 H, C₁-C₈烷氧基, C₁-C₈烷硫基, -O-C(O)-(C₁-C₈)烷基, 硝基, 氰基, 卤素或 C₁-C₈烷基; 和

15 X 如权利要求 1 所定义。

6. 根据权利要求 1 的式 Ib 化合物, 其中

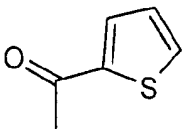
Y 是 O;

R₁和 R₂是 C₁-C₅烷基; 或与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₇环烷基;

20 R₃是甲基, 乙基或丙基;

R₅和 R₆是 H;

R₇和 R₈独立地为 H, C₁-C₁₈烷基, 烯丙基, 苄基, C₅-C₁₂环烷基或 -C(O)-(C₁-C₁₈)烷基, -C(O)-O-(C₁-C₁₈)烷基, -C(O)-C(O)-OH, -

C(S)-S-(C₁-C₁₈)烷基, , -SiR_aR_bR_c 其中 R_a, R_b, R_c 独立地

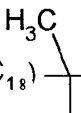
为 C₁-C₁₈ 烷基或 R₇ 和 R₈ 是如下基团



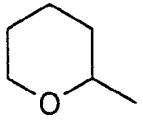
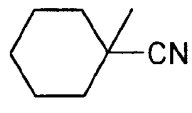
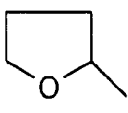
烷硫基, -O-C(O)-(C₁-C₈)烷基, 硝基, 氰基, 卤素, C₁-C₈ 烷基;

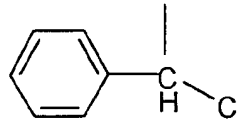
- 5 R₉, R₁₀ 和 R₁₁ 独立地为 H, C₁-C₈ 烷氧基, C₁-C₈ 烷硫基, -O-C(O)-(C₁-C₈) 烷基, 硝基, 氰基, 卤素或 C₁-C₈ 烷基; 和

X 选自 -CH₂-芳基, 烷基(C₁-C₁₈)--芳基, -CH₂-CH₂-芳基,

烷基(C₁-C₁₈)--芳基, (C₅-C₆ 环烷基)₂CCN, (C₁-C₁₂ 烷基)₂CCN, -

- CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂) 烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂) 烷基, (C₁-C₁₂) 烷基-
10 CR₂₀-C(O)-(C₆-C₁₀) 芳基, (C₁-C₁₂) 烷基-CR₂₀-C(O)-O-R₂₁, (C₁-C₁₂) 烷基-CR₂₀-C(O)-苯氧基, (C₁-C₁₂) 烷基-CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₁₂) 烷基,
(C₁-C₁₂) 烷基-CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂) 烷基, (C₁-C₁₂) 烷基-CR₂₀-C(O)-NH₂,
-CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂C(CH₃)=CH₂, -CH₂CH=CH-苯基, -CH₂-C, 3-

环己烯基, 3-环戊烯基, , ,  或

- , 其中
15

R₂₀ 是氢或 C₁-C₁₂ 烷基;

R₂₁ 是 C₁-C₁₈ 烷基或被至少一个 O 原子或 NR₁₀₂ 间断的 C₂-C₁₈ 烷基, 其中

R_{102} 是氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

烷基是未取代的或被一个或多个 $-OH$, $-COOH$, $-O(C_1-C_8 \text{ 烷基})$, $NR_{106}R_{107}$ 或 $-COR_{20}$ 取代, 其中 R_{20} , R_{106} 和 R_{107} 定义如上所述;

芳基是苯基或萘基, 其是未取代的或被 C_1-C_{12} 烷基, 卤素, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 烷基羰基, 缩水甘油基氧基, OH , $-COOH$ 或 $-COO(C_1-C_{12})$ 烷基取代。

7. 一种可聚合组合物, 它含有

a) 至少一种烯属不饱和单体或低聚物, 和

b) 根据权利要求 1 的式 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 的化合物。

8. 一种通过至少一种烯属不饱和单体或低聚物的自由基聚合反应制备低聚物、共聚低聚物、聚合物或共聚物的方法, 该方法包括在根据权利要求 1 的式 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 引发剂化合物存在下, 在能实现 $O-X$ 键断裂以形成两个自由基的反应条件下, 聚合或共聚合该单体或单体/低聚物, 其中自由基 $\cdot X$ 能引发聚合反应。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中通过超声处理, 加热或暴露于 γ 至微波的电磁辐射下, 实现 $O-X$ 键的断裂。

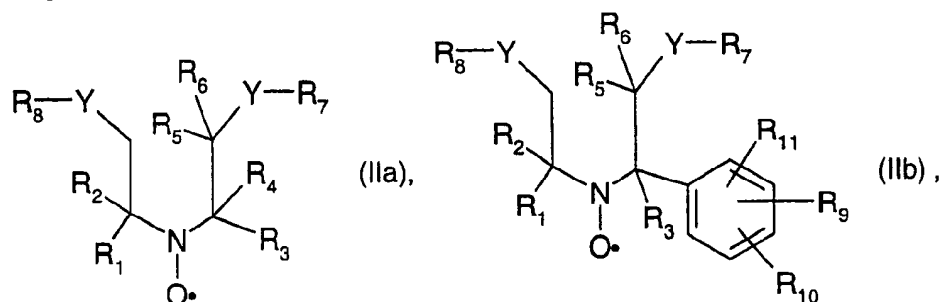
10. 根据权利要求 9 的方法, 其中通过加热实现 $O-X$ 键的断裂, 并且加热温度为 50°C – 160°C 。

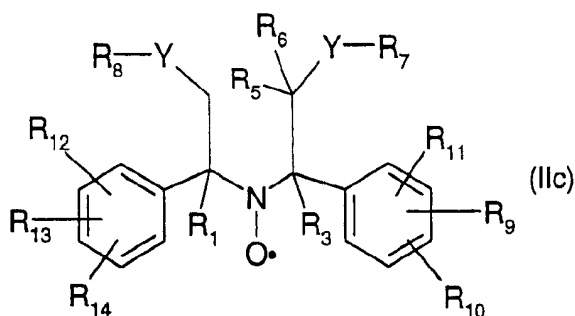
11. 根据权利要求 8 的方法, 其中基于单体或单体混合物, 所述化合物的含量为 $0.001\text{mol}\%$ – $20\text{mol}\%$ 。

12. 一种可聚合组合物, 它含有

a) 至少一种烯属不饱和单体或低聚物, 和

b) 式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 的化合物





其中

Y 是 O 或 NR_{101} , 并且 R_{101} 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或者 R_7 和/或 R_8 和 R_{101} 与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环;

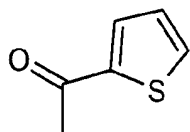
R_1 , R_2 和 R_3 独立地为苄基, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基, 未取代或被 OH 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代; 或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基, 其中 R_{102} 是氢, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基;

或者 R_1 和 R_2 与其所连接的碳原子一起形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基; 或者在式 Ia 中, R_3 和 R_4 与其所连接的碳原子一起形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基;

R_4 是 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基;

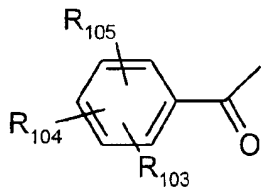
R_5 和 R_6 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基, 苄基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或苯基;

R_7 和 R_8 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 苯基, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基,



, $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 R_7 和 R_8

是如下基团



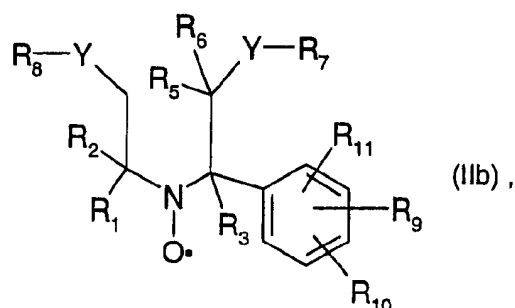
, 其中 R_{103} , R_{104} 和 R_{105} 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳

基, 硝基, 氰基或卤素;

- R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 独立地为 H, OH, C_1 - C_8 烷氧基, C_1 - C_8 烷基, SH, C_1 - C_8 烷硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基, 卤素或 $NR_{106}R_{107}$, 其中 R_{106} 和 R_{107} 独立地为氢, C_1 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基或与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环; 和
- c) 能引发烯属不饱和单体聚合的自由基源。

13. 一种通过至少一种烯属不饱和单体/低聚物的自由基聚合反应制备低聚物、共聚低聚物、聚合物或共聚物的方法, 该方法包括使根据权利要求 12 的组合物经受热或光辐射。

10 14. 式 IIb 化合物



其中

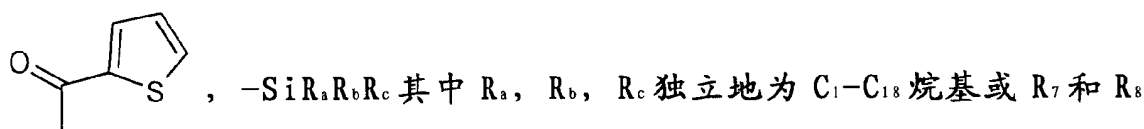
- Y 是 O 或 NR_{101} , 并且 R_{101} 是 H 或 C_1 - C_{18} 烷基或者 R_7 和 R_{101} 与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环;

R_1 , R_2 和 R_3 独立地为苄基, C_1 - C_{18} 烷基, C_2 - C_{18} 烯基, 未取代或被 OH 或 $-O-C(O)-R_{102}$ 取代; 或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 C_2 - C_{18} 烷基, 其中 R_{102} 是氢, C_1 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基;

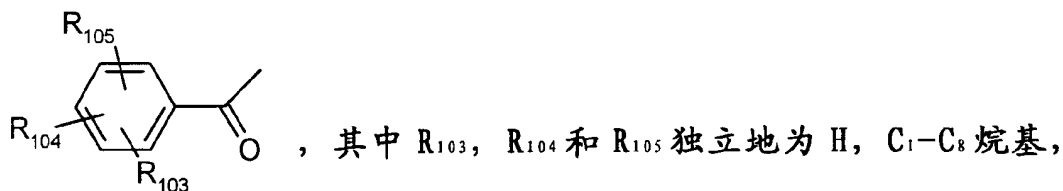
或者 R_1 和 R_2 与其所连接的碳原子一起形成 C_5 - C_{12} 环烷基;

- R_5 和 R_6 独立地为 H, C_1 - C_{18} 烷基, C_2 - C_{18} 烯基, 苄基, C_5 - C_{12} 环烷基或苯基;

R_7 和 R_8 独立地为 H, C_1 - C_{18} 烷基, C_2 - C_{18} 烯基, C_5 - C_{12} 环烷基或 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O$ -苯基, $-C(O)-C(O)-OH$, $-C(O)-C(O)-NH-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基,



是如下基团



$\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$

5 芳基, 硝基, 氰基或卤素;

R_9 , R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H , OH , $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, SH , $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基, 卤素或 $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$, 其中 R_{106} 和 R_{107} 独立地为氢, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基或与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环。

10 15. 根据权利要求 14 的式 IIb 化合物, 其中

Y 是 O ;

R_1 和 R_2 是 $-\text{CH}_3$, 或者与其所连接的碳原子一起形成 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 环烷基;

R_3 是甲基, 乙基或丙基;

R_5 和 R_6 是 H ;

15 R_7 和 R_8 独立地为 H , $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, 烯丙基, 苄基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 R_7 和 R_8 是如下基团



20 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, 硝基, 氰基, 卤素, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; 和

R_9 , R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H , $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, 硝基, 氰基, 卤素或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。

16. 根据权利要求 1 的式 Ia、Ib 或 Ic 化合物在烯属不饱和单体聚

合中的用途。

17. 根据权利要求 12 的式 IIa、IIb 或 IIc 化合物与自由基源一起用于烯属不饱和单体聚合的用途。

用于受控的低温自由基聚合的开链
烷氧基胺以及其相应的氮氧化物

5 本发明涉及开链烷氧基胺化合物,一种包含 a) 至少一种烯属不饱和单体和 b) 至少一种开链烷氧基胺化合物的可聚合组合物。本发明另一方面还涉及聚合烯属不饱和单体的方法,以及开链烷氧基胺化合物用于受控聚合的用途。本发明的另一主题是中间体 N-氧基衍生物,一种含有 N-氧基衍生物、烯属不饱和单体和自由基引发剂 $X^\bullet$ 的组合物,以及聚合方法和其聚合用途。

10 本发明的化合物能提供具有低多分散度的聚合树脂产品。该聚合方法能提高在低温下单体向聚合物的转化效率。特别是,本发明涉及稳定自由基介导的聚合方法,该方法以提高的聚合速率和低温下提高的单体向聚合物的转化率提供均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、多嵌段共聚物和接枝共聚物等。

15 本发明的聚合方法和树脂产品可用于许多应用领域,包括各种专业应用,比如制备嵌段共聚物,它可用作聚合物共混物的兼容剂,或涂料体系的分散剂,或制备用于涂敷技术和热塑性膜的窄分子量树脂或低聚物,或用于电子照相成像工艺的调色树脂和液体沉浸式显影油墨树脂或油墨添加剂。

在许多文献中描述了使用烷氧基胺或氮氧化物的烯属不饱和单体的受控自由基聚合。

20 公布于 1986 年 4 月 8 日的 Solomom 等人的美国专利 US-A-581429 公开了一种自由基聚合方法,它控制聚合链增长,以生产短链或低聚的均聚物和共聚物,包括嵌段共聚物和接枝共聚物。该方法使用具有分子式(部分) $R'R''N-O-X$ 的引发剂,其中 X 是一种能聚合不饱和单体的自由基。一般该反应转化速率低。具体提及的 $R'R''N-O^\bullet$ 自由基衍生自 1,1,3,3-四乙基异吲哚啉,1,1,3,3-四丙基异吲哚啉,2,2,6,6-四甲基哌啶,2,2,5,5-四甲基吡咯烷或二叔丁基胺。但是,上述提到的化合物不能满足所有的要求。尤其是聚合丙烯酸酯进行得不够快,和/或单体聚合转化率不及期望的高。

近年来,已公布了其它研制新聚合调节剂的尝试。W098/4408 和

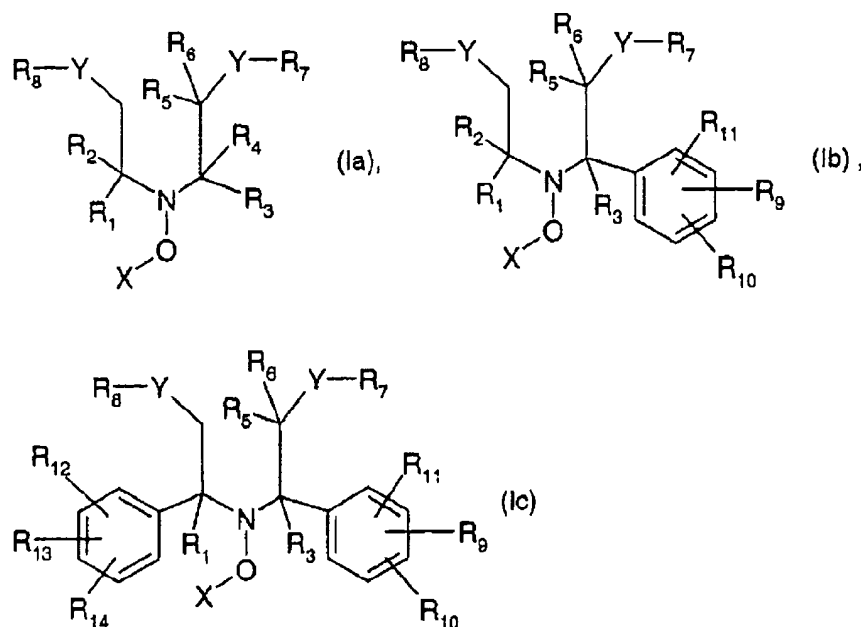
W098/30601 公开了适于受控聚合方法的杂环化合物。W098/13392 公开了开链烷氧基胺，其衍生自 NO 气体或亚硝基化合物。

W000/07981 公开了多种开链烷氧基胺化合物，其在氮原子的 β -位碳原子上没有或至多仅有一个吸电子基团。这些化合物在低温下稳定并且在升高的温度下容易分解。

令人惊讶的是，已经发现在氮原子的 α -位碳原子上具有高级烷基和苯基取代基的化合物能成为引发剂/调节剂，这可使在 100℃ 或更低温度下进行受控自由基聚合。由于与现有技术化合物相比，氮原子周围的位阻较高，使得即使在低到 100℃ 的温度下也能实现高转化率。这使得这些化合物特别有利于在环境压力含水条件下的受控自由基聚合方法。迄今为止，还不存在在上述条件下能进行有效自由基聚合的调节剂/引发剂。

单体与这些化合物的聚合可产生窄多分散度的聚合物或共聚物，以及即使在低于 100℃ 的温度下，也能获得高的单体聚合转化率。甚至在短反应时间内也能获得高转化率。

本发明的一个主题是式 Ia, Ib 或 Ic 化合物，



其中

Y 是 O 或 NR₁₀₁，并且 R₁₀₁ 是 H 或 C₁-C₁₈ 烷基或者 R₇ 和/或 R₈ 和 R₁₀₁

与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环；

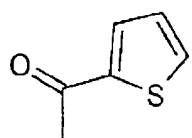
R_1 , R_2 和 R_3 独立地为苄基, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 烯基, 未取代或被 OH 或 $-O-C(O)-R_{102}$ 取代; 或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 C_2-C_{18} 烷基, 其中 R_{102} 是氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

- 5 或者 R_1 和 R_2 与其所连接的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环烷基; 或者在式 Ia 中, R_3 和 R_4 与其所连接的碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环烷基;

R_4 是 C_2-C_{12} 烷基;

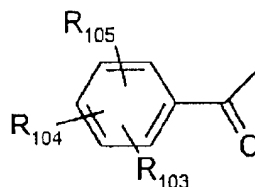
R_5 和 R_6 独立地为 H, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 烯基, 苄基, C_5-C_{12} 环烷基或苯基;

- 10 R_7 和 R_8 独立地为 H, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 烯基, C_5-C_{12} 环烷基或 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-$ 苯基, $-C(O)-C(O)-OH$, $-C(O)-C(O)-NH-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基,



, $-SiR_aR_bR_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地为 C_1-C_{18} 烷基或 R_7 和 R_8

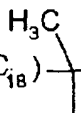
是如下基团

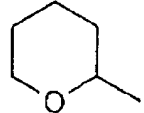
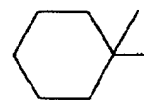
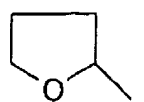
- 15  , 其中 R_{103} , R_{104} 和 R_{105} 独立地为 H, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8

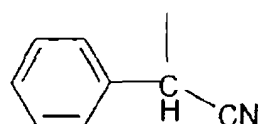
C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基或卤素;

- R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 独立地为 H, OH, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷基, SH, C_1-C_8 烷硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基, 卤素或 $NR_{106}R_{107}$, 其中 R_{106} 和 R_{107} 独立地为氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基或与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环; 和

X 选自 $-CH_2-$ 芳基, 烷基 $(C_1-C_{18})-\overset{H}{\underset{|}{C}}-$ 芳基, $-CH_2-CH_2-$ 芳基,

烷基(C_1-C_{18})芳基, $(C_5-C_6 \text{ 环烷基})_2CCN$, $(C_1-C_{12} \text{ 烷基})_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}$, $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10}) \text{ 芳基}$, $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-C(O)-O-R_{21}$, $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-C(O)-\text{苯氧基}$, $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-C(O)-N-\text{二}(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}$,
 5 $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-CO-NH(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}$, $(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}-CR_{20}-C(O)-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2CH=CH-\text{苯基}$, $-CH_2-C\equiv CH$, 3-

环己烯基, 3-环戊烯基, , ,  和

, 其中 R_{20} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基;

R_{21} 是 C_1-C_{18} 烷基或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 C_2-C_{18} 烷基, 其中
 10 R_{102} 是氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

烷基未取代或被一个或多个 $-OH$, $-COOH$, $-O(C_1-C_8 \text{ 烷基})$, $NR_{106}R_{107}$ 或 $-COR_{20}$ 取代, 其中 R_{20} , R_{106} 和 R_{107} 定义如上所述;

芳基是苯基或萘基, 其未取代或被 C_1-C_{12} 烷基, 卤素, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 烷硫基, C_1-C_{12} 烷基羰基, 缩水甘油基氧基, OH , SH , $-COOH$ 或
 15 $-COO(C_1-C_{12}) \text{ 烷基}$ 取代。

各种取代基中的烷基可以是线性的或分支的。含有 1-18 个碳原子的烷基的例子是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 2-丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 2-戊基, 己基, 庚基, 辛基, 2-乙基己基, 叔辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十六烷基
 20 和十八烷基。

具有 2-18 个碳原子的烯基是线性或分支基团, 例如为乙烯基, 丙烯基, 2-丁烯基, 3-丁烯基, 异丁烯基, 正-2,4-戊二烯基, 3-甲基-2-丁烯, 正-2-辛烯基, 正-2-十二烯基, 异十二烯基, 油烯基, 正-2-十八烯基和正-4-十八烯基。

优选 3-12 个碳原子的烯基, 尤其优选 3-6 个碳原子的烯基。

5 或 6 元杂环例如为吡啶或吡咯烷 (pyrrolidine)。

羟基取代的烷基例如为羟丙基, 羟丁基或羟己基。

被至少一个 O 原子间断的 C_2-C_{18} 烷基的例子是 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$
 5 CH_3 , $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ -或 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ -。优选衍生自聚乙二醇。概括表述为 $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$, 其中 a 为 1-6 且 b 为 2-10。

被至少一个 NR_5 间断的 C_2-C_{18} 烷基可概括表述为 $-((CH_2)_a-NR_5)_b-H/CH_3$, 其中 a, b 和 R_5 如上所定义。

10 C_6-C_{10} 芳基例如为苯基或萘基, 还包括被 C_1-C_4 烷基取代的苯基, 被 C_1-C_4 烷氧基取代的苯基, 被羟基、卤素或硝基取代的苯基。

烷基取代的苯基的例子是乙苯, 甲苯, 二甲苯及其异构体, 均三甲苯或异丙基苯。卤素取代的苯基例如为二氯苯或溴甲苯。

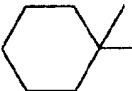
15 C_5-C_{12} 环烷基一般为环戊基, 甲基环戊基, 二甲基环戊基, 环己基, 甲基环己基或三甲基环己基。

烷氧取代基一般为甲氧基, 乙氧基, 丙氧基或丁氧基以及它们相应的异构体。

烷硫取代基可由已经提到的相应的烷氧取代基衍生而来。

卤素是氟, 氯, 溴或碘。

20 优选 X 选自 $-CH_2-$ 苯基, CH_3CH- 苯基, $(CH_3)_2C-$ 苯基, $(C_5-C_6$ 环烷

基) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$,  $-CN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-$

C_8 烷基) $CR_{20}-C(O)-$ 苯基, (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷氧基,

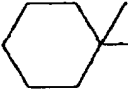
(C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二

(C_1-C_8) 烷基, (C_1-C_8) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_8)$ 烷基和 (C_1-C_8) 烷基-

25 $CR_{20}-C(O)-NH_2$, 其中

R_{20} 是氢或 (C_1-C_8) 烷基。

更优选 X 选自 $-CH_2-$ 苯基, CH_3CH- 苯基, $(CH_3)_2C-$ 苯基, $(C_5-C_6$ 环烷

基)₂CCN, (CH₃)₂CCN, , -CH₂CH=CH₂, CH₃CH=CH₂, (C₁-

C₄ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基, (C₁-C₄) 烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄) 烷氧基,
(C₁-C₄) 烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷基-CR₂₀-C(O)-N-二
(C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷基-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄) 烷基和 (C₁-C₄) 烷基-

5 CR₂₀-C(O)-NH₂, 其中

R₂₀ 是氢或 (C₁-C₄) 烷基。

优选地, 在式 Ia, Ib 和 Ic 化合物中, Y 是 O, 并且在式 Ia 中 R₄ 是 C₂-C₆ 烷基或 R₃ 和 R₄ 与其所连接的碳原子一起形成 5 至 7 元环烷基。

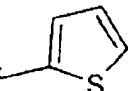
优选的化合物亚属是其中

10 R₁, R₂ 和 R₃ 是 C₁-C₅ 烷基; 或在式 Ia 中 R₃ 和 R₄ 与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₆ 环烷基; 或

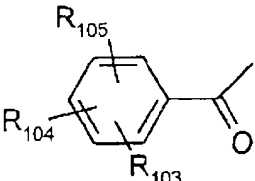
R₄ 是 C₂-C₆ 烷基;

R₅ 和 R₆ 是 H;

R₇ 和 R₈ 独立地为 H, C₁-C₁₈ 烷基, 烯丙基, 苄基, C₅-C₁₂ 环烷基或-
15 C(O)-(C₁-C₁₈) 烷基, -C(O)-O-(C₁-C₁₈) 烷基, -C(O)-C(O)-OH, -

C(S)-S-(C₁-C₁₈) 烷基, , -SiR_aR_bR_c 其中 R_a, R_b, R_c 独立地

为 C₁-C₁₈ 烷基或 R₇ 和 R₈ 是如下基团

 , 其中 R₁₀₃, R₁₀₄ 和 R₁₀₅ 独立地为 H, C₁-C₈ 烷氧基, C₁-C₈

烷硫基, -O-C(O)-(C₁-C₈) 烷基, 硝基, 氰基, 卤素, C₁-C₈ 烷基;

20 R₉, R₁₀ 和 R₁₁ 独立地为 H, C₁-C₈ 烷氧基, C₁-C₈ 烷硫基, -O-C(O)-(C₁-C₈) 烷基, 硝基, 氰基, 卤素或 C₁-C₈ 烷基; 和

X 如上所定义。

更优选的是式 Ib 或 Ic 化合物。

特别优选的亚属是式 Ib 化合物, 其中

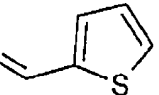
Y 是 O;

R_1 和 R_2 是 C_1-C_5 烷基; 或与其所连接的碳原子一起形成 C_5-C_7 环烷基;

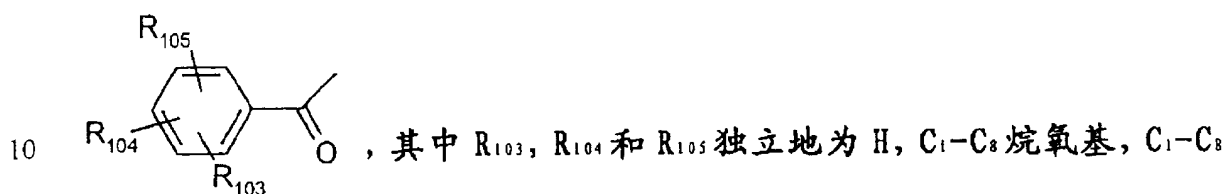
R_3 是甲基, 乙基或丙基;

5 R_5 和 R_6 是 H;

R_7 和 R_8 独立地为 H, C_1-C_{18} 烷基, 烯丙基, 苄基, C_5-C_{12} 环烷基或 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-C(O)-OH$, $-$

$C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基, , $-SiR_aR_bR_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地

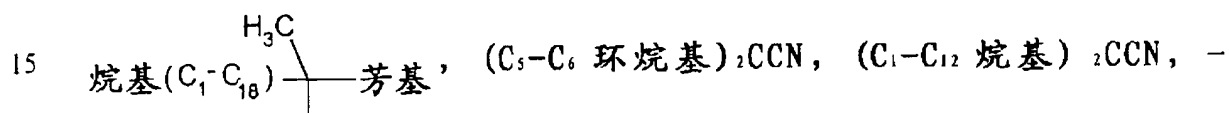
为 C_1-C_{18} 烷基或 R_7 和 R_8 是如下基团



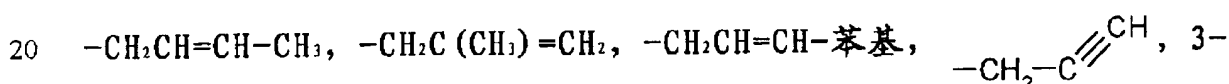
烷硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, 硝基, 氰基, 卤素, C_1-C_8 烷基;

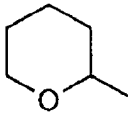
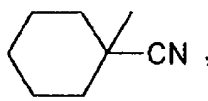
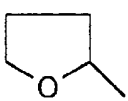
R_9 , R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, 硝基, 氰基, 卤素或 C_1-C_8 烷基; 和

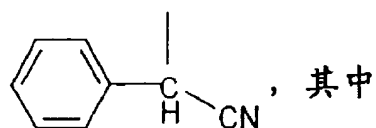
X 选自 $-CH_2-$ 芳基, 烷基 $(C_1-C_{18})-\overset{H}{\underset{|}{C}}-$ 芳基, $-CH_2-CH_2-$ 芳基,



$CH_2CH=CH_2$, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 烷基, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-O-R_{21}$, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-$ 苯氧基, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-N-$ 二 (C_1-C_{12}) 烷基, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-CO-NH(C_1-C_{12})$ 烷基, (C_1-C_{12}) 烷基 $-CR_{20}-C(O)-NH_2$,



环己烯基, 3-环戊烯基, , ,  或



R_{20} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基;

R_{21} 是 C_1-C_{18} 烷基或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 C_2-C_{18} 烷基, 其中

5 R_{102} 是氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

烷基未取代或被一个或多个 $-OH$, $-COOH$, $-O(C_1-C_8 \text{ 烷基})$, $NR_{106}R_{107}$ 或 $-COR_{20}$ 取代, 其中 R_{20} , R_{106} 和 R_{107} 定义如上所述;

芳基是苯基或萘基, 其未取代或被 C_1-C_{12} 烷基, 卤素, C_1-C_{12} 烷氧基, C_1-C_{12} 烷基羰基, 缩水甘油基氧基, OH , $-COOH$ 或 $-COO(C_1-C_{12})$ 烷基取代。

10

本发明的另一个主题是一种可聚合组合物, 它含有

a) 至少一种烯属不饱和单体或低聚物, 和

b) 式 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 的化合物。

15 本发明的再一个主题是通过至少一种烯属不饱和单体或低聚物的自由基聚合反应制备低聚物、共聚低聚物、聚合物或共聚物 (嵌段或无规) 的方法, 该方法包括在式 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 的引发剂化合物存在下, 在能实现 $O-X$ 键断裂以形成两个自由基的反应条件下, (共) 聚合该单体或单体/低聚物, 其中自由基 $\cdot X$ 能引发聚合反应。

20 优选通过超声处理, 加热或暴露于 γ 至微波的电磁辐射下, 实现 $O-X$ 键的断裂。

更优选通过加热实现 $O-X$ 键的断裂, 并且加热温度为 50°C – 160°C , 尤其为 60°C – 120°C , 并最优选为 80°C – 100°C 。

25 优选式 Ia、Ib 或 Ic 化合物以基于单体或单体混合物为 $0.001\text{mol}\%$ – $20\text{mol}\%$, 更优选为 $0.002\text{mol}\%$ – $10\text{mol}\%$ 并且最优选为 $0.005\text{mol}\%$ – $5\text{mol}\%$ 的量存在。

当使用单体混合物时, 以它们的平均分子量作为基准。

对这些化合物的定义和优选情况在上面已经提到, 它们同样也适用于组合物和制备方法。

5 优选的烯属不饱和单体选自乙烯, 丙烯, 正丁烯, 异丁烯, 苯乙烯, 取代的苯乙烯, 共轭的二烯, 丙烯酸, 乙酸乙烯酯, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基咪唑, 马来酸酐, (烷基)丙烯酸酐, (烷基)丙烯酸盐, (烷基)丙烯酸酯, (烷基)丙烯腈, (烷基)丙烯酰胺, 氯乙烯, 偏氯乙烯。

10 优选的烯属不饱和单体是式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, 其中 R_a 是氢或 C_1-C_4 烷基, R_b 是 NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, 缩水甘油基, 未取代的 C_1-C_{18} 烷氧基, 被至少一个 N 和/或 O 原子间断的 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 烷氧基, 或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基, 未取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基, 二(C_1-C_{18} 烷基)氨基, 羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二(C_1-C_{18} 烷基)氨基, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$;

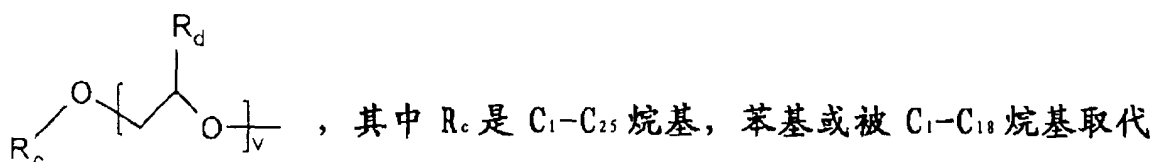
An^- 是单价有机酸或无机酸的阴离子;

Me 是单价金属原子或铵离子。

Z 是氧或硫。

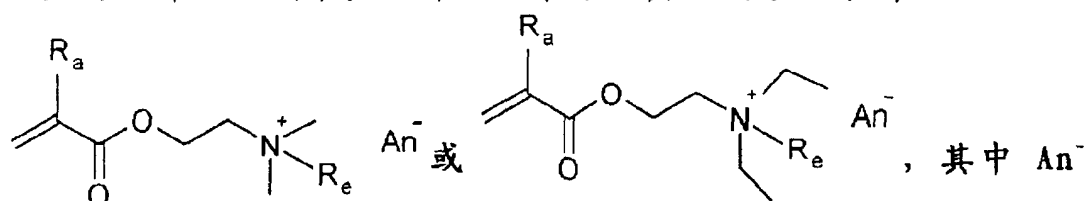
15 能产生阴离子 An^- 的酸的例子是 C_1-C_{12} 羧酸, 有机磺酸比如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 矿酸比如 HCl , HBr 或 HI , 含氧酸比如 HClO_4 或络合酸比如 HPF_6 或 HBF_4 。

R_b 是被至少一个 O 原子间断的 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 烷氧基的例子是式



20 的苯基, R_d 是氢或甲基, 并且 v 是 1-50。这些单体例如通过丙烯酸化相应的烷氧基化醇或苯酚衍生自非离子型表面活性剂。重复单元可来自环氧乙烷, 环氧丙烷或两者的混合物。

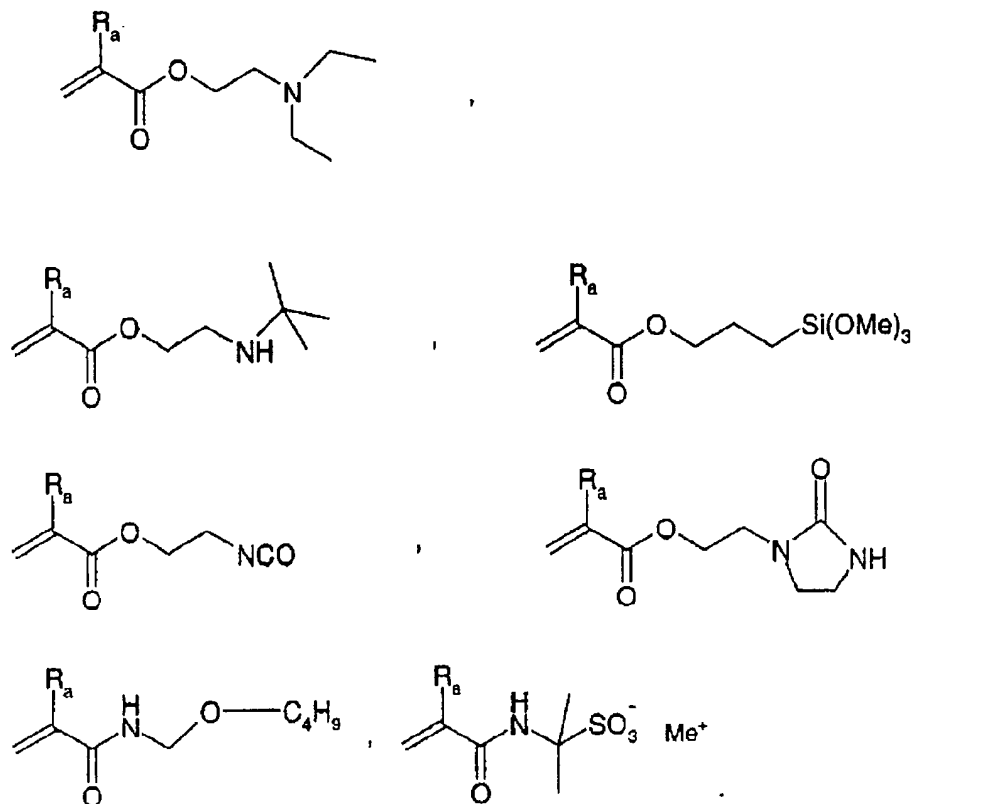
适宜的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的其它例子如下所示。



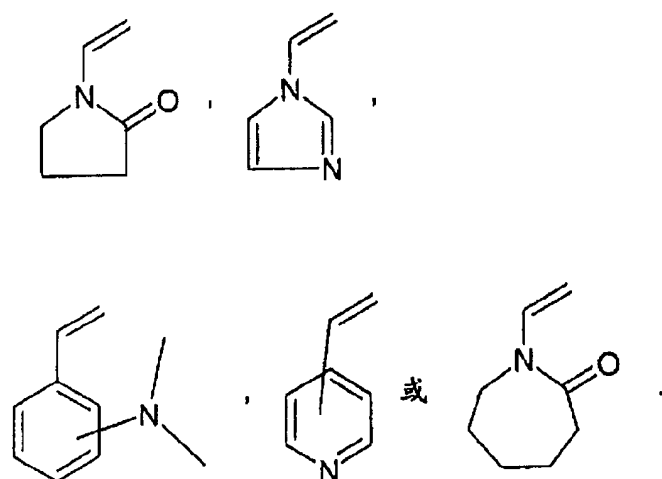
25 和 R_a 的定义如上所述, 并且 R_e 是甲基或苄基。 An^- 优选为 Cl^- , Br^- 或

$\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_3$.

其它丙烯酸酯单体是



5 除了丙烯酸酯外的适宜单体的例子是



优选 R_a 是氢或甲基, R_b 是 NH_2 , 缩水甘油基, 未取代或被羟基取代

的 C_1-C_4 烷氧基, 未取代的 C_1-C_4 烷基氨基, 二 $(C_1-C_4$ 烷基) 氨基, 羟基取代的 C_1-C_4 烷基氨基或羟基取代的二 $(C_1-C_4$ 烷基) 氨基; 和

Z 是氧。

更优选的烯属不饱和单体是丙烯酸酯, 丙烯酰胺, 丙烯腈, 甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯腈。

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯一般为 C_1-C_{18} 烷基酯。

最优选为丙烯酸正丁酯, 丙烯酸叔丁酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸己酯和丙烯酸羟乙基酯。

在聚合反应步骤完成后, 可将该反应混合物冷却到低于 60°C , 优选到室温。该聚合物可在此温度下保存而不会发生其它反应。

该方法可在有机溶剂或在水或在有机溶剂与水的混合物存在下进行。可存在另外的助溶剂或表面活性剂, 比如二醇或脂肪酸的铵盐。其它适宜的助溶剂在下文中介绍。

当聚合丙烯酸或甲基丙烯酸单体时, 该方法优选在有机溶剂存在下进行。有机溶剂中单体的浓度可影响聚合速率和最终的转化率。例如, 浓度可以是基于溶剂重量的 5%-80%。不必在聚合开始时就存在全部的单体。同样可在聚合反应已经开始后加入其它的单体。

如已经提到的, 本发明化合物特别有用于含水聚合反应, 因为它们可在 100°C 或更低温度下获得有效的转化率。

如果使用有机溶剂, 适宜的溶剂和溶剂混合物一般是纯烷烃 (己烷, 庚烷, 辛烷, 异辛烷), 芳烃 (苯, 甲苯, 二甲苯), 卤代烃 (氯苯), 烷醇 (甲醇, 乙醇, 乙二醇, 乙二醇单甲醚), 酯 (乙酸乙酯, 乙酸丙酯, 乙酸丁酯或乙酸己酯) 和醚 (乙醚, 二丁醚, 乙二醇二甲醚) 或它们的混合物。

含水聚合反应可添加与水混溶的或亲水的助溶剂, 以有助于确保在整个单体转化期间反应混合物保持均一的单相。可使用任何水溶的或与水混溶的助溶剂, 只有该含水溶剂介质能提供一溶剂体系, 该体系能防止反应物或聚合产物沉淀或相分离直至所有的聚合反应已经完成为止。有用于本发明的助溶剂的例子选自脂肪醇, 二醇, 醚, 乙二醇醚, 吡咯烷, N-烷基吡咯烷酮 (pyrrolidinones), N-烷基吡咯烷酮 (pyrrolidones), 聚乙二醇, 聚丙二醇, 酰胺, 羧酸及其盐, 酯, 有机硫化物, 亚砷, 砷, 醇衍生物, 羟醚衍生物比如丁基卡必醇或溶

纤剂，氨基醇，酮等，以及它们的衍生物和它们的混合物。具体的例子包括甲醇，乙醇，丙醇，二噁烷，乙二醇，丙二醇，二乙二醇，甘油，二丙二醇，四氢呋喃，和其它水溶的或与水混溶的物质，和它们的混合物。当水和水溶性或与水混溶的有机液体的混合物被选作含水反应
5 介质时，水与助溶剂的比例一般为 100:0-10:90。

该方法特别有利于制备嵌段共聚物。

嵌段共聚物例如为聚苯乙烯和聚丙烯酸酯的嵌段共聚物（如聚（苯乙烯-共聚-丙烯酸酯）或聚（苯乙烯-共聚-丙烯酸-共聚-苯乙烯））。它们可用作粘合剂或聚合物共混物的兼容剂或聚合物增韧剂。聚（甲
10 基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸酯）二嵌段共聚物或聚（丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸酯-共聚-甲基丙烯酸酯）三嵌段共聚物可用作涂料体系的分散剂，涂料添加剂（如流变剂，兼容剂，反应稀释剂）或涂料中的树脂成分（如高固体涂料）。苯乙烯、（甲基）丙烯酸酯和/或丙烯腈的嵌段共聚物可用作塑料，人造橡胶和粘合剂的改性剂。

15 此外，本发明的嵌段共聚物，其中在极性单体和非极性单体之间交替的嵌段可用于许多应用领域，比如两性表面活性剂或分散剂，以制备高均一性混合聚合物。

本发明的（共）聚合物的数均分子量为 1000-400000g/mol，优选为 2000-250000g/mol，更优选为 2000-200000g/mol。数均分子量可由大小排阻色谱法（SEC），基质辅助激光解吸/电离质谱（MALDI-MS）
20 测定或者，如果引发剂具有易与单体区别的基团时，可由 NMR 光谱或其它常规的方法测定。

本发明的聚合物或共聚物优选具有的多分散度为 1.1-2，更优选为 1.1-1.8，且最优选为 1.1-1.6。

25 因而，本发明还包括合成新的嵌段共聚物，多嵌段共聚物，星形共聚物，梯度共聚物，无规共聚物，超支化共聚物和树枝状共聚物，以及接枝共聚物。

由本发明制备的聚合物可用作以下应用：

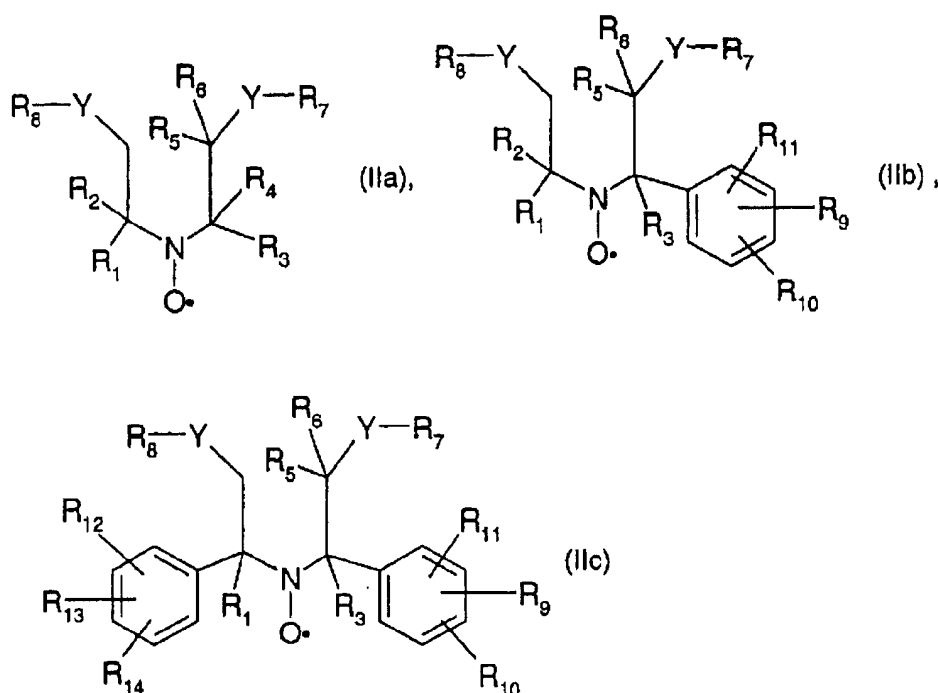
30 粘合剂，洗涤剂，分散剂，乳化剂，表面活性剂，消泡剂，粘合促进剂，缓蚀剂，增粘剂，润滑剂，流变改性剂，增稠剂，交联剂，纸处理剂，水处理剂，电子材料，油漆，涂料，摄影材料，油墨材料，成像材料，超级吸收剂，化妆品，发用产品，防腐剂，杀虫剂材料或

用于沥青、皮革、纺织品、陶瓷及木材的改性剂。

可替换地，利用相应的烷氧基胺的硝酰基前体结合自由基源进行受控自由基聚合反应。

因此，本发明的另一个主题是一种可聚合组合物，它含有

- 5 a) 至少一种烯属不饱和单体或低聚物，和
b) 式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 的化合物



10 其中

Y 是 O 或 NR₁₀₁，并且 R₁₀₁ 是 H 或 C₁-C₁₈ 烷基或者 R₇ 和/或 R₈ 和 R₁₀₁ 与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环；

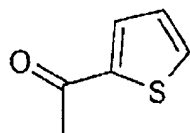
R₁, R₂ 和 R₃ 独立地为苄基，C₁-C₁₈ 烷基，C₂-C₁₈ 烯基，未取代或被 OH 或 -O-C(O)-R₁₀₂ 取代；或被至少一个 O 原子或 NR₁₀₂ 间断的 C₂-C₁₈ 烷基，
15 其中 R₁₀₂ 是氢，C₁-C₁₈ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基；

或者 R₁ 和 R₂ 与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₁₂ 环烷基；或者在式 Ia 中，R₃ 和 R₄ 与其所连接的碳原子一起形成 C₅-C₁₂ 环烷基；

R₄ 是 C₂-C₁₂ 烷基；

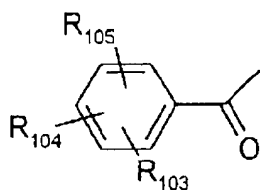
20 R₅ 和 R₆ 独立地为 H，C₁-C₁₈ 烷基，C₂-C₁₈ 烯基，苄基，C₅-C₁₂ 环烷基或苯基；

R_7 和 R_8 独立地为 H, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 烯基, C_3-C_{12} 环烷基或 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(O)-O-$ 苯基, $-C(O)-C(O)-OH$, $-C(O)-C(O)-NH-(C_1-C_{18})$ 烷基, $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 烷基,



, $-SiR_aR_bR_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地为 C_1-C_{18} 烷基或 R_7 和 R_8

5 是如下基团



, 其中 R_{103} , R_{104} 和 R_{105} 独立地为 H, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷基硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基或卤素;

R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 独立地为 H, OH, C_1-C_8 烷氧基, C_1-C_8 烷基, SH, C_1-C_8 烷基硫基, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 烷基, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基, 卤素或 $NR_{106}R_{107}$, 其中 R_{106} 和 R_{107} 独立地为氢, C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基或与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环; 和
c) 能引发烯属不饱和单体聚合的自由基源。

本发明的再一个主题是通过至少一种烯属不饱和单体/低聚物的自由基聚合反应制备低聚物、共低聚物、聚合物或共聚物 (嵌段或无规) 的方法, 该方法包括使上述组合物经受热或光辐射。

例如通过加热进行聚合, 并且加热温度为 50°C – 160°C , 尤其为 60°C – 120°C , 并最优选为 80°C – 100°C 。

组分 c) 的自由基引发剂优选为双偶氮化合物, 过氧化物过酸酯或氢过氧化物。

特别优选的自由基源是 2, 2'-偶氮二异丁腈, 2, 2'-偶氮二(2-甲基-丁腈), 2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈), 2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-二甲基戊腈), 1, 1'-偶氮二(1-环己腈), 2, 2'-偶氮二(异丁酰胺)二水合物, 2-苯基偶氮-2, 4-二甲基-4-甲氧基戊腈, 2, 2'-偶氮二异丁酸二甲酯, 2-(氮甲酰基偶氮)异丁腈, 2, 2'-偶氮二(2, 4, 4-三甲基戊烷),

2, 2'-偶氮二(2-甲基丙烷), 2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁脒), 游离碱或盐酸盐, 2, 2'-偶氮二(2-脒基丙烷), 游离碱或盐酸盐, 2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[1, 1-二(羟甲基)乙基]丙酰胺}或 2, 2'-偶氮二(2-甲基-N-[1, 1-二(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺); 乙酰基环己烷磺酰基过氧化物, 过氧化二碳酸二异丙酯, 过新癸酸叔戊酯, 过新癸酸叔丁酯, 过新戊酸叔丁酯, 过新戊酸叔戊酯, 过氧化二(2, 4-二氯苯甲酰基), 过氧化二异壬酰基, 过氧化二癸酰基, 过氧化二辛酰基, 过氧化二月桂酰基, 过氧化二(2-甲基苯甲酰基), 过氧化二琥珀酸, 过氧化二乙酰基, 过氧化二苯甲酰基, 过 2-乙基己酸叔丁酯, 二-(4-氯苯甲酰基)-过氧化物, 过异丁酸叔丁酯, 过马来酸叔丁酯, 1, 1-二(叔丁基过氧) 3, 5, 5-三甲基环己烷, 1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷, 叔丁基过氧异丙基碳酸酯, 过异壬酸叔丁酯, 2, 5-二甲基己烷 2, 5-二苯甲酸酯, 过乙酸叔丁酯, 过苯甲酸叔戊酯, 过苯甲酸叔丁酯, 2, 2-二(叔丁基过氧)丁烷, 2, 2-二(叔丁基过氧)丙烷, 过氧化二异丙苯, 2, 5-二甲基己烷-2, 5-二叔丁基过氧化物, 3-叔丁基过氧 3-苯基-2-苯并[c]呋喃酮, 过氧化二叔戊基, α, α' -二(叔丁基过氧异丙基)苯, 3, 5-二(叔丁基过氧) 3, 5-二甲基 1, 2-二氧戊环, 过氧化二叔丁基, 2, 5-二甲基己炔-2, 5-二叔丁基过氧化物, 3, 3, 6, 6, 9, 9-六甲基 1, 2, 4, 5-四氧杂环壬烷, 对蒎烷氢过氧化物, 蒎烷氢过氧化物, 二异丙苯单- α -氢过氧化物, 枯烯氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物。

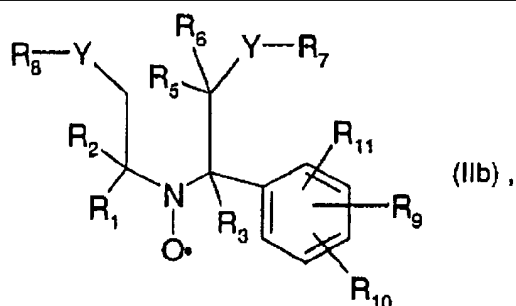
最优选偶氮引发剂和过氧化物。

优选组分 b) 硝酰自由基以基于单体或单体混合物为 0.001mol%-20mol%, 更优选为 0.002mol%-10mol% 并且最优选为 0.005mol%-5mol% 的量存在。

25 优选组分 c) 自由基引发剂以基于单体或单体混合物为 0.001mol%-20mol%, 更优选为 0.002mol%-10mol% 并且最优选为 0.005mol%-5mol% 的量存在。

自由基引发剂和稳定的硝酰自由基的摩尔比例为 20:1-1:2, 更优选为 10:1-1:2。

30 式 IIb 化合物是新的, 从而是本发明的又一个主题



其中

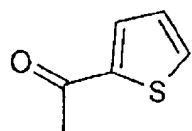
Y 是 O 或 NR_{101} , 并且 R_{101} 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或者 R_7 和 R_{101} 与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环;

- 5 R_1 , R_2 和 R_3 独立地为苄基, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基, 未取代或被 OH 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{102}$ 取代; 或被至少一个 O 原子或 NR_{102} 间断的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基, 其中 R_{102} 是氢, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基;

或者 R_1 和 R_2 与其所连接的碳原子一起形成 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基;

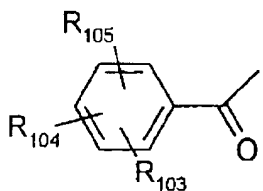
- 10 R_5 和 R_6 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基, 苄基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或苯基;

R_7 和 R_8 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 苯基, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基,



, $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 R_7 和 R_8

- 15 是如下基团



, 其中 R_{103} , R_{104} 和 R_{105} 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基,

$\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基或卤素;

- 20 R_9 , R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H, OH, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, SH, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基, 硝基, 氰基,

卤素或 $\text{NR}_{106}\text{R}_{107}$, 其中 R_{106} 和 R_{107} 独立地为氢, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基或与其所连接的氮原子一起形成 5 或 6 元杂环。

优选的式 IIb 化合物, 其中

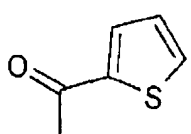
Y 是 O;

5 R_1 和 R_2 是 $-\text{CH}_3$, 或者与其所连接的碳原子一起形成 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 环烷基;

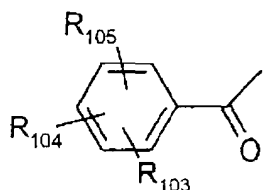
R_3 是甲基, 乙基或丙基;

R_5 和 R_6 是 H;

R_7 和 R_8 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, 烯丙基, 苄基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基,

10 $\text{C}(\text{S})-\text{S}-(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基, , $-\text{SiR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ 其中 R_a , R_b , R_c 独立地

为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 R_7 和 R_8 是如下基团

, 其中 R_{103} , R_{104} 和 R_{105} 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$

烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, 硝基, 氰基, 卤素, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; 和

15 R_9 , R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷硫基, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, 硝基, 氰基, 卤素或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。

本发明的另一个主题是式 Ia、Ib 或 Ic 化合物用于烯属不饱和单体聚合的用途; 式 IIa、IIb 或 IIc 化合物与自由基源一起用于烯属不饱和单体聚合的用途以及通过上述聚合方法之一获得的聚合物或共聚物。

20 对烷氧基胺化合物给出的定义和优选情况同样也适用于硝酰基化合物, 它们与烯属不饱和单体的组合物以及其聚合方法。

开链烷氧基胺和氮氧化物可通过两种常用的途径制备。

A) 用过乙酸氧化 3, 3, 5, 5-四取代的吗啉-2-酮, 随后烷基化所得的 N-氧基物质 (CuBr , $t\text{-BuOOH}$, 乙苯; 或 CuCl , 五甲基亚乙基三胺, 1-苯乙基溴) 并且还原使环断裂 (LiAlH_4)。

B) 开环 3, 3, 5, 5-四取代的吗啉-2-酮 (NaOH), 随后二烷基化所

得的羟基羧酸盐 (NaH, 卤代烷), 还原酯基 (LiAlH_4), 乙酰化 (乙酰氯, 吡啶), 氧化得到 N-氧基物质 (过乙酸) 并且烷基化该 N-氧基物质 (CuCl , 五甲基亚乙基三胺, 1-苯乙基溴)。

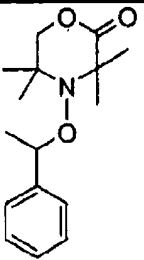
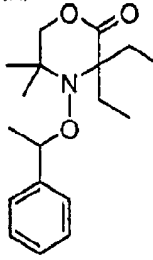
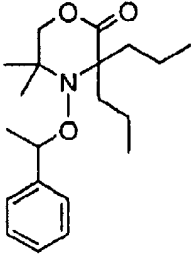
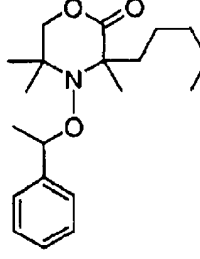
- 3, 3, 5, 5-四取代的吗啉-2-酮和 3, 3, 5, 5-四取代的吗啉-2-酮 N-氧基物质是文献中已经公知的化合物。它们的制备方法描述于如 W098/44008, W001/23435, J.T.Lai, Synthesis 1984, 122 和 S.D.Rychnovsky 等人, J.Org.Chem. 1998, 63, 6363 中。

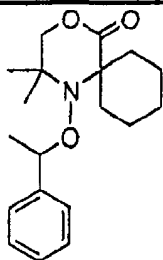
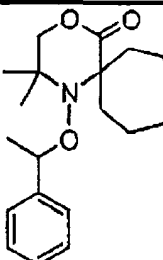
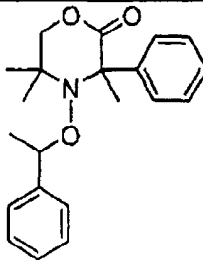
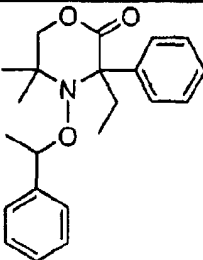
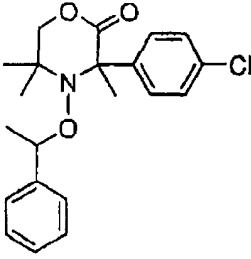
下述实施例举例说明了本发明。

10 A) 制备烷氧基胺的实施例

烷氧基胺例如可由上述吗啉酮烷氧基胺制备得到。制备的吗啉酮-烷氧基胺前体示于表 1 中。

表 1: 吗啉酮-烷氧基胺

序号	结构式	序号	结构式
101	 作为通用制备方法示例 的参考化合物	102	
103		104	

序号	结构式	序号	结构式
105		106	
107		108	
109			

实施例 A1 通用制备方法的参考: 3,3,5,5-四甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-吗啉-2-酮 101

- 5 在环境温度下, 向 87.8g (0.51mol) 3,3,5,5-四甲基-吗啉-2-酮-N-氧基(根据 J.T.Lai, Synthesis 1984,122 制备)在乙苯(1275ml)和水(64ml)的溶液中加入 0.88g(6.1mmol)CuBr 和 1.97g(6.1mmol)溴化四丁基铵。剧烈搅拌该红色悬浮液并加热到 40℃。在该温度下用 20 分钟加入 150.7ml (1.10mol) 的 70%含水叔丁基氢过氧化物溶液。
- 10 在加料期间内部温度上升并且利用水浴冷却使温度保持低于 65℃。在加料完成后, 该乳液在 50℃下搅拌 30 分钟, 随后放入冰浴冷却, 并且加入 137gNa₂SO₃的水(1000ml)溶液。将相分离, 有机层用水(2×500ml)和盐水(250ml)清洗, 用 NaSO₄干燥, 过滤并且减压浓缩。残留物用

己烷重结晶，得到 104.8g (74%) 的白色固体标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 7.37-7.28 m (5H), 4.76-4.64 2q (1H), 4.09-3.87 m (2H), 1.65, 1.62, 1.35, 1.29, 1.22, 1.06, 0.85, 0.69 8s (12H), 1.48, 1.44 2d (3H).

5 实施例 A2: 3,3-二乙基-5,5-二甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-吗啉-2-酮
102

类似实施例 A1，由 3,3-二乙基-5,5-二甲基-吗啉-2-酮-N-氧基制备得到黄色液体的该化合物，其产率为 100% (粗产物)。

10 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 7.36-7.25 m (5H), 4.73-4.65 m (1H), 4.04-3.77 m (2H), 2.22-1.68 m (3H), 1.50-1.46 m (3H), 1.40-0.67 m (13H).

实施例 A3: 5,5-二甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-3,3-二丙基-吗啉-2-酮
103

15 类似实施例 A1，由 5,5-二甲基-3,3-二丙基-吗啉-2-酮-N-氧基制备得到微黄色液体的该化合物，其产率为 100% (粗产物)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.36-7.26 (5H), 4.73-4.64 m (1H), 4.02-3.76 m (2H), 2.12-1.36 m (7H), 1.29-0.60 m (16 H).

实施例 A4: 3,5,5-三甲基-3-戊基-4-(1-苯基-乙氧基)-吗啉-2-酮
104

20 类似实施例 A1，由 3,5,5-三甲基-3-戊基-吗啉-2-酮-N-氧基制备得到黄色液体的该化合物，其产率为 100% (粗产物)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.34-7.25 m (5H), 4.73-4.62 m (1H), 4.03, 3.92, 3.82, 3.70 4d (2H), 1.89-0.61 m (21H).

25 实施例 A5: 2,2-二甲基-1-(1-苯基-乙氧基)-4-氧-1-氮杂螺[5.5]
十一烷-5-酮 105

类似实施例 A1，由 2,2-二甲基-4-氧-1-氮杂螺[5.5]十一烷-5-酮

-N-氧基制备得到该化合物，结晶后为白色固体，产率为 81%。

M. p. : 98-102℃.

5 实施例 A6: 2,2-二甲基-1-(1-苯基-乙氧基)-4-氧-1-氮杂螺[5.6]十二烷-5-酮 106

类似实施例 A1，由 2,2-二甲基-4-氧-1-氮杂螺[5.6]十二烷-5-酮-N-氧基制备得到该化合物，结晶后为白色固体，产率为 89%。

M. p. : 88-90℃.

10 实施例 A7: 3,5,5-三甲基-3-苯基-4-(1-苯基-乙氧基)-吗啉-2-酮 107

向 18.3g (78mmol) 3,5,5-三甲基-3-苯基-吗啉-2-酮-N-氧基(根据 S. D. Rychnovsky 等人, J. Org. Chem. 1998, 63, 6363 制备) 中加入 12.0g (117mmol) CuCl 和 25.0ml (117mmol) 五甲基二亚乙基三胺, 15 甲苯 (150ml)。搅拌该绿色悬浮液, 并且在 2 小时内缓慢加入 11.0ml (78mmol) 1-苯乙基溴的甲苯 (50ml) 溶液。加完后, 搅拌该悬浮液 20 小时, 随后滤过硅藻土 (Hyflo), 用 1M HCl 溶液 (2×70ml)、水 (70ml) 和盐水 (70ml) 清洗, 用 Na₂SO₄ 干燥, 过滤并且减压浓缩。得到 25.7g (97%) 的微黄色树脂标题化合物。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.70 d (1H), 7.54 d (1H), 7.39-7.20 m (7H), 4.57, 4.51 2q (1H), 4.13, 3.93, 3.89, 3.70 4d (2H), 1.93, 1.66, 1.37, 1.36, 1.20, 0.62 6s (9H), 1.51, 1.27 2d (3H).

实施例 A8: 3-乙基-5,5-二甲基-3-苯基-4-(1-苯基-乙氧基)-吗啉-2-酮 108

类似实施例 A7，由 3-乙基-5,5-二甲基-3-苯基-吗啉-2-酮-N-氧基制备得到黄色液体的该化合物，其产率为 95%。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.70-7.16 m (10H), 5.24-5.08, 4.85-4.80 2m (1H), 3.99-3.50 m (2H), 2.45-0.57 m (14H).

实施例 A9: 3-(4-氯-苯基)-3,5,5-三甲基-4-(1-苯基-乙氧基)-吗啉

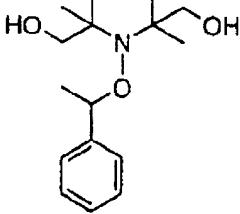
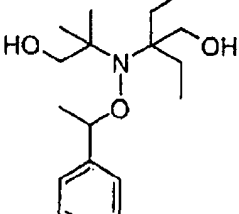
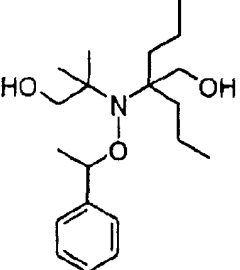
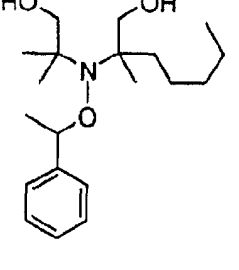
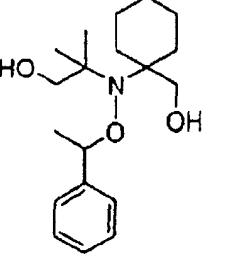
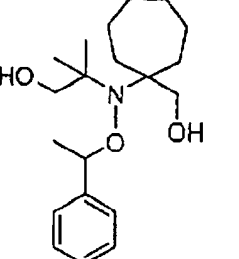
-2-酮 109

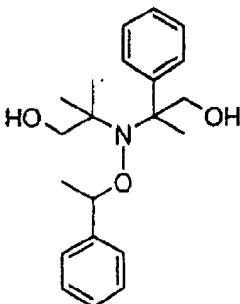
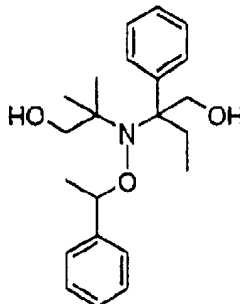
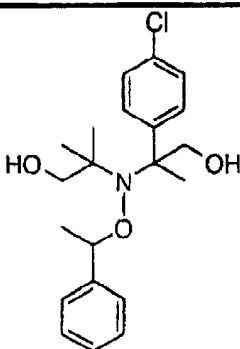
类似实施例 A7, 由 3, 5, 5-三甲基-3-(4-氯) 苯基-吗啉-2-酮-N-氧基制备得到黄色树脂的该化合物, 其产率为 78%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.64 d (1H), 7.41-7.18 m (8H), 4.55-4.45 m (1H), 4.16, 3.98, 3.89, 3.74 4d (2H), 1.93, 1.68 2s (3H), 1.47, 1.25 2d (3H), 1.37, 1.36 2s (3H), 1.20, 0.68 2s (3H).

- 5 制备的根据式 Ia 和 Ib 烷氧基胺-二醇示于表 2 中。它们是由化合物 101 至 109 起始制备而得的。

表 2: 根据式 (Ia) 和 (Ib) 的烷氧基胺-二醇

序号	结构式	序号	结构式
201	 提示: 不在本发明的范围内	202	
203		204	
205		206	

序号	结构式	序号	结构式
207		208	
209			

实施例 A10: 2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-丙-1-醇 201

- 5 向 2.93g (75ml) LiAlH_4 在 THF (100ml) 的悬浮液中缓慢加入 0-10℃ 的 13.9g (50mmol) 化合物 101 在 THF (50ml) 的溶液。加完后, 加热该悬浮液至回流并保持该温度 5 小时。在冰浴中冷却该混合物, 并小心地加入饱和 NH_4Cl 溶液 (25ml)。加入 EtOAc (500ml) 和水 (100ml), 分离各相, 并且有机层用水 (100ml) 和盐水 (100ml) 清洗,
- 10 用 Na_2SO_4 干燥, 过滤并且减压浓缩, 得到 13.2g (94%) 的白色固体标题化合物。

M. p.: 79-81℃。

- 实施例 A11: 2-乙基-2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-丁烷-1-醇 202
- 15

类似实施例 A10, 由化合物 102 制备得到该化合物, 结晶后为白色

固体，产率为 73%。

M. p. : 65-69 °C。

5 实施例 A12: 2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-丙基-戊烷-1-醇 203

类似实施例 A10，由化合物 103 制备得到该化合物，结晶后为白色固体，产率为 83%。M. p. : 88-92 °C。

10 实施例 A13: 2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-庚烷-1-醇 204

类似实施例 A10，由化合物 104 制备得到黄色树脂的该化合物，其产率为 71%。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.39-7.26 m (5H), 4.83-4.75 m (1H), 3.79-2.50 m (6H), 1.85-0.83 m (22H)。

15 实施例 A14: 2-[(2-羟甲基-环己基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-丙烷-1-醇 205

类似实施例 A10，由化合物 105 制备得到该化合物，结晶后为白色固体，产率为 77%。

M. p. : 84-86 °C。

20

实施例 A15: 2-[(2-羟甲基-环庚基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-丙烷-1-醇 206

类似实施例 A10，由化合物 106 制备得到该化合物，结晶后为白色固体，产率为 67%。

25

M. p. : 68-72 °C。

实施例 A16: 2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-苯基-丙烷-1-醇 207

30 类似实施例 A10，由化合物 107 制备得到黄色树脂的该化合物，其产率为 89%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.54-7.17 m (10 H), 5.07, 5.00 2q (1H), 4.02-2.15 m (6H), 1.78, 1.67, 1.25, 1.03, 0.64, 0.56 6s (9H), 1.70, 1.62 2d (3H).

实施例 A17: 2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-苯基-丁烷-1-醇 208

- 5 类似实施例 A10, 由化合物 108 制备得到该化合物, 结晶后为白色固体, 产率为 71%。

M. p.: 94-104°C.

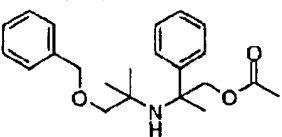
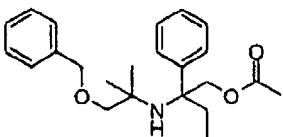
10 实施例 A18: 2-(4-氯-苯基)-2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-丙烷-1-醇 209

类似实施例 A10, 由化合物 109 制备得到黄色树脂的该化合物, 其产率为 84%。

MS (DEP (C1)): $\text{MH}^+ = 378$

- 15 制备的不对称取代的开链烷氧基胺衍生物和它们的胺以及氮氧前体一起示于表 3 中。

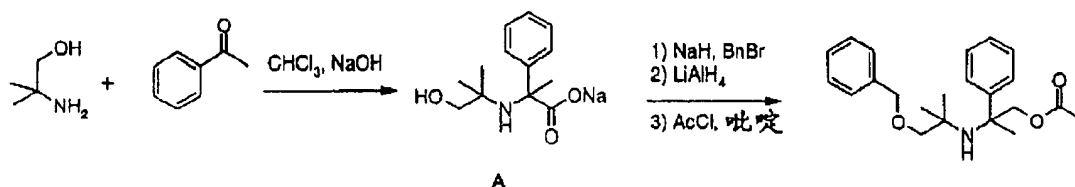
表 3:

序号	结构式	序号	结构式
301		302	

序号	结构式	序号	结构式
303		304	
305		306	
307		308	

实施例 A19: 乙酸 2-(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基氨基)-2-苯基-丙酯 301

5 胺 301 是根据下述方案制备而得的:



10 用 4.5 小时, 向 183.8g (2.0mol) 2-氨基-2-甲基丙醇、239ml (2.0mol) 苯乙酮和 123.7g (3.0mol) NaOH 在 1,2-二甲氧基乙烷 (500ml) 中的悬浮液中缓慢加入 0-5℃ (冰浴) 的 80.9ml (1.0mol) 氯仿。加完后, 将温度缓慢升高到环境温度, 并且搅拌该棕色悬浮液

过夜。加入水 (1L) (放热的), 然后加入叔丁基甲醚 (1L)。持续搅拌 1 小时, 然后将该混合物转移到分液漏斗, 加入水和叔丁基甲醚直至相分离。水相被蒸干并进一步在高真空下干燥, 得到 151g 的棕色固体。将该固体混悬于 CH_2Cl_2 (500ml) 中, 搅拌 30 分钟, 然后过滤并干燥, 得到 79.9g (31%) 淡棕色固体的钠盐 A。

在室温下向 73.6g (300mmol) 钠盐 A 的悬浮液中加入 24.0g (600mmol) 的约 60% 的氢氧化钠在油中的分散液。在搅拌 1 小时后, 缓慢加入 75.9ml (660mmol) 苄基溴 (放热的, 通过在水浴中冷却使内部温度保持在低于 40°C)。加完后, 搅拌该混合物 1 小时, 再加入 25.0ml (217mmol) 苄基溴, 并且持续再搅拌 2.5 小时。小心的水解该反应混合物, 加入甲苯 (500ml) 并且用水 ($2 \times 500\text{ml}$) 和盐水 (250ml) 清洗, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤并蒸干。副产物通过蒸馏除去 (0.1mbar, 170°C 浴温), 得到 92.4g (74%) 棕色液体的二苄基化物。将 30.0g (71.8mmol) 该物质的 THF (15ml) 溶液缓慢加入 LiAlH_4 在 THF (150ml) 的悬浮液中, 通过冷却 (冰浴) 维持内部温度低于 20°C 。加完后, 加热回流该反应混合物 2.5 小时, 然后冷却到 0°C (冰浴) 并且小心水解。加入 EtOAc (250ml), 用水 ($2 \times 100\text{ml}$) 清洗有机相, 水相用 EtOAc (250ml) 萃取, 合并的有机相用盐水 (100ml) 清洗, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤并蒸干。苄醇通过蒸馏除去 (0.1mbar, 140°C 浴温), 得到 22.5g (71.8mmol; 100%) 棕色液体的还原产物。将其溶于 CH_2Cl_2 (100ml) 中, 加入 7.0ml (86.1mmol) 吡啶, 然后缓慢加入 6.10ml (86.1mmol) 乙酰氯 (放热的, 通过在水浴中冷却使温度保持在低于 30°C)。加完后, 在环境温度下搅拌该溶液 16 小时, 用 1M K_2CO_3 溶液 (100ml) 和盐水 (100ml) 清洗, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤并蒸干, 得到 26.35g (103%) 棕色液体的化合物 301。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.54 d (2H), 7.35-7.20 m (8H), 4.46 s (2H), 3.98 s (2H), 3.20 d (1H), 3.08 d (1H), 2.19 br s (1H), 1.96 s (3H), 1.63 s (3H), 0.90 s (3H), 0.89 s (3H).

实施例 A20: 乙酸 2-(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基氨基)-2-苄基-丁酯 302

30 胺

使用苯丙酮代替苯乙酮，类似实施例 A19 制得该化合物。无色液体。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.45 m (2H), 7.35-7.20 m (8H), 4.58-4.47 m (4H), 3.08 s (2H), 2.04 s (3H), 1.85-1.76 m (2H), 0.92 s (3H), 0.81 s (3H), 0.62 t (3H).

5 实施例 A21: 乙酸 2-(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基氨基)-2-苯基-丙酯-N-氧基 303

向 26.4g (71.8mmol) 301 的甲苯 (70ml) 溶液中同时加入 30%NaOH 水溶液 (30ml) 和 23.2ml (140mmol) 的 40%过乙酸的乙酸溶液 (放热的, 通过在冰浴中冷却使内部温度保持在低于 20℃)。加完后, 在
10 环境温度下搅拌该乳液 1.5 小时, 滤过硅藻土, 用 20% Na_2SO_3 水溶液 (2×50ml)、水 (50ml) 和盐水 (50ml) 清洗, 干燥 (Na_2SO_4), 过滤并蒸干。残留物用硅胶快速层析(己烷/EtOAc 5:1)纯化, 得到 10.9g (41%) 橙色固体的标题化合物。

M. p.: 42-49℃. MS (DEP (C1)): $\text{MH}^+=371$.

15

实施例 A22: 乙酸 2-(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基氨基)-2-苯基-丁酯-N-氧基 304

类似实施例 A21, 由化合物 302 制备得到棕色液体的该化合物, 其产率为 83%。

20 MS (DEP (C1)): $\text{MH}^+=385$.

实施例 A23: 乙酸 2-[(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-苯基-丙酯 305

类似实施例 A7, 由化合物 303 制备得到微黄色液体的该化合物, 其产率为 48%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.13 m (15H), 4.97/4.93 2q (1H), 4.50, 4.47, 4.29, 4.02, 3.67, 3.55, 3.43, 3.16, 2.94, 2.62 10d (5H), 4.03 s (1H), 1.79, 1.74 2s (3H), 1.61-1.53 2d + s (4.5H), 1.43, 1.22, 1.05, 0.81, 0.61 5s (7.5 H).

实施例 A24: 2-[(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨

基]-2-苯基-丙烷-1-醇 306

将 15.3g (32mmol) 化合物 305 的乙醚 (35ml) 溶液缓慢加入 1.26g (32mmol) LiAlH₄ 在乙醚 (95ml) 的悬浮液中。通过冰浴冷却使内部温度保持在低于 10℃。加完后, 在室温下持续搅拌 1.5 小时。将该混合物冷却到 0℃ 并小心的水解。过滤该悬浮液, 用水 (50ml) 和盐水 (50ml) 清洗有机相, 干燥 (Na₂SO₄), 过滤并蒸干。残留物用硅胶快速层析 (己烷/EtOAc 8:1) 纯化, 得到 5.42g (40%) 微黄色液体的标题化合物。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.62-7.16 m (15H), 5.09, 5.00 2q (1H), 4.51 AB (1H), 4.05 AB (1H), 4.04, 3.44, 3.09, 2.94 4dd (3H), 3.60, 2.68 2d (1H), 2.54-2.51, 2.26-2.20 2m (1H), 1.77, 1.55, 1.18, 1.05, 0.82, 0.70 6s (9H), 1.66, 1.54 2d (3H).

10

实施例 A25: 乙酸 2-[(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-苯基-丁酯 307

类似实施例 A7, 由化合物 304 制备得到微黄色液体的该化合物, 其产率为 70%。

15

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.62-7.16 m (15H), 4.97-0.25 m (24H).

实施例 A26: 2-[(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-苯基-丁烷-1-醇 308

类似实施例 A24, 由化合物 307 制备得到无色树脂的该化合物, 其产率为 87%。

20

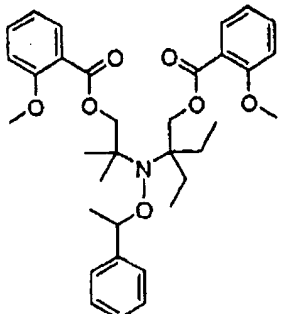
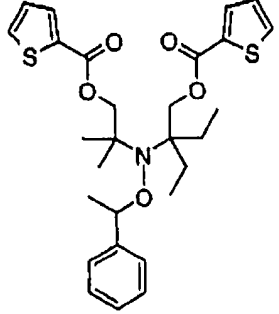
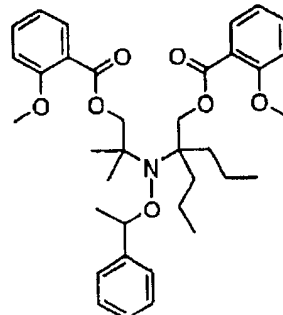
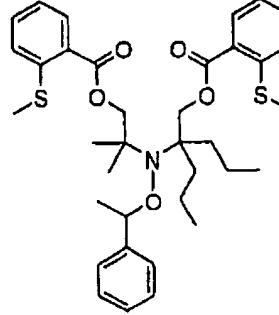
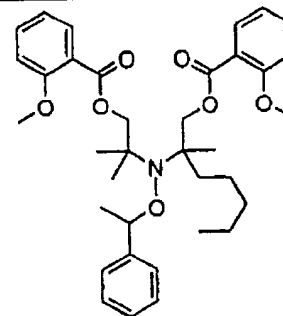
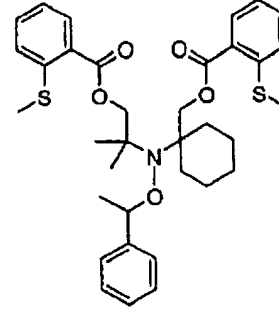
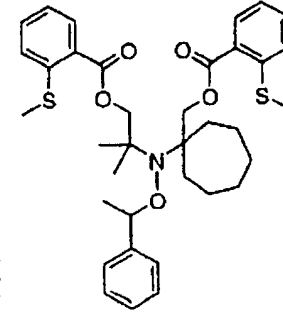
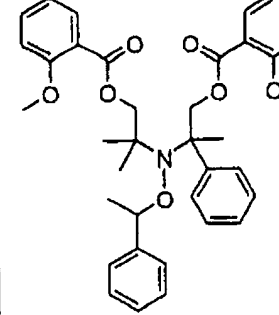
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.562-7.21 m (15H), 4.97-0.15 m (21H).

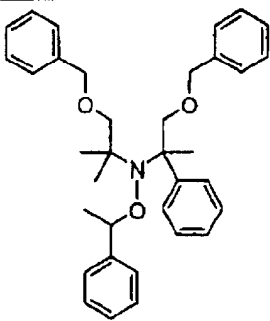
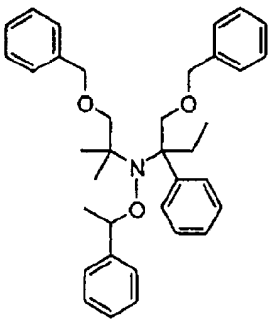
EA: 必需的 C = 77.82, H = 8.33, N = 3.13; 测得的: C = 77.85, H = 8.61, N = 3.03。

25

制备的根据式 Ia 和 Ib 的对称 O-取代的烷氧基胺示于表 4 中。

表 4:

序号	结构式	序号	结构式
401		402	
403		404	
405		406	
407		408	

序号	结构式	序号	结构式
409		410	

实施例 A27: 0,0'-二-(2-甲氧基苯甲酰基)-(2-乙基-2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-丁烷-1-醇) 401

- 5 向 4.64g (15mmol) 化合物 202 的 CH_2Cl_2 (45ml) 溶液中加入 3.60ml (45mmol) 吡啶。缓慢加入 5.0ml (36mmol) 2-甲氧基苯甲酰氯, 同时通过水浴冷却使内部温度保持在环境温度。加完后, 再加入 0.18g (1.5mmol) 二甲基氨基吡啶并搅拌该混合物 70 小时。所得黄色悬浮液用 CH_2Cl_2 (150ml) 稀释, 有机层用 1M HCl (50ml)、水 (50ml)
- 10 和盐水 (50ml) 清洗, 然后用 Na_2SO_4 干燥, 过滤并且减压浓缩。残留物用硅胶快速层析 (己烷/EtOAc 3:1) 纯化, 得到 6.94g (80%) 黄色树脂的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.93-7.88 m (1H), 7.84-7.79 m (1H), 7.51-7.41 m (2H), 7.31-7.23 m (5H), 7.00-6.90 m (4H), 4.84 m (1H), 4.66-4.05 6d (3H), 3.91-3.86 m (7H), 1.94-1.60 m (4H), 1.58-1.56 m (3H), 1.52, 1.42, 1.34, 1.24 4s (6H), 1.11, 1.02, 0.93, 0.79 4t (6H).

- 15 实施例 A28: 0,0'-二-(噻吩-2-羧基)-(2-乙基-2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-丁烷-1-醇) 402

类似实施例 A27, 由化合物 202 和 2-噻吩-羧酰氯制备得到黄色树脂的该化合物, 其产率为 78%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.88-7.72 m (2H), 7.60-7.51 m (2H), 7.31-7.24 m (5H), 7.16-7.05 m (2H), 4.85-4.79 m (1H), 4.65-3.72 8d (4H), 1.96-1.60 m (4H), 1.55 d (3H), 1.51, 1.42, 1.35, 1.18 4s (6H), 1.13, 1.08, 0.95, 0.81 4t (6H).

实施例 A29: 0,0'-二-(2-甲氧基苯甲酰基)-{2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-丙基-戊烷-1-醇} 403

- 5 类似实施例 A27, 由化合物 203 和 2-甲氧基苯甲酰氯制备得到无色树脂的该化合物, 其产率为 87%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.93-7.81 m (2H), 7.51-7.44 m (2H), 7.29-7.22 m (5H), 7.01-6.93 m (4H), 4.85-4.77 m (1H), 4.66-4.03 m (3H), 3.91-3.83 m (7H), 1.88-1.14 m (17H), 0.91-0.61 m (6H).

实施例 A30: 0,0'-二-(2-甲硫基苯甲酰基)-{2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-丙基-戊烷-1-醇} 404

- 10 类似实施例 A27, 由化合物 203 和 2-(甲硫基)苯甲酰氯制备得到微黄色树脂的该化合物, 其产率为 71%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.18-7.96 m (2H), 7.52-7.44 m (2H), 7.30-7.10 m (9H), 4.82-3.84 m (5H), 2.46-2.44 m (6H), 1.84-1.05 m (17H), 0.93-0.60 m (6H).

实施例 A31: 0,0'-二-(2-甲氧基苯甲酰基)-{2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-庚烷-1-醇} 405

- 15 类似实施例 A27, 由化合物 204 和 2-甲氧基苯甲酰氯制备得到微黄色树脂的该化合物, 其产率为 84%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.95-7.80 m (2H), 7.52-7.42 m (2H), 7.32-7.20 m (5H), 7.00-6.90 m (4H), 4.84-4.82 m (1H), 4.58-3.86 m (10H), 1.90-0.80 m (23H).

- 20 实施例 A32: 0,0'-二-(2-甲硫基苯甲酰基)-{2-[(1-羟甲基-环己基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-丙烷-1-醇} 406

类似实施例 A27, 由化合物 205 和 2-(甲硫基)苯甲酰氯制备得到无色树脂的该化合物, 其产率为 87%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.16-8.02 m (2H), 7.52-7.43 m (2H), 7.30-7.22 m (7H), 7.15-7.06 m (2H), 4.94-4.88 m (1H), 4.76- 3.95 8d (4H), 2.48-2.44 m (6H), 2.10-1.10 m (19H).

实施例 A33: 0,0'-二-(2-甲硫基苯甲酰基)-(2-[(1-羟甲基-环庚基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-甲基-丙烷-1-醇) 407

类似实施例 A27, 由化合物 206 和 2-(甲硫基)苯甲酰氯制备得到无色树脂的该化合物, 其产率为 64%。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.16-7.95 m (2H), 7.51-7.42 m (2H), 7.30-7.25 m (7H), 7.15-7.00 m (2H), 4.93-4.86 m (1H), 4.63-3.76 8d (4H), 2.47-2.44 m (6H), 2.18-1.22 m (21H).

实施例 A34: 0,0'-二-(2-甲氧基苯甲酰基)-(2-[(2-羟基-1,1-二甲基-乙基)-(1-苯基-乙氧基)-氨基]-2-苯基-丙烷-1-醇) 408

类似实施例 A27, 由化合物 207 和 2-甲氧基苯甲酰氯制备得到无色树脂的该化合物, 其产率为 81%。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.91-6.77 m (18H), 5.18-3.58 (m, 11H), 1.86-0.65 m (12H).

实施例 A35: N-(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基)-N-(2-苄氧基-1-甲基-1-苯基-乙基)-O-(1-苯基-乙基)-羟基胺 409

向 5.0g (14.6mmol) 化合物 207 的 THF (50ml) 溶液中加入 1.46g (36.4mmol) 的约 60%NaH 在油中的分散液。在环境温度下搅拌所得悬浮液 1 小时, 然后冷却到 0℃ (冰浴) 并缓慢加入 3.60ml (29.8mmol) 苄基溴。将温度缓慢升高到环境温度并且搅拌该反应混合物 46 小时, 然后再次冷却到 0℃ 并水解。加入甲苯 (100ml), 有机相用水 (2×100ml) 和盐水 (100ml) 清洗, 干燥 (Na₂SO₄), 过滤并蒸干。残留物用硅胶快速层析 (己烷/EtOAc 20:1) 纯化, 得到 2.81g (37%) 黄色树脂的标题化合物。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.66-6.69 m (20H), 4.96, 4.88 2q (1H), 4.56-2.57 m (9H), 1.74-0.47 m (12H).

实施例 A36: N-(2-苄氧基-1,1-二甲基-乙基)-N-(2-苄氧基-1-乙基-1-苯基-乙基)-O-(1-苯基-乙基)-羟基胺 410

在 0℃ 下, 向 7.15g (20mmol) 化合物 208 的甲苯 (100ml) 溶液中加入 2.0g (50mmol) 的约 60%NaH 在油中的分散液。在环境温度下搅拌所得悬浮液 1 小时, 然后再次冷却到 0℃ (冰浴) 并缓慢加入 5.10ml (42mmol) 苄基溴。将温度缓慢升高到环境温度。4 小时后缓慢加入

DMF (50ml) (放热的!)。搅拌该反应混合物过夜, 然后再次冷却到 0℃并水解。加入甲苯(100ml), 有机相用水(2×100ml)和盐水(100ml)清洗, 干燥(Na_2SO_4), 过滤并蒸干。残留物用硅胶快速层析(己烷/EtOAc 20:1)纯化, 得到 9.4g (87%) 黄色树脂的标题化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.67-6.70

m (20H), 4.96-4.70 m (1H), 4.56-1.85 m (11H), 1.53-0.40 m (12H).

5

B) 聚合实施例

一般注解:

即将使用前, 将苯乙烯(Merck), 甲基丙烯酸甲酯(MMA, Merck), 丙烯酸正丁酯(Merck)和叔丁基苯(Aldrich)在真空下用 Vigreux 柱蒸馏。直接使用购自 Aldrich 的丙烯腈。

10

为了除去氧, 聚合反应混合物在聚合前经三次连续的冰冻-融化循环脱气, 并且随后用氦气或氮气吹扫。然后在氦气/氮气气氛下聚合该反应混合物。给出的温度为浴温。

在聚合反应开始时, 所有的原料均匀溶解。

15

未反应的单体在托压力下经加热除去直至达到恒重为止。转化率通过称重剩余聚合物并减去引发剂的重量而测定。统计(statistical)共聚物(Sty/AN)用甲醇沉淀, 在 40℃和 1 托下干燥直至达到恒重为止。转化率通过称重残留物测定。

20

在 Büchi 迷你罐驱动装置(miniclave drive) bmc dr (200ml 气体反应器, 具有如下特性: 反向爆破片 10bar; 温度和压力控制器; 螺旋桨式搅拌器(3臂): 扭矩 75Ncm; 速率 250rpm (最大); 温度 250℃(最高); 压力速率 100bar (最大); 密封罩材料 1.4435 Hastelloy C22; 轴承材料 PTFE/石墨; 搅拌器轴 8mm。)中进行苯乙烯/丙烯腈共聚。

25

聚合物的表征通过 GPC (凝胶渗透色谱法) 进行。

GPC: 用 FLUX INSTRUMENTS 的 RHEOS4000 进行。用四氢呋喃(THF)作为溶剂并以 1ml/min 泵入。将两个色谱柱串联: POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, UK 的 Plgel 5 μm 混合 C-型或 Hewlett Packart HP 1090 LC (柱 PSS1, 长度 60cm)。在 40℃下测量时, 用四氢呋喃(THF)洗脱, 流速 1ml/min, 浓度为 1ml THF 中有 10mg 聚合

30

物。用 M_n 为 200-2000000 道尔顿的低多分散度聚苯乙烯校正色谱柱。用 RI-和 UV-检测器进行检测。多分散度由 M_n (g/mol) 和 M_w (g/mol) 计算得到, 表示为 $PD = M_w/M_n$ 。

5 苯乙烯的聚合:

实施例 B1: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 204 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.47g (4.35mmol) 化合物 204 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。28.4g (63%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 7930$, $M_w = 10590$, $PD = 1.34$

实施例 B2: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 205 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.40g (4.35mmol) 化合物 205 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。21.7g (48%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 5130$, $M_w = 6180$, $PD = 1.20$

20 实施例 B3: 在 100℃ 下用 0.1mol% 的化合物 205 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 0.14g (0.44mmol) 化合物 205 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。12.6g (28%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

25 $M_n = 27350$, $M_w = 34750$, $PD = 1.27$

实施例 B4: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 207 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.49g (4.35mmol) 化合物 207 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。30.7g (68%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

30 $M_n = 7520$, $M_w = 9300$, $PD = 1.24$

实施例 B5: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 208 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.56g (4.35mmol) 化合物 208 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 3 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。44.6g (95%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 10000$, $M_w = 16400$, $PD = 1.63$

实施例 B6: 在 100℃ 下用 0.1mol% 的化合物 208 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 0.156g (0.435mmol) 化合物 208 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。17.0g (37%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 46300$, $M_w = 74000$, $PD = 1.60$

实施例 B7: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 209 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.96g (4.35mmol) 化合物 209 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。34.9g (73%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 9700$, $M_w = 12100$, $PD = 1.25$

实施例 B8: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 306 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.89g (4.35mmol) 化合物 306 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 5 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。42.5g (94%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 10000$, $M_w = 11600$, $PD = 1.27$

实施例 B9: 在 75℃ 下用 1mol% 的化合物 307 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.13g (4.35mmol) 化合物 307 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将

得到的澄清溶液在 75℃搅拌 6 小时。在 40℃高真空下除去残留的单体。19.3g (38%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 3130$, $M_w = 5010$, $PD = 1.60$

5 实施例 B10: 在 85℃下用 1mol% 的化合物 308 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.95g (4.36mmol) 化合物 308 和 45.45g (436mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃搅拌 6 小时。在 40℃高真空下除去残留的单体。44.5g (94%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

10 $M_n = 12050$, $M_w = 14890$, $PD = 1.24$

实施例 B11: 在 85℃下用 MMA 再引发聚合物 B10

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.50g 聚合物 B10 ($M_n = 12050$) 和 15.0g (150mmol) MMA 并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃搅拌 6 小时。在 40℃高真空下除去残留的单体。2.99g (19.9%) 单体已转化, 并得到无色泡沫。

$M_n = 46590$, $M_w = 85150$, $PD = 1.8$

实施例 B12: 在 100℃下用 1mol% 的化合物 401 进行聚合

20 在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.51g (4.35mmol) 化合物 412 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃搅拌 6 小时。在 70℃高真空下除去残留的单体。22.5g (50%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 8610$, $M_w = 10990$, $PD = 1.28$

25

实施例 B13: 在 100℃下用 0.1mol% 的化合物 401 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 0.25g (0.44mmol) 化合物 412 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃搅拌 6 小时。在 70℃高真空下除去残留的单体。19.3g (43%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

30

$M_n = 42800$, $M_w = 56400$, $PD = 1.32$

实施例 B14: 在 100℃ 下用 1mol% 的化合物 408 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.67g (4.36mmol) 化合物 419 和 45.4g (436mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 100℃ 搅拌 6 小时。在 70℃ 高真空下除去残留的单体。24.2g (53%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 5520$, $M_w = 7430$, $PD = 1.35$

实施例 B15: 在 85℃ 下用 1mol% 的化合物 208 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.56g (4.35mmol) 化合物 306 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。20.4g (42%) 单体已转化, 并得到微黄色泡沫。

$M_n = 4200$, $M_w = 5160$, $PD = 1.23$

实施例 B16: 在 85℃ 下用 1mol% 的化合物 208 以及另外的引发剂进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 1.56g (4.35mmol) 化合物 306, 0.105g (0.435mmol) 过氧化苯甲酰, 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。将该聚合物溶于 CH_2Cl_2 (50ml) 中并用 500ml MeOH 沉淀。重复沉淀, 并且在高真空下干燥所得白色粉末, 得到 34.5g (72%) 聚合物。

$M_n = 6890$, $M_w = 9070$, $PD = 1.32$

实施例 B17: 在 85℃ 下再引发聚合物 B16

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.50g 聚合物 B16 ($M_n = 6890$) 和 10.0g (96mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。3.09g (31%) 单体已转化, 并得到无色泡沫。

$M_n = 13900$, $M_w = 23300$, $PD = 1.67$

实施例 B18: 在 85℃ 下用 0.25mol% 的化合物 410 进行聚合

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 0.59g (1.10mmol) 化合物 410 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。9.20g (18.9%) 单体已转化, 并得到无色泡沫。

5 $M_n = 11590$, $M_w = 14990$, $PD = 1.29$

实施例 B19: 在 85℃ 下用 n-BuA 再引发聚合物 B17

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.50g 聚合物 B17 ($M_n = 11590$) 和 15.0g (117mmol) 丙烯酸正丁酯 (n-BuA) 并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。10.1g (67.3%) 单体已转化, 并得到无色泡沫。

$M_n = 146600$, $M_w = 259600$, $PD = 1.8$

实施例 B20: 在 85℃ 下用 1.0mol% 的化合物 410 进行聚合

15 在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.35g (4.37mmol) 化合物 410 和 45.3g (435mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。24.57g (48.9%) 单体已转化, 并得到无色泡沫。

$M_n = 4340$, $M_w = 5600$, $PD = 1.29$

20

实施例 B21: 在 85℃ 下用 MMA 再引发聚合物 B19

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.50g 聚合物 B19 ($M_n = 4340$) 和 15.0g (150mmol) MMA 并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。5.69g (37.9%) 单体已转化, 并得到无色泡沫。

$M_n = 14780$, $M_w = 30510$, $PD = 2.1$

丙烯酸正丁酯的聚合

实施例 B22: 在 120℃ 下用 1.5mol% 的化合物 208 进行聚合

30 在装有温度计、冷却器和电磁搅拌器的 25ml 三颈烧瓶中, 将 0.418g (1.17mmol) 化合物 208 和 10.0g (78.0mmol) 丙烯酸正丁酯混合并脱气。然后将得到的澄清溶液在氩气下加热到 120℃, 并聚合 5 小时。在 80℃ 高真空下蒸发除去残留的单体。8.0g (80%) 起始单体已反应。

得到澄清无色的粘稠液体。

$M_n = 5150$, $M_w = 8040$, $PD = 1.56$

实施例 B23: 在 100℃ 下用 1.5mol% 的化合物 208 进行聚合

- 5 在装有温度计、冷却器和电磁搅拌器的 25ml 三颈烧瓶中, 将 0.418g (1.17mmol) 化合物 208 和 10.0g (78mmol) 丙烯酸正丁酯混合并脱气。然后将得到的澄清溶液在氩气下加热到 100℃, 并聚合 20 小时。在 50℃ 高真空下蒸发除去残留的单体。9.80g (98%) 起始单体已反应。得到澄清无色的粘稠液体。

10 $M_n = 5150$, $M_w = 8540$, $PD = 1.66$

实施例 B24: 在 100℃ 下用 1.5mol% 的化合物 209 进行聚合

- 在装有温度计、冷却器和电磁搅拌器的 25ml 三颈烧瓶中, 将 0.528g (1.17mmol) 化合物 209 和 10.0g (78mmol) 丙烯酸正丁酯混合并脱气。然后将得到的澄清溶液在氩气下加热到 100℃, 并聚合 3 小时。在 50℃ 高真空下蒸发除去残留的单体。9.41g (94%) 起始单体已反应。得到澄清无色的粘稠液体。

$M_n = 7670$, $M_w = 14300$, $PD = 1.87$

20 实施例 B25: 在 100℃ 下用 1.5mol% 的化合物 307 进行聚合

- 在装有温度计、冷却器和电磁搅拌器的 25ml 三颈烧瓶中, 将 0.573g (1.17mmol) 化合物 307 和 10.0g (78mmol) 丙烯酸正丁酯混合并脱气。然后将得到的澄清溶液在氩气下加热到 100℃, 并聚合 3 小时。在 50℃ 高真空下蒸发除去残留的单体。7.22g (72%) 起始单体已反应。得到澄清无色的粘稠液体。

25 $M_n = 5340$, $M_w = 9290$, $PD = 1.74$

实施例 B26: 在 100℃ 下再引发聚合物 B24

- 在装有温度计、冷却器和电磁搅拌器的 25ml 三颈烧瓶中, 将 2.50g 聚丙烯酸丁酯 B24 和 10g (96mmol) 苯乙烯混合并脱气。然后将得到的澄清溶液在氩气下加热到 100℃, 并聚合 6 小时。在 40℃ 高真空下蒸发除去残留的单体。4.88g (49%) 起始单体已反应。得到澄清无色

的粘稠液体。

$M_n = 32600$, $M_w = 51900$, $PD = 1.59$

实施例 B27: 在 85℃ 下用 0.25mol% 的化合物 410 进行聚合

5 在 Schlenck 烧瓶中, 将 0.59g (1.1mmol) 化合物 410 和 55.9g (436mmol) n-BuA 溶于 100ml 叔丁基苯中并脱气。然后将得到的澄清溶液在氩气下加热到 85℃, 并聚合 6 小时。在 40℃ 高真空下蒸发除去残留的单体和溶剂。31.1g (55.7%) 起始单体已反应。得到澄清无色的粘稠液体。

10 $M_n = 72740$, $M_w = 133400$, $PD = 1.8$

实施例 B28: 在 85℃ 下用 MMA 再引发聚合物 B27

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中, 加入 2.50g 聚合物 B27 ($M_n = 72740$) 和 15.0g (150mmol) MMA 并脱气。然后将得
15 到的澄清溶液在 85℃ 搅拌 6 小时。在 40℃ 高真空下除去残留的单体。11.6g (77.0%) 单体已转化, 并得到无色固体。

$M_n = 125300$, $M_w = 207000$, $PD = 1.7$

苯乙烯 (Sty) / 丙烯腈 (AN) 的统计共聚物

20 实施例 29: 用 0.25 mol% 的化合物 410 进行 Sty/AN (3:1) 聚合

在装有温度计和电磁搅拌器的高压釜中, 将 75g (720mmol) 苯乙烯和 25g (471mmol) 丙烯腈混合并且以 500U/min 搅拌。加完 1.6g (3.0mmol) 化合物 410 后, 在冰浴中冷却该均质溶液并用氩气脱气 30 分钟。然后加热该溶液至 85℃, 并聚合 6 小时。冷却到室温后, 在甲
25 醇中沉淀该统计聚合物, 并在 40℃ 真空烘箱中干燥。得到白色固体聚合物, 转化率为 42.2%。

$M_n = 21630$, $M_w = 28620$, $PD = 1.3$

实施例 30: 用 0.25 mol% 的化合物 410 进行 Sty/AN (1:1) 聚合

30 在装有温度计和电磁搅拌器的高压釜中, 将 50g (480mmol) 苯乙烯和 50g (942mmol) 丙烯腈混合并且以 500U/min 搅拌。加完 1.9g (3.5mmol) 化合物 410 后, 在冰浴中冷却该均质溶液并用氩气脱气 30

分钟。然后加热该溶液至 85℃，并聚合 6 小时。冷却到室温后，在甲醇中沉淀该统计聚合物，并在 40℃真空烘箱中干燥。得到白色固体聚合物，转化率为 31.1%。

$M_n = 15730$, $M_w = 21920$, $PD = 1.4$

5

实施例 31: 用 0.25 mol% 的化合物 410 进行 Sty/AN (1:3) 聚合

在装有温度计和电磁搅拌器的高压釜中，将 25g (240mmol) 苯乙烯和 75g (1414mmol) 丙烯腈混合并且以 500U/min 搅拌。加完 2.2g (4.1mmol) 化合物 410 后，在冰浴中冷却该均质溶液并用氩气脱气 30 分钟。然后加热该溶液至 85℃，并聚合 6 小时。冷却到室温后，在甲醇中沉淀该统计聚合物，并在 40℃真空烘箱中干燥。得到白色固体聚合物，转化率为 17.1%。

$M_n = 8730$, $M_w = 11930$, $PD = 1.4$

15 实施例 B32: 在 85℃ 下用苯乙烯再引发聚合物 B29

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中，加入 1.25g 统计聚合物 B29 ($M_n = 21630$) 和 7.5g (72mmol) 苯乙烯并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃搅拌 6 小时。在 70℃高真空下除去残留的单体。1.11g (14.8%) 单体已转化，并得到无色固体。

20 $M_n = 31120$, $M_w = 43680$, $PD = 1.4$

实施例 B33: 在 85℃ 下用 n-BuA 再引发聚合物 B30

在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中，加入 1.25g 统计聚合物 B30 ($M_n = 15730$) 和 7.5g (58.5mmol) n-BuA 并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃搅拌 6 小时。在 40℃高真空下除去残留的单体。6.88g (91.8%) 单体已转化，并得到无色固体。

$M_n = 207700$, $M_w = 441100$, $PD = 2.1$

实施例 B34: 在 85℃ 下用 MMA 再引发聚合物 B31

30 在装有塞子和电磁搅拌器的 100ml Schlenck 烧瓶中，加入 0.51g 统计聚合物 B31 ($M_n = 8730$) 和 3.0g (30mmol) MMA 并脱气。然后将得到的澄清溶液在 85℃搅拌 6 小时。在 40℃高真空下除去残留的单

体。1.93g (64.3%) 单体已转化，并得到无色固体。

$M_n = 67350$, $M_w = 91580$, $PD = 1.4$