



(10) 授权公告号 CN 111225938 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 201880067373.7

(22) 申请日 2018.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111225938 A

(43) 申请公布日 2020.06.02

(30) 优先权数据

62/558425 2017.09.14 US

62/558416 2017.09.14 US

62/559793 2017.09.18 US

62/559803 2017.09.18 US

62/635649 2018.02.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/051004 2018.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/055742 EN 2019.03.21

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 A·拉古拉曼 W·H·希斯
B·D·霍克 余旺林
S·穆霍帕德亚 H·A·斯平尼
D·R·威尔逊

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 1340780 A1, 2003.09.03
WO 2008123323 A1, 2008.10.16
CN 107075108 A, 2017.08.18

审查员 项睿

权利要求书2页 说明书39页

(54) 发明名称

制造表面活性剂和润滑剂的方法

(57) 摘要

一种产生醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂的方法,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,所述低分子量引发剂的标称羟基官能度为至少1,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、镓、铟或铊, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立, R^1 包括第一氟烷基取代的苯基, R^2 包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基, R^3 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^4 包括官能团或官能聚合物基团, R^1 与 R^2 和 R^3 中的至少一个不同。所述方法进一步包括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醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂。

1. 一种产生醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂的方法,所述方法包含:

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1,且数均分子量由凝胶渗透色谱法测量为小于3,000g/mol,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、镓、铋或铊, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立, R^1 包括第一氟烷基取代的苯基, R^2 包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基, R^3 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^4 包括官能团或官能聚合物基团, R^1 与 R^2 和 R^3 中的至少一个不同;并且

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醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂,

其中所述官能团或官能聚合物基团为含有以下至少一种的分子:水、醇、烷氧基、酮、酯、有机硅氧烷、胺、膦和脒。

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^2 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^3 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^2 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^3 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^2 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^3 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^2 为所述第一氟/氯取代的苯基,并且 R^3 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^2 和 R^3 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^1 、 R^2 和 R^3 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1到7中任一项所述的方法,其中所述路易斯酸催化剂具有所述通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ 。

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

11. 根据权利要求1到7中任一项所述的方法,其中所述醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂的产率为至少60%,其中所述产率为(环氧乙烷封端的醇的实际产率)/(环氧乙烷封端的醇的理论产率) $\times 100\%$ 。

12. 根据权利要求1到7中任一项所述的方法,其中所述低分子量引发剂为数均分子量小于3,000g/mol的仲醇,并且所述醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂为仲醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂。

13.一种使用根据权利要求1到12中任一项所述的方法制备的醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂。

14.一种组合物,其包括使用根据权利要求1到12中任一项所述的方法制备的所述醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂。

制造表面活性剂和润滑剂的方法

技术领域

[0001] 实施例涉及使用至少一种路易斯酸催化剂制造醇乙氧基化物表面活性剂和润滑剂的方法；使用至少路易斯酸催化剂制备的醇乙氧基化物表面活性剂和润滑剂；和/或包括使用至少路易斯酸催化剂制备的醇乙氧基化物表面活性剂和润滑剂的产物/组合物。

背景技术

[0002] 聚醚醇（即多元醇和单醇）通过在起始剂化合物（也称为引发剂）和催化剂存在下聚合环氧烷产生。起始剂化合物具有一种或多种官能团，环氧烷可以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醇将具有的羟基数目。诸如醇乙氧基化物的聚醚醇可适用作例如表面活性剂和润滑剂。

[0003] 醇乙氧基化物可例如通过在为 C_6-C_{24} 醇的起始剂化合物或此类醇与催化剂的混合物的存在下聚合至少环氧乙烷来产生。已经开发出各种催化剂和工艺技术以制成有商业价值的聚醚醇，如醇乙氧基化物产品。

[0004] 关于用于形成聚醚醇的催化剂，制造正在朝向使用双金属氰化物（DMC）催化剂代替碱金属催化剂（如基于KOH的催化剂）的方向发展。DMC催化剂的缺点在于其不能够将环氧乙烷有效地聚合到起始剂化合物上，如美国专利第7,645,717号中所教导。DMC催化剂的缺点在于其活化可能较为缓慢，如在美国专利第9,040,657号中所教导。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催化剂从无活性形式原位变为使环氧烷快速聚合的高活性形式，只要催化剂保持活性。此催化剂诱导期通常为在将环氧烷首先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变为活化的（如例如通过由于消耗已装入反应器中的初始环氧烷而引起反应器压力下降所指示），然后继续环氧烷进料。在催化剂已变得活化之前，很少或没有聚合发生，使得较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。此类催化剂活化失败可能导致放弃尝试，并且所述过程要从开始再次启动。因此，在最好的情形下，活化过程引起生产率有一定损失，而在最差的情形下，可引起整个批次的起始混合物有所损失。因此，非常希望减少或消除烷氧基化反应开始时的诱导期。

[0005] 目前，碱催化的聚合（例如KOH聚合）为用于醇的最常用乙氧基化方法。在乙氧基化醇用以制成表面活性剂和润滑剂产物中常见的一个问题是醇起始剂化合物的低转化率。醇转化率不足会引起最终产物中剩余非所需的高未反应的醇残余物。最终产物中的醇残余物可能引起气味问题，可能不利地影响产物的性能，和/或在极端情形下，可能使得最终产物不可用。当受阻醇用作起始剂化合物时，低醇起始剂转化率可能变得更成问题。受阻醇的实例包括分支链伯醇和直链或分支链仲醇。将仲醇制成优质醇乙氧基化物表面活性剂和润滑剂产物特别具有挑战性。

[0006] 仲醇乙氧基化物可例如在多个应用领域中适用作高性能非离子表面活性剂和润滑剂。归因于相较于在聚合期间由环氧乙烷开环产生的伯羟基，仲醇中羟基的反应性相对

较低,优质仲醇乙氧基化物产物通常无法通过使用碱催化的乙氧基化方法来制造。当碱催化的乙氧基化方法用于制造仲醇时,大部分起始剂化合物可能不合需要地保持未反应,并且所得乙氧基化产物可具有宽分子量分布(例如基于高分子乙氧基化物组分)。不同于直链或分支链伯醇乙氧基化物,目前仲醇乙氧基化物产物通过使用两步骤乙氧基化方法商业地产生,其中仲醇起始剂化合物首先与少量环氧乙烷在路易斯酸催化剂(例如三氟化硼)存在下反应,以获得低EO加合物作为中间物,从所述加成物经由第二碱催化的乙氧基化方法产生各种等级的乙氧基化产物。两步骤法的复杂性可引起仲醇乙氧基化物的高制造成本。因此,需要可经由单步骤乙氧基化方法产生优质仲醇乙氧基化物产物。

[0007] 已研究DMC催化剂用于制成仲醇乙氧基化物表面活性剂的单步骤乙氧基化方法(例如参见国际公开第W0 2012/071149号)。虽然DMC催化剂可显著增加醇起始剂转化率,但DMC的醇转化率仍可能不足以产生商业上可行的仲醇乙氧基化物表面活性剂。此外,DMC往往会生成在最终产物和/或包括最终产物的调配系统中引起混浊或沉淀问题的高分子聚乙二醇副产物。

[0008] 使用常规路易斯酸催化剂(如单独三氟化硼)以聚合环氧化物的缺点众所周知,例如如美国专利第6,624,321号中所教导。与常规碱催化剂相比,路易斯酸可显著增加受阻醇起始剂转化率。然而,与作为乙氧基化催化剂的三氟化硼相关的缺点为二噁烷的形成。据信,二噁烷通过经由氧鎓盐使聚氧化乙烯降解而形成,这也限制乙氧基化产物可达到的分子量。某些路易斯酸(如三氟化硼)可对醇起始剂化合物的结构敏感,其可引起催化剂分解并释放高度腐蚀性HF副产物,并且在聚合产物的主链中并入氟原子。这可能需要高水平的催化剂负载,其最终需要从所得产物中去除催化剂的后续处理阶段。此外,三氟化硼被认为是有害物质,其也对湿气敏感并且难以处置。

[0009] 例如在美国专利第6,531,566号中所教导,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,并且活性更高。然而,三(五氟苯基)硼烷催化剂产生非所需副反应,引起在多元醇主链中形成醛和缩醛键。

[0010] 例如在国际公开第W0 2016/064698号中公开使用双催化剂包用于产生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产生高分子量链段,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。

[0011] 例如在美国专利公开第2011/0230581号中所教导,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,DMC催化剂用于聚合环氧丙烷(P0)并且KOH催化剂用于促进环氧乙烷(E0)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。

[0012] 例如在美国专利第9,388,271号中所教导,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,在第一步骤中,三(五氟苯基)硼烷催化剂用于聚合P0。在第一步骤期间,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,以便使副产物形成最小化。在第二步骤中,KOH催化剂用于将EO聚合到P0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催化剂残余物。

[0013] 此外,许多聚醚为环氧丙烷和环氧乙烷或1,2-环氧丁烷和环氧乙烷的嵌段共聚物。在此类情况下,当使用碱性氢氧化物或DMC催化剂时,用于聚氧化丙烯嵌段或聚氧化丁烯嵌段的末端氢氧化物是仲醇。正如在仲醇引发剂的乙氧基化中,碱性氢氧化物和DMC催化剂并不提供多元醇聚醚的平衡乙氧基化,因为一旦伯醇由多元醇聚醚的初始转化产生,这些催化剂对于进一步乙氧基化已经乙氧基化的分子相比未乙氧基化分子具有更多选择性。这产生多元醇聚醚上的乙氧基化的量的广泛分散度,甚至达到多元醇聚醚的某些部分根本不具有乙氧基化的程度。

[0014] 因此,对于以一定方式有效地产生醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂(如仲醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂),以便不需要催化剂去除步骤和/或改变路易斯酸催化剂自身的选择性,例如以改进所需的基于环氧乙烷的聚醚醇产物的产率来寻求改进。此外,对于可对受阻醇(例如仲醇)执行单步骤乙氧基化方法以产生有用的醇乙氧基化物表面活性剂,同时如上所述最小化和/或避免当前方法技术的问题的催化剂来寻求改进。此外,对于可用环氧丙烷和/或环氧丁烷进行单催化剂烷氧基化以形成聚合物中间物,随后乙氧基化聚合物中间物(例如,其中聚合物中间物为受阻醇,如仲醇)以产生有用的醇乙氧基化物表面活性剂和润滑剂,同时如上所述最小化和/或避免当前方法技术的问题的催化剂来寻求改进。

发明内容

[0015] 实施例可以通过提供一种产生醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂的方法来实现,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,所述低分子量引发剂的标称羟基官能度为至少1,并且所述聚合催化剂为具有通式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ 或 } 1}$ 的路易斯酸催化剂,而M为硼、铝、镓、铟或铊, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立, R^1 包括第一氟烷基取代的苯基, R^2 包括第二氟烷基取代的苯基或第一氟/氯取代的苯基, R^3 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^4 包括官能团或官能聚合物基团, R^1 与 R^2 和 R^3 中的至少一个不同。所述方法进一步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醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂。

具体实施方式

[0016] 环氧乙烷(E0)是醇乙氧基化物表面活性剂和润滑剂的产生中的重要且广泛使用的单体。E0聚合提供了借助于所得伯羟基端基显著增加醇的亲水性和反应性的机会。E0的均聚物(如某些聚乙二醇)可发现在某些应用中的用途有限,因为其可易于结晶和/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。已提议使用通过将短E0链段(称为E0封端)添加到P0醇所形成的嵌段结构,作为以最小化与可加工性和水亲和力相关的困难的困难的可能方式。另一方法为使E0和P0(例如,混合进料醇)共聚合,形成由E0和P0的统计混合物组成的醇。

[0017] 目前,醇乙氧基化物通常以利用KOH催化的聚合技术的工业规模产生。此外,许多人已发现DMC催化剂通常不能够在商业规模下有效地聚合E0。由于副反应,使用常规路易斯酸聚合E0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。产率在本文中意指产率百分比,众所周知其根据以下等式确定:

[0018] 产率% = (实际产率) / (理论产率) × 100

[0019] 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。

[0020] 此外,如在国际公开第W0 2012/091968号中所论述,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,一些路易斯酸可变得快速失活,并且可能不能够产生高分子量聚合物或获得环氧烷向聚合物的高转化率。此外,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中所论述)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和任选地DMC催化剂可消除对此类处理的需要,同时还提供控制和/或选择性。但是,某些路易斯酸可促进非所需副反应。在醇产物中某些副产物的存在可能需要对所得产物进行额外的精制步骤。

[0021] 因此,实施例涉及某些路易斯酸催化剂,和使用此类路易斯酸催化剂的方法,其可提供关于最小化副反应,如产生非所需副产物的那些和减少所需产物的产率,同时仍然允许精确控制聚合反应的优点。路易斯酸意指可接受一对非键合电子的物质。换句话说,路易斯酸为电子对受体。

[0022] 实施例可涉及提供具有所需高产率的醇乙氧基化物,例如EO封端的聚醚醇和/或使用EO和另一环氧烷的混合进料制备的聚醚醇。EO封端的醇意指在此类链的至少一个末端上添加环氧乙烷(例如仅添加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1,2-环氧丁烷)的预期添加)的聚醚醇链。EO封端可在聚醚醇(例如衍生自环氧丙烷、环氧乙烷和/或1,2-环氧丁烷)上进行。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)的醇产物。对于混合进料方法,共聚EO和另一环氧烷(如环氧丙烷)可在起始剂化合物上进行,并且可引起醇产物的伯羟基含量比单独用环氧丙烷进料制备的更高。

[0023] 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非所需水平发生(取决于所需结果)的缺点。此类副反应的实例为如在下文示意图1中所示的三(五氟苯基)硼烷催化剂-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所需化学选择性。此外,乙醛或其它挥发性副产物的大量形成可导致不佳产率。

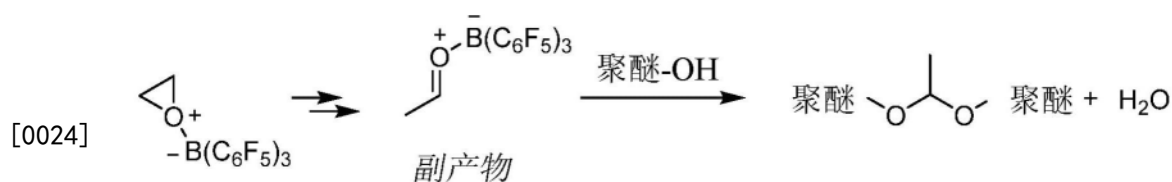


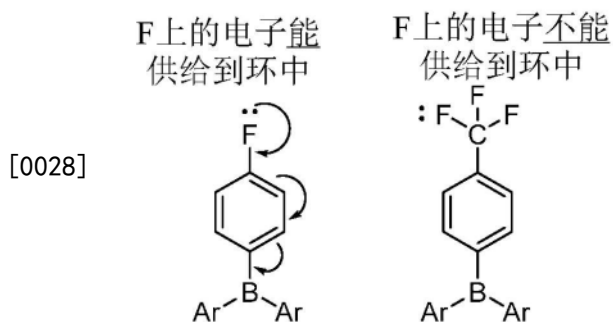
示意图 1

[0025] 此外,与不存在偶合时相比,形成缩醛键的后续乙醛醇偶合反应可产生较高分子量物种(如二聚体),和/或可使分子量控制尤其在商业规模上具有挑战性。同样,由偶合反应产生的水副产物可潜在地消耗单体并引起形成二醇和/或改变三(五氟苯基)硼烷催化剂的催化活性。

[0026] 因此,在例示性实施例中,用于形成聚醚醇(如基于环氧乙烷的醇)的反应系统使用使副反应最小化且可任选地与DMC催化剂组合的路易斯酸催化剂(例如以使得对于所得

聚醚醇并不需要过滤和酸精制/中和的低量)。举例来说,提议使用具有氟烷基取代的苯基的三芳基硼烷催化剂,其可允许关于选择性地最小化副反应的改进,以便改进所需基于E0的产物的产率和/或用于聚合反应(如E0封端反应)的精确控制。

[0027] 具体来说,已发现含有氟烷基取代基的三芳基硼烷催化剂可显著减少副反应,引起在主链中的缩醛键减少。据信,氟烷基可赋予金属(如硼)活性中心独特的特性。举例来说,对位中的氟基团的哈米特常数(Hammett constant) (σ) $\sigma_p = 0.06$,而对位中的 CF_3 基团的哈米特常数为0.54。如此, CF_3 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。



[0029] 实施例涉及用高产率和低量的未反应的起始剂化合物形成聚醚醇(例如基于环氧乙烷的醇)。聚醚醇可具有低乙氧基化程度。乙氧基化程度意指每摩尔起始剂的E0摩尔数。举例来说,聚醚醇的乙氧基化程度可为每摩尔起始剂小于12摩尔、大于2摩尔、大于3摩尔、大于5摩尔等E0。聚醚醇可具有相对较高数均分子量(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)。聚醚醇可具有指定伯羟基含量(例如按羟基的总数计30%到90%)。举例来说,路易斯酸催化剂可用于使得所需量的环氧乙烷封端用于所得聚醚醇,作为实现所需伯羟基含量的手段。可在用于特定最终用途应用之后寻求某些伯羟基含量值。

[0030] 根据例示性实施例,用于形成聚醚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,路易斯酸催化剂可以在没有DMC催化剂的情况下使用,或DMC催化剂和路易斯酸催化剂可以同时或依序添加。举例来说,在DMC-路易斯酸双催化剂系统中,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,并且使其在比添加DMC催化剂的温度低的温度下反应。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℃到160℃)低的温度范围(例如60℃到115℃)下为活性的。

[0031] 聚醚醇包括具有多个醚键的多元醇。例示性聚醚醇包括聚醚杂化醇(如聚醚碳酸酯醇和聚醚酯醇)。聚醚醇通过聚合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(即,起始剂化合物)的引发剂组分来产生。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疏水性、分子量控制并且确定一元醇或多元醇产物将具有的羟基数目。聚醚碳酸酯可通过聚合二氧化碳、至少一种环氧烷和引发剂化合物来产生。聚醚酯可通过聚合至少一种环氧烷与羧酸引发剂来产生。

[0032] 路易斯酸催化剂

[0033] 根据例示性实施例,路易斯酸催化剂具有通式 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_{0\text{或}1}$,而M为硼、铝、镓、铟或铊, R^1 包括第一氟烷基取代的苯基, R^2 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^3 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^4 为官能团或官能聚合物基团。通式中的M可作为金属盐离子或作为式的经整体键结的部分而存在。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自彼此独立,例如 R^1 的氟烷基取代的苯基可与 R^2 的氟烷基取代的苯基相同或不同。虽然, R^1 与 R^2 和 R^3 中的至少一个不同,使得 R^1 、 R^2 和 R^3 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^1 可与 R^2 或 R^3 相同或可不相同。

[0034] R^1 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^2 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^3 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^4 可包括官能团或官能聚合物基团,或基本上由官能团或官能聚合物基团组成。

[0035] 关于 R^1 、 R^2 和 R^3 ,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 $C_nH_mF_{2n+1-m}$,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^1 、 R^2 或 R^3 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)。

[0036] 关于 R^2 和 R^3 ,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论述的结构 $C_nH_mF_{2n+1-m}$ 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而与氟烷基取代的苯基区分。

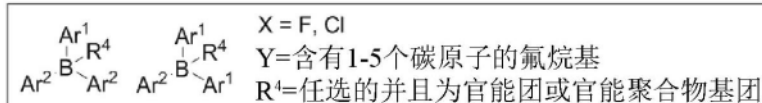
[0037] 关于任选的 R^4 ,官能团或官能聚合物基团可为与路易斯酸催化剂(例如基于硼的路易斯酸催化剂)形成络合物的路易斯碱和/或含有至少一个可用以与路易斯酸形成配位键的电子对的分子或部分。路易斯碱可为聚合路易斯碱。官能团或官能聚合物基团意指含有以下至少一种的分子:水、醇、烷氧基(实例包括直链或分支链醚和环醚)、酮、酯、有机硅氧烷、胺、膦、胍和其取代的类似物。醇、直链或分支链醚、环醚、酮、酯、烷氧基、有机硅氧烷和胍中的每一种可包括2-20个碳原子、2-12个碳原子、2-8个碳原子和/或3-6个碳原子。

[0038] 举例来说,官能团或官能聚合物基团可具有式 $(OYH)_n$,而O为O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,可使用可与路易斯酸催化剂如基于硼的路易斯酸催化组合的其它已知官能聚合物基团。例示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。例示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。

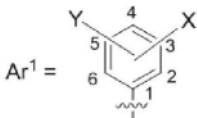
[0039] 根据例示性实施例,路易斯酸催化剂可具有以下结构,,其包括至少一个在苯基上取代的氟烷基(Y),而所述苯基为至少两个不同的取代基团(即, Ar^1 和 Ar^2)和任选地至少一个在另一个苯基上取代的氟或氯(X)。

[0040] 此外,路易斯酸催化剂可具有以下结构:

[0041]



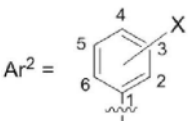
[0042]



[0043] Y可附接至位置2、3、4、5或6或者这些位置的组合

[0044] X可附接至位置2、3、4、5或6或者这些位置的组合

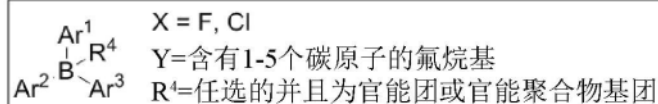
[0045]



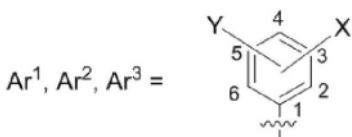
[0046] X可附接至位置2、3、4、5或6或者这些位置的组合

[0047] 此外,路易斯酸催化剂可具有以下结构:

[0048]



[0049]

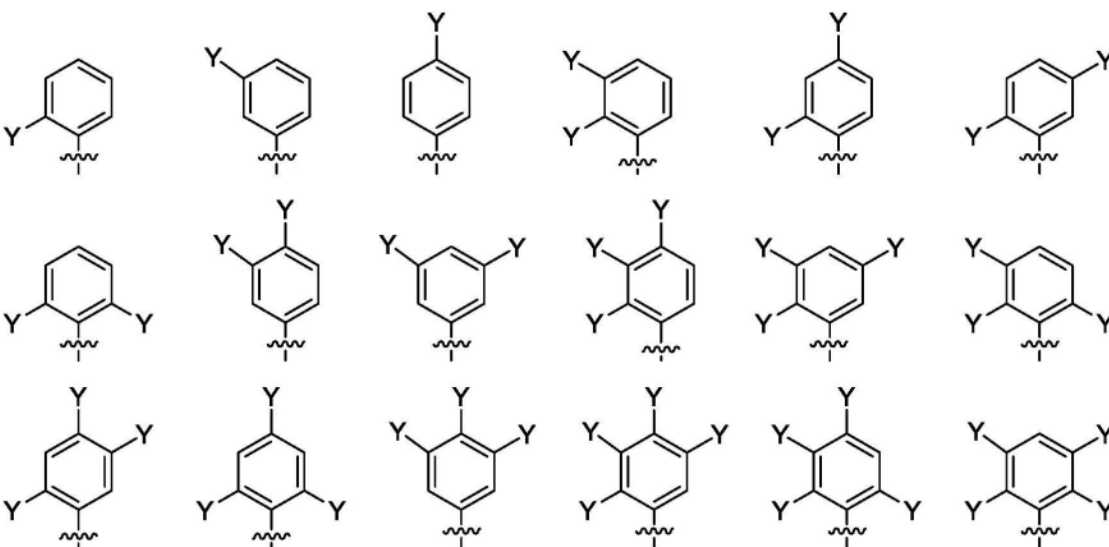


[0050] Y可附接至位置2、3、4、5或6或者这些位置的组合

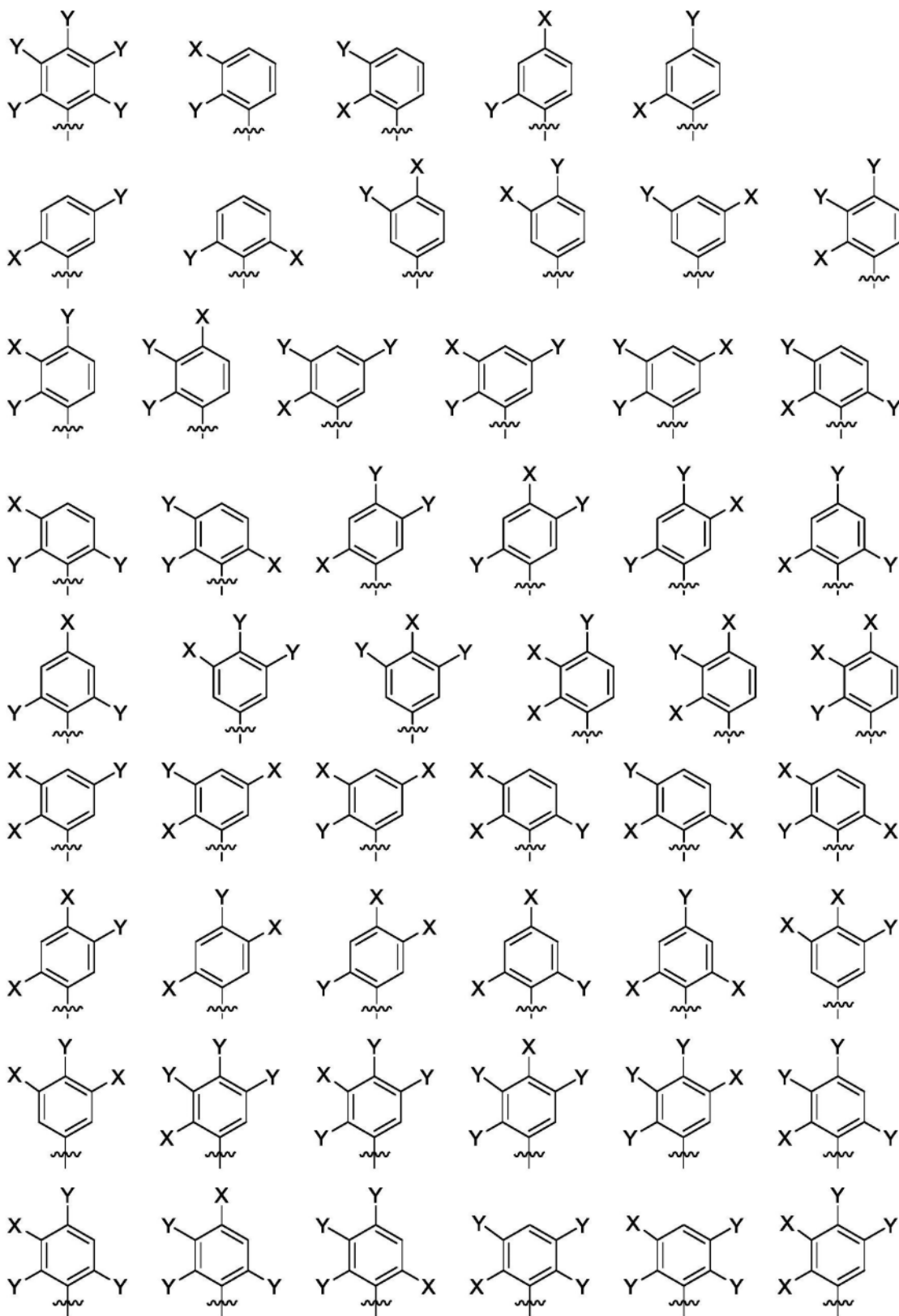
[0051] X可附接至位置2、3、4、5或6或者这些位置的组合

[0052] 而对于例示性结构, Ar^1 选自以下,被称作第1组结构:

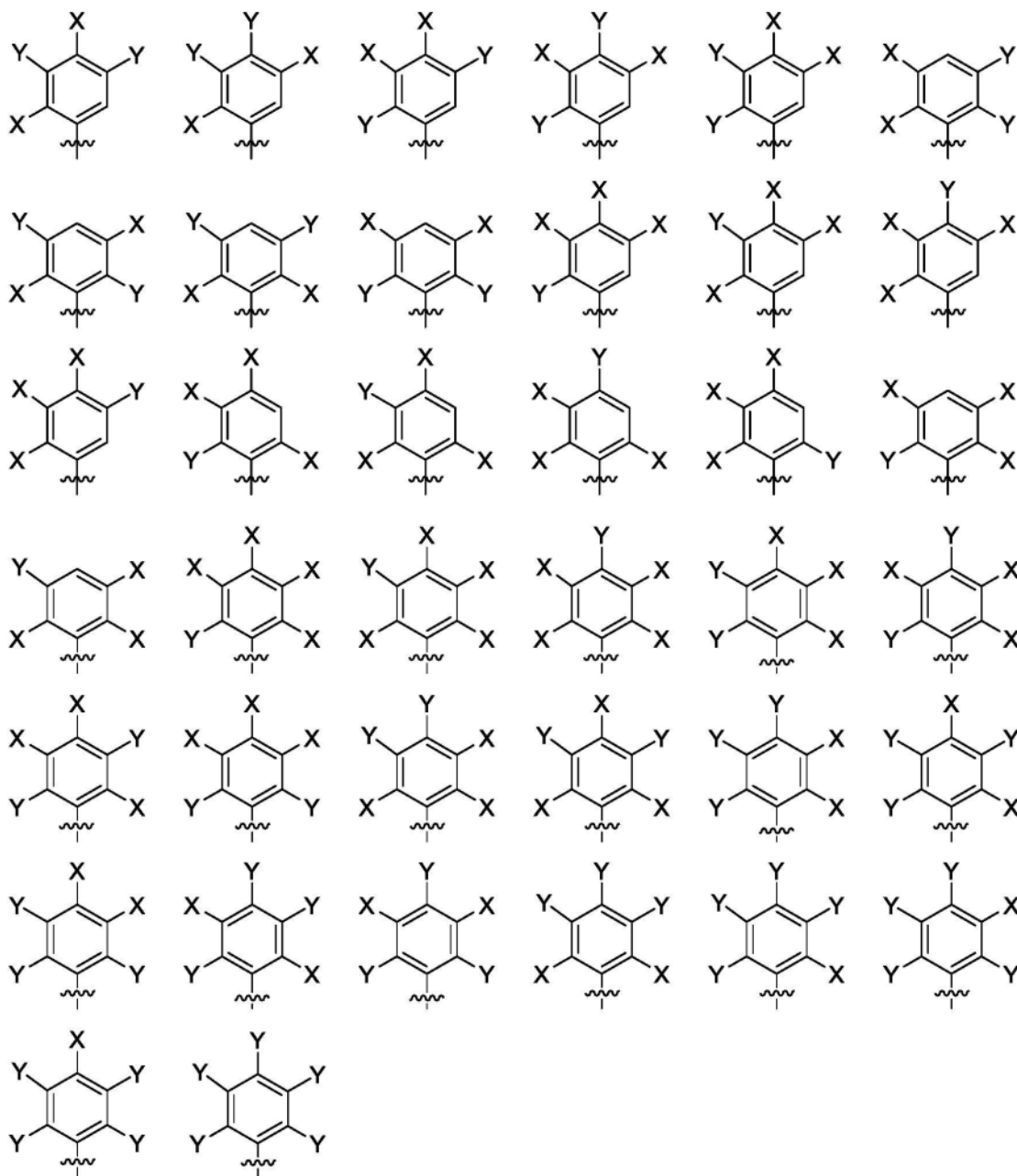
[0053]



[0054]

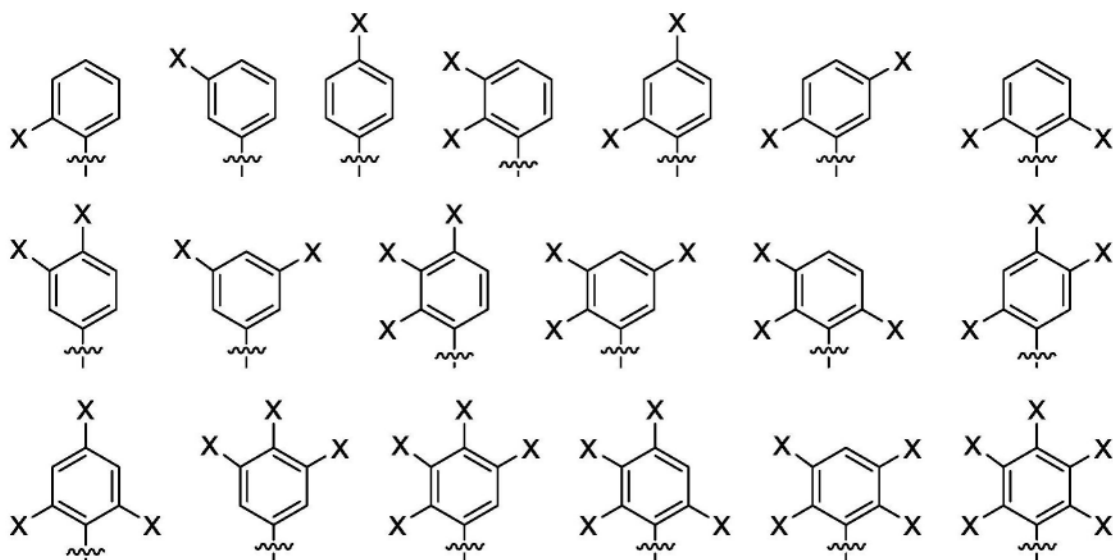


[0055]



[0056] 而对于例示性结构, Ar^2 选自以下, 被称作第2组结构:

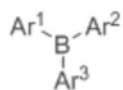
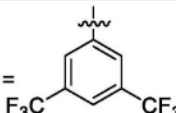
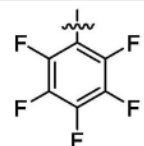
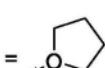
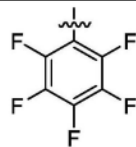
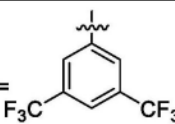
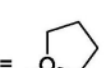
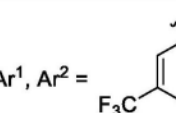
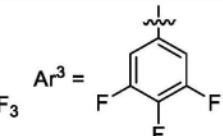
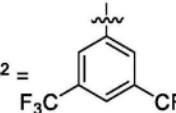
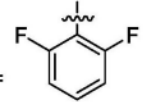
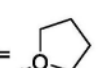
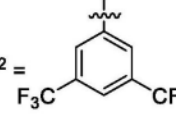
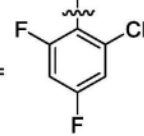
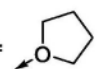
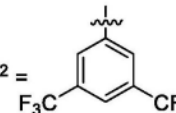
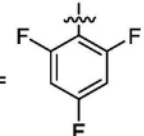
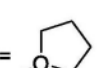
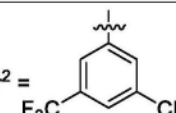
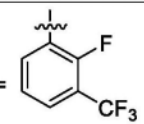
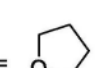
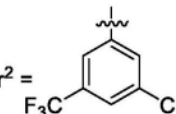
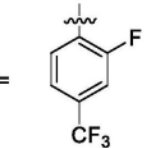
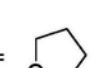
[0057]



[0058] 根据例示性实施例,路易斯酸催化剂为基于硼的路易斯酸催化剂,其具有通式 $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0或1}$,而 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), 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), 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 R^4 为官能团或官能聚合物基团。在例示性实施例中, R^1 或 R^2 或 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, R^4 为具有3-10个碳原子的环醚。

[0059] 下文示出路易斯酸催化剂的例示性结构,其中M为硼:

[0060]

基本催化剂结构 $\text{Ar}^1 = \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ 或 } \text{R}^3$ $\text{Ar}^2 = \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ 或 } \text{R}^3$ $\text{Ar}^3 = \text{R}^1, \text{R}^2 \text{ 或 } \text{R}^3$ $\text{B} = \text{硼}$ 结构中的任何一个可包括任选的 $\text{R} = \text{R}^4$	
例示性结构 1	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
例示性结构 2	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
例示性结构 3	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$ 
例示性结构 4	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
例示性结构 5	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
例示性结构 6	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
例示性结构 7	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 
例示性结构 8	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  $\text{Ar}^3 =$  $\text{R}^4 =$ 

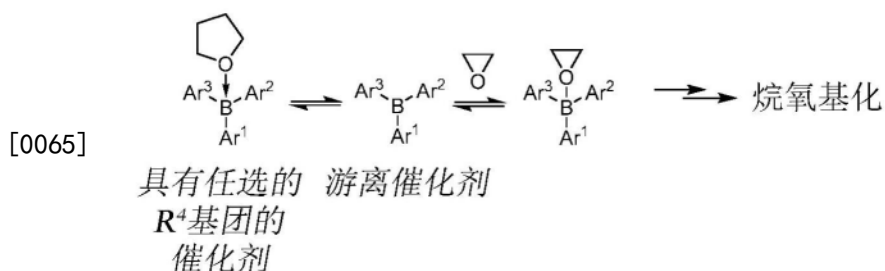
[0061]

例示性结构 9	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ $\text{Ar}^3 = \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_4-\text{Cl}$
例示性结构 10	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ $\text{Ar}^3 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ $\text{R}^4 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
例示性结构 11	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ $\text{Ar}^3 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$
例示性结构 12	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ $\text{Ar}^3 = \text{F}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})_3-\text{CF}_3$ $\text{R}^4 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
例示性结构 13	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$ $\text{Ar}^3 = \text{F}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})_2-\text{CF}_3$ $\text{R}^4 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

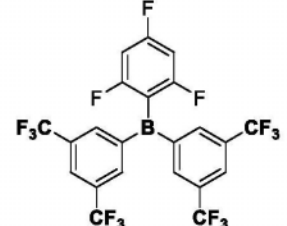
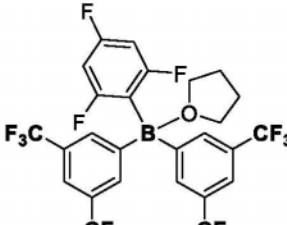
[0062] 尽管上文示出包括硼的例示性结构,但是可使用包括其它金属,如铝、镧、铈和/或钪的类似结构。此外,例示性实施例可利用催化剂的掺合物,例如使用以上催化剂结构中的一个或多个。

[0063] 不希望受此理论束缚,某些 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 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$ 的催化剂可以具有任选的 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 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 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/或可与环氧烷以协同或其它单步骤方法从 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$ 离解,以得到用于烷氧基化/聚合方法的催化剂。

[0064] 举例来说,包括 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$ 的催化剂可以具有和没有任选的 R^4 基团的形式存在,如下文所示。



[0066] 任选的 R^4 基团保护硼、铝、镧、铈和钪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 (%)
[0067]		27
		10

[0068] 可例如在不损害催化剂活性的情况下帮助增加催化剂贮存稳定性的合适的 R^4 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、1,4-二噁烷、丙酮, 甲基异丙基酮、乙酸异丙酯和乙酸异丁酯。

[0069] 用于例示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 $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ 或 } 1}$)和任选地至少一个其它催化剂(如在用于产生聚酯多元醇的领域中已知的催化剂)的共混物催化剂。共混物催化剂可任选地包括其它催化剂, 其中具有通式的路易斯酸催化剂占共混物催化剂的总重量的至少25重量%、至少50重量%、至少70重量%、至少75重量%、至少80重量%、至少85重量%、至少90重量%、至少95重量%、至少99重量%等。

[0070] DMC催化剂

[0071] 催化剂组分可任选地包括DMC催化剂。例示性DMC催化剂和产生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催化剂的例示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系统中。DMC催化剂可为所提供的的第一或第二催化剂。

[0072] 举例来说, DMC催化剂可由式1表示:

[0073] $M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM^3A_y$ (式1)

[0074] 其中M和 M^3 各自为金属; M^1 为与M不同的过渡金属。 X^1 表示与 M^1 离子配位的除氰离子外的基团。 M^2 为过渡金属。 X^2 表示与 M^2 离子配位的除氰离子外的基团。 X^1 或 X^2 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。在例示性实施例中, X^1 和 X^2 相同并且为氯离子。 A^1 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^3A_y 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。

[0075] 参考式(I), M和 M^3 各自为独立地选自(例如由以下组成的组的)金属离子: Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{+2} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{+3} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 和 Cr^{3+} 。例示性实施例至少包括 Zn^{2+} 。此外, M^1 和 M^2 各自为独立地选自(例如由以下组成的组的)金属离

子： Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Ir^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 和 Pt^{2+} 。在前述中，处于正三氧化态的那些可用于 M^1 和 M^2 金属。例示性实施例包括 Co^{+3} 和/或 Fe^{+3} 。

[0076] 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_{1-4} 羧酸根。例示性实施例包括氯离子。

[0077] 参考式(I)， r 为4、5或6的整数。在例示性实施例中， r 为4或6。另外， t 为0到2的整数，并且在例示性实施例中， t 为0。 $r+t$ 的总和可等于六。

[0078] 在例示性实施例中，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。用于例示性实施例的DMC催化剂可为包括一种或多种DMC催化剂的共混物催化剂。共混物催化剂可任选地包括非DMC催化剂，其中所述DMC催化剂占共混物催化剂的总重量的至少75重量%。共混物催化剂可不包括稍后在双催化剂系统中添加的路易斯酸催化剂中的任何一种。

[0079] 催化剂组分的用途

[0080] 在使用路易斯酸催化剂的实施例中，低羟基当量起始剂化合物（也称为引发剂）的烷氧基化可通过一种或多种环氧烷的聚合直接从起始剂化合物进行到成品聚醚醇。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，这些副反应引起在最终产物中多分散性增加和/或缩醛含量增加。

[0081] 还被称作引发剂的起始剂化合物具有低分子量，如小于3,000g/mol（例如，小于2,000g/mol、小于1,000g/mol、小于500g/mol、小于250g/mol等）和至少1的标称羟基官能度。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，引发剂可为二醇或三醇。可使用起始剂化合物/引发剂的混合物。引发剂的羟基当量将小于聚醚产物的羟基当量，例如羟基当量可小于333g/mol当量、小于300g/mol当量、30到300g/mol当量、30到250g/mol当量、50到250g/mol当量等。起始剂化合物可以是直链或分支链的。起始剂化合物可包括一个或多个伯羟基和/或仲羟基。

[0082] 例示性引发剂化合物包括但不限于至少一种直链或分支链醇，如仲醇。例示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、丁二醇、己二醇、辛二醇、环己二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、辛醇，壬醇，癸醇，十一醇，十二醇，十三醇，十四醇，十五醇，十六醇，十三烷基以及烷氧基化物（尤其乙氧基化物和/或丙氧基化物），此等中的任何一个的数均分子量小于聚合产物的数均分子量（例如小于3000g/mol）。例示性引发剂化合物包括其变体，例如2-癸醇、3-癸醇、4-癸醇和5-癸醇。其它例示性引发剂化合物包括三甲基壬醇；甲基-、乙基-、丙基-、丁基-、己基-、庚基-、辛基-、壬基-和/或癸基-分支仲醇。其它例示性引发剂化合物包括衍生自高度支化的三丙烯、四丙烯、二丁烯、三丁烯和/或二己烯的水解的仲醇。在例示性实施例中，起始剂化合物可包括根据如美国专利第4,927,954号中所描述的方法产生的直链或分支链仲醇。举例来说，引发剂化合物可包括至少一种清洁剂C8到C16范围的直链或分支链仲醇，如2,6,8-三甲基-4-壬醇、2-辛醇或直链或分支链C11-C15（例如C12-C14）仲醇（或其混合物）。

[0083] 起始剂化合物/引发剂可为已使用环氧烷如环氧丙烷、环氧乙烷和/或环氧丁烷

(例如,其与另一起始剂化合物/引发剂聚合)形成的低分子量聚醚醇。起始剂化合物可为二醇或三醇。举例来说,起始剂化合物为基于羟基官能的当量小于333g/mol当量和/或小于300g/mol当量的所有基于环氧丙烷的二醇或三醇。在另一实例中,起始剂化合物为基于羟基官能的当量小于333g/mol当量和/或小于300g/mol当量的所有基于环氧乙烷的二醇或三醇。

[0084] 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,用于DMC催化剂的温度可为125℃到160℃(例如,在环氧烷进料逐渐/缓慢添加到反应器中的时间期间和在起始剂化合物与DMC催化剂混合的时间之后)。路易斯酸催化剂的使用温度可以是25℃到115℃和/或60℃到115℃(例如,在将环氧乙烷馈送到反应器以形成E0封端的醇的时间期间)。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乙烷。

[0085] 在例示性实施例中,当聚醚醇衍生自基于环氧丙烷的引发剂(例如,聚氧化丙烯起始剂化合物)时,在聚合过程期间,可将环氧乙烷添加到反应混合物中以形成数均分子量大于引发剂的数均分子量的聚醚醇。

[0086] 聚合反应可以在任何类型的适合于所遇压力和温度的容器中进行。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额外引发剂化合物。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以通过所述出口排出。具有单个或多个用于注入起始物质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。例示性方法在美国专利公开第2011/0105802号中论述。

[0087] 所得聚醚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,聚醚醇可以经处理以减少催化剂残余物,即使所述催化剂残余物可以保持在产物中。可通过汽提醇去除水分。根据实施例,衍生自环氧乙烷的聚醚醇的路易斯酸催化剂浓度(以在最终聚氧化丙烯醇中的ppm为单位)可为50ppm到1000ppm(例如100ppm到500ppm和/或100ppm到250ppm)。

[0088] 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。

[0089] 例示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)。

[0090] 例示性实施例涉及以所得醇产物的总重量计以高产率制备的E0封端的聚醚醇,例如,产率为至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少90重量%、至少95重量%等。

[0091] 例示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,使得与用于形成所需聚醚多元醇产物或中间物的活化势垒相比,使用路易斯酸催化剂可引起

较高的醛形成的活化势垒,所述醛为非所需产物。如此,与非所需产物相比,形成所需产物或中间产物在聚合过程期间可为有利的。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。

[0092] 醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂可用于各种应用中。醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂可以是用于各种应用的共混组合物中的添加剂。举例来说,醇乙氧基化物表面活性剂可用于增加家用清洁剂的清洁和润湿特性,以增强工业和公共机构的清洁产品调配物,以促进农业调配物、纺织处理、纸制造、油田操作等中乳液聚合系统的所需机械特性和/或储存稳定性。醇乙氧基化物润滑剂可用于许多工业应用,例如作为增稠剂、用于润滑、泡沫控制、热传递、塑化剂、溶剂等。醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂可以是仲醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂,例如使用仲醇所制备的具有引发剂。醇乙氧基化物表面活性剂或润滑剂可以是直链或分支链的。

[0093] 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。

[0094] 实例

[0095] 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物质提供近似特性、特征、参数等。

[0096] 催化剂合成

[0097] 用于催化剂合成的一般产生如下。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希莱克生产线(Schlenk line)上执行。所有本体反应溶剂(甲苯、二乙醚、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(CDCl_3 和 C_6D_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 C_6D_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-邻菲咯啉作为指示剂。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。

[0098] 在以下仪器中的一种上收集多核NMR光谱(^1H 、 ^{11}B 、 ^{13}C 、 ^{19}F): Varian MR-400或Varian VNMR-500。 ^1H 和 ^{13}C NMR化学位移相对于残留溶剂峰以每百万分率参考: ^1H -对于 C_6D_6 7.15ppm,对于 CDCl_3 7.25ppm; ^{13}C -对于 C_6D_6 128.00ppm,并且对于 CDCl_3 77.00 ppm。硼-11 NMR化学位移从外部参考 $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ (0ppm),并且 ^{19}F NMR化学位移从外部参考 CFC_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型号EA 10温度计进行测量。

[0099] 用于催化剂的起始物质如下制备：

[0100] 根据示意图2制备起始物质(3,5-双(三氟甲基)苯基)二异丙氧基硼烷：

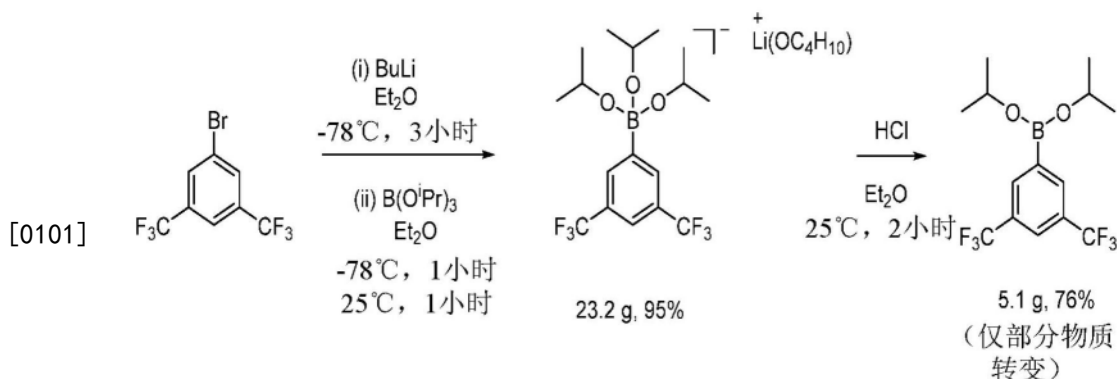


示意图 2

[0102] 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1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯(18.5g,63.2mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(-78°C,CO₂(s)浴)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。将固体用己烷湿磨,过滤,并且再次在减压下去除挥发物以得到呈无色粉末状的(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%)。

[0103] 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。用己烷萃取所得残余物,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。产率:5.10g(76%)。

[0104] 根据示意图3制备起始物质双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷：

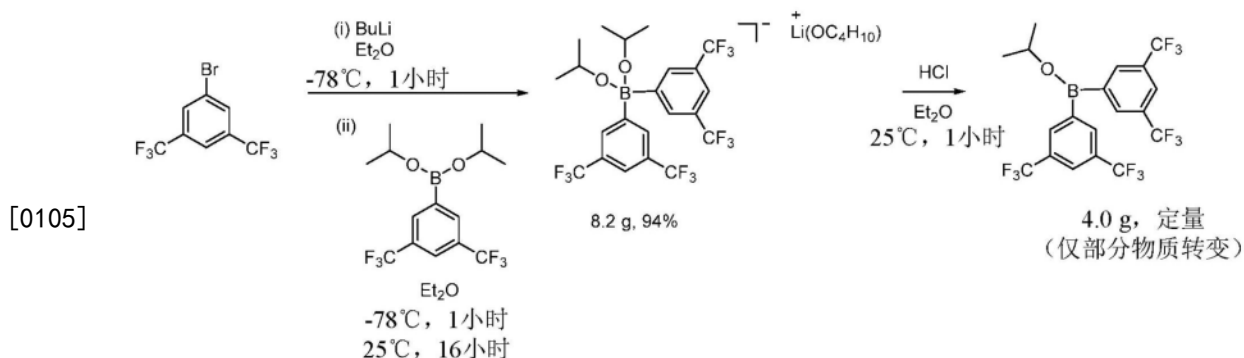


示意图 3

[0106] 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1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯(4.26g, 14.5mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(-78℃, CO₂(s)浴)溶液。将反应混合物在-78℃下搅拌1小时;在此期间期间形成沉淀。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℃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℃)中过夜。在此期间期间形成大量结晶物质。倾析上清液,并且在减压下去除挥发物,以得到无色结晶物质。(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率:8.23g, (94%)。

[0107] 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。用己烷萃取所得残余物,过滤并且在减压下再次去除挥发物以得到呈无色粉末状的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷。产率:3.98g, (102%;产物含有残留溶剂)。

[0108] 根据示意图4制备起始物质(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)-(异丙氧基)硼烷:

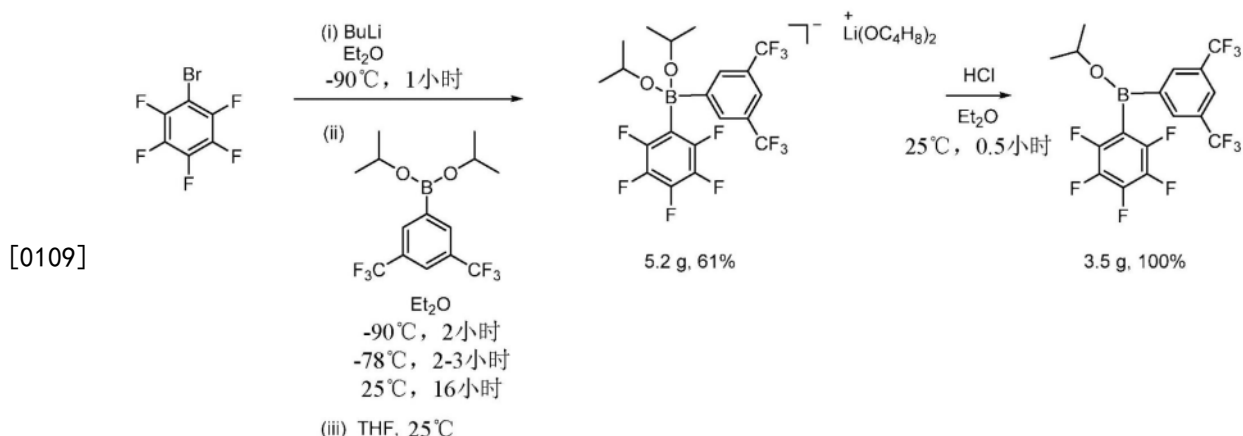


示意图 4

[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1-溴-2,3,4,5,6-五氟苯(4.47g, 16.5mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(在-95℃和-93℃之间, CO₂(s), 然后N₂(1)、甲醇浴)溶液中。将反应混合物在-90℃下搅拌1小时;在此期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。用己烷萃取油性残余物并且过滤。在减压下从己烷溶液中去掉挥发物,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;在此期间期间形成固体结晶物质。从结晶物质排出上清液,并且用己烷洗涤物质。在真空下干燥后,分离呈灰白色淡棕色微晶固体状的双(四氢呋喃)双(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。产率: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)(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状的(2,3,4,5,6-五氟苯基)(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷。产率:3.46g(100%)。

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

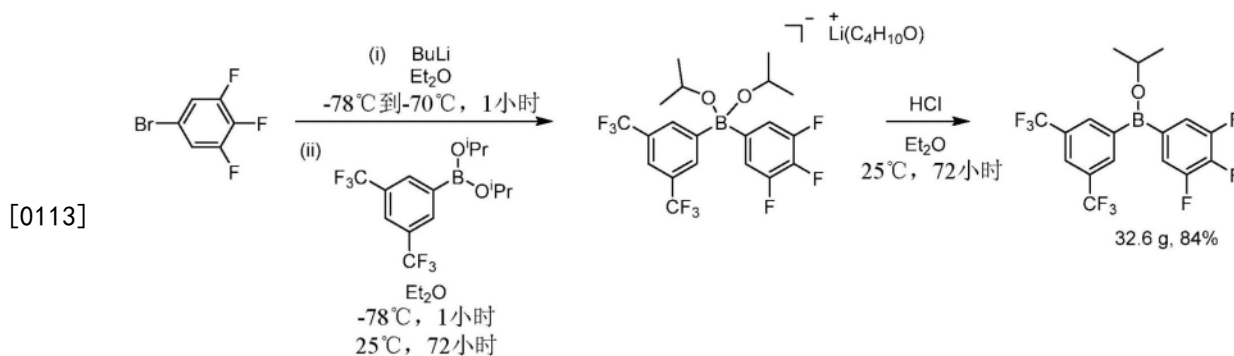


示意图 5

[0114] 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1-溴-3,4,5-三氟苯(27.6g,131mmol)于二乙醚(300mL)中的冷(-78°C,CO₂(s)浴)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。

[0115] 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。用己烷萃取所得残余物,过滤并且在减压下再次去除挥发物以产生稠的浅橙色油,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。产率:32.6g,(84%)。

[0116] 根据示意图6制备起始物质(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷:

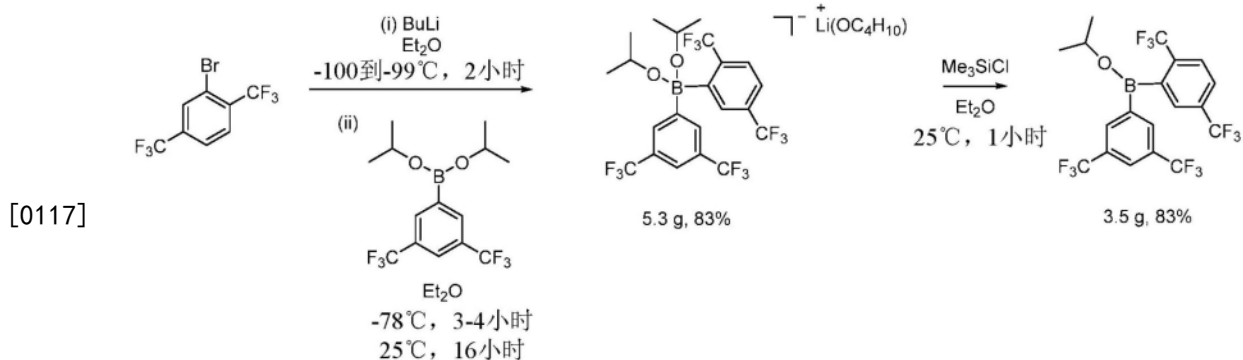


示意图 6

[0118] 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1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯(3.00g,10.2mmol)于二乙醚(150mL)中的冷(在-101°C和-99°C之间,CO₂(s),然后N₂(1)、甲醇浴)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°C。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分析示出纯的所需化合物。第一批无色晶体的产率:3.32g。将晶体的上清液放置在冷冻箱中过夜。形成结晶物质。用滴管移出上清液并丢弃。将结晶残余物在减压下干燥: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率为5.34g,(83%)。

[0119] 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。用己烷萃取残余物,过滤并且在减压下在40°C下过夜去除挥发物以得到呈黄色油状的产物(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%。

[0120] 如下制备催化剂样品:

[0121] 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:

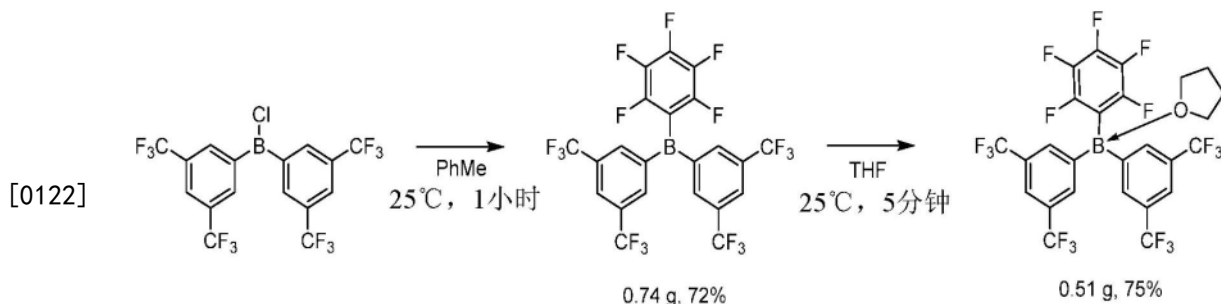


示意图 7

[0123] 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。去除反应混合物的等分试样,过滤,并且通过 ^{19}F NMR光谱分析。光谱证实存在形成所需产物的反应。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,以产生白色固体。将固体溶解在使物质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($-40^\circ C$)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($-40^\circ C$)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)硼烷的总产率:0.74g (72%)。

[0124] 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。在真空下在搅拌下去除THF,以产生油性白色固体。将固体用40mL的戊烷湿磨以产生白色固体。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。产率:0.51g (75%)。

[0125] 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:

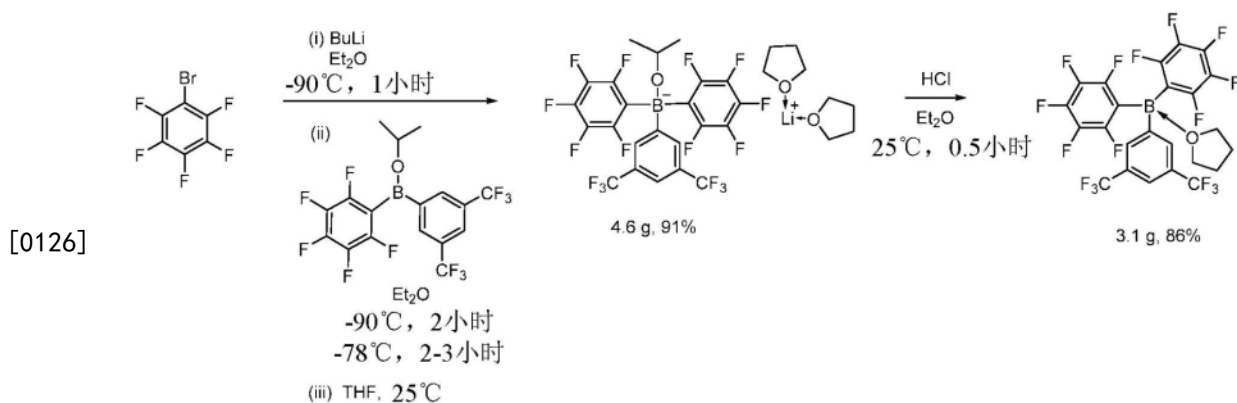


示意图 8

[0127] 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1-溴-2,3,4,5,6-五氟苯(1.68g, 6.80mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(在 $-101^\circ C$ 和 $-99^\circ C$ 之间, $CO_2(s)$, 然后 $N_2(1)$ 、甲醇浴)溶液中。将反应混合物在 $-90^\circ C$ 下搅拌1小时;在此时间期间形成少量沉淀。然后,将(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) 于乙醚 (15mL) 中缓慢添加到反应混合物中。将反应混合物在 -90°C 下搅拌2小时, 并且然后使其升到 -78°C 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。将油用己烷湿磨, 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所需产物, 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, 淡棕色固体为所需产物, 其中存在一些杂质。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 光谱表征为所需产物, 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。总产率: 4.58g (91%)。

[0128] 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 ^1H NMR 光谱, 可示出在分离出的物质中仍然存在异丙氧基 (仍然存在起始物质)。将白色残余物溶解在乙醚中, 并且添加额外的氯化氢溶液 (2.0mL, 4.0mmol); 仅观察到痕量固体形成。将反应搅拌30分钟, 并且然后在减压下去除所有挥发物。通过 ^1H NMR 光谱, 可示出存在少得多的混杂所需产物的起始物质。接下来, 将来自反应混合物的残余物溶解在 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 ^1H 和 ^{19}F NMR 光谱确定为所需产物, 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。白色粉末的产率: 3.09g (86%)。

[0129] 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:

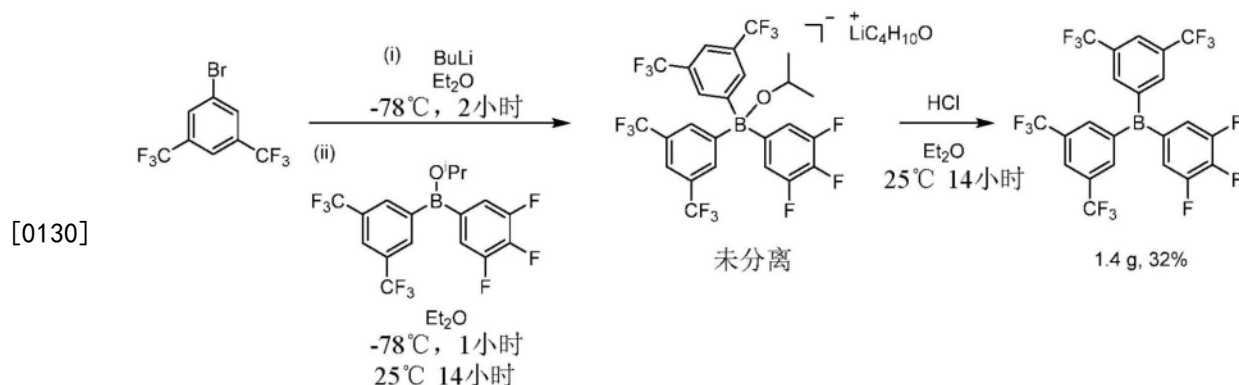
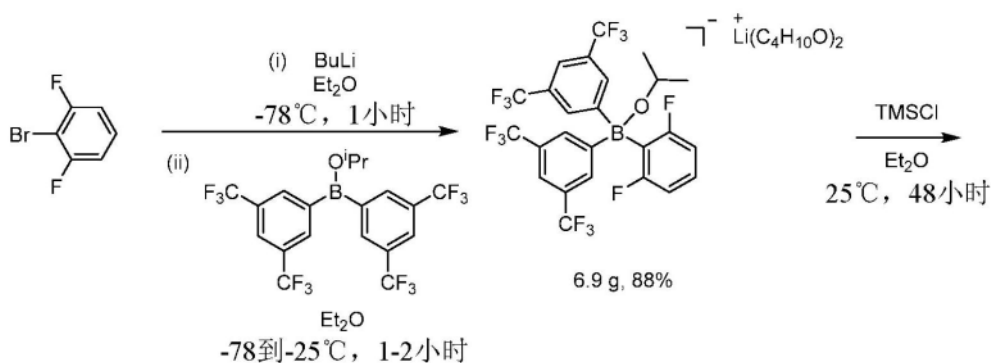


示意图 9

[0131] 在第一阶段中, 在搅拌下将正丁基锂 (3.5mL, 2.5M 于己烷中, 8.7mmol) 缓慢逐滴添加到 1-溴-3,5-双(三氟甲基)苯 (2.77g, 9.45mmol) 于二乙醚 (150mL) 中的冷 (-75°C , $\text{CO}_2(\text{s})$ 浴) 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 ^1H NMR光谱分析,并且可发现仍然含有一些异丙氧基硼烷起始物质。将固体溶解在二乙醚中,并且添加额外的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。残余物用热己烷萃取,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)的产率:1.44g(32%)。

[0132] 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。



[0133]

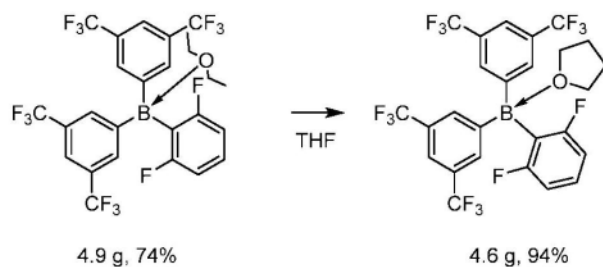


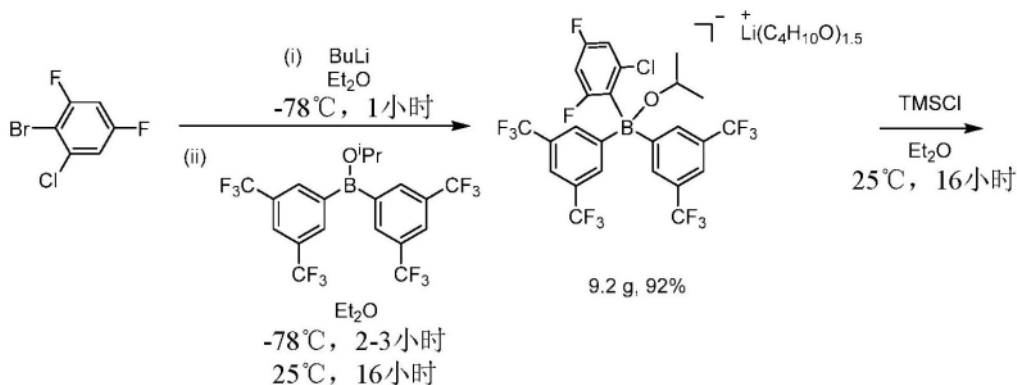
示意图 10

[0134] 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1-溴-2,6-二氟苯(1.46g,7.56mmol)于二乙醚(100mL)中的冷(-78°C , $\text{CO}_2(\text{s})$)浴溶液。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率:6.9g(88%)。

[0135] 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状的双(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加合物的产率为4.6g(94%)。

[0136] 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:



[0137]

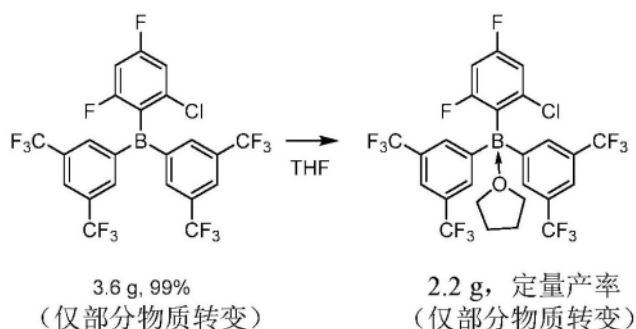


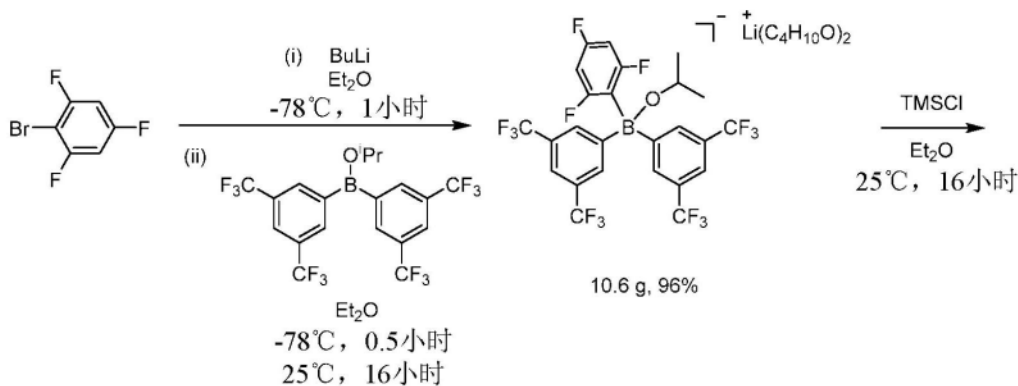
示意图 11

[0138] 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1-溴-2-氯-4,6-二氟苯(3.03g,13.3mmol)于二乙醚(150mL)中的冷(-78°C,CO₂(s)浴)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。将固体用己烷湿磨并且过滤。用己烷洗涤固体并且在减压下干燥,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率为9.2g(92%)。

[0139] 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余物的糊状固体4.0g。用苯萃取所得残余物,过滤溶液,并且在减压下去除挥发物以得到无色固体,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,以得到呈结晶固体状的双(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,产率为定量)。

[0140] 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:



[0141]

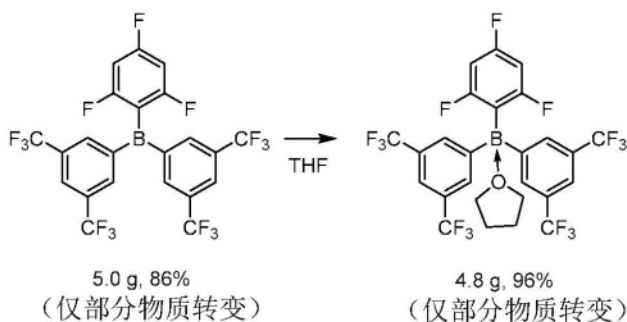


示意图 12

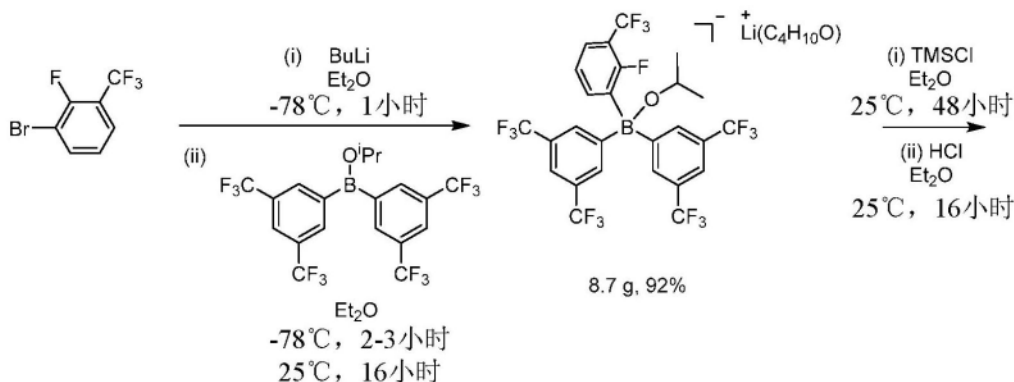
[0142] 具体来说,在第一阶段中,在N₂吹扫的手套箱中,将3.00克(14.2mmol)的1-溴-2,4,6-三氟苯与200mL的二乙醚合并并在500mL希莱克烧瓶(Schlenk flask)中。将聚四氟乙烯涂布的搅拌棒添加到无色溶液,并且烧瓶在从手套箱取出之前用橡胶隔膜密封。在通风橱中,将烧瓶连接到氮气管线,并且将其置于干冰/丙酮浴(-78°C)中冷冻20分钟。将2.5M正丁基锂于己烷中的溶液(5.8mL,14mmol)经由注射器添加到冷溶液。将反应混合物在-78°C下搅拌1小时。在手套箱中制备7.05g(14.2mmol)的双(3,5-双(三氟甲基)苯基)异丙氧基硼烷于25mL的二乙醚中的溶液,并且抽入注射器中。在-78°C下将溶液缓慢注入到含有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(2×100mL)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。将固体用己烷湿磨,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,产率:10.6g,(96%)。

[0143] 在第二阶段中,在N₂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¹⁹F 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LiCl,并且

在减压下去除挥发物。将残余物萃取到苯中,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。产率:4.99g(86%)。

[0144] 在第三阶段中,在N₂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,以得到呈白色固体状的产物。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。产率:4.81g(96%)。

[0145] 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:



[0146]

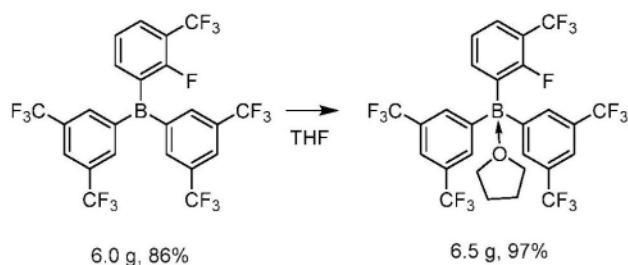


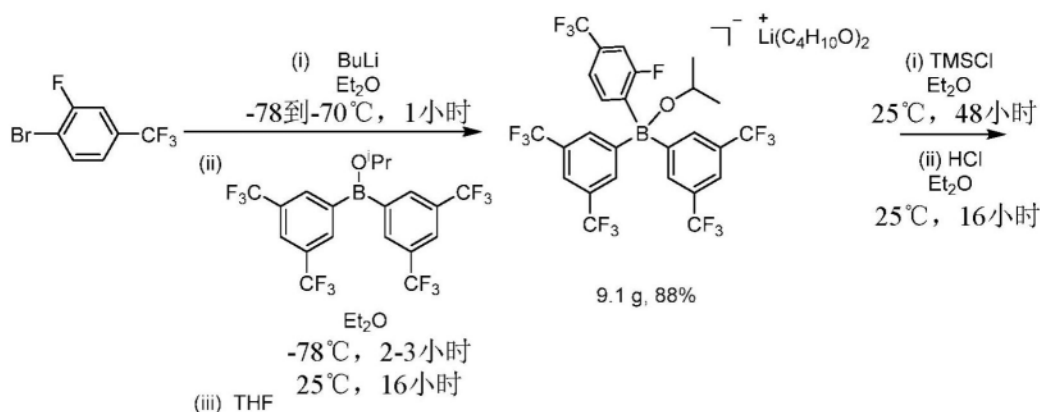
示意图 13

[0147] 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1-溴-2-氟-3-(三氟甲基)苯(3.11g,12.8mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(-78°C,CO₂(s)浴)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状的产物(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,其中产率为8.67g(92%)。

[0148] 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;添加额外的氯三甲基硅烷(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。用苯萃取残余物,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%)。将硼烷溶解在二乙醚(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,其中产率为6.5g(97%)。

[0149] 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:



[0150]

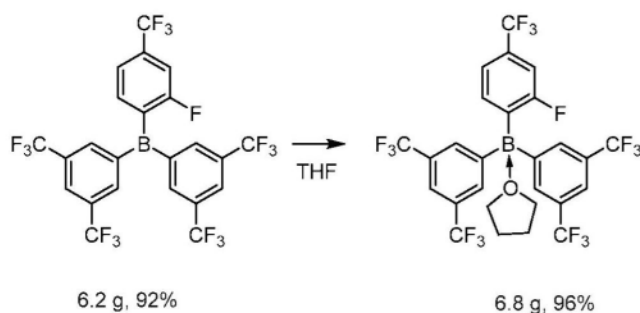


示意图 14

[0151] 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1-溴-2-氟-4-(三氟甲基)苯(3.08g,12.7mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(-78°C , CO_2 (s)浴)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率为9.13克(88%)。添加THF(10mL)以溶解油并且形成双(四氢呋喃)硼酸锂盐。在减压下去除挥发物过夜,以产生双(四氢呋喃)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%)。

[0152] 在第二阶段中,将氯三甲基硅烷(2.0mL,1.7克,15.8mmol)添加到双(四氢呋喃)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;添加额外的氯三甲基硅烷(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余物,过滤溶液,并且在减压下从滤液去除挥发物,得到浅黄色固体。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,以产生双(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状的双(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。产率:6.76g(96%)。

[0153] 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:

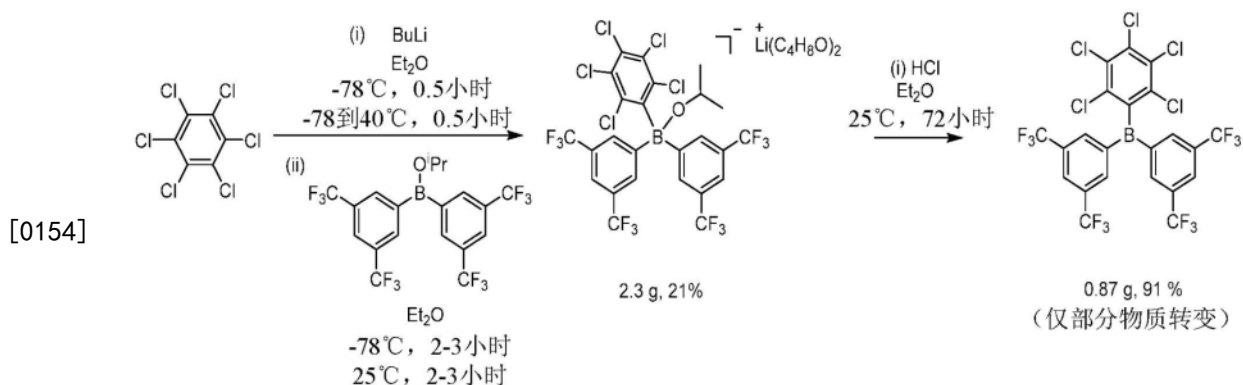


示意图 15

[0155] 具体来说,在第一阶段中,将正丁基锂(5.0mL,2.5M,13mmol)快速逐滴添加到六氯苯(3.61g,12.7mmol)于二乙醚(150mL)的冷(-78℃,CO₂(s)浴)溶液。将反应混合物在-78℃下搅拌30分钟,并且然后使其升温到-40℃。获得亮黄色溶液。将反应混合物再次冷却到-78℃,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℃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。所得黄色残余物用热己烷萃取且过滤,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℃),以产生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,并且表征为所需产物,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。产率:2.34g(21%)。

[0156] 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余物用己烷(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余物,过滤溶液,并且从滤液去除挥发物,以产生非常淡的黄色固体。用温的(45℃)

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℃)冷却过夜,以产生小的无色块状晶体。从晶体倾析上清液,并且将晶体在减压下干燥,以产生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,以产生0.082克额外的产物。总产率:0.87g(91%)。

[0157] 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:

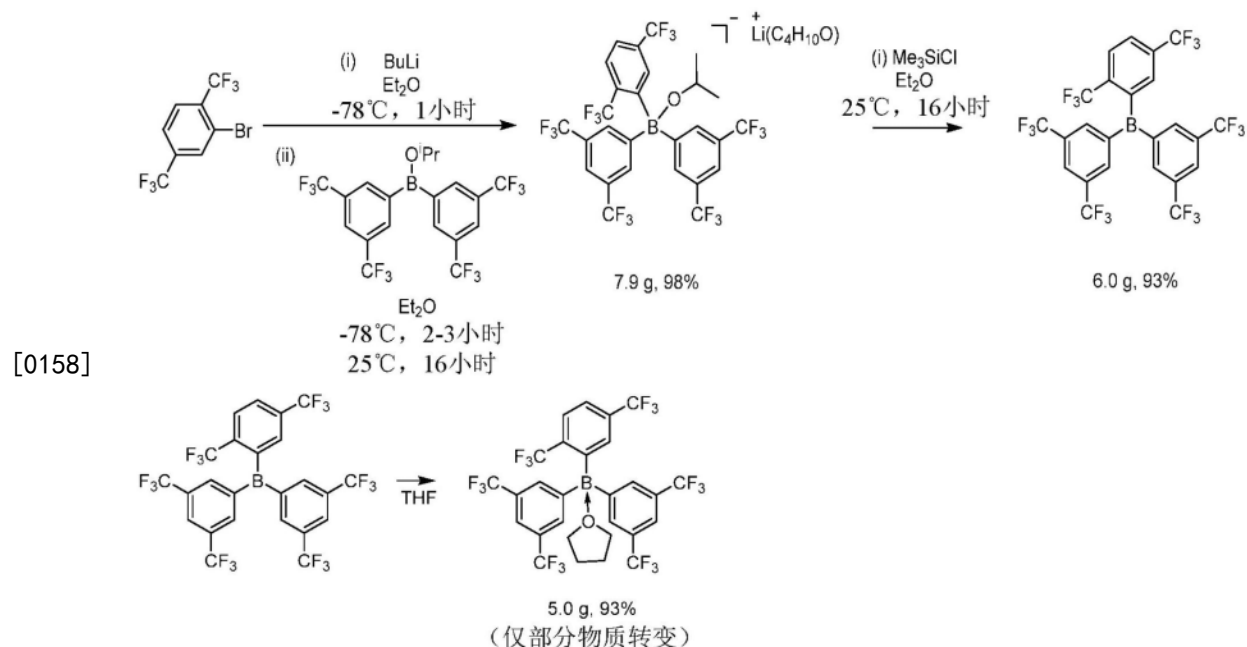


示意图 16

[0159] 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1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯(3.00g,10.2mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(-78℃,CO₂(s)浴)溶液。将反应混合物在-78℃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℃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。没有不可溶的。从苯溶液去除挥发物,以得到呈黄色油状的产物,(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。产率:7.88g(98%)。

[0160] 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。残余物用己烷(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℃)冷却过夜。过滤出沉淀物,并且在减压下干燥,以得到呈白色粉末状的产物,双(3,5-双(三氟甲基)苯基)(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷。产率:6.02g(93%)。

[0161] 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,以得到呈白色固体状的产物,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。

[0162] 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:

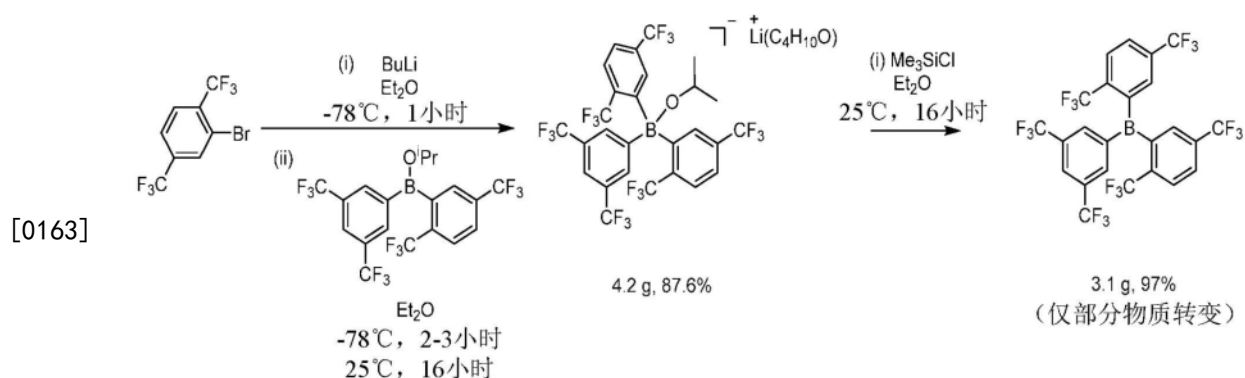
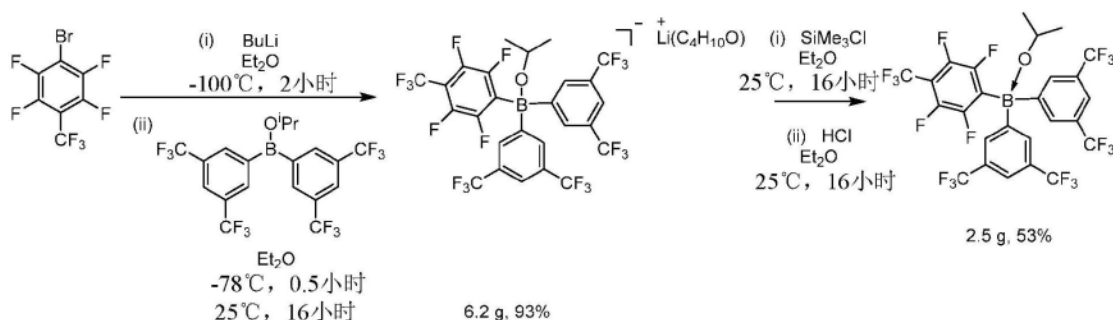


示意图 17

[0164] 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1-溴-2,5-双(三氟甲基)苯(1.80g,6.14mmol)于二乙醚(150mL)中的冷(-78°C,CO₂(s)浴)溶液。将反应混合物在-78°C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°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。没有滤出不可溶的。从苯溶液去除挥发物,以得到呈黄色油状的产物(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。产率为4.21g(87.6%)。

[0165] 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,以得到呈淡色固体状的产物,(3,5-双(三氟甲基)苯基)双(2,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷。产率:3.11g(97%)。

[0166] 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:



[0167]

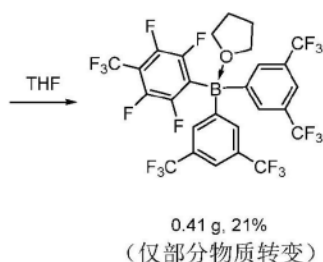


示意图 18

[0168] 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)中的冷(在-101℃和-99℃之间,CO₂(s),然后N₂(1)、甲醇浴)溶液。将反应混合物在约-100℃下搅拌2小时,然后使其升温到-78℃。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)异丙氧基硼酸锂的产率为6.16g(93%)。

[0169] 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。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。将所得残余物溶解在甲苯中,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,以得到呈无色粉末状的产物,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。产率:2.45g(53%)。

[0170] 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,并且在减压下去除挥发物。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,并且在减压下去除挥发物。将固体第五次溶解在THF中,并且在减压下除去挥发物,以得到呈无色粉末状的产物,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。

[0171] 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,其根据以下示意图19制备:

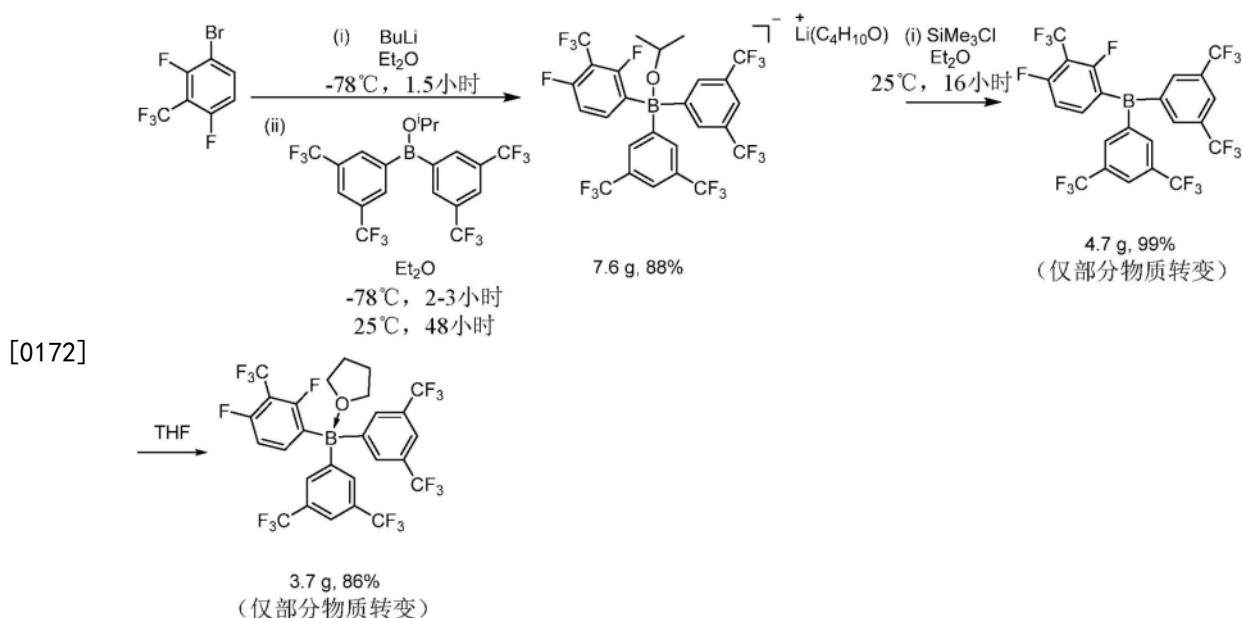


示意图 19

[0173] 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1-溴-2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯(2.98g,11.4mmol)于二乙醚(200mL)中的冷(-78°C,CO₂(s)浴)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)。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(5.97g)上和洗涤液收集白色固体。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所需产物,(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率为7.63g(88%)。

[0174] 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)萃取残余物。过滤浆液,并在减压下除去挥发物,得到呈无色粉末状的产物,双(3,5-

双(三氟甲基)苯基)(2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基)硼烷。产率:4.67g(99%)。

[0175] 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)溶解在乙醚(50mL)中,并且添加THF(8mL)。在减压下从溶液去除挥发物。用己烷湿磨残余物,过滤混合物,并且在减压下从熔块上的固体去除挥发物,以得到呈白色固体状的产物:3.034g。从己烷洗涤液获得额外的产物(0.65g)。总计:3.68g(86%)。

[0176] 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))。

[0177] 催化剂B为三氟化硼二乙醚,也被称作 BF_3 (可购自西格玛奥德里奇)。

[0178] 催化剂C为以10%水含量获得的氢氧化钾(还被称作KOH(可购自西格玛奥德里奇))。

[0179] 催化剂D为三(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼烷的THF加合物。

[0180] 醇的制备

[0181] 为了制备醇,主要使用以下物质:

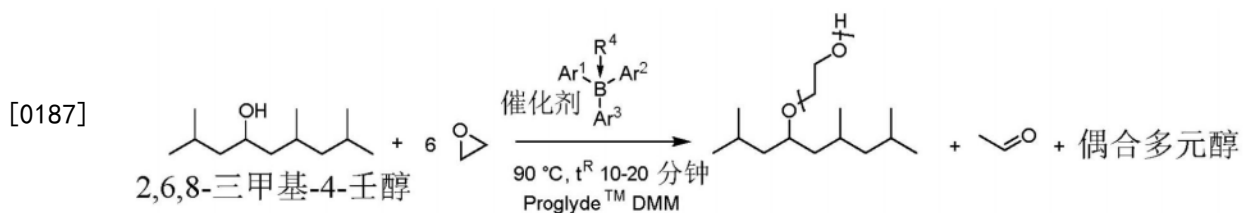
[0182] 起始剂1 为2,6,8-三甲基-4-壬醇的起始剂化合物(购自西格玛-奥德里奇公司)。

[0183] 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(The Dow Chemical Company))。

[0184] 添加剂 包括磷酸的酸化剂。

[0185] 硅酸镁 一种盐(可购自西格玛-奥德里奇公司)。

[0186] 具体来说,使用如上文所论述的催化剂1到13并且以如下在例示性示意图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:



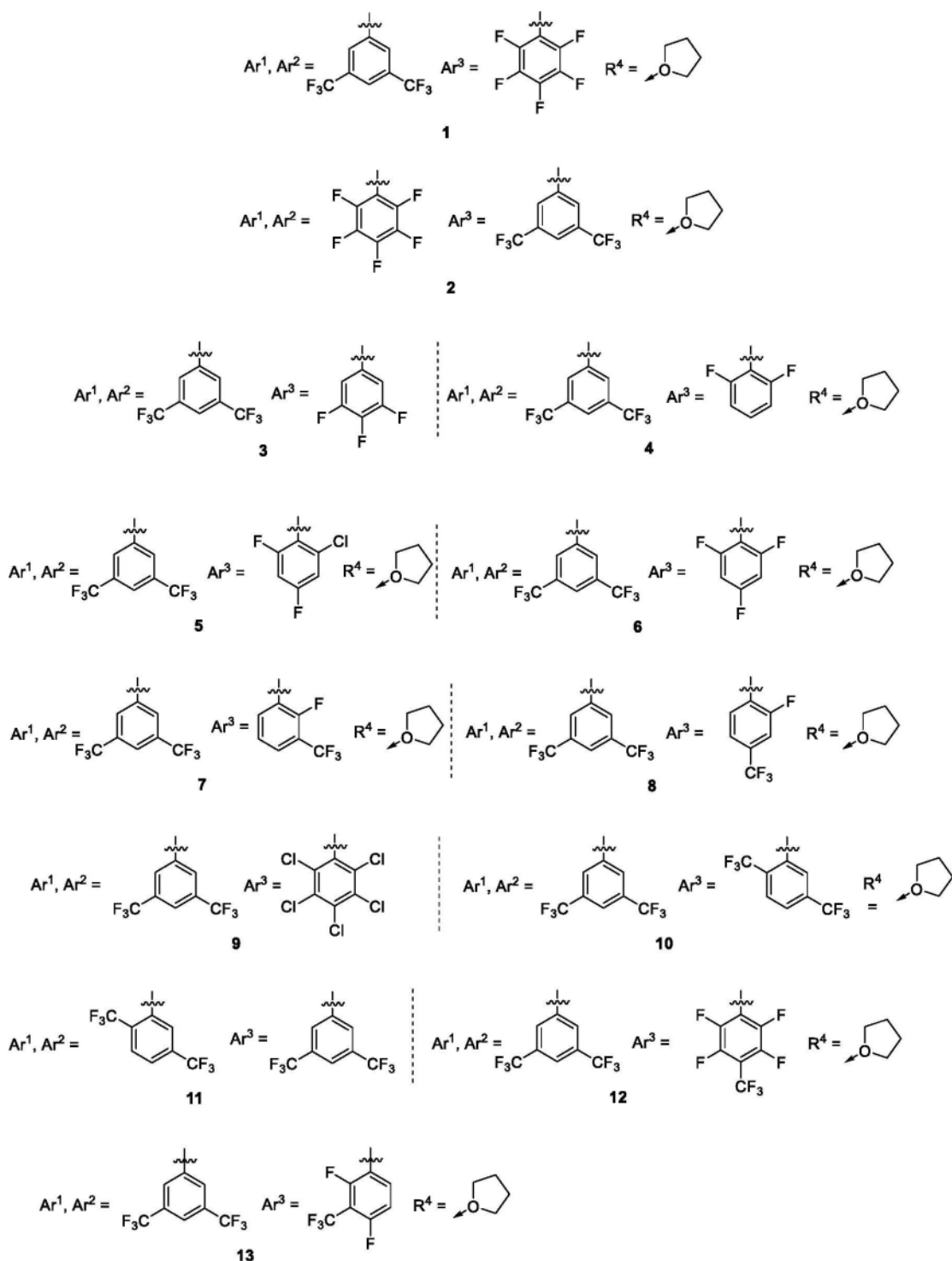


示意图 20

[0189] 根据下表1中所概述的条件,工作实例1到20以及比较实例B和C的醇可使用起始剂1作为引发剂、环氧乙烷(E0)作为单体以及溶剂来制备。参考表1,根据下文所论述的计算方法确定E0结合焓和醛的活化势垒。

[0190] 表1

[0191]

	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			

[0192] 比较实例A为可在没有催化剂的情况下运行的阴性对照。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。

[0193] 用于工作实例1到20和比较实例B和C的醇样品可在为可购自Vapourtec Inc.的微反应器的连续流动反应器中制备。对于实例,纯净EO单体可经由压力缸在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60重量%的P390于二丙二醇二甲醚中)引入系统。通过控制流动速率,可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3重量%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。

[0194] 在表1中的温度为在反应器中的温度。时间为滞留时间,其如下定义:

$$[0195] \quad \text{滞留时间} = \frac{\text{反应器体积}}{(\text{泵A的流动速率} + \text{泵B的流动速率})}$$

[0196] 当泵A和B的流动速率为0.1mL/min时,

$$[0197] \quad \text{滞留时间} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.1 + 0.1) \text{ mL/min}} = 10 \text{ min}$$

[0198] 当泵A和B的流动速率为0.05mL/min时,

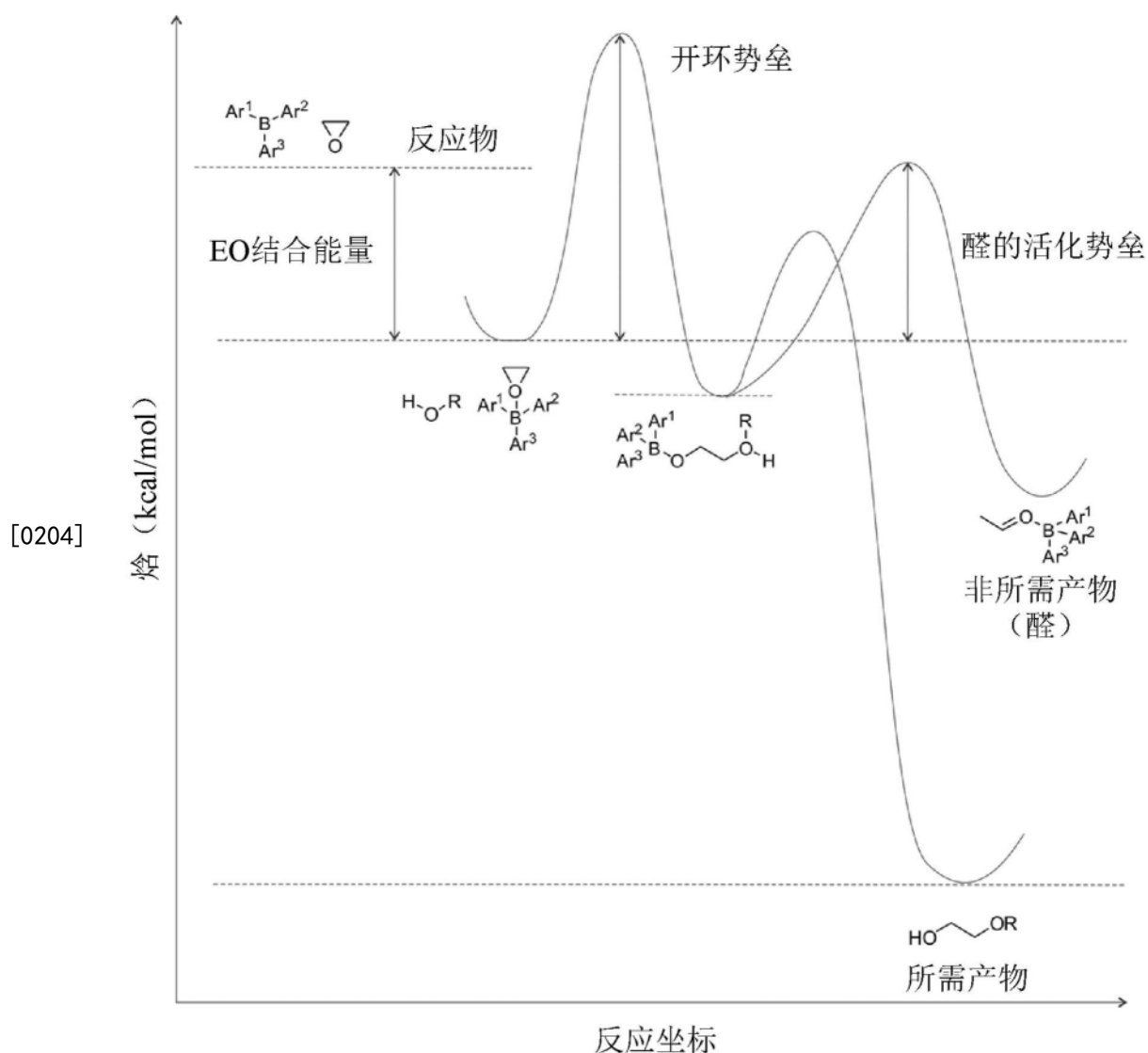
$$[0199] \quad \text{滞留时间} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.05 + 0.05) \text{ mL/min}} = 20 \text{ min}$$

[0200] 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有助于实现接近理论 M_n 的 M_n 。可能需要实现接近理论 M_n 的 M_n 。

[0201] PDI 定义为重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比率。PDI 可表示缩醛偶合程度的量度, 因为此反应可有效地使分子量加倍。因此, 在类似 M_n 值下 PDI 的比较可提供对用于烷氧化 (预期反应) 对比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。

[0202] 关于由游离催化剂 (其中 R^4 不存在) 和 E0 组成的静止状态计算 E0 结合焓。对于较高活性, 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。参看表 1, 可见关于催化剂 1 和 2 的计算提供有利的 E0 结合焓, 以使得实现有利的活性。活性的另一量度为下文展示的开环势垒。对于较高活性, 优选较低开环势垒。

[0203] 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。



[0205] 参看工作实例1到20和比较实例B和C,发现与催化剂A相比,对于催化剂1到8、10和13,对非所需产物的活化势垒(与对于所需EO含量聚醚多元醇的活化势垒相比)可显著更高。因此,出乎意料地发现,与催化剂A相比,催化剂1到8、10和13的结构允许所需产物的产率增加。

[0206] 额外的工作实例21和22以及比较实例D到G使用起始剂1和EO,使用下文所指定的催化剂,并且根据示意图21在半分批法中进行:

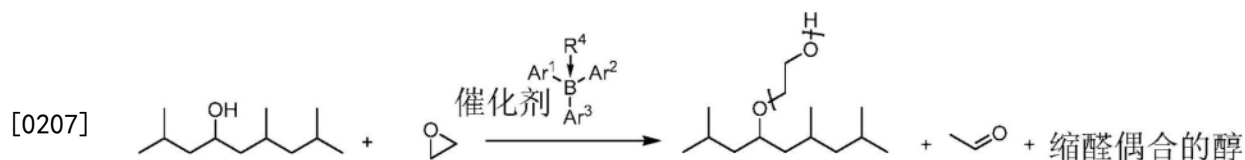


示意图 21

[0208] 参看表2,理论Mn是指定义为以下的理论数均分子量:

[0209]
$$Mn = \frac{\text{引发剂质量} + \text{一个或多个单体质量}}{\text{引发剂的摩尔数}}$$

[0210] 参看表2,GPC Mn是指通过GPC测量的数均分子量,二噁烷是指产物中1,4-二噁烷的量,未反应的SM是指GPC色谱图中对应于起始剂1的峰面积百分比,并且二聚体是指对应于GPC Mn两倍的分子量的峰面积百分比。GPC Mn、未反应的SM、二噁烷和二聚体根据下文所论述的分析方法测定。

[0211] 表2

[0212]

	Init	Mon	催化剂	温度 (°C)	理论 Mn	GPC Mn	未反应 的 SM	二噁烷 (ppm)	二聚体
Ex. D	起始剂 1	EO	B	50	450	562	5.9	16796	-
Ex. E	起始剂 1	EO	C	120	362	1034	16.6	307	-
Ex. F	起始剂 1	EO	A	50	443	431	5.2	2629	14
Ex. G	起始剂 1	EO	D	50	486	415	4.72	687	8
Ex. 21	起始剂 1	EO	6	50	444	400	4.52	553	3
Ex. 22	起始剂 1	EO	8	50	447	426	3.84	657	3

[0213] 对于半分批法,使用半分批压力反应器配置,所述配置配备有气动驱动叶轮、热电偶、冷却水线圈、汲取管(1/4"英寸OD)(其连接到氮气管线、单体进料管线和使用四通世伟洛克(Swagelok)适配的通风口)以及铝加热块。起始剂1通过蒸馏干燥到<100ppm水并且在氮气下储存,以用于比较实例F和G以及工作实例21和22。

[0214] 对于比较实例D,向2L压力反应器中装入101.36g起始剂1。将反应器密封,检查压力,用氮气吹扫,然后打开顶部空间端口,并且使用注射器添加0.65g催化剂B。将系统密封并且加热到50°C以在1g/min的添加速率下添加143.6g EO。在50°C下保持一小时之后,将混合物冷却到30°C并且收集(242.4g, 98.95%)。将澄清溶液与10.0g硅酸镁和2.06g水混合,并且真空过滤以产生218.81g澄清滤液。

[0215] 对于比较实例E,向250mL圆底烧瓶中装入136.32g起始剂1、1.30g催化剂C和0.5mL水。在8托的真空下将溶液加热到至多111°C的罐温度,以在至多96°C的顶部温度下收集17.23g馏出物。以1.04重量%(作为催化剂C)测量碱含量。向2L压力反应器中装入89.88g此溶液,并且密封反应器,检查压力,用氮气吹扫,并且然后加热到120°C,以在2g/min的添加

速率下添加128.6g E0。将反应产物在120℃下保持一小时至恒定压力,然后冷却到80℃以卸载213.45g。将温热的液体产物与10.0g硅酸镁和2.0g水混合,并且真空过滤,获得186.84g浅棕色产物,其在冷却后固化。

[0216] 对于比较实例F,在正氮气压力下经由注射器将起始剂1 (51.35g) 转移到干燥反应器,并且在搅拌下将反应器加热到50℃。将催化剂A (72.6mg) 溶解于1mL无水THF中并且经由注射器转移到反应器。使用三个垫/脱垫的循环来确保在催化剂添加之后反应器中的惰性环境。以0.75g/min将环氧乙烷 (72.751g) 进料到反应器表面。在完成氧化物进料后,反应器被阻断并且允许分解直到观察到在10分钟内恒定压力<0.3psi的变化。随后排出反应器并且收集产物(111.09g,89.5%)。

[0217] 对于比较实例G,在正氮气压力下经由注射器将起始剂1 (52.2g) 转移到干燥反应器,并且在搅拌下将反应器加热到50℃。将催化剂2 (71.8mg) 溶解于1mL无水THF中并且经由注射器转移到反应器。使用三个垫/脱垫的循环来确保在催化剂添加之后反应器中的惰性环境。以0.75g/min将环氧乙烷 (74.4g) 进料到反应器表面。在完成氧化物进料后,反应器被阻断并且允许分解直到观察到在10分钟内恒定压力<0.3psi的变化。随后排出反应器并且收集产物(107.7g,84.0%)。

[0218] 对于工作实例21,在正氮气压力下经由注射器将起始剂1 (51.6g) 转移到干燥反应器,并且在搅拌下将反应器加热到50℃。将催化剂6 (72.5mg) 溶解于1mL无水THF中并且经由注射器转移到反应器。使用三个垫/脱垫的循环来确保在催化剂添加之后反应器中的惰性环境。以0.75g/min将环氧乙烷 (73.0g) 进料到反应器表面。在完成氧化物进料后,反应器被阻断并且允许分解直到观察到在10分钟内恒定压力<0.3psi的变化。随后排出反应器并且收集产物(108.4g,87.1%)。

[0219] 对于工作实例22,在正氮气压力下经由注射器将起始剂1 (51.9g) 转移到干燥反应器,并且在搅拌下将反应器加热到50℃。将催化剂8 (71.8mg) 溶解于1mL无水THF中并且经由注射器转移到反应器。使用三个垫/脱垫的循环来确保在催化剂添加之后反应器中的惰性环境。以0.75g/min将环氧乙烷 (73.4g) 进料到反应器表面。在完成氧化物进料后,反应器被阻断并且允许分解直到观察到在10分钟内恒定压力<0.3psi的变化。随后排出反应器并且收集产物(117.1g,93.4%)。

[0220] 参看表2,可见与当使用催化剂C时相比,当使用催化剂6和8时的残余起始物质较少。结果,如GPC所测量的实际数均分子量与比较实例E相比显著更接近工作实例21和22的理论数均分子量。与用催化剂A和B形成的产物的二噁烷含量相比,用催化剂6和8形成的产物的二噁烷含量显著减小。工作实例21和22中的二聚体峰的面积显著小于比较实例F和G中所观测到的二聚体峰的面积。

[0221] 用于制备聚醚醇的方法可以使用依序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。

[0222] 下文描述关于实例分析方法:

[0223] 对于半分批产物的 M_n 的确定:凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析用于确定数均分子量 (M_n),其使用四个串联连接的PLgel有机GPC柱 (3 μ m,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™ CP 6001、VORANOL™ 210、230-660和230-056N用作标准物。

[0224] 通过GC-FID-MSD测定残余起始物质和二噁烷含量:通过用二氯苯按重量比1:4稀释多元醇样品来制备样品。开发了同时存在火焰离子化检测和质量选择性检测(GC-FID-MSD)的气相色谱法。所述方法使用安捷伦HP-5 (30m×0.32mm×0.25μm),用于具有标准FID的7890A安捷伦GC和具有三轴检测器(可支持350℃)的安捷伦5975C惰性MSD中。在FID与MSD之间分开柱流出物。经由限流器管线(0.45m×0.1mm×0μm)控制穿过MSD的真空流量,以得到0.75mL/min的流量。流出物的其余部分在1.75mL/min下不受限制地转到FID。定量值基于FID色谱图且峰的识别是从组分的MS光谱导出,并且与NIST MSD库匹配。

[0225] 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($\epsilon=4.2$)用作选择的介质。通过使用Grimme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程式用于以假想频率可视化振动模式,以确保原子沿所需反应坐标移动。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_{298})。所有计算使用G09套装程式执行。在开环构象中与环氧乙烷(EO)和氢化物偏移以形成醛($\Delta H_3^\ddagger$)的所计算结合焓(BH)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。

[0226] 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^4 路易斯碱键合)或配位络合物(其中催化剂与任选的 R^4 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半径(van der Waals radii)。使用蒙特卡罗积分技术(Monte Carlo integration technique)计算以B为中心的球体的体积,所述球体通过其它原子上的球体遮挡。遮挡的体积表示为V2。使用以下等式计算自由体积(FV):

$$[0227] \quad FV=1-(V2/V1)$$

[0228] FV描述符在0和1之间变化。此技术是使用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。