



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111263784 B

(45) 授权公告日 2023.05.12

(21) 申请号 201880069100.6

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(22) 申请日 2018.09.14

地址 美国密歇根州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 A·拉古拉曼 W·H·希斯

申请公布号 CN 111263784 A

S·穆克霍培德海耶

(43) 申请公布日 2020.06.09

H·A·斯平尼 D·R·威尔逊

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494  
专利代理人 封新琴

62/558425 2017.09.14 US

(51) Int.CI.

62/558416 2017.09.14 US

C08G 65/26 (2006.01)

62/559793 2017.09.18 US

C08G 18/48 (2006.01)

62/559803 2017.09.18 US

62/635649 2018.02.27 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 2004/0030093 A1, 2004.02.12

2020.04.23

US 2004/0030093 A1, 2004.02.12

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2008123323 A1, 2008.10.16

PCT/US2018/050995 2018.09.14

CN 107075108 A, 2017.08.18

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1308648 A, 2001.08.15

W02019/055734 EN 2019.03.21

审查员 王欢

权利要求书2页 说明书43页

(54) 发明名称

制造多元醇的方法

(57) 摘要

一种生产聚醚多元醇的方法包括在聚合催化剂存在下使低分子量引发剂与环氧乙烷反应，并且所述低分子量引发剂的标称羟基官能度为至少2。所述聚合催化剂为具有通式M(R<sup>1</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>0或1</sub>的路易斯酸催化剂，而M为硼、铝、铟、铋或铒，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立，R<sup>1</sup>包括氟烷基取代的苯基，R<sup>2</sup>包括氟烷基取代的苯基或氟/氯取代的苯基，R<sup>3</sup>包括氟烷基取代的苯基或氟/氯取代的苯基，并且任选的R<sup>4</sup>包括官能团或官能聚合物基团，R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的至少一个不同。

1.一种生产聚醚多元醇的方法,其包含:

在聚合催化剂存在下使低分子量引发剂与环氧乙烷反应,所述低分子量引发剂的标称羟基官能度为至少2,并且所述聚合催化剂为具有通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ 的路易斯酸催化剂,而M为硼、铝、铟、铋或铒,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立,R<sup>1</sup>包括第一氟烷基取代的苯基,R<sup>2</sup>包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基,R<sup>3</sup>包括第三氟烷基取代的苯基或第二氟/氯取代的苯基,并且任选的R<sup>4</sup>包括官能团或官能聚合物基团,R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的至少一个不同;和

在所述路易斯酸催化剂存在下形成数均分子量大于所述低分子量引发剂的数均分子量的聚醚多元醇。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ ,而R<sup>2</sup>为与第一氟烷基取代的苯基相同的所述第二氟烷基取代的苯基,并且R<sup>3</sup>为所述第二氟/氯取代的苯基。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ ,而R<sup>2</sup>为与第一氟烷基取代的苯基相同的所述第二氟烷基取代的苯基,并且R<sup>3</sup>为与所述第一氟烷基取代的苯基不同的所述第三氟烷基取代的苯基。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ ,而R<sup>2</sup>为与所述第一氟烷基取代的苯基不同的所述第二氟烷基取代的苯基,并且R<sup>3</sup>为与所述第一氟烷基取代的苯基和所述第二氟烷基取代的苯基不同的所述第三氟烷基取代的苯基。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ ,而R<sup>2</sup>为所述第一氟/氯取代的苯基,并且R<sup>3</sup>为与所述第一氟/氯取代的苯基相同的所述第二氟/氯取代的苯基。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ ,而R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的至少一个为氟/氯-氟烷基取代的苯基、二氟/氯-氟烷基取代的苯基、三氟/氯-氟烷基取代的苯基,或四氟/氯-氟烷基取代的苯基。

7.根据权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$ ,而R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的至少一个为3,4-或3,5-双(氟烷基)取代的苯基。

8.根据权利要求7所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ 。

9.根据权利要求8所述的方法,其中R<sup>4</sup>为具有3-10个碳原子的环醚。

10.根据权利要求8所述的方法,其中R<sup>4</sup>为具有3-10个碳原子的酮。

11.根据权利要求1到10中任一项所述的方法,其中以环氧乙烷封端的多元醇的实际产率和环氧乙烷封端的多元醇的理论产率计,所述聚醚多元醇的产率为至少60%。

12.根据权利要求1到10中任一项所述的方法,其中所述低分子量引发剂为衍生自选自环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丁烷的至少一种的聚醚二醇或三醇。

13.一种生产聚氨酯产品的方法,所述方法包含:

提供根据权利要求1到12中任一项所述的方法生产的聚醚多元醇,和

提供异氰酸酯。

14.一种聚醚多元醇,其使用根据权利要求1到12中任一项所述的方法制备。

15.一种聚氨酯产品，其使用根据权利要求14所述的聚醚多元醇制备。

## 制造多元醇的方法

### 技术领域

[0001] 实施例涉及至少使用路易斯酸催化剂制造多元醇的方法、至少使用路易斯酸催化剂制备的多元醇,和/或使用至少使用路易斯酸催化剂制备的多元醇制备的聚氨酯产品。

### 背景技术

[0002] 通过在起始剂化合物和催化剂存在下使环氧烷聚合来生产聚醚多元醇。起始剂化合物具有一种或多种官能团,环氧烷可与所述一种或多种官能团反应以开始形成聚合物链。起始剂化合物可影响分子量并确定所得聚醚多元醇将具有的羟基数量。

[0003] 关于用于形成聚醚多元醇的催化剂,制造朝向使用双金属氯化物(DMC)催化剂代替碱金属催化剂(如KOH类催化剂)。DMC催化剂的缺点在于它们可能活化缓慢,如在美国专利第9,040,657号中教导。具体来说,使用DMC催化剂制备聚醚多元醇可从被称为催化剂诱导期的反应阶段开始。在此反应阶段期间,认为DMC催化剂原位从非活性形式变为高活性形式,只要催化剂保持活性,所述高活性形式即可使环氧烷快速聚合。此催化剂诱导期通常为在将环氧烷首次引入到反应器之后的不确定的时间段。通常在聚合过程开始时引入少量的环氧烷,并且然后等待直到催化剂已被活化(如例如通过由于消耗已装入反应器中的初始的环氧烷而导致反应器压力下降所指示),然后继续环氧烷进料。很少或没有聚合发生,直到催化剂已被活化,使得长的活化时间对方法的生产率具有直接的负面影响。有时情况是催化剂根本不被活化。这类催化剂活化失败可能导致放弃尝试,并且所述过程从开始再次启动。如此,在最好的情形下,活化过程导致生产率的一些损失,而在最差的情形下,可能导致整个批次的起始混合物的损失。因此,非常希望减少或消除在烷氧基化反应开始时的诱导期。

[0004] 使用常规路易斯酸(如三氟化硼)使环氧化物聚合的缺点为众所周知的,例如如在美国专利第6,624,321号中教导。举例来说,使用这类常规路易斯酸作为催化剂可能导致形成挥发性低分子量环醚,可能需要高水平的催化剂负载(这最终需要稍后处理阶段以从所得产物去除催化剂),和可能导致催化剂分解,在此期间可能发生释放高腐蚀性HF副产物和氟原子并入聚合产物的主链中。此外,三氟化硼被认为是有害材料,其也对湿气敏感并且难以处置。

[0005] 例如在美国专利第6,531,566号中教导在环氧烷的开环聚合期间使用三(五氟苯基)硼烷催化剂。三(五氟苯基)硼烷催化剂提供优于常规路易斯酸(如三氟化硼)的几个优点。举例来说,三(五氟苯基)硼烷催化剂不是腐蚀性的,容易处置,并且活性明显更高。然而,三(五氟苯基)硼烷产生不期望的副反应,导致在多元醇主链中形成醛和缩醛键。

[0006] 例如在国际公开第WO 2016/064698号中公开使用双催化剂包用于生产具有高伯羟基含量的多元醇,所述双催化剂包包括DMC催化剂和路易斯酸催化剂,如三(五氟苯基)硼烷。DMC催化剂使得能够有效地生产高分子量片段,并且路易斯酸催化剂使得能够形成伯羟基端基。此方法可使路易斯酸步骤的滞留时间和因此副产物的量最小化。

[0007] 例如在美国专利公开第2011/0230581号中教导使用DMC催化剂和KOH催化剂的组

合产生EO封端的聚醚多元醇的方法。在此方法中,利用DMC催化剂来使环氧丙烷(PO)聚合并且利用KOH催化剂来促进环氧乙烷(EO)封端。这种技术具有常规KOH技术的所有缺点,如缓慢动力学和在所得聚醚多元醇中需要催化剂去除或精制步骤。

[0008] 例如,在美国专利第9,388,271号中教导使用三(五氟苯基)硼烷(路易斯酸)和KOH催化剂的组合产生EO封端的聚醚多元醇的方法。在此方法中,在第一步中,利用三(五氟苯基)硼烷催化剂使PO聚合。在第一步期间,将在高压釜中的气相循环通过反应柱和蒸馏柱并且返回到高压釜反应器,以便最小化副产物形成。在第二步中,利用KOH催化剂将EO聚合到PO链端上。此方法复杂并且可能需要(一个或多个)精制步骤以去除KOH催化剂残留物。

[0009] 因此,寻求关于以使得不需要催化剂去除步骤和/或改变路易斯酸催化剂本身选择性的方式有效地生产EO类多元醇(如EO封端的多元醇)的改进,例如改进所需环氧乙烷类聚醚多元醇产物(如数目分子量为至少224g/mol并且以所得聚醚多元醇的总重量计至少1wt%的EO封端的EO封端的聚醚多元醇)的产率。因此,寻求关于改进所需产品的产率和/或生产非精制多元醇(即,不需要另外精制的多元醇)的改进。

## 发明内容

[0010] 实施例可通过提供生产聚醚多元醇的方法实现,所述方法包括在聚合催化剂存在下使低分子量引发剂与环氧乙烷反应,并且低分子量引发剂的标称羟基官能度为至少2。聚合催化剂为具有通式M(R<sup>1</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>0-1</sub>的路易斯酸催化剂,而M为硼、铝、铟、铋或铒,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立,R<sup>1</sup>包括第一氟烷基取代的苯基,R<sup>2</sup>包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基,R<sup>3</sup>包括第三氟烷基取代的苯基或第二氟/氯取代的苯基,并且任选的R<sup>4</sup>包括官能团或官能聚合物基团,R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的至少一个不同。方法另外包括在路易斯酸催化剂存在下形成数均分子量大于低分子量引发剂的数均分子量的聚醚多元醇。

## 具体实施方式

[0011] 环氧乙烷(EO)为聚醚多元醇的生产中的重要且广泛使用的单体。借助于所得伯羟基端基,相对于PO多元醇,EO聚合提供显著增加多元醇与聚异氰酸酯的反应性的机会。可发现EO的均聚物(如某些聚乙二醇)在聚氨基甲酸酯中用途有限,因为其可容易结晶和/或对水具有高亲和力。聚乙二醇对水的高亲和力可能对所得聚氨基甲酸酯产物的特性不利,例如因为产物可能对环境中的湿度敏感。已提议通过将短EO片段(称为EO封端)添加到PO和/或BO多元醇形成的嵌段结构的使用作为增加与异氰酸酯的反应性与最小化与加工性和水亲和力相关联的困难之间的折衷。另一方法为使EO和PO和/或BO(例如,混合进料多元醇)共聚合,形成由EO和PO和/或BO的统计混合物构成的多元醇。从反应性观点来看,可使用封端方法实现最高伯羟基含量并且因此实现反应性。

[0012] 目前,工业规模上的EO封端的多元醇通常利用KOH催化聚合技术生产。此外,许多已发现DMC催化剂通常不能够在商业规模下有效地使EO聚合。由于副反应,使用常规路易斯酸使EO聚合不是优选的。举例来说,这些副反应可产生挥发性副产物,如小环醚和乙醛。结果,反应产率可大大降低。此外,可能需要额外纯化步骤以获得具有足够高质量的产物。通过产率意指在本文中产率百分比,其根据以下等式确定为众所周知的:

[0013] 产率% = (实际产率) / (理论产率) × 100

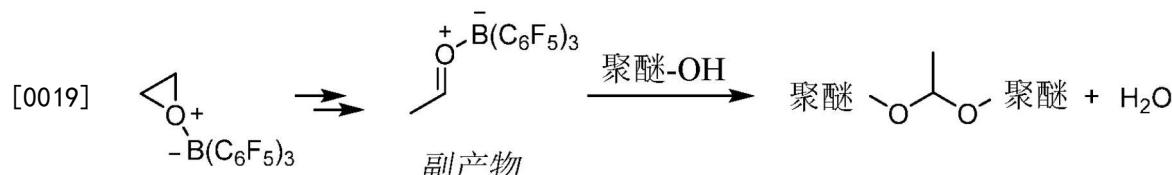
[0014] 众所周知,实际产率和理论产率可以重量百分比或摩尔百分比计。实际产率%为无量纲数目。

[0015] 如在国际公开第WO 2012/091968号中所讨论,某些基本上不需要活化时间的路易斯酸已经评估为聚合催化剂。然而,一些路易斯酸可快速变得失活而可能不能够生产高分子量聚合物或获得环氧烷向聚合物的高转化率。另外,大量的碱性催化剂,如氢氧化钠可需要处理,如过滤和/或酸精制/中和(例如,如在美国专利第5,468,839中所讨论),以降低所得产物的碱含量。使用足够低量的路易斯酸催化剂和任选地DMC催化剂可消除对这类处理的需要,同时还提供控制和/或选择性。但是,某些路易斯酸可促进不期望的副反应。在多元醇产物中某些副产物的存在可需要对所得产物进行另外的精制步骤。

[0016] 实施例涉及某些路易斯酸催化剂,和使用这类路易斯酸催化剂的方法,其可提供关于最小化副反应,如产生不期望的副产物的那些和提高期望产物的产率,同时仍然允许精确控制聚合反应的优点。通过路易斯酸意指可接受一对电子的物质。换句话说,路易斯酸为电子对受体。

[0017] 实施例可涉及提供具有期望高产率的多元醇聚合物,例如EO封端的聚醚多元醇和/或使用EO和另一种环氧烷的混合进料制备的多元醇。通过EO封端的多元醇意指在这类链的至少一个端上具有环氧乙烷的加成的聚醚多元醇链(例如仅环氧乙烷并且基本上不包括任何其它环氧烷,如环氧丙烷和环氧丁烷的预期加成)。EO封端可在聚醚多元醇(例如源自环氧丙烷、环氧乙烷和/或环氧丁烷)上执行。EO封端可产生具有高伯羟基含量(例如至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%等)的多元醇。对于混合进料方法,EO和另一种环氧烷,如环氧丙烷和/或环氧丁烷的共聚合可在起始剂化合物上执行,并且可产生具有比用单独的环氧丙烷进料制备的高的伯羟基含量。

[0018] 在形成聚醚多元醇的聚合过程中,一些路易斯酸催化剂,如三(五氟苯基)硼烷催化剂可具有某些副反应可以不希望的水平发生(取决于期望的结果)缺点。这类副反应的实例为三(五氟苯基)硼烷催化剂-如在下文示意图1所示辅助形成乙醛,其可在醇存在下发生,并且可导致缺乏所得聚醚多元醇的期望的化学选择性。另外,乙醛或其它挥发性副产物的大量形成可导致产率差。



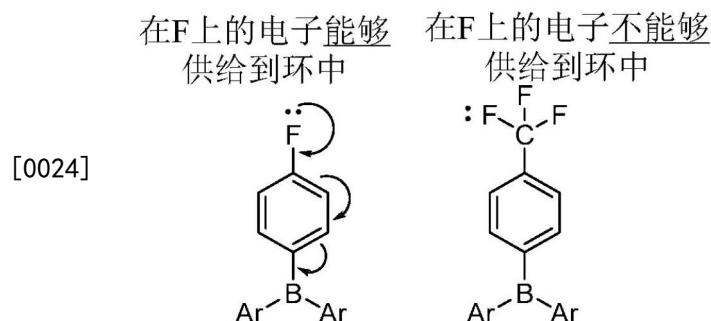
[0020] 示意图1

[0021] 另外,与不存在偶联时相比,形成缩醛键的随后的醛醇偶联反应,可产生较高分子量物种和/或尤其在商业规模上可使分子量控制具有挑战性。同样,由偶联反应产生的水副产物可潜在地消耗单体并导致形成二醇和/或改变三(五氟苯基)硼烷催化剂的催化活性。此外,当所得产物用于形成聚氨酯聚合物时,可发现缩醛键在不期望的水平下,根据应用,其可在聚氨酯聚合物类产品的寿命中潜在地降解。

[0022] 因此,在示例性实施例中,用于形成聚醚多元醇(如环氧乙烷类多元醇)的反应体系使用最小化副反应和任选地可与DMC催化剂组合的路易斯酸催化剂(例如以使得所得聚醚多元醇不需要过滤和酸精制/中和的低量)。举例来说,建议使用具有至少一个氟烷基取

代的苯基的芳基硼烷催化剂，其可允许在选择性地最小化副反应以便改善期望EO类产物的产率和/或精确控制聚合反应(如EO封端反应)的方面改进。

[0023] 具体来说，已发现含有至少一个氟烷基取代基的芳基硼烷催化剂可显著减少副反应，导致在主链中较少的缩醛键。据相信，氟烷基可赋予金属(如硼)活性中心独特的特性。举例来说，处于对位的氟基团的Hammett常数( $\sigma$ ) $\sigma_p=0.06$ ，而处于对位的CF<sub>3</sub>基团的Hammett常数为0.54。如此，CF<sub>3</sub>基团可用作独特的吸电子基团，这部分与F原子不能供给到环中有关。



[0025] 实施例涉及以高产率形成聚醚多元醇(例如环氧乙烷类多元醇)。聚醚多元醇可具有相对高的数均分子量(即，大于500g/mol、大于1000g/mol、大于2,500g/mol，如2,600g/mol到12,000g/mol、3,000g/mol到6,000g/mol等)。聚醚多元醇可具有规定的伯羟基含量(例如以羟基的总数计，30%到95%)。举例来说，路易斯酸催化剂可用于实现所得聚醚多元醇的所需量的环氧乙烷封端，作为实现所需伯羟基含量的手段。基于所需的反应性速度，可寻求用于聚氨基甲酸酯的具体最终用途应用的某些伯羟基含量值。举例来说，一些最终用途应用可寻求快速反应性速度，对于所述速度，可寻求相对较高的伯羟基含量。其它最终用途应用可寻求相对慢的反应速度，对于所述速度，可寻求较低的伯羟基含量。

[0026] 根据示例性实施例，用于形成聚醚多元醇的催化剂组分可利用路易斯酸催化剂和任选地DMC催化剂。举例来说，可在没有DMC催化剂的情况下使用路易斯酸催化剂，或可同时使用或依次添加DMC催化剂和路易斯酸催化剂。举例来说，在DMC-路易斯酸双催化剂体系中，聚合方法可包括首先添加DMC催化剂，并且稍后添加单独提供的路易斯酸催化剂，并且使催化剂在例如比添加DMC催化剂低的温度下反应。路易斯酸催化剂可在比DMC催化剂可为活性的温度范围(例如125°C到160°C)低的温度范围(例如60°C到115°C)下为活性的。

[0027] 聚醚多元醇包括具有多个醚键的多元醇。示例性聚醚多元醇包括聚醚杂化多元醇(如聚醚碳酸酯多元醇和聚醚酯多元醇)。聚醚多元醇通过使包括至少一种环氧烷的环氧烷组分和包括至少一种引发剂化合物的引发剂组分聚合来生产。引发剂化合物具有一个或多个官能团，环氧烷可在所述官能团处反应以开始形成聚合物链。引发剂化合物的主要功能是提供分子量控制并且确定一元醇或多羟基产物将具有的羟基数。聚醚碳酸酯可通过使二氧化碳、至少一种环氧烷和引发剂化合物聚合来生产。聚醚酯可通过使至少一种环氧烷与羧酸引发剂聚合来生产。

#### [0028] 路易斯酸催化剂

[0029] 根据示例性实施例，路易斯酸催化剂具有通式M(R<sup>1</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>0或1</sub>，而M为硼、铝、铟、铋或铒，R<sup>1</sup>包括第一氟烷基取代的苯基，R<sup>2</sup>包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟取代的苯基或氯取代的苯基(即，第一氟/氯取代的苯基)，R<sup>3</sup>包括第三氟烷基取代的苯基或第二

氟取代的苯基或氯取代的苯基(即,第二氟/氯取代的苯基),并且任选的R<sup>4</sup>为官能团或官能聚合物基团。在通式中的M可作为金属盐离子或作为化学式的一体地键结的一部分存在。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自彼此独立,例如R<sup>1</sup>的氟烷基取代的苯基可与R<sup>2</sup>的氟烷基取代的苯基相同或不同。虽然,R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的至少一个不同,使得R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的每一个不完全相同(例如相同氟烷基取代的苯基),但是R<sup>1</sup>可与R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>相同或可不相同。

[0030] R<sup>1</sup>可包括第一氟烷基取代的苯基或可基本上由第一氟烷基取代的苯基组成。类似地,R<sup>2</sup>可包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基,或基本上由第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基组成。类似地,R<sup>3</sup>可包括第三氟烷基取代的苯基或第二氟/氯取代的苯基,或基本上由第三氟烷基取代的苯基或第二氟/氯取代的苯基组成。类似地,R<sup>4</sup>可包括官能团或官能聚合物基团,或基本上由R<sup>4</sup>为官能团或官能聚合物基团组成。

[0031] 关于R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>,通过氟烷基取代的苯基意指包括至少一个被氟烷基置换的氢原子的苯基,所述氟烷基为具有至少一个被氟原子置换的氢原子的烷基。举例来说,氟烷基可具有结构C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>F<sub>2n+1-m</sub>,而n大于或等于1并且小于或等于5。此外,m为反映电荷平衡以提供整体静电中性化合物的数字,例如可为零、一或大于一。氟烷基取代的苯基的苯基可被取代以包括除了至少一个氟烷基之外的其它基团,例如置换苯基的至少一个氢的氟原子和/或氯原子。举例来说,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>可为氟/氯-氟烷基取代的苯基(意指一个氟或氯基和至少一个氟烷基在苯基上取代)、二氟/氯-氟烷基取代的苯基(意指两个氟、两个氯或氟和氯基和至少一个氟烷基在苯基上取代)、三氟/氯-氟烷基取代的苯基(意指三个氟、三个氯,或总计三个的氟和氯基的组合和至少一个氟烷基在苯基上取代),或四氟/氯-氟烷基取代的苯基(意指四个氟、四个氯,或总计四个的氟和氯基的组合和一个氟烷基在苯基上取代)。

[0032] 关于R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>,通过氟取代的苯基意指包括至少一个被氟原子置换的氢原子的苯基。通过氯取代的苯基意指包括至少一个被氯原子置换的氢原子的苯基。氟/氯取代的苯基的苯基可被其它基团(如可包括氟、氯和/或氢的组合)取代,但是不包括任何氟烷基(例如不包括具有上文所讨论的结构C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>F<sub>2n+1-m</sub>的基团)。因此,氟/氯取代的苯基通过不包括在苯环上取代的任何氟烷基与氟烷基取代的苯基区分。

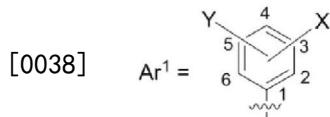
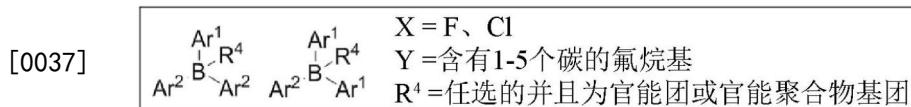
[0033] 关于任选的R<sup>4</sup>,官能团或官能聚合物基团可为与路易斯酸催化剂(例如硼类路易斯酸催化剂)形成络合物的路易斯碱和/或含有至少一个可用以与路易斯酸形成配位键的电子的分子或部分。路易斯碱可为聚合路易斯碱。通过官能团或官能聚合物基团意指含有以下至少一种的分子:水、醇、烷氧基(实例包括直链或支链醚和环醚)、酮、酯、有机硅氧烷、胺、膦、肟和其取代的类似物。醇、直链或支链醚、环醚、酮、酯、烷氧基、有机硅氧烷和肟中的每一种可包括2-20个碳原子、2-12个碳原子、2-8个碳原子和/或3-6个碳原子。

[0034] 举例来说,官能团或官能聚合物基团可具有式(OYH)<sub>n</sub>,而O为0氧,H为氢,Y为H或烷基,并且n为整数(例如1到100的整数)。然而,可使用与路易斯酸催化剂如硼类路易斯酸催化可组合的其它已知官能聚合物基团。示例性环醚包括四氢呋喃和四氢吡喃。聚合路易斯碱为含有两个或更多个路易斯碱官能团的部分,如基于环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的聚合物的多元醇和聚醚。示例性聚合路易斯碱包括乙二醇、乙二醇甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇、二乙二醇二甲醚、三乙二醇、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇。

[0035] 根据示例性实施例,路易斯酸催化剂可具有以下结构,,其包括至少一个在苯基上取代的氟烷基(Y),而其为至少两个不同的取代基团(即,Ar<sup>1</sup>和Ar<sup>2</sup>)和任选地至少一个在另

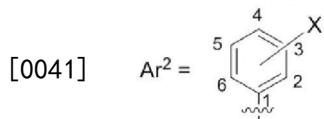
一个苯基上取代的氟或氯(X)：

[0036] 另外,路易斯酸催化剂可具有以下结构:



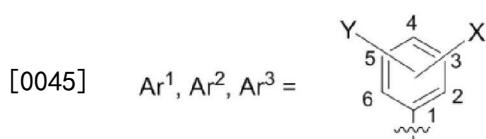
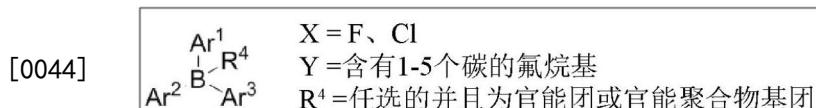
[0039] Y可附接到位置2、3、4、5或6或其组合

[0040] X可附接到位置2、3、4、5或6或其组合



[0042] X可附接到位置2、3、4、5或6或其组合

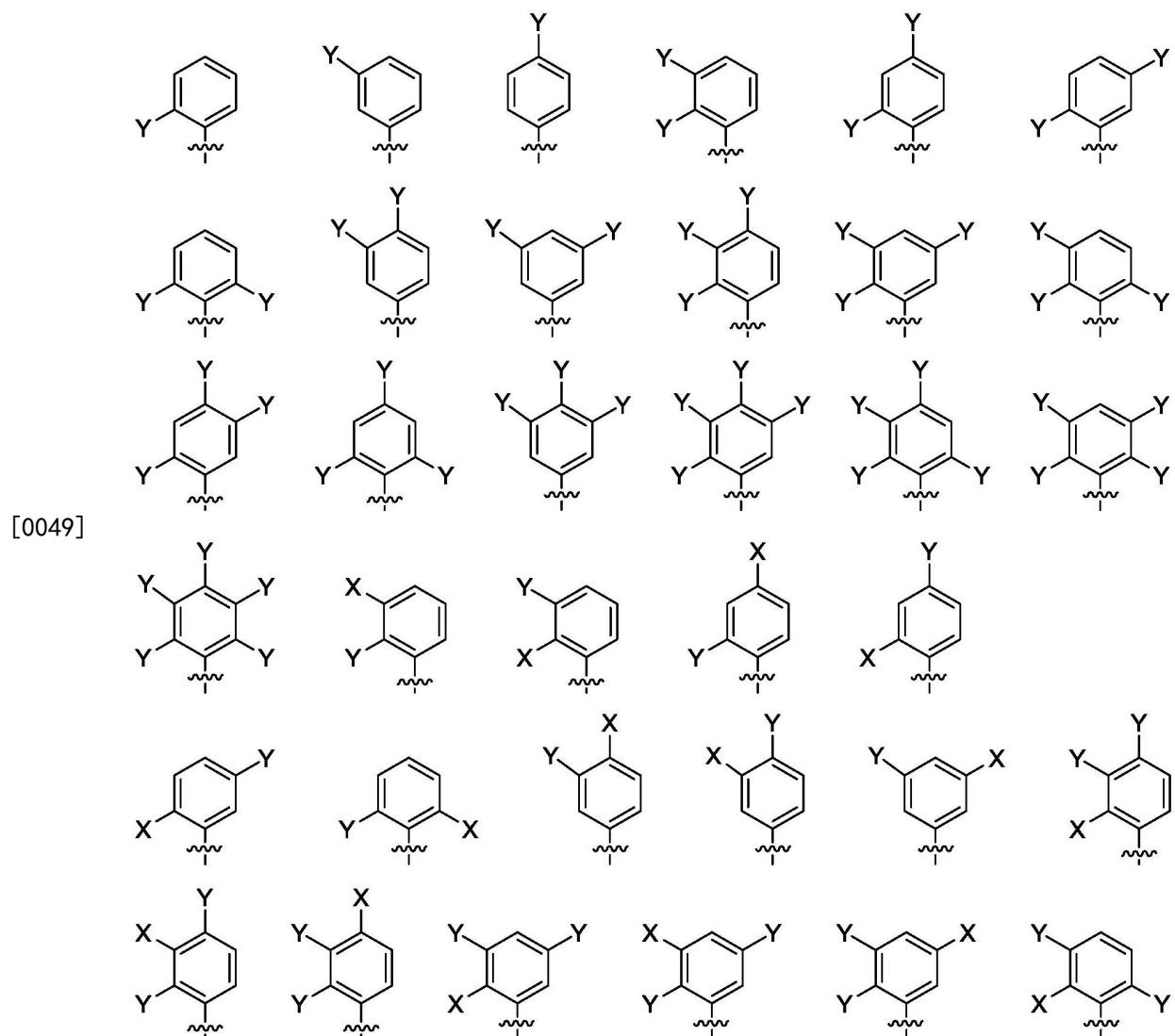
[0043] 另外,路易斯酸催化剂可具有以下结构:

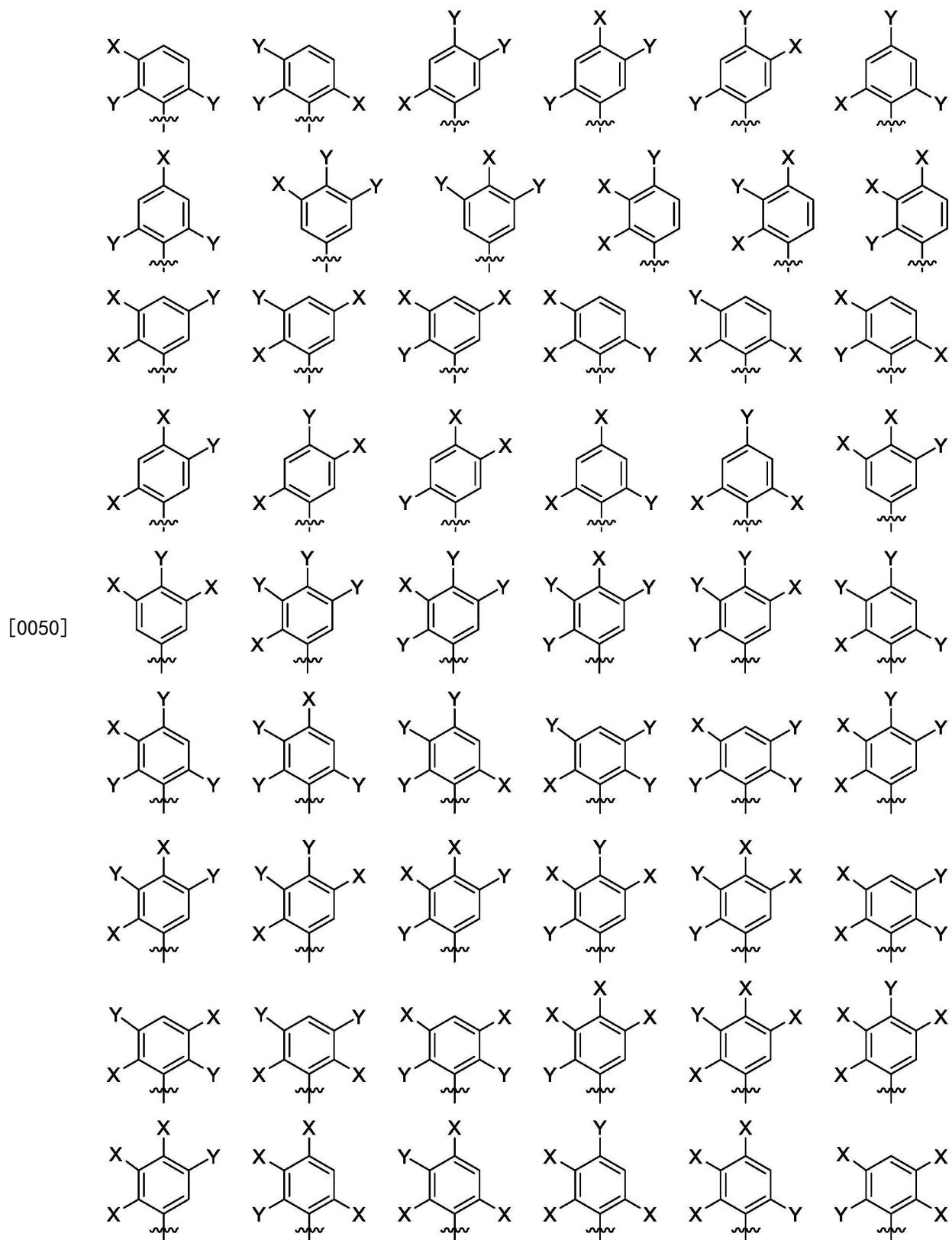


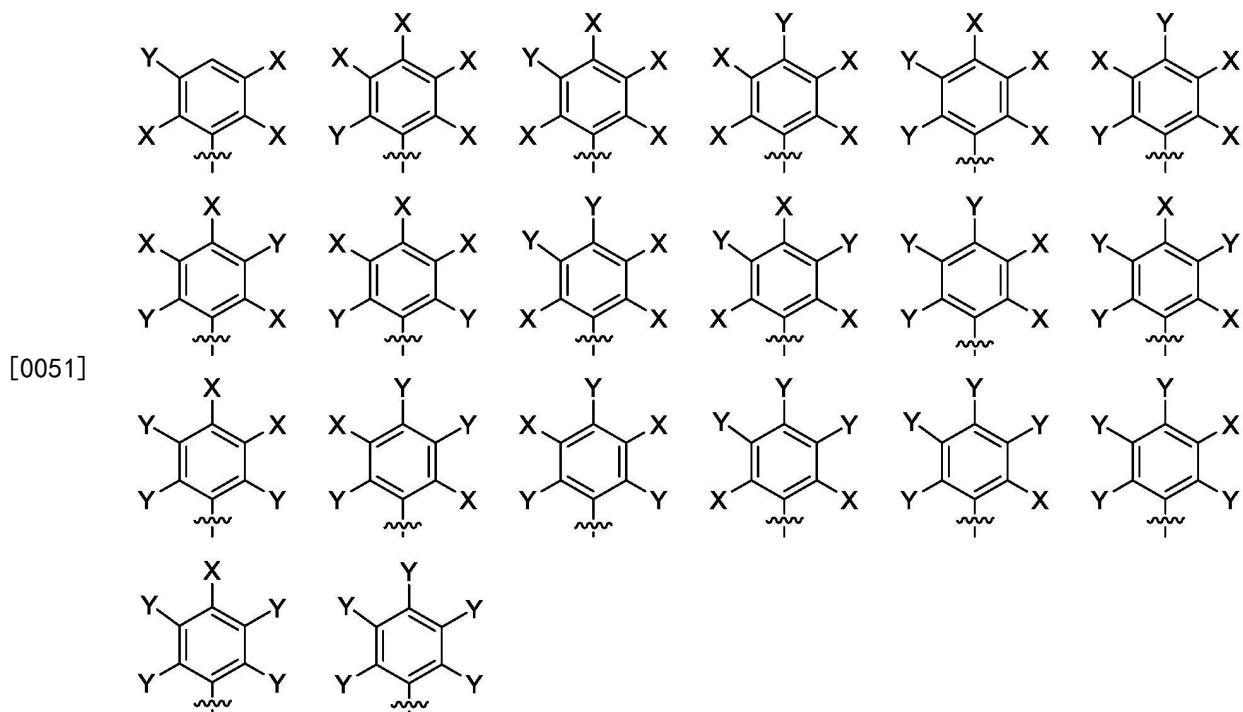
[0046] Y可附接到位置2、3、4、5或6或其组合

[0047] X可附接到位置2、3、4、5或6或其组合

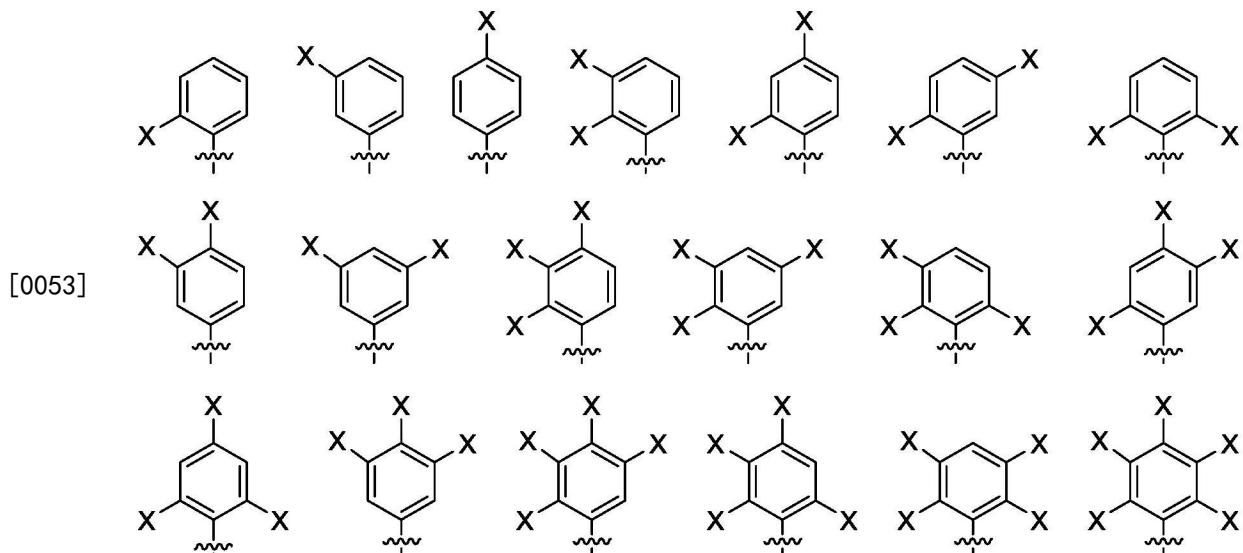
[0048] 而对于示例性结构,Ar<sup>1</sup>选自以下,被称作第1组结构:





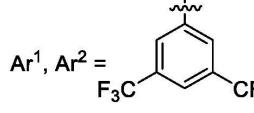
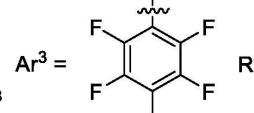
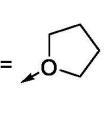
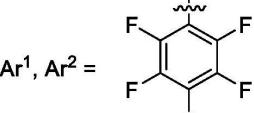
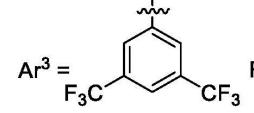
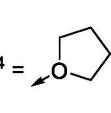
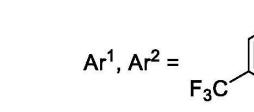
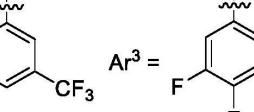
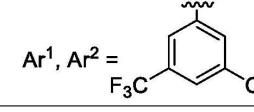
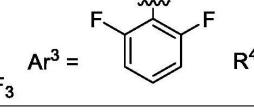
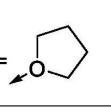
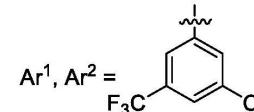
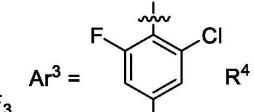
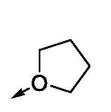
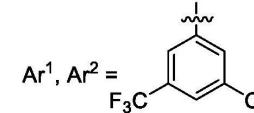
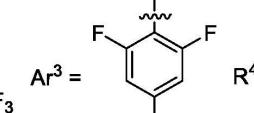
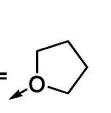
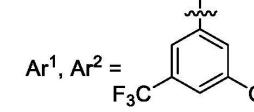
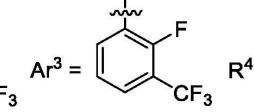
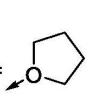
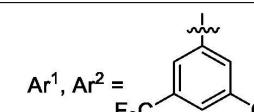
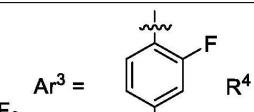
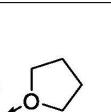


[0052] 而对于示例性结构,  $\text{Ar}^2$  选自以下, 被称作第2组结构:



[0054] 根据示例性实施例, 路易斯酸催化剂为硼类路易斯酸催化剂, 其具有通式  $B(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_{0或1}$ , 而  $\text{R}^1$  为第一氟烷基取代的苯基(例如来自第1组结构的任何结构),  $\text{R}^2$  为第二氟烷基取代的苯基(例如来自第1组结构的任何结构)或第一氟/氯取代的苯基(例如来自第2组结构的任何结构),  $\text{R}^3$  为第三氟烷基取代的苯基(例如来自第1组结构的任何结构)或第二氟/氯取代的苯基(例如来自第2组结构的任何结构), 并且任选的  $\text{R}^4$  为官能团或官能聚合物基团。在示例性实施例中,  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  或  $\text{R}^3$  中的至少一个为3,4-或3,5-双(氟烷基)取代的苯基(例如3,4或3,5-双(三氟甲基)取代的苯基)。举例来说,  $\text{R}^4$  为具有3-10个碳原子的环醚。

[0055] 下文示出路易斯酸催化剂的示例性结构, 其中M为硼:

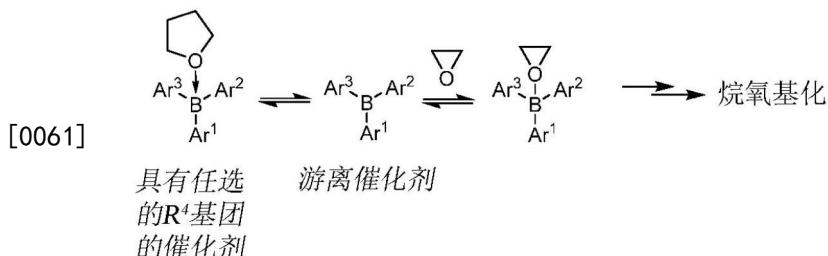
碱性催化剂结构 $\text{Ar}^1 = \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ 或 } \text{R}^3$ $\text{Ar}^2 = \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ 或 } \text{R}^3$ $\text{Ar}^3 = \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ 或 } \text{R}^3$ B = 硼 结构中的任何一个可包括任选的 $\text{R} = \text{R}^4$	$\text{Ar}^1 - \text{B} - \text{Ar}^2$ $\text{Ar}^3$
示例性结构 1	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
示例性结构 2	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
示例性结构 3	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$ 
[0056]         示例性结构 4	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
示例性结构 5	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
示例性结构 6	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
示例性结构 7	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
示例性结构 8	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 

	示例性结构 9	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ $\text{Ar}^3 =$
	示例性结构 10	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ $\text{Ar}^3 =$ $\text{R}^4 =$
[0057]	示例性结构 11	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ $\text{Ar}^3 =$
	示例性结构 12	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ $\text{Ar}^3 =$ $\text{R}^4 =$
	示例性结构 13	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ $\text{Ar}^3 =$ $\text{R}^4 =$

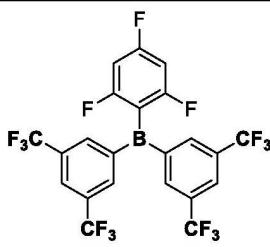
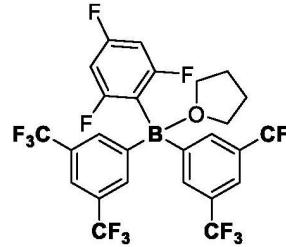
[0058] 尽管上文示出包括硼的示例性结构,但是可使用包括其它金属,如铝、铟、铋和/或铒的类似结构。另外,示例性实施例可利用催化剂的共混物,例如,使用上文催化剂结构中的一种或多种。

[0059] 不希望受此理论束缚,某些 $\text{R}^4$ 可帮助改进催化剂的存放期,例如当用于聚合反应时不显著地损害催化剂活性。举例来说,包含 $\text{M}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 的催化剂可以具有任选的 $\text{R}^4$ 的形式存在(形式 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$ )或没有任选的 $\text{R}^4$ 的形式存在(形式 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$ )。任选的 $\text{R}^4$ 可从 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$ 逐步离解以得到游离 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$ ,如下文对于 $\text{M}=\text{B}$ 所示,其中游离 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$ 可为用于烷氧基化/聚合方法的催化剂,和/或可与环氧烷协同或其它一步法从 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$ 离解,以得到用于烷氧基化/聚合方法的催化剂。

[0060] 举例来说,包括 $\text{M}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 的催化剂可以具有和没有任选的 $\text{R}^4$ 基团的形式存在,如下文所示。



[0062] 任选的 $\text{R}^4$ 基团保护硼、铝、铟、铋和铒中心免于无意的分解反应的能力可与降低可及的中心体积相关。可及的中心体积被定义为可用于与像溶剂的小分子互作用的原子(如硼原子)周围的体积。

	催化剂	可及的硼的体积 (%)
[0063]		27
		10

[0064] 可例如在不损害催化剂活性的情况下帮助增大催化剂贮存稳定性的合适的R<sup>4</sup>基团包括二乙醚、环戊基甲醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二恶烷、丙酮，甲基异丙基酮、乙酸异丙酯和乙酸异丁酯。

[0065] 用于示例性实施例中的路易斯酸催化剂可为包括一种或多种路易斯酸催化剂(例如各自具有通式B(R<sup>1</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>0或1</sub>)和任选地至少一个其它催化剂(如在用于生产聚醚多元醇的领域中已知的催化剂)的共混催化剂。共混物催化剂可任选地包括其它催化剂，其中具有通式的种路易斯酸催化剂占共混物催化剂的总重量的至少25wt%、至少50wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%、至少90wt%、至少95wt%、至少99wt%等。

#### [0066] DMC催化剂

[0067] 催化剂组分可任选地包括DMC催化剂。示例性DMC催化剂和生产DMC催化剂的方法描述于例如美国专利第3,278,457号、第3,278,458号、第3,278,459号、第3,404,109号、第3,427,256号、第3,427,334号、第3,427,335号和第5,470,813号中。DMC催化剂的示例性类型为六氰钴酸锌催化剂络合物。可使用形成DMC催化剂的改进方法来制备mDMC催化剂络合物。DMC催化剂，例如所属领域已知的，可用于包括路易斯酸催化剂的催化剂体系中。DMC催化剂可为所提供的第一或第二催化剂。

[0068] 举例来说，DMC催化剂可由式1表示：

$$M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM_x^3A_y \quad (\text{式1})$$

[0070] 其中M和M<sup>3</sup>各自为金属；M<sup>1</sup>为与M不同的过渡金属。X<sup>1</sup>表示与M<sup>1</sup>离子配位的除氰离子外的基团。M<sup>2</sup>为过渡金属。X<sup>2</sup>表示与所述M<sup>2</sup>离子配位的除氰离子外的基团。X<sup>1</sup>或X<sup>2</sup>可各自独立地为卤素、硫酸根、硝酸根、磷酸根、碳酸根或氯酸根。在示例性实施例中，X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>相同并且为氯离子。A<sup>1</sup>表示阴离子；b、c和d为反映静电中性络合物的数字；r为4到6；t为0到2；x和y为使在金属盐M<sup>3</sup><sub>x</sub>A<sub>y</sub>中的电荷平衡的整数，并且n为零或正整数。举例来说，n为0.01到20。前述式没有反映通常存在于DMC催化剂络合物中的中性络合剂(如叔丁醇)的存在。

[0071] 参考式(I)，M和M<sup>3</sup>各自为独立地选自(例如由以下组成的组的)金属离子：Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>+2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、Al<sup>+3+</sup>、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、W<sup>4+</sup>、W<sup>6+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup>和Cr<sup>3+</sup>。示例性实施例至少包括Zn<sup>2+</sup>。另外，M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>各自为独立地选自(例如，由以下组成的组的)金属

离子:Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cr<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Ir<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Rh<sup>3+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>和Pt<sup>2+</sup>。在前述中,处于正三氧化态的那些可用于M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>金属。示例性实施例包括Co<sup>+3</sup>和/或Fe<sup>+3</sup>。

[0072] 合适的阴离子A包括但不限于卤离子,如氯离子、溴离子和碘离子、硝酸根、硫酸根、碳酸根、氰离子、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、过氯酸根、异硫氰酸根、烷磺酸根,如甲磺酸根、亚芳基磺酸根,如对甲苯磺酸根、三氟甲烷磺酸根(三氟甲磺酸根)和C<sub>1-4</sub>羧酸根。示例性实施例包括氯离子。

[0073] 参考式(I),r为4、5或6的整数。在示例性实施例中,r为4或6。另外,t为0到2的整数,并且在示例性实施例中,t为0。r+t的总和可等于六。

[0074] 在示例性实施例中,DMC催化剂为六氰钴酸锌催化剂络合物。DMC催化剂可与叔丁醇络合。用于示例性实施例DMC催化剂的可为包括一种或多种DMC催化剂的共混催化剂。共混催化剂可任选地包括非DMC催化剂,其中所述DMC催化剂占共混催化剂的总重量的至少75wt%。共混催化剂可不包括稍后添加在催化剂系统中的路易斯酸催化剂中的任何一种。

#### [0075] 单体

[0076] 用于提供聚醚多元醇的单体包括至少一种环氧乙烷。单体可另外包括其它单体,如环氧丙烷(1,2-环氧丙烷)、环氧丁烷(1,2-环氧丁烷)、具有至少三个碳原子的环氧烷单体选自具有三到十个碳原子的1,2-氧化烯烃单体(直链或支链)和/或芳基环氧烷烃单体。示例性其它单体包括氧化戊烯(也称为1,2-环氧戊烷)、氧化己烯(也称为1,2-环氧己烷)、氧化辛烯(也称为1,2-环氧辛烷)、氧化壬烯(也称为1,2-环氧壬烷)、氧化癸烯(也被称为1,2-环氧癸烷)、氧化异丁烯、4-甲基-1-氧化戊烯和氧化苯乙烯。

#### [0077] 催化剂组分的使用

[0078] 在其中路易斯酸催化剂使用低羟基当量起始剂化合物(也被称作引发剂)的烷氧基化的实施例中,可通过一种或多种环氧烷的聚合直接从起始剂化合物前进到成品聚醚多元醇。此外,在聚合反应期间使用路易斯酸催化剂可减少某些副反应,这些副反应导致在最终产物中多分散性增加和/或乙缩醛含量增加。

[0079] 起始剂化合物(也被称作引发剂)具有低分子量并且标称羟基官能度为至少2。引发剂为在聚合反应中被烷氧基化的任何有机化合物。引发剂可含有多达12个或更多个羟基。举例来说,引发剂可为二醇、三醇或六醇。可使用起始物化合物/引发剂的混合物。引发剂的羟基当量重量将小于聚醚产物的羟基当量,例如其羟基当量可小于3500g/mol当量、小于333g/mol当量、小于300g/mol当量、大于30g/mol当量、30到300g/mol当量、30到250g/mol当量、50到250g/mol当量等。示例性引发剂化合物包括但不限于乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖和/或烷氧基化物(尤其乙氧基化物和/或丙氧基化物),这些中的任何一种的数均分子量小于聚合产物的数均分子量(例如小于5000g/mol、小于4000g/mol、小于3000g/mol、小于2000g/mol,和/或小于1000g/mol)。

[0080] 起始剂化合物/引发剂可为低分子量聚醚多元醇,其已使用环氧烷(如环氧丙烷、环氧乙烷和/或环氧丁烷)形成(例如其与另一种起始剂化合物/引发剂聚合)。起始剂化合物可为二醇或三醇。举例来说,起始剂化合物为全环氧丙烷类二醇或三醇。起始剂化合物可具有基于羟基官能的当量重量,其羟基当量重量可小于3500g/mol当量、小于333g/mol当

量、小于300g/mol当量、大于30g/mol当量、30到300g/mol当量、30到250g/mol当量、50到250g/mol当量等。

[0081] 当使用路易斯酸催化剂时,与使用DMC催化剂时相比,反应器的温度可降低至少20℃。举例来说,使用DMC催化剂的温度可为125℃至160℃(例如,在将环氧乙烷进料逐渐/缓慢添加到反应器期间和在起始剂化合物与DMC催化剂混合的时间之后)。使用路易斯酸催化剂的温度可为25℃到115℃和/或60℃到115℃。在例示性实施例中,含有活性DMC催化剂和活性路易斯酸的混合物的相对贡献的控制可以使得路易斯酸能够支配在链端上添加环氧烷。

[0082] 在例示性实施例中,当聚醚多元醇衍生自环氧丙烷类引发剂(例如聚氧丙烯起始剂化合物)时,在聚合方法期间,环氧乙烷可添加到反应混合物以形成数均分子量大于引发剂的数均分子量的聚醚多元醇。举例来说,聚醚多元醇的分子量可为至少250g/mol、至少1000g/mol、至少2000g/mol、至少3000g/mol、至少5000g/mol、至少6000g/mol,和/或至少大于100g/mol。

[0083] 聚合反应可在任何类型的适合于所遇压力和温度的容器中执行。在连续或半连续法中,容器可具有一个或多个入口,在反应期间可通过所述入口引入环氧烷和另外的引发剂化合物。在连续法中,反应器容器应当含有至少一个出口,聚合反应混合物的部分可通过所述出口排出。具有单个或多个用于注入起始材料的位置的管状反应器、环管反应器和连续搅拌槽反应器(CTSR)为所有适合于连续或半连续操作的容器类型。示例性方法在美国专利公开第2011/0105802号中讨论。

[0084] 所得聚醚多元醇产物可例如在闪蒸过程和/或汽提过程中进一步处理。举例来说,即使催化剂残留物可保留在产物中,也可处理聚醚多元醇以减少催化剂残留物。可通过汽提多元醇去除水分。根据实施例,衍生自环氧乙烷的聚醚多元醇的路易斯酸催化剂浓度(以在最终多元醇中的ppm计)可为50ppm到1000ppm(例如100ppm到500ppm和/或100ppm到250ppm)。

[0085] 聚合反应的特征可在于“构造比率”,其被定义为聚醚产物的数均分子量与引发剂化合物的数均分子量的比率。此构造比率可高达160,但是更通常在2.5到约65的范围内,并且仍更通常在2.5到约50的范围内。当聚醚产物的羟基当量为85到400时,构造比率通常在约2.5到约15或约7到约11的范围内。

[0086] 示例性实施例涉及使用某些路易斯酸催化剂中的一种或多种作为聚合催化剂制备聚醚多元醇,以在所得多元醇链中的碳的总摩尔数计,所述路易斯酸催化剂可在所得聚醚多元醇中实现较低缩醛含量(例如小于5.0mol%、小于4.0mol%、小于3.0mol%、小于1.5mol%、小于1.0mol%、小于0.8mol%、小于0.5mol%等),同时仍然接收高分子量多元醇(例如聚环氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷/环氧乙烷多元醇、聚环氧乙烷/环氧丁烷多元醇等)。

[0087] 示例性实施例涉及以高产率制备EO封端的聚醚多元醇,例如以所得多元醇产物的总重量计,产率为至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%、至少95wt%等。

[0088] 示例性实施例涉及使用某些路易斯酸催化剂中的一种或多种作为聚合催化剂,使得与用于形成期望聚醚多元醇产物或中间体的活化势垒相比,使用路易斯酸催化剂可导致较高的醛形成的活化势垒,所述醛为不期望的产物。如此,与不期望产物相比,形成期望产

物或中间产物在聚合方法期间可为有利的。举例来说，醛形成的活化势垒可大于3.5kcal/mol、大于5.0kcal/mol、大于6.0kcal/mol，和/或大于8.0kcal/mol。醛形成的活化势垒可小于30kcal/mol和/或小于20kcal/mol。

[0089] 根据实施例生产的聚醚多元醇可用于制备聚氨酯。聚氨酯聚合物可作为聚醚多元醇和异氰酸酯(如多异氰酸酯，其实例包括亚甲基二苯基二异氰酸酯也被称为MDI和甲苯二异氰酸酯也被称为TDI)的反应产物制备。举例来说，较高当量重量聚醚多元醇产物可用于制备弹性或半弹性聚氨酯产品，包括非多孔或微孔弹性体、涂料、粘合剂、密封剂、复合材料和柔性、刚性及粘弹性聚氨酯泡沫。聚氨酯泡沫可在板材或模制方法中制备。

[0090] 除非另外指示，否则所有份数和百分比均以重量计。除非另外指示，否则所有分子量值均基于数均分子量。

[0091] 实例

[0092] 下文关于各种工作实例、比较实例和在工作和比较实例中使用的材料提供近似特性、特征、参数等。

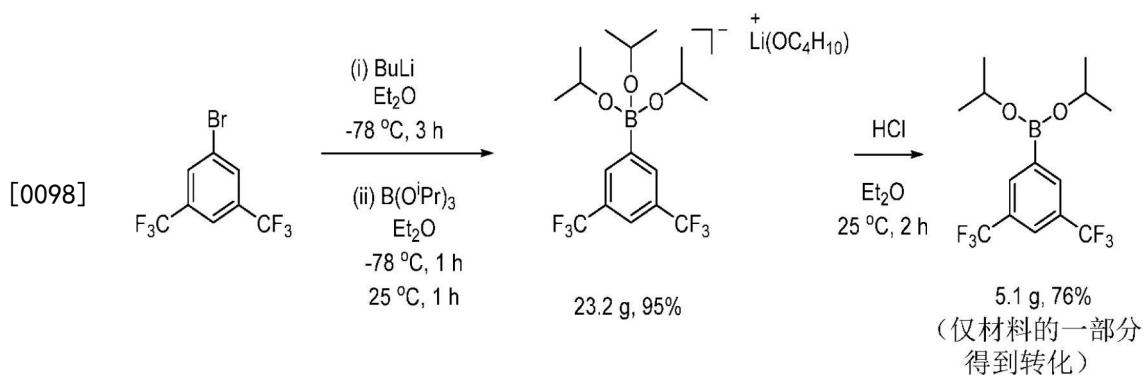
[0093] 催化剂合成

[0094] 用于催化剂合成的一般生产如下。除非另有说明，否则所有化学物质的实验程序和操作都在氮气吹扫的手套箱或Schlenk生产线上执行。所有本体反应溶剂(甲苯、乙醚、己烷、四氢呋喃(THF))都通过氧化铝和Q5反应性清除剂柱干燥。所有其它溶剂购自奥德里奇(Aldrich)无水级并且在使用之前用活化的3Å分子筛存储。NMR溶剂( $\text{CDCl}_3$ 和 $\text{C}_6\text{D}_6$ )从剑桥同位素实验室公司(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)获得，用分子筛干燥或，在 $\text{C}_6\text{D}_6$ 的情况下，使用Na/K合金干燥。另外，1-溴-2,3,4,5,6-五氟苯、1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯、1-溴-3,4,5-三氟苯、1-溴-2,6-二氟苯、1-溴-2-氯-4,6-二氟苯、1-溴-2,4,6-三氟苯、1-溴-2-氟-3-三氟甲基苯、1-溴-2-氟-4-三氟甲基苯、1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯和1-溴-2,4-二氟-3-三氟甲基苯购自Oakwood化学(Oakwood Chemical)并且按原样使用。1-溴-2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基苯购自阿法埃莎(Alfa Aesar)并且按原样使用。此外，正丁基锂(标称1.6或2.5M于己烷中的溶液)、硼酸三异丙酯、三氯化硼(1.0M于甲苯中的溶液)、氯三甲基硅烷、六氯苯和无水HCl(2.0M于二乙醚中的溶液)从西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)获得并且按原样使用。另外，正丁基锂(1.6或2.5M于己烷中的溶液)在使用之前使用1.00M于甲苯中的癸醇滴定，其中1,10-啡啉作为指示剂。双(3,5-双(三氟甲基)苯基)氯硼烷(Samigullin等人《有机金属化合物(Organometallics)》，2014, 33, 3564-3569)根据文献程序制备。

[0095] 在以下仪器中的一种上收集多核NMR光谱( $^1\text{H}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$ )：Varian MR-400或Varian VNMRS-500。 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR化学位移相对于残留溶剂峰以每百万分率参考： $^1\text{H}$ -对于 $\text{C}_6\text{D}_6$  7.15ppm，对于 $\text{CDCl}_3$  7.25ppm； $^{13}\text{C}$ -对于 $\text{C}_6\text{D}_6$  128.00ppm，并且对于 $\text{CDCl}_3$  77.00 ppm。硼-11NMR化学位移从外部参考 $\text{BF}_3 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (0ppm)，并且 $^{19}\text{F}$  NMR化学位移从外部参考 $\text{CFCl}_3$ (0ppm)。除使用干冰或冰作为唯一冷却手段外，低于环境的反应温度使用具有细JKEM传感器PTFE导线K 36INJ的Extech Instruments EasyView™10Dual K EA 10型温度计进行测量。

[0096] 用于催化剂的起始材料如下制备：

[0097] 根据示意图2制备起始材料(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷：

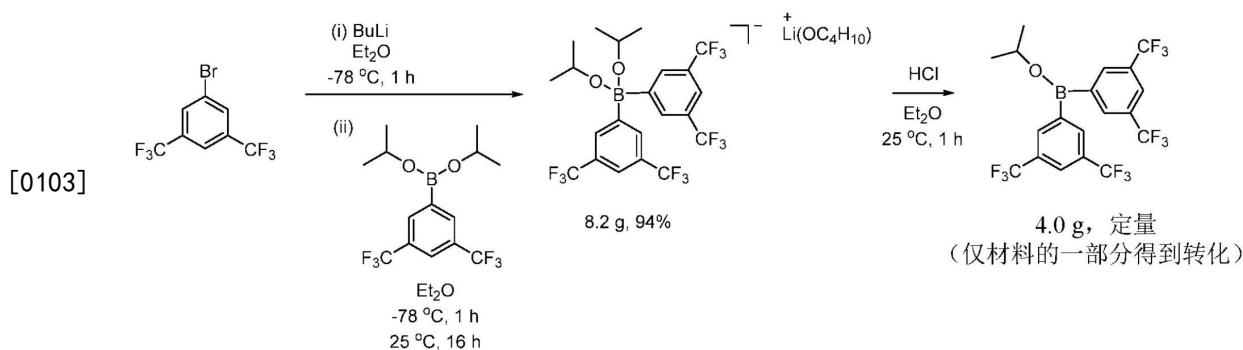


[0099] 示意图2

[0100] 具体来说,在第一阶段中,在搅拌下将正丁基锂(23.0mL,2.61M于己烷中,60.0mmol)添加到冷(-78°C, $\text{CO}_2$ (s)浴)1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯(18.5g,63.2mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌3小时,在此时间期间形成沉淀。将硼酸三异丙酯(11.9g,63.1mmol)于乙醚(20mL)中缓慢添加到反应混合物中。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时,并且然后使其升温到环境温度。将反应混合物另外搅拌1小时以得到稍微浑浊的溶液。过滤反应混合物并且在减压下去除挥发物以得到固体。将固体用己烷研磨,过滤,并且再次在减压下去除挥发物以得到呈无色粉末的(二乙基醚合物)(3,5-双(三氟甲基)苯基)三异丙氧基硼酸锂。产率:23.2g(95%)。

[0101] 在第二阶段中,将氯化氢溶液(12.3mL,2M于乙醚中,24.6mmol)在环境温度下添加到(二乙基醚合物)(3,5-双(三氟甲基)苯基)三异丙氧基硼酸锂(在第一阶段中制备,8.00g,19.6mmol)于二乙醚(100mL)中的溶液中。一旦添加可立刻形成沉淀。将反应混合物搅拌两小时,并且然后过滤。在减压下去除挥发物。用己烷萃取所得残留物,过滤并且在减压下再次去除挥发物以得到呈油状的(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷。产量:5.10g(76%)。

[0102] 根据示意图3制备起始材料双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷:



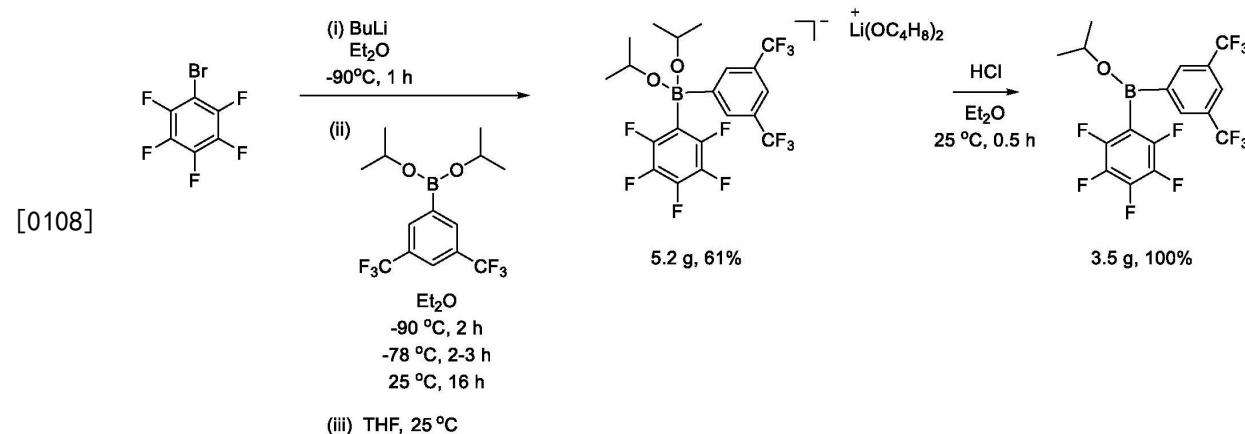
[0104] 示意图3

[0105] 具体来说,在第一阶段中,在搅拌下将正丁基锂(5.3mL,2.6M于己烷中,60mmol)添加到冷(-78°C, $\text{CO}_2$ (s)浴)1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯(4.26g,14.5mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时;在此时间期间形成沉淀。将(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷(4.82g,14.1mmol)于乙醚(15mL)中缓慢添加到冷反应混合物中。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时(沉淀仍然存在),并且然后使其升温到环境温度。将反应混合物搅拌过夜,以得到澄清溶液。在减压下去除挥发物,以得到结晶状固体。将固体溶

解在己烷中，并且将所得溶液过滤并放置在冷冻箱(-33℃)中过周末。在此时间期间形成大量结晶材料。倾析上清液，并且在减压下去除挥发物，以得到无色结晶材料。(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基苯基)二异丙氧基硼酸锂的产量:8.23g, (94%)。

[0106] 在第二阶段中，将氯化氢溶液(5.5mL, 2M于乙醚中, 11mmol)在环境温度下添加到(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼酸锂(在第一阶段中制备, 5.00g, 7.86mmol)于二乙醚(100mL)中的溶液中。一旦添加可立刻形成沉淀。将反应混合物搅拌一小时，并且在减压下去除挥发物。用己烷萃取所得残留物，过滤并且在减压下再次去除挥发物以得到呈无色粉末的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷。产量:3.98g, (102%；产物含有残留溶剂)。

[0107] 根据示意图4制备起始材料(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)-(异丙氧基)硼烷：



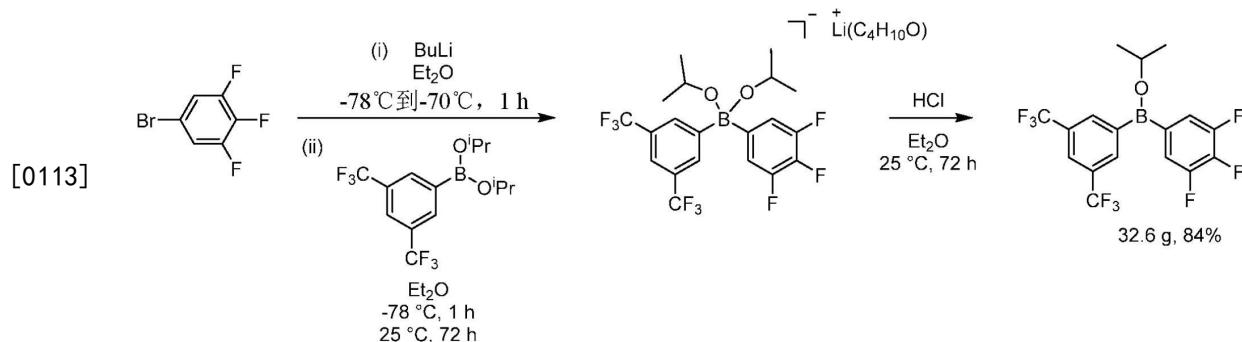
[0109] 示意图4

[0110] 具体来说，在第一阶段中，在搅拌下将正丁基锂(6.0mL, 2.6M于己烷中, 16mmol)添加到冷(在-95℃和-93℃之间,  $\text{CO}_2$ (s), 然后 $\text{N}_2$ (l)、甲醇浴)1-溴-2,3,4,5,6-五氟苯(4.47g, 16.5mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液中。将反应混合物在-90℃下搅拌1小时；在此时间期间形成少量沉淀。缓慢添加(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷(5.00g, 14.6mmol)于乙醚(15mL)中。将反应混合物在-90℃下搅拌2小时，并且然后使其升到-78℃并再搅拌2-3小时。使反应混合物升温到环境温度，并且搅拌过夜，以得到澄清溶液。在减压下去除挥发物，以得到棕黄色油。用己烷萃取油性残留物并且过滤。在减压下从己烷溶液中去除挥发物，以得到棕黄色油。添加己烷(50mL)以溶解油。将THF(5mL)添加到溶液并且在减压下去除挥发物以得到固体。将固体溶解在己烷中，并且将溶液放置在冷冻箱(-33℃)中过夜；在此时间期间形成固体结晶材料。从结晶材料排出上清液，并且用己烷洗涤材料。在真空下干燥后，分离呈灰白色淡棕色微晶固体的双(四氢呋喃酸)(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼酸锂。产量:5.24g(61%)。

[0111] 在第二阶段中，将氯化氢溶液(6.0mL, 2M于乙醚中, 12mmol)在环境温度下添加到双(四氢呋喃酸)(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼酸锂(在第一阶段中制备, 5.11g, 7.73mmol)于二乙醚(75mL)中的溶液中。一旦添加可立刻形成沉淀。将反应混合物搅拌约30分钟。然后将反应混合物在非常轻微的减压下搅拌过夜，以便去除挥发物。形成白色固体。用己烷萃取白色固体，过滤并且去除挥发物以得到呈白色固体的

(2,3,4,5,6-五氟苯基) (3,5-双(三氟甲基) 苯基) 异丙氧基硼烷。产量: 3.46g (100%)。

[0112] 根据示意图5制备起始材料 (3,5-双(三氟甲基) 苯基) (3,4,5-三氟苯基) 异丙氧基硼烷:

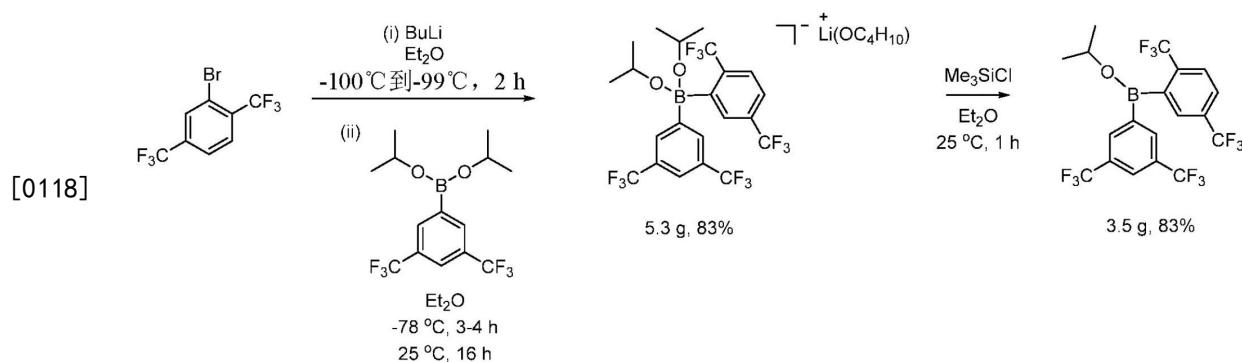


[0114] 示意图5

[0115] 具体来说,在第一阶段中,在搅拌下将正丁基锂(37.2mL, 2.53M于己烷中, 94.1mmol)添加到冷(-78°C, CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴--3,4,5-三氟苯(27.6g, 131mmol)于二乙醚(300mL)中的溶液。添加以使得反应混合物的温度维持在-73°C到-70°C之间的范围内的速率进行。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时,并且注意到沉淀的形成。将(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷(32.2g, 94.1mmol)于乙醚(15mL)中缓慢添加到反应混合物中。使反应混合物升温到环境温度,同时搅拌过周末,以得到稍微浑浊的溶液。过滤溶液,并且在减压下去除挥发物,以得到呈糊状结晶状的固体,其通过多核NMR光谱表征为(二乙基醚合物)(3,5-双(三氟甲基)苯基)(3,4,5-三氟苯基)二异丙氧基硼酸锂。此固体在无任何进一步纯化的情况下用于下一阶段。

[0116] 在第二阶段中,将来自第一阶段的产物溶解在二乙醚(150mL)中,并且添加氯化氢溶液(50mL, 2M于二乙醚中, 100mmol),其中形成大量沉淀。使反应混合物搅拌过周末。过滤反应混合物。在减压下从滤液去除挥发物。用己烷萃取所得残留物,过滤并且在减压下再次去除挥发物以得到稠的浅橙色油,其表征为(3,5-双(三氟甲基)苯基)(3,4,5-三氟苯基)异丙氧基硼烷。产量: 32.6g, (84%)。

[0117] 根据示意图6制备起始材料 (3,5-双(三氟甲基) 苯基) (2,5-双(三氟甲基) 苯基) 异丙氧基硼烷:



[0119] 示意图6

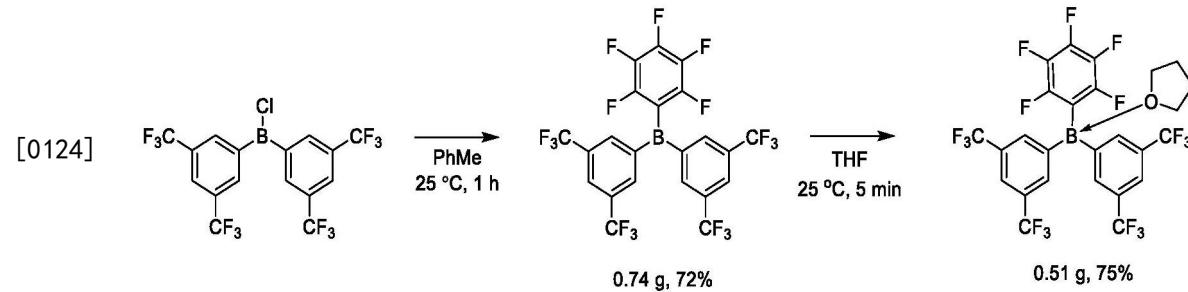
[0120] 具体来说,在第一阶段中,在搅拌下将正丁基锂(4.0mL, 2.5M于己烷中, 10mmol)添加到冷(在-101°C和-99°C之间, CO<sub>2</sub>(s), 然后N<sub>2</sub>(1)、甲醇浴)1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯(3.00g, 10.2mmol)于二乙醚(150mL)中的溶液中。将反应混合物在约-100°C下搅拌2小时,

并且然后使其升温到-78℃。将(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷(3.51g,10.3mmol)于乙醚(10mL)中缓慢添加到反应混合物中，并且使反应混合物升温到环境温度过夜同时搅拌。在减压下从淡黄色几乎澄清的溶液去除挥发物，以得到结晶状黄色固体。将黄色固体溶解在己烷中，过滤，并且在氮气流下浓缩。无色晶体从溶液沉淀出，并且通过过滤将其分离。晶体的NMR分析示出纯的期望化合物。第一批无色晶体的产量：3.32g。将晶体的上清液放置在冷冻箱中过夜。形成结晶物质。移出上清液并丢弃。将结晶残留物在减压下干燥：2.02g。产物(二乙基醚合物)(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼酸锂的总产量为5.34g,(83%)。

[0121] 在第二阶段中，将氯三甲基硅烷(2.0mL,16mmol)添加到(二乙基醚合物)(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼酸锂(3.32g,5.21mmol)于乙醚(10mL)中的溶液中，其中快速形成沉淀。使反应混合物搅拌过夜。过滤反应混合物，并且在减压下去除挥发物。NMR分析示出反应完成。类似地用2.0mL的氯三甲基硅烷处理第二批(二乙基醚合物)(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼酸锂(2.02g,3.18mmol)并搅拌3小时。过滤在此第二阶段中的第二反应混合物并且与第一反应产物合并。在减压下从混合物去除挥发物。用己烷萃取残留物，过滤并且在减压下在40℃下过夜去除挥发物以得到呈黄色油的产物(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷，3.47g,83.4%。

[0122] 如下制备催化剂样品：

[0123] 催化剂1为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)-(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷的THF加合物，其根据以下示意图7制备：



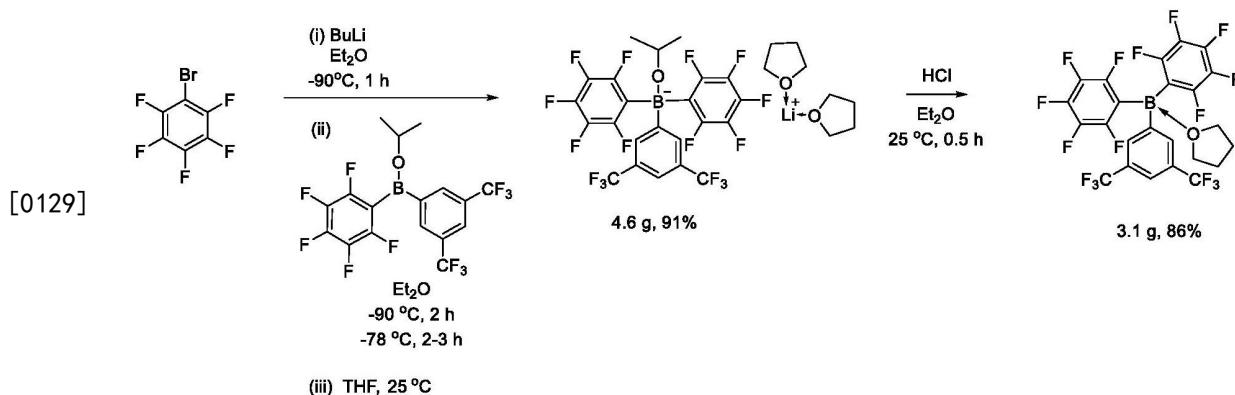
[0125] 示意图7

[0126] 具体来说，在第一阶段中，在 $N_2$ 吹扫的手套箱中，将双(3,5-双(三氟甲基)苯基)氯硼烷(0.80g,1.7mmol)溶解在110mL玻璃广口瓶中的20mL甲苯中。添加聚四氟乙烯涂布的搅拌棒。在20mL玻璃小瓶中，将 $Zn(C_6F_5)_2$ (0.34g,0.85mmol)溶解在10mL的甲苯中。在搅拌下将含有锌化合物的溶液添加到硼烷溶液中。一旦完成添加，沉淀出白色固体。将反应混合物在室温下搅拌1小时。取出反应混合物的等分试样，过滤，并且通过 $^{19}F$  NMR光谱分析。光谱证实存在形成期望产物的反应。将反应混合物过滤通过一次性PTFE熔块以去除固体。然后将滤液抽干，以得到白色固体。将固体溶解在使材料成为溶液所需的最小量的甲苯中，并且将溶液再次过滤通过一次性PTFE熔块。将甲苯溶液放置在手套箱冷冻箱(-40℃)中过夜，在此时间期间，沉淀出细小的针状晶体。通过过滤收集晶体，用冷戊烷(-40℃)洗涤，并且真空干燥1小时。双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷的总产量：0.74g(72%)。

[0127] 在第二阶段中，在 $N_2$ 吹扫的手套箱中，将0.61g(1.0mmol)的双(3,5-双(三氟甲基)

苯基) (2,3,4,5,6-五氟苯基) 硼烷(在阶段1中制备)称量到110mL玻璃广口瓶中并且溶解在50mL的THF中。在真空中搅拌下去除THF,以得到油性白色固体。将固体用40mL的戊烷研制以得到白色固体。白色固体表征为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷的THF加合物。产量:0.51g (75%)。

[0128] 催化剂2为双(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物,其根据以下示意图8制备:



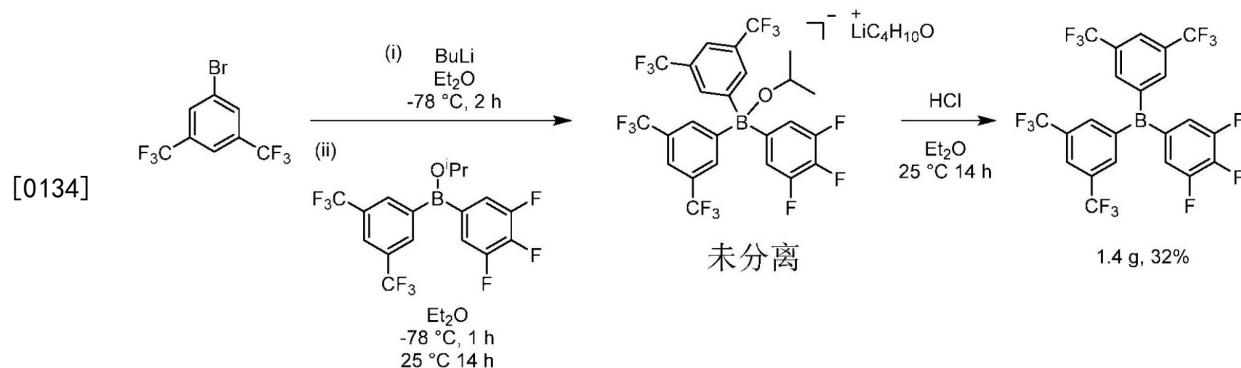
[0130] 示意图8

[0131] 具体来说,在第一阶段中,在搅拌下将正丁基锂(2.5mL,2.6M于己烷中,6.5mmol)添加到冷(在-101℃和-99℃之间, $\text{CO}_2$ (s),然后 $\text{N}_2$ (1)、甲醇溶)1-溴-2,3,4,5,6-五氟苯(1.68g,6.80mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液中。将反应混合物在-90℃下搅拌1小时;在此时间期间形成少量沉淀。然后,将含(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(3.00g,6.67mmol)的乙醚(15mL)缓慢添加到反应混合物中。将反应混合物在-90℃下搅拌2小时,并且然后使其升到-78℃并再搅拌2-3小时。使反应混合物升温到环境温度。过滤反应混合物,并且在减压下去除挥发物,以得到含有大量微小晶体的油性沉淀物。将晶体溶解在THF(10mL)中,并且在减压下去除挥发物,以得到黄色油。将油用己烷研制,但非所有的油都溶解。从油级分倾析出己烷溶液。从己烷溶液和油级分去除挥发物,以得到来自油级分的白色结晶固体(2.23g)和来自己烷可溶级分的淡棕色固体(2.42g)。通过多核NMR光谱,来自油级分的白色固体为纯的形式的期望产物,双(四氢呋喃酸)双(2,3,4,5,6-五氟苯基)-(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂。通过多核NMR光谱,淡棕色固体为期望的产物,其中存在一些污染物。淡棕色固体用己烷洗涤两次,以得到接近白色的固体(2.35g),其通过NMR光谱表征为期望产物,双(四氢呋喃酸)双(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂。总产量:4.58g (91%)。

[0132] 在第二阶段中,将氯化氢于乙醚中的溶液(4.0mL,2.0M,8.0mmol)添加到双(四氢呋喃酸)双(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(4.40g,5.73mmol)于二乙醚(75mL)中的溶液中,其中观察到逐渐形成沉淀。将反应混合物搅拌约30分钟,然后将反应混合物在非常轻微的减压下搅拌过夜以去除挥发物,以得到白色固体。通过 $^1\text{H}$  NMR光谱,可示出在分离出的材料中仍然存在异丙氧基(仍然存在起始材料)。将白色残留物溶解在乙醚中,并且添加另外的氯化氢溶液(2.0mL,4.0mmol);仅观察到痕量固体形成。将反应物搅拌30分钟,并且然后在减压下去除所有挥发物。通过 $^1\text{H}$  NMR谱,可示出存在少得多的污染期望产物的起始材料。接下来,将来自反应混合物的残留物溶解在THF(10mL)

中，并且再次在减压下去除挥发物。添加甲苯(50mL)，过滤溶液以去除LiCl，并且以缓慢的速率从溶液去除挥发物过夜。到早晨，未观察到挥发物，留下白色粉末，其通过<sup>1</sup>H和<sup>19</sup>F NMR光谱确定为期望产物，双(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物。白色粉末的产量：3.09g(86%)。

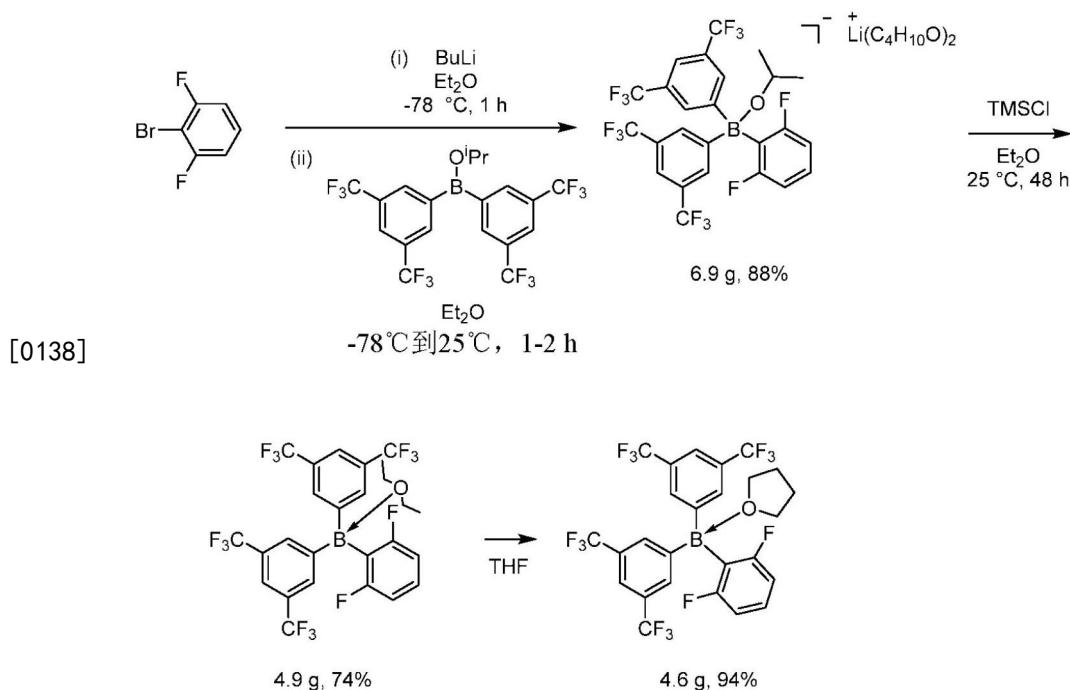
[0133] 催化剂3为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(3,4,5-三氟苯基)硼烷，其根据以下示意图9制备：



[0135] 示意图9

[0136] 在第一阶段中，将正丁基锂(3.5mL, 2.5M于己烷中, 8.7mmol)在搅拌下缓慢逐滴添加到冷(-75 °C, CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯(2.77g, 9.45mmol)于二乙醚(150mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C搅拌2小时，其中观察到沉淀的形成。缓慢添加(3,5-双(三氟甲基)苯基)(3,4,5-三氟苯基)异丙氧基硼烷(3.27g, 7.89mmol)于乙醚(15mL)中的溶液。将反应混合物搅拌1小时，然后从现在澄清溶液去除冷浴，以使混合物升温到环境温度并且静置过夜。接下来，在环境温度下加入HCl溶液(5.0mL, 2M于二乙醚中, 10mmol)，并且将反应混合物搅拌过夜，过滤，并且在减压下去除挥发物。所得固体通过<sup>1</sup>H NMR光谱分析，并且可发现仍然含有一些异丙氧基硼烷起始材料。将固体溶解在二乙醚中，并且添加另外的HCl溶液(2.0mL, 4.0mmol)。接下来，过滤反应混合物并且在减压下去除挥发物以得到油性固体。残留物用热己烷萃取，过滤，并且将黄色溶液放置在冷冻箱(-35°C)中过夜，并且观察到形成固体。排出上清液并且在减压下干燥固体。米色固体(双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(3,4,5-三氟苯基)硼烷)的产量：1.44g(32%)。

[0137] 催化剂4为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,6-二氟苯基)硼烷的THF加合物，其根据以下示意图10制备。

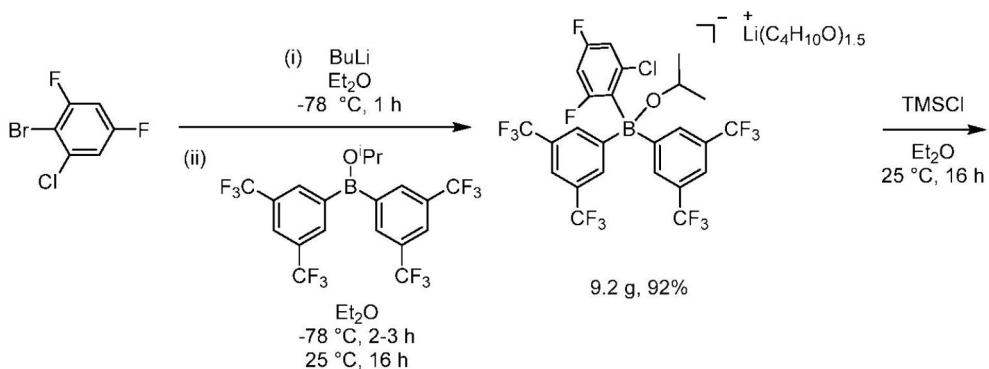


[0139] 示意图10

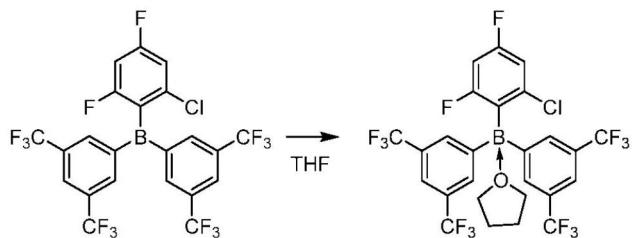
[0140] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(3.0mL,2.5M于己烷中,7.4mmol)缓慢逐滴添加到冷(-78°C,CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2,6-二氟苯(1.46g,7.56mmol)于二乙醚(100mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。然后,缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(3.69g,7.44mmol)于乙醚(10mL)中。沉淀形成同时使反应混合物升温到环境温度。到反应混合物已达到室温时,溶解沉淀物以得到澄清溶液,将其搅拌数小时。过滤溶液并且在减压下去除挥发物以得到结晶状固体。将固体溶解在最少的沸腾乙醚中,并且将溶液放置在冷冻箱中。在冷却过夜之后,从已形成的晶体倾析出上清液。在减压下干燥晶体。双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,6-二氟苯基)异丙氧基硼酸锂的晶体的产量:6.9g(88%)。

[0141] 在第二阶段中,将双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,6-二氟苯基)异丙氧基硼酸锂(5.85g,10.6mmol)溶解在乙醚(150mL)中。然后,在环境温度下添加氯三甲基硅烷(3.0mL,24mmol)。在15分钟内开始形成沉淀。使反应混合物搅拌过周末。到星期一,挥发物蒸发掉(非密封的容器)。用乙醚萃取无色固体并且过滤。在减压下去除挥发物以得到呈无色固体的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,6-二氟苯基)硼烷的二乙醚加合物,4.9克(74%)。NMR光谱示出纯净的产物,但是其中对于单醚合物络合物需要的乙醚仅为约86%。将产物溶在乙醚中,得到浑浊的溶液。然后,添加THF(6mL),并且溶液变为完全澄清。在减压下去除挥发物,以得到玻璃状固体。用苯萃取固体,过滤,并且在减压下去除挥发物以得到白色固体。双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,6-二氟苯基)硼烷的THF加合物的产量为4.6g(94%)。

[0142] 催化剂5为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氯-4,6-二氟苯基)硼烷的THF加合物,其根据以下示意图11制备:



[0143]



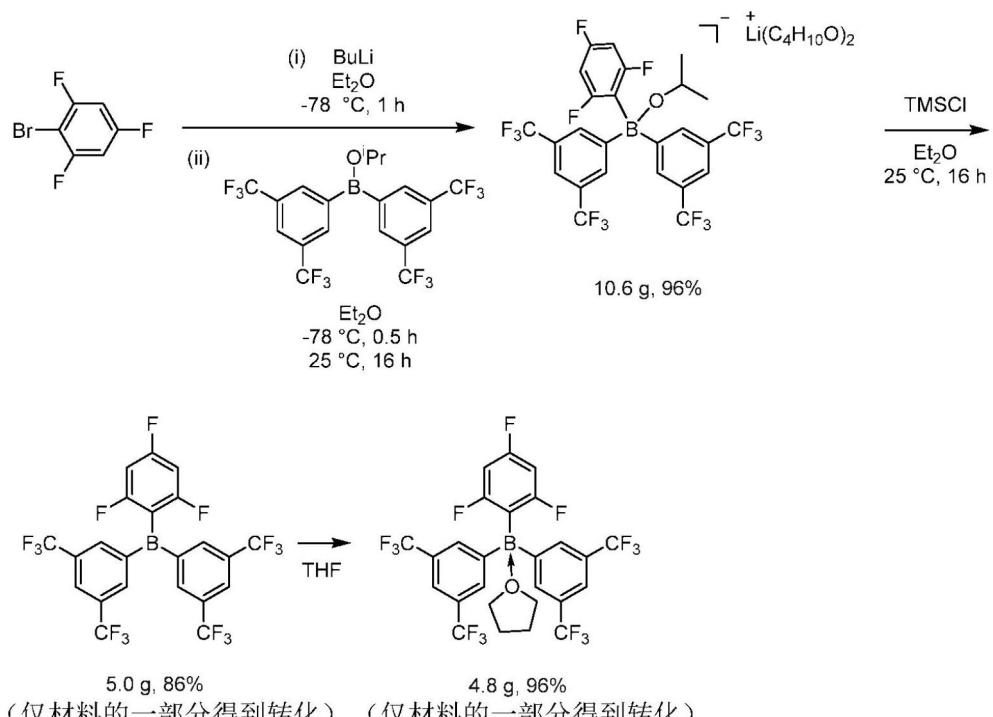
3.6 g, 99%  
(仅材料的一部分得到转化)      2.2 g, 定量产率  
(仅材料的一部分得到转化)

[0144] 示意图11

[0145] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(5.2mL,2.5M于己烷中,13mmol)缓慢逐滴添加到冷(-78°C,CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2-氯-4,6-二氟苯(3.03g,13.3mmol)于二乙醚(150mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。然后,缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(6.50g,13.1mmol)于乙醚(15mL)中。将反应混合物搅拌数小时,然后使其升温到环境温度同时搅拌过夜。在减压下去除挥发物,以得到固体。将固体用己烷研制并且过滤。用己烷洗涤固体并且减压干燥,以得到(二乙基醚合物)1.5双(3,5-双(三氟甲基)苯基)2-氯-4,6-二氟苯基)异丙氧基硼酸锂的产量为9.2g(92%)。

[0146] 在第二阶段中,将氯三甲基硅烷(1.1mL,0.94克,8.7mmol)缓慢逐滴添加到(二乙基醚合物)1.5双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氯-4,6-二氟苯基)异丙氧基硼酸锂(在阶段1中制备的,4.73g,6.21mmol)于二乙醚(100mL)中的溶液。在一小时内开始形成沉淀。使反应混合物搅拌过夜。过滤反应混合物并且在减压下去除挥发物以得到含有残留物的糊状固体4.0g。用苯萃取所得残留物,过滤溶液,并且在减压下去除挥发物以得到呈无色固体,3.60g(99.1%)。将固体分为两部分:约1.5g和2.0g。然后,将THF(8mL)添加到2.0g部分于乙醚中的溶液中。在减压下去除挥发物,并且将所得固体溶解在乙醚(25mL)中。再次在减压下去除挥发物,以得到呈结晶固体双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氯-4,6-二氟苯基)硼烷的THF加合物(2.2g,产量为定量)。

[0147] 催化剂6为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4,6-三氟苯基)硼烷的THF加合物,其根据以下示意图12制备:



## [0149] 示意图12

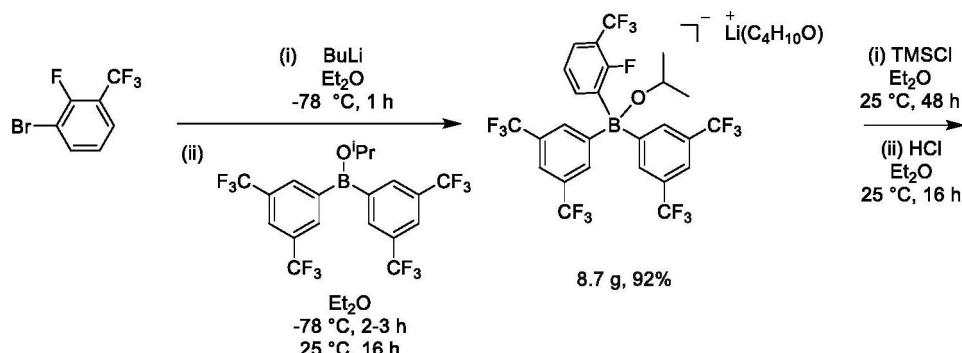
[0150] 具体来说,在第一阶段中,在 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中,将3.00克(14.2mmol)的1-溴-2,4,6-三氟苯与200mL的二乙醚合并在500mL舒伦克瓶(Schlenk flask)中。将聚四氟乙烯涂布的搅拌棒添加到无色溶液,并且烧瓶在从手套箱取出之前用橡胶隔膜密封。在通风橱中,将烧瓶连接到氮气管线,并且将其置于干冰/丙酮浴(-78°C)中冷冻20分钟。将2.5M正丁基锂于己烷中的溶液(5.8mL,14mmol)经由注射器添加到冷溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。在手套箱中制备7.05g(14.2mmol)的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷于25mL的二乙醚中的溶液,并且抽入注射器中。将溶液缓慢注入到含有-78°C的冷芳基锂溶液的烧瓶中。然后使反应混合物缓慢升温到室温同时搅拌过夜。第二天早晨,从形成的少量沉淀物过滤溶液。在减压下去除挥发物,以得到淡黄色固体。用己烷( $2 \times 100\text{mL}$ )萃取固体,过滤所得混合物,并且在减压下去除挥发物以得到灰白色固体。将固体用己烷研磨,滤出固体,并且在减压下从滤液去除挥发物以得到白色固体,双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4,6-三氟苯基)异丙氧基硼酸锂,产量:10.6g,(96%)。

[0151] 在第二阶段中,在 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中,将来自阶段1的8.00g(10.2mmol)的双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4,6-三氟苯基)异丙氧基硼酸锂溶解在100mL的二乙醚中以形成无色溶液。在室温下在搅拌下将氯三甲基硅烷(3.2mL,2.7g,25mmol)添加到溶液。使混合物在室温下搅拌过夜,其中形成大量沉淀。取出反应混合物的等分试样,并且通过 $^{19}\text{F}$  NMR光谱分析以确认反应已完成。通过硅藻土过滤反应混合物以去除 $\text{LiCl}$ ,并且在减压下去除挥发物。将残留物萃取到苯中,过滤溶液,并且在减压下除去挥发物,以得到白色粉末。多核NMR光谱证实形成纯的形式的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4,6-三氟苯基)硼烷。产量:4.99g(86%)。

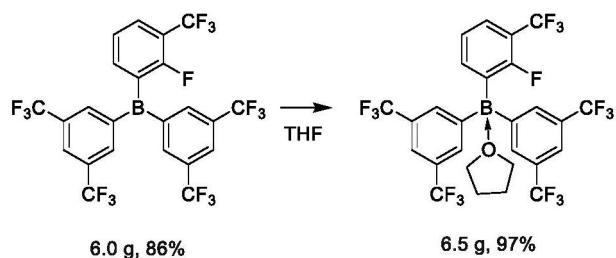
[0152] 在第三阶段中,在 $\text{N}_2$ 吹扫的手套箱中,将来自阶段2的4.45g(7.82mmol)的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4,6-三氟苯基)硼烷溶解在乙醚(20mL)中,并且添加THF(2mL)。在减

压下去除挥发物,以得到呈白色固体的产物。白色固体通过多核NMR光谱表征为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4,6-三氟苯基)硼烷的单THF加合物。产量:4.81g (96%)。

[0153] 催化剂7为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-3-(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物,其根据以下示意图13制备:



[0154]



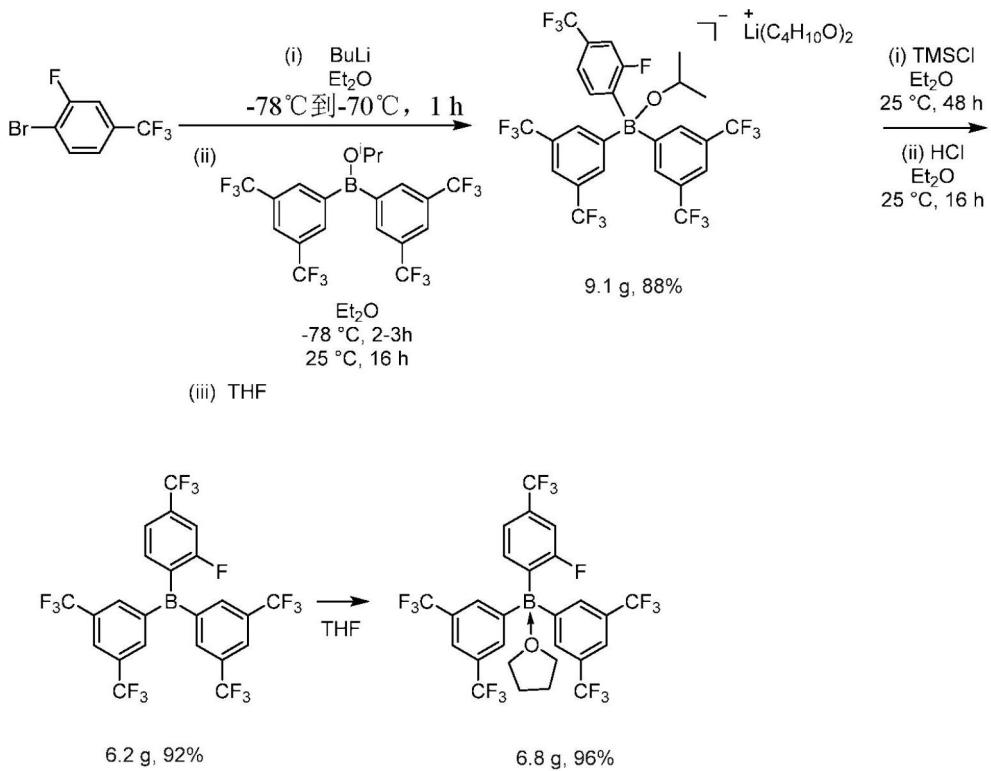
[0155] 示意图13

[0156] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(5.0mL,2.5M于己烷中,13mmol)缓慢添加到冷(-78°C,CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2-氟-3-(三氟甲基)苯(3.11g,12.8mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。然后,缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(6.34g,12.8mmol)于乙醚(15mL)中。将反应混合物在-78°C下搅拌数小时。使溶液升温到环境温度,同时搅拌过夜,以得到稍微浑浊的黄色溶液。过滤反应混合物并且去除挥发物以得到白色固体。用己烷萃取固体,过滤溶液,并且在减压下从滤液中缓慢去除挥发物,以得到大晶体。排出上清液,用少量己烷(5mL)洗涤晶体,并且在减压下去除挥发物,以得到呈大无色晶体的产物(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-3-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂,其中产量为8.67g(92%)。

[0157] 在第二阶段中,将氯三甲基硅烷(2.0mL,1.7g,15.8mmol)添加到(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-3-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(来自阶段1,8.67克,11.6mmol)于乙醚(100mL)中的溶液,并且使混合物搅拌过夜。等分试样的NMR分析示出不完全反应;添加另外的氯三甲基硅烷(1.0mL,7.9mmol),并且使混合物搅拌过夜。等分试样的NMR分析示出不完全反应;添加HCl溶液(2.0mL,2M于乙醚中,4.0mmol),并且使混合物搅拌过夜。NMR分析示出反反应已完成。过滤反应混合物,并且在减压下去除挥发物。用苯萃取残留物,过滤溶液,并且在减压下去除挥发物,以得到稠的黄色油。用己烷萃取油,过滤溶液,并且在减压下缓慢去除挥发物,以得到游离的硼烷,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-3-(三氟甲基)苯基)硼烷(6.0g,86%)。将硼烷溶解在乙醚(10mL)中,并且添加四氢呋喃(10mL),并且去除挥发物,以获得双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-3-(三氟甲基)苯基)硼

烷的THF加合物，其中产量为6.5g (97%)。

[0158] 催化剂8为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物，其根据以下示意图14制备：



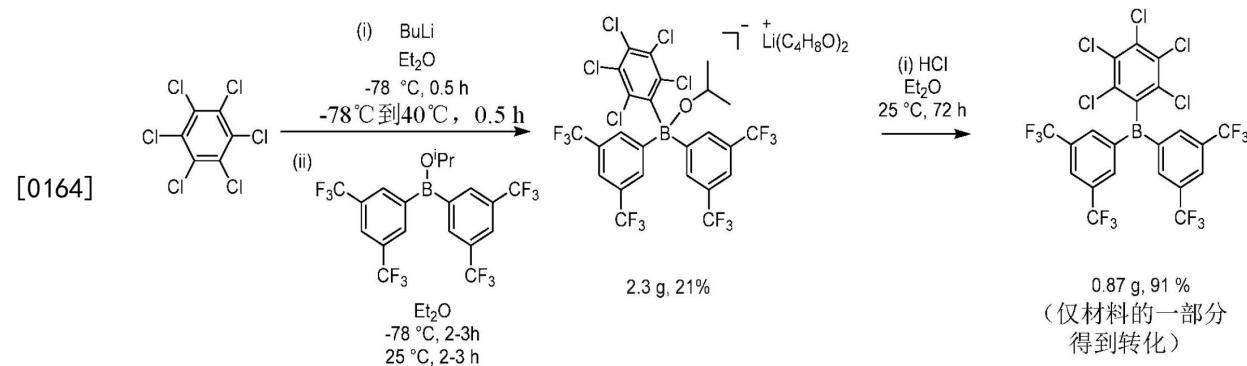
[0159] 示意图14

[0161] 具体来说，在第一阶段中，将正丁基锂(5.0mL, 2.54M于己烷中, 12.7mmol)快速添加到冷(-78°C, CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2-氟-4-(三氟甲基)苯(3.08g, 12.7mmol)于二乙醚(200mL)的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(6.29g, 12.7mmol)于乙醚(15mL)中，以得到无色溶液。将反应混合物搅拌数小时，并且然后使其升温到环境温度。到温度达到约-50°C时，溶液变成浅黄色。将溶液搅拌过夜，以得到稍微浑浊的黄色溶液。过滤反应混合物并且去除挥发物以得到混浊的淡黄色的油。用己烷萃取油，过滤，并且去除挥发物，以得到浑浊的淡黄色的油。双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-4-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂的产量为9.13克(88%)。添加THF(10mL)以溶解油并且形成双(四氢呋喃酸)硼酸锂盐。在减压下去除挥发物过夜，以得到双(四氢呋喃酸)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-4-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(9.1g, 88%)。

[0162] 在第二阶段中，将氯三甲基硅烷(2.0mL, 1.7g, 15.8mmol)添加到双(四氢呋喃酸)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-4-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(9.1g, 11mmol)于乙醚(100mL)中的溶液，并且使混合物搅拌过夜。等分试样的NMR分析示出不完全反应；添加另外的氯三甲基硅烷(1.0mL, 7.9mmol)，并且使混合物搅拌过夜。等分试样的NMR分析示出不完全反应；添加HCl溶液(2.0mL, 2M于乙醚中, 4.0mmol)，并且使混合物搅拌过夜。从反应混合物去除挥发物，并且用苯萃取所得残留物，过滤溶液，并且在减压下从滤液去除挥发物，得以到浅黄色固体。用己烷萃取黄色固体，过滤溶液，并且在减压下缓慢去除挥发物，以

得到大结晶物质。用己烷 (20mL) 将晶体加热到65℃。使混合物冷却。丢弃黄色上清液，并且在减压下干燥固体，以得到双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷 (6.22g, 92%)。将硼烷 (6.22g) 溶解在二乙醚 (10mL) 中，并且添加四氢呋喃 (10mL)，并且去除挥发物，以获得呈浅米色结晶产物的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2-氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物。产量:6.76g (96%)。

[0163] 催化剂9为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,4,5,6-五氯苯基)硼烷，其根据以下示意图15制备：

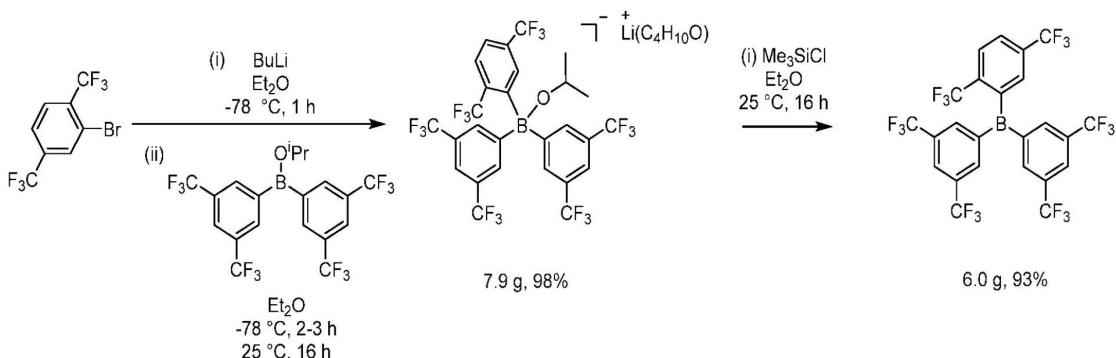


[0165] 示意图15

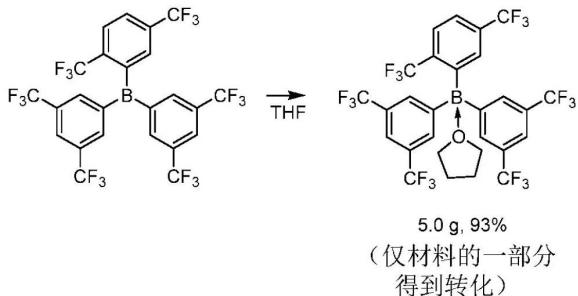
[0166] 具体来说，在第一阶段中，将正丁基锂 (5.0mL, 2.5M, 13mmol) 快速逐滴添加到冷 (-78°C, CO<sub>2</sub> (s) 浴) 六氯苯 (3.61g, 12.7mmol) 于二乙醚 (150mL) 的溶液。将反应混合物在-78°C 下搅拌30分钟，并且然后使其升温到-40°C。获得亮黄色溶液。将反应混合物再次冷却到-78°C，并且缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷 (6.29g, 12.7mmol) 于二乙醚 (15mL) 中的溶液。将反应混合物在-78°C 下搅拌2-3小时，并且然后使其升温到环境温度，并且再搅拌2-3小时。将反应混合物过滤通过一次性PTFE熔块，并且在减压下从滤液去除挥发物。所得黄色残留物用热己烷萃取，过滤，以得到黄色溶液。使黄色溶液冷却到环境温度，并且少量橙色油沉淀。从油倾析出溶液，并且放置在冷冻箱中过夜 (-33°C)，以得到更橙色的油和淡黄色晶体。从油和晶体倾析上清液溶液，并且将油/固体混合物在减压下干燥。将晶体与干燥的油物理分离，并且表征为期望产物，双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,4,5,6-五氯苯基)异丙氧基硼酸锂。产量:2.34g (21%)。

[0167] 在第二阶段中，在环境温度下将HCl溶液 (1.3mL, 2.0M 于二乙醚中, 2.6mmol) 添加到双(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,4,5,6-五氯苯基)异丙氧基硼酸锂 (1.3g, 1.4mmol) 于二乙醚 (20mL) 中的溶液。一旦添加完成，立刻形成白色沉淀。将反应混合物在环境温度下搅拌过周末。在减压下从反应混合物去除挥发物，并且将所得的淡黄色残留物用己烷 (30mL) 洗涤，并且将混合物过滤通过一次性PTFE熔块。用乙醚萃取剩余在熔块上的残留物，过滤溶液，并且从滤液去除挥发物，以得到非常淡的黄色固体。用温的 (45°C) 己烷 (100mL) 萃取固体，并且将混合物过滤，以得到黄色溶液。将黄色溶液在冷冻箱中 (-33°C) 冷却过夜，以得到小的无色块状晶体。从晶体倾析上清液，并且将晶体减压干燥，以得到 0.79g 的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,4,5,6-五氯苯基)硼烷。将上清液浓缩并且在冷冻箱中冷却过夜，以得到0.082克另外的产物。总产量:0.87g (91%)。

[0168] 催化剂10为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物，其根据以下示意图16制备：



[0169]



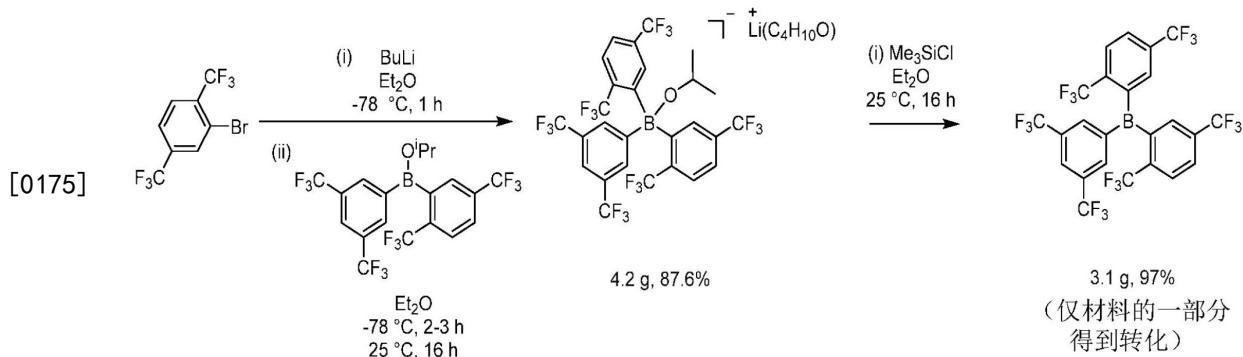
[0170] 示意图16

[0171] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(4.0mL,2.5M于己烷中,10mmol)缓慢添加到冷(-78°C,CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯(3.00g,10.2mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。将双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(5.04g,10.2mmol)于乙醚(18mL)中缓慢添加到反应混合物,并且将溶液在-78°C下搅拌数小时。使反应混合物升温到环境温度,同时搅拌过夜,以得到稍微黄色的澄清溶液。从反应混合物去除挥发物,以得到黄色油。用苯萃取油。没有不溶性的。从苯溶液去除挥发物,以得到呈黄色油的产物(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂。产量:7.88g(98%)。

[0172] 在第二阶段中,将(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(7.88g,9.97mmol)溶解在乙醚(150mL)中。添加氯三甲基硅烷(2.6mL,20mmol)。使反应混合物搅拌过夜,以得到具有无色沉淀的黄色溶液。在减压下去除挥发物。残留物用己烷(100mL)萃取。过滤混合物,并且在减压下浓缩挥发物。将溶液在冷冻箱中(-33°C)冷却过夜。过滤出沉淀物,并且减压干燥,以得到呈白色粉末的产物,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷。产量:6.02g(93%)。

[0173] 在第三阶段中,将双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷(4.83g)溶解在乙醚(50mL)中,并且添加THF(6mL)。在减压下从溶液缓慢去除挥发物,以得到呈白色固体的产物,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物:5.0g,93%。使THF络合物处于高真空容易去除配位的THF分子。

[0174] 催化剂11为(3,5-双(三氟甲基)苯基)双(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷,其根据以下示意图17制备:

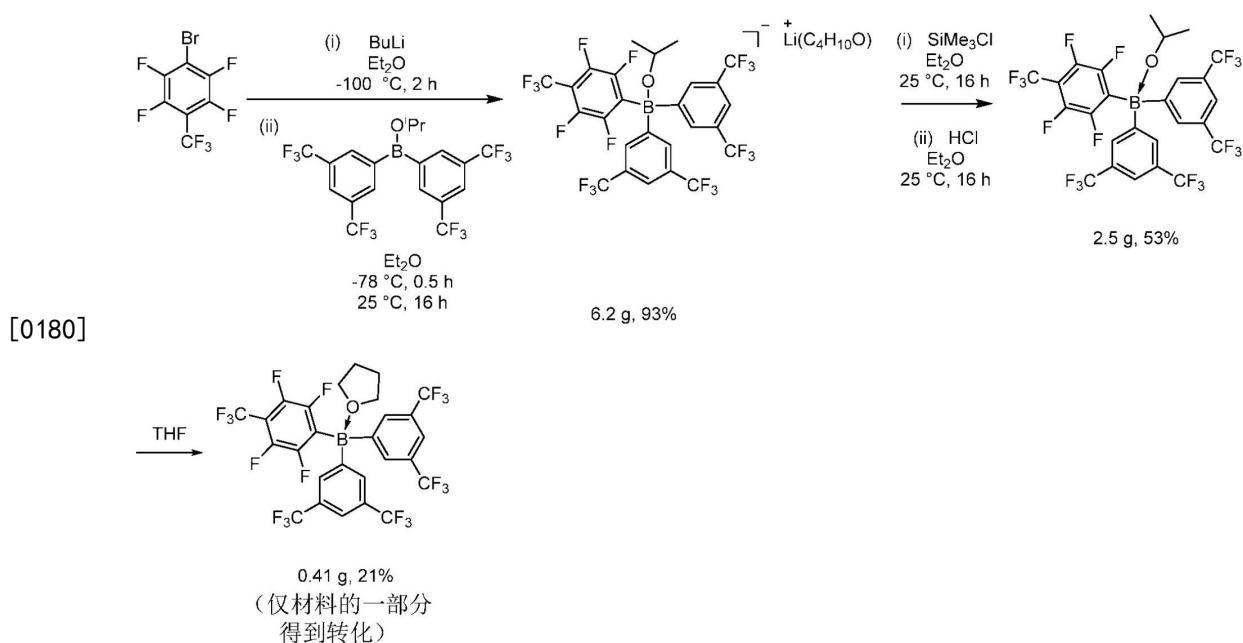


[0176] 示意图17

[0177] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(2.4mL,2.5M于己烷中,6.1mmol)缓慢添加到冷(-78℃,CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯(1.80g,6.14mmol)于二乙醚(150mL)中的溶液。将反应混合物在-78℃下搅拌1小时。缓慢添加(2,5-双(三氟甲基)苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(3.02g,6.09mmol)于乙醚(18mL)中。将反应混合物在-78℃下搅拌数小时。使溶液升温到环境温度,同时搅拌过夜,以得到稍微黄色澄清溶液。从反应混合物去除挥发物,以得到黄色油。用苯萃取油。没有滤出不溶性的。从苯溶液去除挥发物,以得到呈黄色油的产物(二乙基醚合物)双(2,5-双(三氟甲基)苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂。产量为4.21g(87.6%)。

[0178] 在第二阶段中,在搅拌下将氯三甲基硅烷(1.1mL,10mmol)添加到(二乙基醚合物)双(2,5-双(三氟甲基)苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(3.92g,4.95mmol)于二乙醚(150mL)中的溶液。在15分钟内,在溶液中观察到沉淀。将反应混合物搅拌过夜。过滤混合物并且在减压下去除挥发物以得到无色固体,3.26g。用己烷萃取产物,过滤溶液,并且在减压下从滤液去除挥发物,以得到呈浅色固体的产物,(3,5-双(三氟甲基)苯基)双(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷。产量:3.11g(97%)。

[0179] 催化剂12为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物,其根据以下示意图18制备:



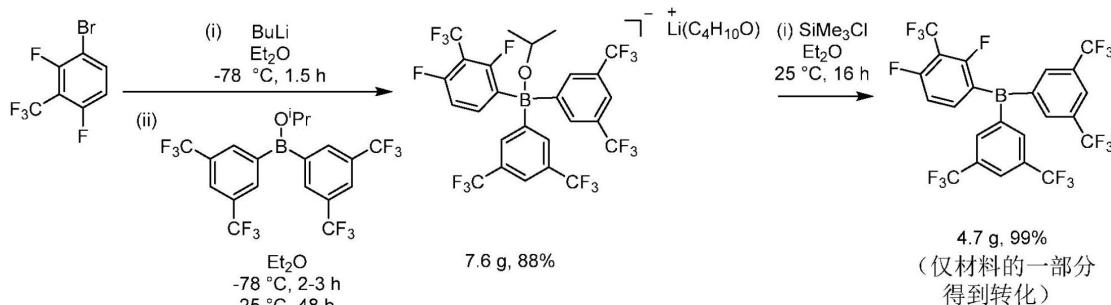
[0181] 示意图18

[0182] 具体来说,在第一阶段中,在搅拌下将正丁基锂(3.0mL,2.5M,7.6mmol)添加到冷(在-101°C和-99°C之间,CO<sub>2</sub>(s),然后N<sub>2</sub>(1)、甲醇浴)1-溴-2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯(2.26g,7.61mmol)于二乙醚(100mL)中的溶液。将反应混合物在约-100°C下搅拌2小时,然后使其升温到-78°C。缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(3.78g,7.61mmol)于乙醚(10mL)中。使反应混合物升温到环境温度,同时搅拌过夜。过滤淡黄色(接近澄清)溶液,并且在减压下从滤液去除挥发物,以得到结晶状固体。用己烷洗涤固体,过滤混合物,并且在减压下干燥固体。无色固体产物,(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂为6.16g(93%)。

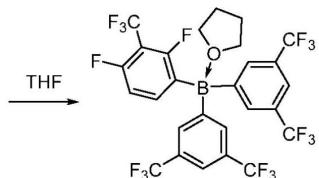
[0183] 在第二阶段中,在搅拌下将氯三甲基硅烷(2.0mL,18mmol)添加到(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(6.16g,7.10mmol)于二乙醚(100mL)中的溶液。将反应混合物搅拌过夜。NMR分析示出没有反应发生。添加氯化氢于乙醚中的溶液(7.0mL,14mmol),并且将反应混合物搅拌过夜。过滤混合物,并且在减压下从滤液去除挥发物。将所得残留物溶解在甲苯中,过滤溶液,并且在减压下从滤液去除挥发物,以得到4.50g的粗产物。将无色糊状固体悬浮在己烷中,过滤混合物,并且在减压下干燥固体,以得到呈无色粉末的产物,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的异丙醇加合物。产量:2.45g(53%)。

[0184] 在第三阶段中,将双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的异丙醇加合物(1.81g,2.54mmol)溶解在乙醚(40mL)中。将THF(10mL)添加到溶液。使溶液缓慢蒸发,以得到大晶体。去除上清液,用己烷洗涤非常淡的黄色晶体,并且在减压下干燥晶体(1.08g)。晶体通过X射线晶体学分析为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的异丙醇加合物。浓缩上清液和己烷洗涤液,以得到第二批晶体(0.42g)。洗涤第二批晶体,并且以与第一批相同的方式干燥。NMR分析示出存在配位的异丙醇和极少THF。将THF添加到第二批晶体,并且在减压下去除挥发物。NMR分析示出THF/异丙醇摩尔比为6.4:1。将固体第二次溶解在THF中,并且在减压下除去挥发物。NMR分析示出THF/异丙醇摩尔比为14:1。将固体第三次溶解在THF中,并且在减压下除去挥发物。NMR分析示出THF/异丙醇摩尔比为23:1。将固体第四次溶解在THF中,并且在减压下除去挥发物。将固体第五次溶解在THF中,并且在减压下除去挥发物,以得到呈无色粉末的产物,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物,0.41g(21%产率)。NMR分析示出THF/异丙醇摩尔比为41:1,这被认为是足够纯的。

[0185] 催化剂13为双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物的THF加合物,其根据以下示意图19制备:



[0186]



3.7 g, 86%  
(仅材料的一部分  
得到转化)

[0187] 示意图19

[0188] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(4.5mL,2.5M于己烷中,11mmol)缓慢添加到冷(-78°C,CO<sub>2</sub>(s)浴)1-溴-2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯(2.98g,11.4mmol)于二乙醚(200mL)中的溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1.5小时。缓慢添加双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷(5.66g,11.4mmol)于二乙醚(15mL)中。将反应混合物在-78°C下搅拌数小时。使溶液升温到环境温度,同时搅拌过周末,以得到稍微混浊的黄色溶液。过滤反应混合物并且去除挥发物,以得到白色固体。将固体悬浮在己烷中,过滤混合物,并且用己烷洗涤在熔块上的固体。在减压下去除挥发物,从熔块上和洗涤液收集白色固体(5.97g)。在从洗涤液去除挥发物时,形成大晶体。通过NMR分析,在熔块上收集的白色固体为非常纯的期望产物,(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂,而从洗涤液获得的晶体为接近纯的产物。将来自洗涤液的晶体用己烷加热至60°C(约一半的晶体溶解),并且放置在冷冻箱中过夜。排出上清液并且在减压下干燥固体,以得到第二批:1.66g。无色产物(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂的总产量为7.63g(88%)。

[0189] 在第二阶段中,将氯三甲基硅烷(2.0mL,16mmol)添加到(二乙基醚合物)双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼酸锂(5.80g,7.65mmol)于乙醚(150mL)中的溶液。使反应混合物搅拌过夜。在减压下去除挥发物。用苯/乙醚的混合物(1:1)萃取残留物。过滤浆液,并且在减压下去除挥发物,以得到呈无色粉末的产物,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)硼烷。产量:4.67g(99%)。

[0190] 在第三阶段中,将双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)硼烷(3.84g,6.21mmol)溶在乙醚(50mL)中,并且添加THF(8mL)。在减压下从溶液去除挥发物。用己烷研磨残留物,过滤混合物,并且在减压下从熔块上的固体去除挥发物,以得到呈白色固体的产物:3.034g。从己烷洗涤液获得另外的产物(0.65g)。总计:3.68g(86%)。

[0191] 催化剂A为三(五氟苯基)硼烷,被称作FAB,可购自(可购自博尔德科学公司(Boulder Scientific))。

[0192] 催化剂B为三(双(3,5-三氟甲基)苯基)硼烷

[0193] 催化剂C为六氰钴酸锌催化剂络合物(以名称 Arcol3® 催化剂购自科思创(Covestro))。

[0194] 多元醇的制备

[0195] 为了制备多元醇,主要使用以下材料:

[0196] P390 起始剂化合物,数均分子量为大约390g/mol的聚氧丙烯二醇(可以VORANOL™P 390购自陶氏化学公司(available from The Dow Chemical Company))。

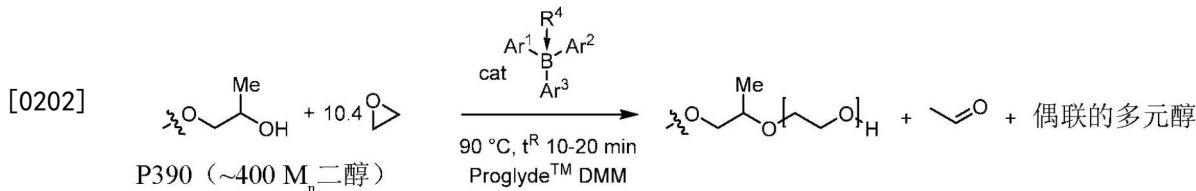
[0197] V2070 数均分子量为大约700g/mol的聚氧丙烯三醇,即,低分子量P0三醇(可以VORANOL™2070购自陶氏化学公司)。

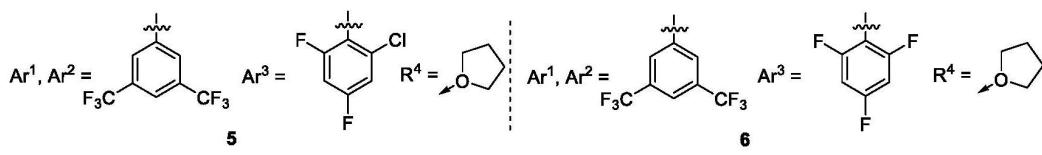
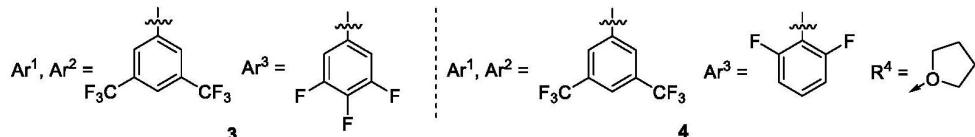
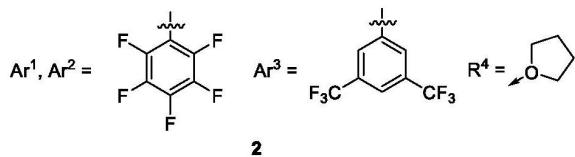
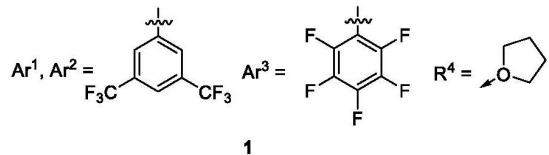
[0198] V230-064 数均分子量为约2700g/mol的聚氧丙烯三醇(可以VORANOL™230-064购自陶氏化学公司)。

[0199] 溶剂 没有羟基官能度的二醇二醚(可以PROGLYDE™DMM购自陶氏化学公司)。

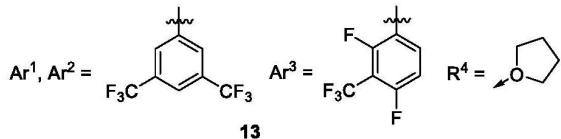
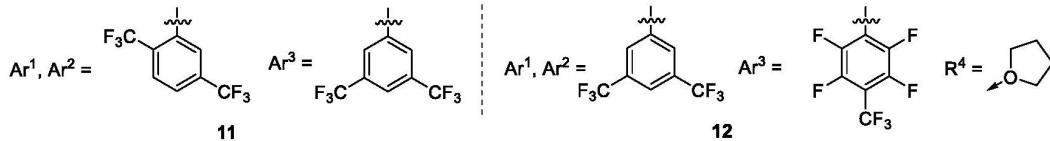
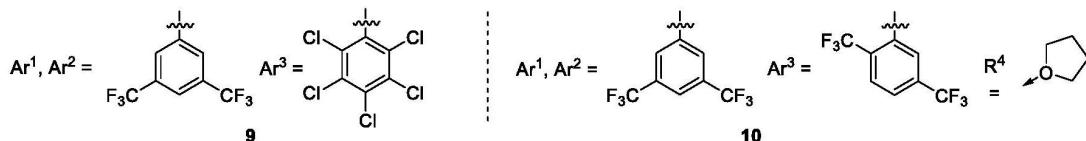
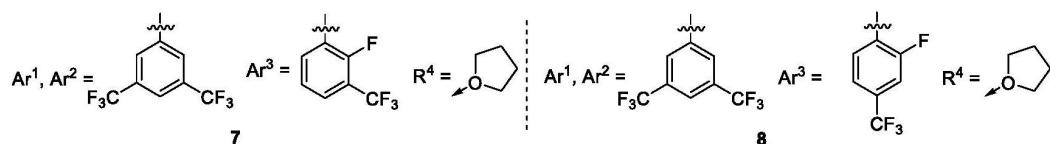
[0200] 添加剂 包括磷酸的酸化剂。

[0201] 具体来说,可使用如上文所讨论的催化剂1到13并且以如下在示例性示意图20中示出的方式,并且考虑在表1中提供的条件,在连续流动反应器中进行以下反应:





[0203]



[0204] 示意图20

[0205] 根据在下表1中概述的条件, 使用P390作为引发剂, 环氧乙烷(EO)作为单体, 和溶剂制备工作实例1到20和比较实例B和C的多元醇。参考表1, 根据下文所讨论的计算方法确定EO结合焓和醛的活化势垒。

[0206] 表1

	催化剂	催化剂浓度 (ppm)	时间 (分钟)	温度 (°C)	EO 结合焓 (kcal/mol)	醛的活化势垒 (kcal/mol)
Ex. A	-	-	10	90	n/a	n/a
Ex. B	A	1000	10	90	-12.2	3.2
Ex. C			20			
Ex. 1	1	1000	10	90	-12.6	5.0
Ex. 2			20			
Ex. 3	2	1000	10	90	-12.9	3.8
Ex. 4			20			
Ex. 5	3	1000	10	90	-11.3	7.3
Ex. 6			20			
Ex. 7	4	1000	10	90	-11.4	6.7
Ex. 8			20			
Ex. 9	5	1000	10	90	-10.1	6.1
Ex. 10			20			
Ex. 11	6	1000	10	90	-10.9	6.0
Ex. 12			20			
Ex. 13	7	1000	10	90	-12.7	6.3
Ex. 14			20			
Ex. 15	8	1000	10	90	-14.6	6.4
Ex. 16			20			
Ex. 17	10	1000	10	90	-9.5	9.0
Ex. 18			20			
Ex. 19	13	1000	10	90	-12.5	5.7
Ex. 20			20			

[0207] [0208] 比较实例A为可在没有催化剂的情况下运行的阴性对照实验。可通过在管状反应器中于90°C下混合引发剂和环氧乙烷10分钟来进行此实例。

[0209] 用于工作实例1到20和比较实例B和C的多元醇样品可在可使用的可购自Vapourtec Inc.的微反应器的连续流反应器中制备。对于实例,可将纯EO单体经由压力缸在50psig下进料到泵。包含溶剂的溶剂贮存器可连接到另一个泵。可利用2mL注射环管将指定的催化剂和引发剂的溶液(如60wt%的P390于二丙二醇二甲醚中)引入系统。通过控制流速,将催化剂和起始剂以规定的速率引入到流动系统。将EO单体和引发剂-催化剂-溶剂溶液在混合单元中合并,并且进料到2mL不锈钢盘管反应器。设定在250psig下的背压调节器可用于控制系统压力并且辅助EO保留在液相中。可在连续压力反应器中装入0.1mL/min的引发剂-催化剂-溶剂混合物。可将环氧乙烷以0.1mL/min的恒定进料速率进料到反应器。一旦将引发剂-催化剂-溶剂混合物引入样品环管,可将第一个5.13mL的产物混合物转移到由3wt%的氢氧化钾水溶液组成的洗涤器中。可收集下一个3.04mL的产物混合物,并且通过MALDI光谱分析。

[0210] 在表1中的温度为在反应器中的温度。时间为停留时间,其如下定义:

$$\text{停留时间} = \frac{\text{反应器体积}}{(\text{泵A的流动速率} + \text{泵B的流动速率})}$$

[0211] [0212] 当泵A和B的流动速率为0.1mL/min时,

$$\text{停留时间} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.1 + 0.1) \text{ mL/min}} = 10 \text{ min}$$

[0214] 当泵A和B的流动速率为0.05mL/min时，

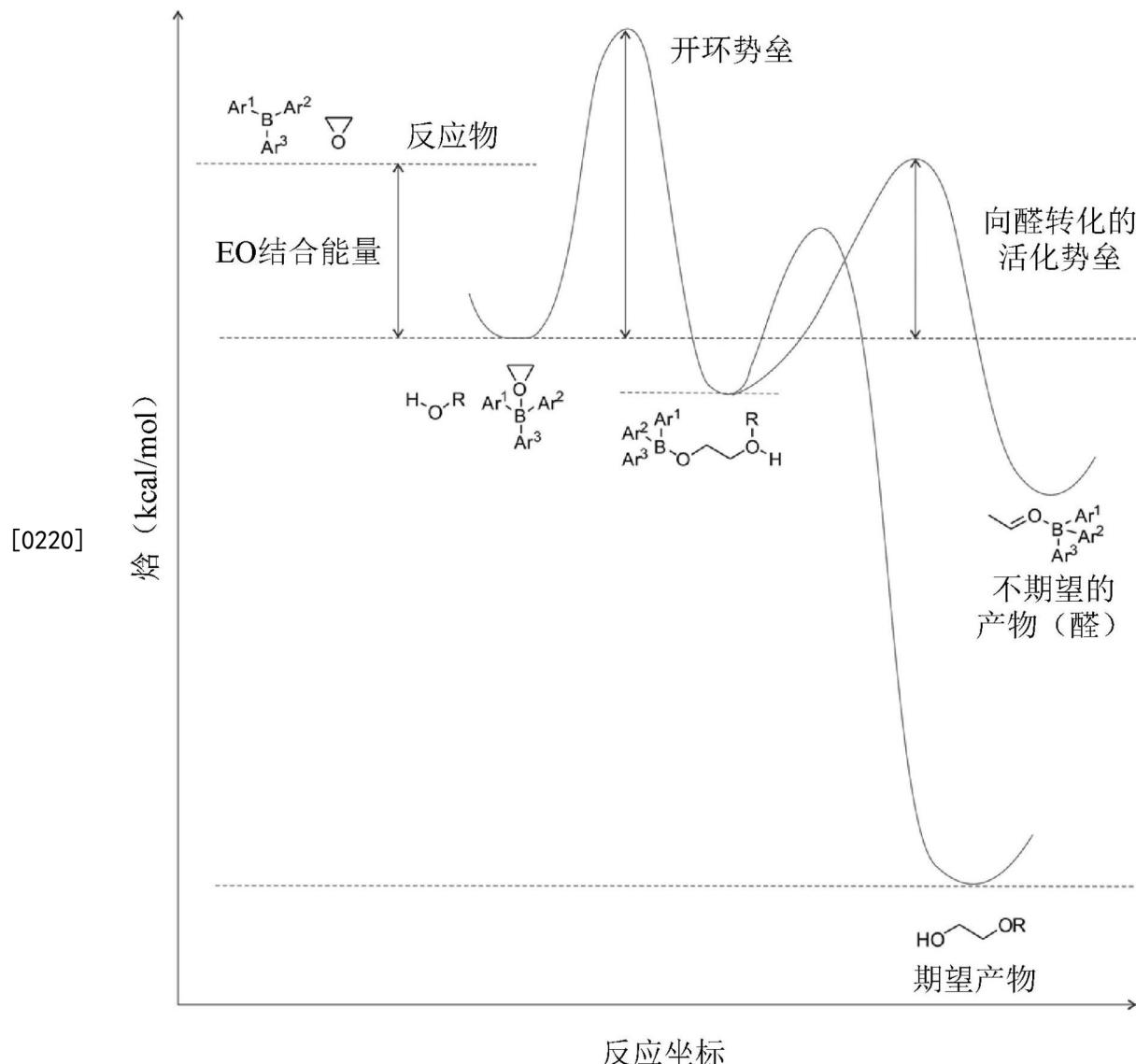
$$[0215] \text{停留时间} = \frac{2 \text{ } mL}{(0.05 + 0.05) \text{ } mL/min} = 20 \text{ } min$$

[0216] 在聚合反应中所实现的数均分子量 ( $M_n$ ) 可取决于所形成的挥发性副产物 (例如乙醛) 的量。举例来说, 较高水平的挥发性副产物可产生显著低于理论  $M_n$  的  $M_n$ 。相反, 低水平的挥发性副产物可帮助实现接近理论  $M_n$  的  $M_n$ 。可期望实现接近理论  $M_n$  的  $M_n$ 。

[0217] PDI 定义为重均分子量 ( $M_w$ ) 与数均分子量 ( $M_n$ ) 的比率。PDI 可表示缩醛偶联程度的量度, 因为此反应可有效地使分子量加倍。因此, 在相似的  $M_n$  值下 PDI 的比较可提供对用于烷氧基化 (预期反应) 与异构化和缩醛化的催化剂的选择性的量度。对于较高的化学选择性, 较低的 PDI 可为优选的。

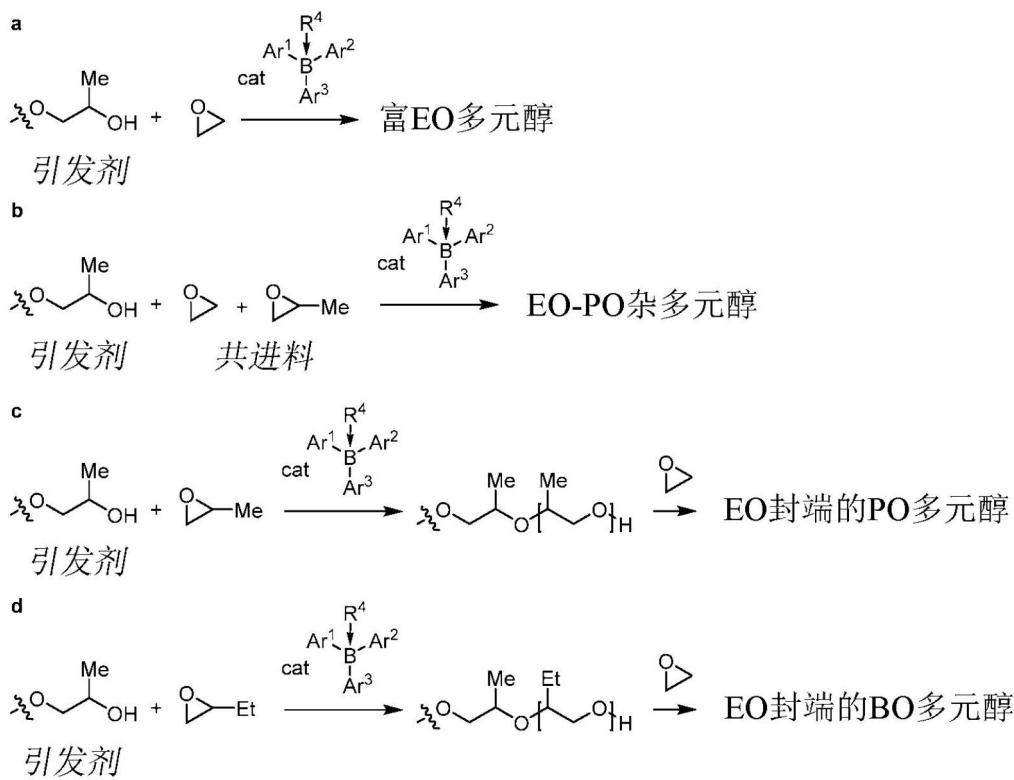
[0218] 相对于由游离催化剂 (其中  $R^4$  不存在) 和 EO 组成的静止状态计算 EO 结合焓。为了较高的活性, 有利的结合 (较高的负值, 例如大于 -9.0 kcal/mol、大于 -10.0 kcal/mol 等) 为优选的。参考表 1, 可看出对催化剂 1 和 2 的计算提供有利的 EO 结合焓, 使得实现有利的活性。活性的另一种量度为下文示出的开环势垒。对于较高的活性, 较低的开环势垒为优选的。

[0219] 醛的活化势垒决定形成的醛和缩醛的量, 如下所示。对于较低水平的醛和随后的缩醛形成, 较高的活化势垒为优选的。



[0221] 参考工作实例1到20和比较实例B和C,与催化剂A相比,发现催化剂1到8、10和13的不期望产物的活化势垒(与期望EO含量的聚醚多元醇的活化势垒相比)可显著较高。如此出乎意料地发现,与催化剂A相比,催化剂1到8、10和13的结构使期望产物的产率提高。

[0222] 考虑在表2到8中提供的条件并且根据示意图21,使用下文指定的催化剂,使用变化的引发剂和单体以半分批法进行另外的工作实例21到29和比较实例C、D和E:



[0224] 示意图21

[0225] 参考表2到8, Init是指使用的引发剂, Mon是指使用的单体, 并且M/I是指使用的单体与引发剂的比率。使用的单体为环氧乙烷(EO), 或环氧丙烷(PO)-环氧乙烷(EO)共进料, 或环氧丙烷(PO), 随后环氧乙烷(EO)封端, 或环氧丁烷(BO), 随后环氧乙烷(EO)封端。

[0226] 表2 (EO进料)

[0227]		Init	Mon	M/I 比率	催化剂	催化剂浓度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	产率 (%)
	Ex. C	P390	EO	10	A	250	55	790	1.36	60
	Ex. 21	P390	EO	10	<b>10</b>	250	55	929	1.28	81

[0228] 表3 (EO进料)

[0229]		Init	Mon	M/I 比率	催化剂	催化剂浓度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	产率 (%)
	Ex. D	P390	EO	10	A	500	55	888	1.49	79
	Ex. 22	P390	EO	10	<b>6</b>	500	55	992	1.10	92

[0231]		Init	Mon 1	Mon 2	催化剂	催化剂浓度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	产率 (%)
	Ex. 23	P390	PO	EO	<b>10</b>	250	90	948	1.27	87
	Ex. 24	P390	EO	10	<b>13</b>	500	55	1054	1.18	87

[0230] 表4 (PO、EO共进料)

[0231]		Init	Mon 1	Mon 2	催化剂	催化剂浓度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	产率 (%)
	Ex. 25	P390	PO	EO	<b>10</b>	250	90	924	1.08	91

[0232] 表5 (PO、EO共进料)

[0233]		<b>Init</b>	<b>Mon 1</b>	<b>Mon 2</b>	<b>催化剂</b>	<b>催化剂浓度 (ppm)</b>	<b>温度 (°C)</b>	<b>Mn</b>	<b>PDI</b>	<b>产率 (%)</b>
	Ex. E	P390	PO	EO	A	250	55	2112	1.23	90
	<b>Ex. 26</b>	P390	PO	EO	<b>10</b>	250	55	2190	1.08	94

[0234] 表6 (PO、EO共进料)

[0235]		<b>Init</b>	<b>Mon 1</b>	<b>Mon 2</b>	<b>催化剂</b>	<b>催化剂浓度 (ppm)</b>	<b>温度 (°C)</b>	<b>Mn</b>	<b>PDI</b>	<b>产率 (%)</b>
	<b>Ex. 27</b>	V230-064	PO	EO	<b>10</b>	250	55	4956	1.15	89

[0236] 表7 (PO然后EO封端)

[0237]		<b>Init</b>	<b>Mon 1</b>	<b>Mon 2</b>	<b>催化剂</b>	<b>催化剂浓度 (ppm)</b>	<b>温度 (°C)</b>	<b>Mn</b>	<b>PDI</b>	<b>产率 (%)</b>
	<b>Ex. 28</b>	V2070	PO	EO	<b>6</b>	500	55	3864	1.14	94

[0238] 表8 (B0然后EO封端)

[0239]		<b>Init</b>	<b>Mon 1</b>	<b>Mon 2</b>	<b>催化剂</b>	<b>催化剂浓度 (ppm)</b>	<b>温度 (°C)</b>	<b>Mn</b>	<b>PDI</b>	<b>产率 (%)</b>
	<b>Ex. 29</b>	P390	BO	EO	<b>6</b>	500	55	1931	1.07	~100

[0240] 对于工作实例21到29以及比较实例C、D和E, 测量在所得多元醇样品中期望产物的产率百分比(以所得多元醇样品的总重量计)。参考表2到8, 可看出与催化剂A相比, 当使用根据示例性实施例的催化剂时, 期望产物的产率显著较高。

[0241] 关于表9, 可期望具有较高的伯羟基含量。考虑在表9中所提供的条件, 在使用下文所指定的催化剂的半分批法中, 进行另外的工作实例30和31以及比较实例F。参考表9, Init是指使用的引发剂, Mon是指使用的单体, 并且M/I是指使用的单体与引发剂的比率。

[0242] 表9

[0243]		<b>Init</b>	<b>Mon</b>	<b>M/I 比率</b>	<b>催化剂</b>	<b>催化剂浓度 (ppm)</b>	<b>温度 (°C)</b>	<b>1°OH(%)</b>
	Ex. F	P390	PO	27.5	B	250	55	45
	<b>Ex. 30</b>	P390	PO	27.5	<b>10</b>	250	55	50
	<b>Ex. 31</b>	P390	PO	27.5	<b>11</b>	250	55	65

[0244] 参考表9, 可看出与催化剂B相比, 催化剂10和11在PO聚合步骤结束时的伯羟基含量显著较高。与催化剂B相比, 据相信, 添加不同氟烷基取代的苯基和/或不同氟/氯取代的苯基用以改进在最终多元醇中的伯羟基含量。

[0245] 对于半分批烷氧基化反应, 使用三种程序中的一个将引发剂干燥并装入压力反应器中。

[0246] 程序A: 将不锈钢圆筒在125°C下的烘箱中干燥6h。在氮气流下冷却圆筒。在氮气吹扫下, 将空的Parr反应器在140°C的夹套温度下干燥1h。将引发剂在玻璃器皿中在65毫巴的真空下于110°C干燥2h, 并且然后在真空下转移到不锈钢圆筒。称量圆筒并且使用氮气压力将其内容物转移到Parr反应器。在转移之后称量圆筒以确定装入Parr反应器的量。

[0247] 程序B: 经由漏斗将引发剂直接装入到Parr反应器。在氮气吹扫下, 在反应器中于120°C执行干燥120分钟。

[0248] 程序C: 经由漏斗将引发剂直接装入Parr反应器。在氮气吹扫下, 在反应器中于140°C执行干燥180分钟。

[0249] 比较实例C(表2)：使用程序A将600mL压力反应器中装入66.8克VORANOL<sup>TM</sup>P390，即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂A(42mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后，停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。通过反应器入口添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(100.1g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料，使反应混合物在55℃下蒸煮35分钟。将反应器排气，并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(100.2g, 60%)。数均分子量=790(通过凝胶渗透色谱法)；多分散指数(PDI)=1.36(通过凝胶渗透色谱法)。

[0250] 工作实例21(表2)：使用程序A将600mL压力反应器中装入63.1克VORANOL<sup>TM</sup>P390，即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂10(38mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后，停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。通过反应器入口添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(90.3g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料，使反应混合物在55℃下蒸煮35分钟。将反应器排气，并将反应混合物加热到90℃且吹扫35分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(124g, 81%)。数均分子量=929(通过凝胶渗透色谱法)；多分散指数(PDI)=1.28(通过凝胶渗透色谱法)。

[0251] 比较实例D(表3)：使用程序A将600mL压力反应器中装入55.2克VORANOL<sup>TM</sup>P390，即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂A(70mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后，停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。通过反应器入口添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(84.3g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料，使反应混合物在55℃下蒸煮50分钟。将反应器排气，并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(111.1g, 79%)。数均分子量=888(通过凝胶渗透色谱法)；多分散指数(PDI)=1.49(通过凝胶渗透色谱法)。

[0252] 工作实例22(表3)：使用程序A将600mL压力反应器中装入59.7克VORANOL<sup>TM</sup>P390，即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂6(75mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后，停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。通过反应器入口添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(89.3g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料，使反应混合物在55℃下蒸煮65分钟。将反应器排气，并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(136.6g, 92%)。数均分子量=992(通过凝胶渗透色谱法)；多分散指数(PDI)=1.10(通过凝胶渗透色谱法)。

[0253] 工作实例23(表3)：使用程序A将600mL压力反应器中装入63.5克VORANOL<sup>TM</sup>P390，即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂8(79mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后，停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。通过反应器入口添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(95.7g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料，使反应混合物在55℃下蒸煮20分钟。将反应器排气，并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(138.4g, 87%)。数均分子量=948(通过凝胶渗透色

谱法) ; 多分散指数 (PDI) = 1.27 (通过凝胶渗透色谱法)。

[0254] 工作实例24(表3) : 使用程序A将600mL压力反应器中装入59.7克VORANOL<sup>TM</sup>P390, 即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂13 (75mg) 于无水四氢呋喃 (2mL) 中的溶液。在吹扫5分钟之后, 停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。通过反应器入口添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷 (95.0g) 添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料, 使反应混合物在55℃下蒸煮50分钟。将反应器排气, 并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物 (137.1g, 87%)。数均分子量=1054 (通过凝胶渗透色谱法) ; 多分散指数 (PDI) = 1.18 (通过凝胶渗透色谱法)。

[0255] 工作实例25(表4) : 使用程序B将600mL压力反应器中装入59.8克VORANOL<sup>TM</sup>P390, 即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂10 (37mg) 于无水四氢呋喃 (2mL) 中的溶液。在吹扫5分钟之后, 停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在90℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧丙烷 (44.9g) 添加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料, 使反应在90℃下蒸煮20分钟。将反应器排气并关闭。环氧丙烷和环氧乙烷分别在0.75和0.2g/min的进料速率下共进料。在添加环氧丙烷 (36.0g) 和环氧乙烷 (9.5g) 之后, 使反应混合物在90℃下蒸煮35分钟。将反应器排气并且用氮气吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物 (135.9g, 91%)。数均分子量=924 (通过凝胶渗透色谱法) ; 多分散指数 (PDI) = 1.08 (通过凝胶渗透色谱法)。

[0256] 比较实例E(表5) : 使用程序A将600mL压力反应器中装入65.9克VORANOL<sup>TM</sup>P390, 即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂A (82mg) 于无水四氢呋喃 (2mL) 中的溶液。在吹扫5分钟之后, 停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.25g/min的恒定进料速率下将环氧丙烷 (165g) 添加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料, 使反应在55℃下蒸煮30分钟。将反应器排气并关闭。环氧丙烷和环氧乙烷分别在1.0和0.25g/min的进料速率下共进料。在添加环氧丙烷 (79.4g) 和环氧乙烷 (19.9g) 之后, 使反应混合物在90℃下蒸煮20分钟。将反应器排气, 并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物 (296.4g, 90%)。数均分子量=2112 (通过凝胶渗透色谱法) ; 多分散指数 (PDI) = 1.23 (通过凝胶渗透色谱法)。

[0257] 工作实例26(表5) : 使用程序A将600mL压力反应器中装入60.5克VORANOL<sup>TM</sup>P390, 即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂10 (76mg) 于无水四氢呋喃 (2mL) 中的溶液。在吹扫5分钟之后, 停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.25g/min的恒定进料速率下将环氧丙烷 (151.5g) 添加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料, 使反应在55℃下蒸煮20分钟。将反应器排气并关闭。环氧丙烷和环氧乙烷分别在1.0和0.25g/min的进料速率下共进料。在添加环氧丙烷 (73.3g) 和环氧乙烷 (18.1g) 之后, 使反应混合物在90℃下蒸煮20分钟。将反应器排气, 并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物 (285g, 94%)。数均分子量=2190 (通过凝胶渗透色谱法) ; 多分散指数 (PDI) = 1.08 (通过凝胶渗透色谱法)。

[0258] 工作实例27(表6) : 使用程序A将600mL压力反应器中装入240克VORANOL<sup>TM</sup>230-064, 数均分子量为2700的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化

剂10(111mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后,停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.25g/min的恒定进料速率下将环氧丙烷(103.1g)添加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料,使反应在55℃下蒸煮15分钟。将反应器排气并关闭。环氧丙烷和环氧乙烷分别在0.85和0.4g/min的进料速率下共进料。在添加环氧丙烷(65.1g)和环氧乙烷(30.1g)之后,使反应混合物在55℃下蒸煮30分钟。将反应器排气,并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(396.7g,89%)。数均分子量=4956(通过凝胶渗透色谱法);多分散指数(PDI)=1.15(通过凝胶渗透色谱法)。

[0259] 工作实例28(表7):使用程序C将600mL压力反应器中装入56.6克VORANOL<sup>TM</sup>2070,数均分子量为700的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂6(200mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后,停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和2.0mL/min的恒定进料速率下将环氧丙烷(376mL)添加到反应器中。一旦完成环氧丙烷进料,使反应混合物在55℃下蒸煮20分钟。排出反应混合物,并且添加氮气以使顶部空间呈惰性。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(32g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料,使反应混合物在55℃下蒸煮27分钟。将反应器排气,并将反应混合物加热到90℃且吹扫30分钟。将反应混合物冷却到60℃并且收集产物(377.7g,94%)。数均分子量=3864(通过凝胶渗透色谱法);多分散指数(PDI)=1.14(通过凝胶渗透色谱法)。

[0260] 工作实例29(表8):使用程序C将500mL压力反应器中装入65.0克VORANOL<sup>TM</sup>P390,即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)三醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂6(163mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后,停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.25g/min的恒定进料速率下将环氧丁烷(231.1g)添加到反应器。一旦完成环氧丁烷进料,使反应在55℃下蒸煮20分钟。在55℃的反应温度和0.75g/min的恒定进料速率下将环氧乙烷(28.6g)添加到反应器。一旦完成环氧乙烷进料,使反应混合物在55℃下蒸煮45分钟。排出反应混合物,并且添加氮气以使顶部空间呈惰性。将反应混合物在90℃下吹扫30分钟,冷却到60℃,并且收集产物(325g,100%)。数均分子量=1931(通过凝胶渗透色谱法);多分散指数(PDI)=1.07(通过凝胶渗透色谱法)

[0261] 比较实例F(表9):使用程序C将600mL压力反应器中装入60.7克VORANOL<sup>TM</sup>P390,即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)二醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂B(76mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后,停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.5mL/min的恒定进料速率下将环氧丙烷(294.9mL)添加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料,使反应在55℃下蒸煮25分钟。排出反应混合物并且在氮气吹扫下加热到90℃。将反应混合物在90℃下吹扫30分钟,冷却到60℃,并且收集产物(292.4g,98%)。数均分子量=2060(通过凝胶渗透色谱法);多分散指数(PDI)=1.08(通过凝胶渗透色谱法);伯羟基含量=45%(通过用三氟乙酸酐进行衍生作用,随后通过<sup>19</sup>F NMR光谱)。

[0262] 工作实例30(表9):使用程序A将600mL压力反应器中装入67.3克VORANOL<sup>TM</sup>P390,即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)二醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂10(84mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后,停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.25g/min的恒定进料速率下将环氧丙烷(269.5g)添

加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料,使反应在55℃下蒸煮20分钟。排出反应混合物并且在氮气吹扫下加热到90℃。将反应混合物在90℃下吹扫30分钟,冷却到60℃,并且收集产物(315g,94%)。数均分子量=2157(通过凝胶渗透色谱法);多分散指数(PDI)=1.05(通过凝胶渗透色谱法);伯羟基含量=50%(通过用三氟乙酸酐进行衍生作用,随后通过<sup>19</sup>F NMR光谱)。

[0263] 工作实例31(表9):使用程序A将600mL压力反应器中装入67.5克VORANOL<sup>TM</sup>P390,即一种数均分子量为400的聚(环氧丙烷)二醇。在氮气吹扫下通过样品添加端口一次性添加催化剂11(84mg)于无水四氢呋喃(2mL)中的溶液。在吹扫5分钟之后,停止氮气吹扫并且关闭反应器出口。在55℃的反应温度和1.25g/min的恒定进料速率下将环氧丙烷(269.9g)添加到反应器。一旦完成环氧丙烷进料,使反应在55℃下蒸煮20分钟。排出反应混合物并且在氮气吹扫下加热到90℃。将反应混合物在90℃下吹扫30分钟,冷却到60℃,并且收集产物(313.4g,93%)。数均分子量=2102(通过凝胶渗透色谱法);多分散指数(PDI)=1.06(通过凝胶渗透色谱法);伯羟基含量=65%(通过用三氟乙酸酐进行衍生作用,随后通过<sup>19</sup>F NMR光谱)。

[0264] 用于制备聚醚多元醇的方法可使用连续双催化剂方法以连续或半分批法进行,类似于国际公开第W0 2016/064698号,其以引用的方式并入。

[0265] 下文描述关于实例分析方法:

[0266] 对于半分批产物的M<sub>n</sub>的确定:凝胶渗透色谱法(GPC)分析用于确定数均分子量(M<sub>n</sub>),其使用四个串联连接的PLgel有机GPC柱(3μm,安捷伦公司(Agilent Inc.))并且四氢呋喃作为洗脱剂在1.0mL/min的流动速率下进行。色谱柱温度为40℃。VORANOL<sup>TM</sup>CP 6001、VORANOL<sup>TM</sup>210、230-660和230-056N用作标准物。

[0267] 确定半分批反应的产率百分比:

$$[0268] \text{产率}(\%) = \frac{\text{在 } 90^\circ\text{C} \text{ 下用氮气吹扫 } 30 \text{ 分钟后产物的重量}}{\text{产物理论重量, 基于 } \frac{M}{I} \text{ 比率}} \times 100$$

[0269] 用于确定醛结合焓和活化势垒的计算方法:处于基态和过渡态的所有物种的结构使用密度泛函理论(DFT)以B3LYP/6-31+g\*\*水平优化(例如参见Becke,A.D.《化学物理杂志》(J.Chem.Phys.)》1993,98,5648;Lee,C.等人,《物理快报B(Phys.Rev.B)》1988,37,785;以及Miehlich,B.等人《化学物理快报(Chem.Phys.Lett.)》1989,157,200;Ditchfield,R.等人,《化学物理杂志》1971,54,724;Hehre,W.J.等人,《化学物理杂志》1972,56,2257;以及Gordon,M.S.《化学物理快报》1980,76,163)。通过使用像可极化连续体模型(CPCM)的导体包括电介质的影响,其中二乙醚(ε=4.2)用作选择的介质。通过使用Grimmae的D3版本以及Becke-Johnson阻尼来包括色散相互作用。执行基态几何形状的振动分析,并且假想频率的不足用于确认势能面(PES)的最小值。对过渡态几何形状的相同分析指定一个假想频率。在后一种情况下,GaussView程序用于以假想频率可视化振动模式,以确保原子沿期望反应坐标移动。对于基态和过渡态几何形状,通过将零点能量增加到电子能量,使用振动分析来计算在298K处的焓(H<sub>298</sub>)。所有计算使用G09套装程序执行。在开环构形中与环氧乙烷(E0)结合(BH)和氨基移位以形成醛(ΔH<sub>3</sub><sup>‡</sup>)计算的焓醛在表1中列出。假设硼烷催化剂的高活性需

要强结合焓(大-ve数)。此外,为了避免缩醛形成,期望高 $\Delta H_{3\ddagger}$ ,导致高化学选择性。

[0270] 游离(或可及)体积的计算确定:一旦使用上述方法获得游离催化剂(其中催化剂未与任选的R<sup>4</sup> Lewis碱键合)或配位络合物(其中催化剂与任选的R<sup>4</sup>路易斯碱键合)的优化的几何形状在B原子周围放置半径为3.0 Å的球体(此球体的体积表示为V1)。然后将球体放置在其它原子上;这些球的半径选择为各个原子的范德华力半径。使用Monte Carlo积分技术计算以在通过其它原子上的球遮挡的以B为中心的球的体积。遮挡的体积表示为V2。使用以下等式计算自由体积(FV):

[0271] FV=1-(V2/V1)

[0272] FV描述符在0和1之间变化。该技术是使用Pipeline Pilot工具套件实现。在文献中使用此程序来了解键解离趋势。