



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102458658 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201080029574. 1

(22) 申请日 2010. 04. 30

(30) 优先权数据

12/432827 2009. 04. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/033151 2010. 04. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/127234 EN 2010. 11. 04

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·G·莫罗伊

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01J 31/26 (2006. 01)

B01J 31/14 (2006. 01)

C07F 19/00 (2006. 01)

C07C 41/03 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 7207017 A, 1995. 08. 08, 说明书
[0028]-[0032].

CN 1151153 A, 1997. 06. 04, 全文.

CN 1178518 A, 1998. 04. 08, 全文.

审查员 王祖鹁

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

硼基催化剂

(57) 摘要

本发明提供了硼基催化剂以及制备所述催化剂的方法。所述催化剂适于使用亚烷基环氧化物将醇烷氧化。

1. 组合物,所述组合物包含化合物 $MB(OR^7)_x(X)_{4-x}$,其中 R^7 为任选被取代的具有 2 至 20 个碳原子的脂族或芳族烃基;X 为氟离子、溴离子、或碘离子;M 为碱金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ ,或 $R^2R^3R^4R^5N^+$ 或 $R^2R^3R^4R^5P^+$ 型阳离子,其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烃基;并且 x 为 1 至 4,条件是当 x 为 4 时, R^7 为氟化烷基。

2. 权利要求 1 的组合物,其中 x 为 1-3。

3. 权利要求 1 的组合物,其中 x 为 3。

4. 权利要求 1 的组合物,其中 X 为碘离子。

5. 权利要求 1 的组合物,其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

6. 权利要求 1 的组合物,其中 M 为 $R^2R^3R^4R^5N^+$,并且 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

7. 权利要求 1 的组合物,其中 x 为 4,并且 R^7 为 $C_yF_{2y+1}CH_2CH_2$ 型的直链氟代烷基,其中 y 为 2 至 20 的整数。

8. 制备权利要求 2 的组合物方法,所述方法包括使 $B(OR^7)_3$ 和 MX 在适宜的溶剂中混合,其中所述 $B(OR^7)_3$ 和 MX 以 1:3 至 3:1 的摩尔比混合。

9. 制备权利要求 2 的组合物方法,所述方法包括:

a) 使 B_2O_3 或 $B(OH)_3$ 与式 R^7OH 的化合物在适宜的溶剂中混合,形成反应混合物;

b) 任选从所述反应混合物中移除水;并且

c) 以 1:3 至 3:1 的 B_2O_3 或 $B(OH)_3$ /MX 摩尔比,将式 MX 的化合物加入到所述反应混合物中。

硼基催化剂

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请涉及与本专利申请同日提交的共同未决的专利申请 No. [代理人档案号 CL4291] 和共同未决的专利申请 No. [代理人档案号 4555]。

发明领域

[0003] 本发明涉及硼基催化剂以及制备它们的方法。所述催化剂适于使用亚烷基环氧化物将醇烷氧化。

[0004] 发明背景

[0005] 包含醇烷氧化物的材料已被广泛地用于多种工业应用中,例如用作非离子表面活性剂。它们通常通过醇与亚烷基环氧化物如环氧乙烷(即氧杂环丙烷)或环氧丙烷(即 2-甲基氧杂环丙烷)在一种或多种催化剂的存在下反应而制得。由引入氟化烷基的醇与亚烷基环氧化物的反应制得的氟化烷基烷氧化物是一类重要的材料。氟化烷基烷氧化物尤其可用于若干工业应用中,包括在 PVC 膜、电化学电池和各种感光涂层的制造中用作非离子表面活性剂。

[0006] 已知用于氟化醇烷氧化的催化剂体系和方法包括使用路易斯酸,如三氟化硼或四氟化硅,单独与金属氢化物、氟化物、烷基化物或醇盐混合。此类酸性物质在烷基烷氧化期间还催化副反应,如亚烷基环氧化物二聚形成二噁烷。由于该原因,许多方法使用强碱性催化剂来烷氧化醇。然而,一些醇对强碱是不稳定的。例如,在强碱的存在下,一些氢氟烃易于消去 HF 并且形成氟化烯烃。熟知卤代醇 XCR_2CR_2OH 在碱的存在下形成环氧化物,因此在合成上用于将烯烃转变成环氧化物。

[0007] Halling 和 Huang 在美国专利 5,608,116 中公开了制备氟代烷基烷氧化物的方法,其中在包含碘源和碱金属硼氢化物如 $NaBH_4$ (昂贵的材料,因易燃性而呈现出安全性问题)的催化剂体系的存在下,将具有通式结构 $R_fCH_2CH_2OH$ 的全氟烷基乙醇的市售混合物烷氧化。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的一个方面是包含化合物 $MB(OR^7)_x(X)_{4-x}$ 的组合物,其中 R^7 为任选被取代的具有 2 至 20 个碳原子的直链、支链、环状、无环、或芳族烃基;X 为氟离子、溴离子、或碘离子;M 为碱金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ ,或 $R^2R^3R^4R^5N^+$ 或 $R^2R^3R^4R^5P^+$ 型阳离子,其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烃基;并且 x 为 1 至 4。

[0010] 本发明的另一个方面是制备化合物 $MB(OR^7)_x(X)_{4-x}$ 的方法,其中 x 为 1-3,所述方法包括使 $B(OR^7)_3$ 和 MX 在适宜的溶剂中混合,其中所述 $B(OR^7)_3$ 和所述 MX 以约 1 : 3 至约 3 : 1 的摩尔比混合。

[0011] 发明详述

[0012] 如本文所用,术语“烃基”是指直链、支链或环状排列的碳原子,所述碳原子通过碳-碳单键、双键、三键或芳族碳-碳键连接和/或通过醚键连接,并且氢原子被相应取代。此类烃基可以是脂族的和/或芳族的。烃基实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁

基、叔丁基、环丙基、环丁基、环戊基、甲基环戊基、环己基、甲基环己基、苜基、苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、二甲苯基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、环己烯基、环辛烯基、环辛二烯基和丁炔基。

[0013] “任选的”或“任选地”是指可能发生或可能不存在随后描述的事件或情况，并且所述描述包括其中发生所述事件或情况的实例和其中不发生所述事件或情况的实例。例如，短语“任选被取代的”是指部分可被取代或可不被取代，并且所述描述包括未取代的部分和未取代的部分。

[0014] 当基团或部分在本文中被称为“取代的”时，它是指所述基团或部分含有一个或多个取代基，所述取代基在含有这些基团的化合物所经历的工艺条件下是惰性的（例如惰性官能团，参见下文）。取代基可以是连接到原部分上的侧基，或可置换所述部分中的一个或多个原子。而且，取代基基本上也不会不利地影响本文所述方法。包含一个或多个杂原子如氮、氧和 / 或硫的链或环涵盖在“取代的”的含义中。在取代的烃基中，所有氢均可被取代，如三氟甲基。

[0015] “惰性官能团”是指不是烃基或取代的烃基的基团，所述基团在含有所述基团的化合物所经历的工艺条件下是惰性的。而且，所述官能团基本上也不会影响本文所述的其中存在所述官能团的化合物可参与的任何方法。官能团实例包括卤素（氟、氯、溴和碘）和醚。

[0016] “烷基”是指仅含有单键的一价烃基。

[0017] “亚烷基”是指仅含有单键的二价烃基。

[0018] “氟化的”是指至少一个与碳直接键合的氢已被氟取代。

[0019] “氟代烷基”是指部分或完全氟化的烷基。

[0020] 本文所述的是制备烷基烷氧基化物的方法，尤其是使用硼基催化剂，经由环氧化反应制备氟代烷基烷氧基化物的方法。所述催化剂可与多种醇一起使用。

[0021] 在一个实施方案中，所述方法包括：在约 60°C 至约 200°C 的温度和环境大气压至约 1035KPa 的压力下；在催化剂存在下以醇与催化剂约 200 至 15 的摩尔比，使具有式 R¹OH 的一种或多种醇与一种或多种具有式 Q(O) 的 1,2- 亚烷基环氧化物接触，以形成具有式 R¹O(QO)_mH 的烷基烷氧基化物，其中 m 为 1 至 20，其中 Q 为具有式 C_yH_{2y} 的直链亚烷基，其中 y 为 2 至 10 的整数，并且 R¹ 为任选被取代的具有 1 至 30 个碳原子的直链、支链、环状、或芳族烃基；其中所述催化剂为 MB(OR¹)_x(X)_{4-x} 或 B(OR¹)₃/MX，其中 M 为 Na⁺、K⁺、Li⁺、R²R³R⁴R⁵N⁺、或 R²R³R⁴R⁵P⁺，并且 R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 独立地为烃基，并且 x 为 1 至 3。

[0022] R¹ 可为具有 1 至 30 个碳原子的烷基，或芳基如苯基。R¹ 可任选被官能团取代，所述官能团如但不限于醚、酰胺、酯、卤素、硫、腈，前提条件是所述官能团不会影响烷氧基化反应。它还可被部分氟化，或为 C_yF_{2y+1}CH₂CH₂ 型直链氟代烷基，其中 y 为 2 至 20 的整数。R¹ 可为一种或多种烷基的混合物，如氟代烷基的混合物。

[0023] 在一个实施方案中，在所述方法中具有式 R¹OH 的醇的混合物可与 1,2- 亚烷基环氧化物接触，生成相应的烷基烷氧基化物混合物，所述混合物可为调聚混合物。具有式 Q(O) 的 1,2- 亚烷基环氧化物可为环氧乙烷、环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、2,3- 环氧丁烷、以及氧化苯乙烯、或它们的混合物，并且通常为环氧乙烷或环氧丙烷。

[0024] 适用于本文所公开方法中的催化剂包括 MB(OR¹)_x(X)_{4-x} 或 B(OR¹)₃/MX。B(OR¹)₃/MX 是指两组分催化剂，它是 B(OR¹)₃ 和 MX 的混合物。两组分可以任何顺序单独或同时加入到所

述方法中。R¹ 如上定义。在式 MB(OR¹)_x(X)_{4-x} 中, x 可为 1 至 3, 但通常为 3。据信, B(OR¹)₃/MX 催化剂就地形成具有式 MB(OR¹)₃X 的组合物, 所述组合物用作催化物质。R¹ 如上定义。

[0025] M 为碱金属阳离子 Na⁺、K⁺、Li⁺, 或 R²R³R⁴R⁵N⁺ 或 R²R³R⁴R⁵P⁺ 型阳离子, 其中 R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烷基。通常, R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 独立地为具有 1 至 4 个碳的烷基如丁基, 并且可相同或不同。在一个实施方案中, M 为 R²R³R⁴R⁵N⁺。

[0026] X 为氟离子、溴离子或碘离子, 但通常为 I。

[0027] 所述催化剂可商购获得, 或由本领域已知的任何方法制得, 如下文所公开的方法。

[0028] 在一个实施方案中, 所述方法包括在催化剂的存在下使醇与环氧烷烃接触。可将醇和催化剂同时或以任何顺序加入到环氧烷烃中。通常将催化剂加入到纯的醇中, 或在纯的醇中生成, 所述醇还用作反应的溶剂。可另外使用一种或多种共溶剂, 前提条件是所述一种或多种溶剂对所有试剂和产物是基本上惰性的。然后在高温下用环氧烷烃处理催化剂和醇反应混合物, 直至达到所期望的转化率。

[0029] 催化剂相对于醇的用量为约 0.1 摩尔% 至约 11 摩尔%, 典型地为约 0.5% 至约 8%, 更典型为约 1 摩尔% 至约 6%。通常在加入催化剂和醇后, 将环氧烷烃以液体或蒸汽形式加入到催化剂/醇溶液中。除了提供所需的最小量以提供最终产物中所期望数量的烷氧基单元, 加入到反应混合物中的环氧烷烃量不是关键性的。

[0030] 环氧烷烃的用量是可变的, 并且由所期望的烷氧基化醇产物物理特性决定。因此, 在一些情况下, 每个原料醇可能需要相对低的平均烷氧基数, 例如 2 至 6, 而就其它情况而言, 可能需要显著较高的平均烷氧基数如 8 至 30 或更高。

[0031] 鉴于因许多环氧烷烃易燃性而造成的安全性原因, 所述方法通常在惰性气氛如氮气或其它惰性气体下进行。由于水通常被烷氧基化, 从而产生污染物, 因此通常在无水条件下实施所述方法。水还可能抑制或毒害一些催化剂。

[0032] 反应温度可变化, 并且可在约 60°C 至约 180°C 范围内, 并且优选为约 80°C 至 140°C。所期望的温度主要由可允许的反应时间决定, 较低的温度获得较长的反应时间, 而较高的温度获得较短的反应时间。

[0033] 反应在反应期间产生的压力下进行, 所述压力通常为约 0 至约 200psig, 或约 0 至约 100psig。

[0034] 不需要搅拌, 但通常提供搅拌, 以有利于均匀混合并且有利于热传递。

[0035] 由本文公开方法制得的烷基烷氧基化物可具有任何所期望的烷氧基单元数, 能够为所期望的最终用途定制特性。烷氧基单元的含量按所述烷基烷氧基化物组合物的重量计通常为约 10% 至约 90%; 更典型为约 20% 至约 70%。

[0036] 在一个实施方案中, 所述方法形成调聚混合物, 其还被称为调聚物。当将主链物 (C) 加入到调聚剂 (AB) 中时形成调聚物, 使得混合物由低聚合度的聚合物形成, 由式 A(C)_mB 表示 (其中 m 一般在 1 至 20 范围内)。如本文所用, 调聚混合物定义为其聚合度 m 彼此不同的多种调聚物。因此, 在一些实施方案中, 本文公开的方法可制得具有式 R¹O(QO)_mH 的烷基烷氧基化物的调聚混合物, 所述烷基烷氧基化物具有不同的 m 值。本文所述方法尤其适于制备平均聚合度为 1-20, 更典型为 2-8 的调聚物。

[0037] 所述方法还可任选包括回收或分离所制得的一种或多种烷基烷氧基化物。这可由本领域已知的任何方法来完成, 如蒸馏、滗析、重结晶、或萃取。

[0038] 本发明还提供了包含 $\text{MB}(\text{OR}^7)_x(\text{X})_{4-x}$ 的化合物,其中 R^7 为任选被取代的具有 2 至 20 个碳原子的直链、支链、环状、或芳族烷基;

[0039] X 为氟离子、溴离子、或碘离子; M 为碱金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ , 或 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{N}^+$ 或 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{P}^+$ 型阳离子,其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烷基;并且 x 为 1 至 4。

[0040] 所述化合物可用作催化剂,尤其是在烷氧基化反应中。

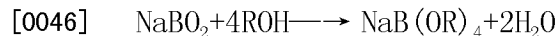
[0041] R^7 可为具有 1 至 30 个碳原子的烷基,或芳基如苯基。它可任选被官能团取代,所述官能团如但不限于醚、酰胺、酯、卤素、硫、腈,前提条件是所述官能团不会影响烷氧基化反应。它还可被部分氟化,或为 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{CH}_2\text{CH}_2$ 型直链氟代烷基,其中 $y = 2$ 至 20,尤其是当 x 为 4 时。 R^7 可为基团的混合物,如氟代烷基的混合物。当 x 为 4 时, R^7 可为部分或完全氟化的氟化烷基。

[0042] 在式 $\text{MB}(\text{OR}^7)_x(\text{X})_{4-x}$ 中, x 可为 1 至 3,但通常为 3。

[0043] M 为碱金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ , 或 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{N}^+$ 或 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{P}^+$ 型阳离子,其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烷基。通常, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为具有 1 至 4 个碳的烷基如丁基,并且可相同或不同。在一个实施方案中, M 为 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{N}^+$ 。

[0044] X 为氟离子、溴离子或碘离子,但通常为碘离子。

[0045] 当 x 为 4 时,四烷氧基硼酸根 $\text{B}(\text{OR})_4^-$ 可由多种方法制得。例如,由 $\text{B}(\text{OH})_3$ 开始的两步方法由 Malkowsky 描述于 2006 年“European Journal of Inorganic Chemistry”第 1690 页中。所述化合物还可使用例如 $\text{B}(\text{OMe})_4^-$ 或其它四醇根,通过醇交换制得。此外, NaBO_2 或其它阴离子硼酸盐可与醇反应,除去水获得所示四醇盐:



[0047] 可通过将中性硼酸酯 $\text{B}(\text{OR})_3$ 与 M^+X^- 混合,来制备化合物 $\text{MB}(\text{OR})_x(\text{X})_{4-x}$,其中 x 为 1 至 3。在第一步中形成 $\text{B}(\text{OR})_3$,然后在第二步中加入 MX 。作为另外一种选择,可通过将 MX 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 或 B_2O_3 混合于醇 ROH 中,然后任选移除水,在一步中制得 $\text{MB}(\text{OR})_x(\text{X})_{4-x}$ 。

[0048] 可通过 $\text{B}(\text{OH})_3$ 或 B_2O_3 与 HOR 反应,同时除去水,来制得 $\text{B}(\text{OR})_3$ 。作为另外一种选择,它们可由卤化硼如 BCl_3 与醇反应制得,同时生成 HCl 。用碱移除所生成的 HCl 。 $\text{B}(\text{OR})_3$ 化合物可独立制得,或可在其中将进行烷氧基化的相同反应器中生成。除水是任选的,但通常实施除水以避免生成聚(烷撑二醇),聚(烷撑二醇)是由水的烷氧基化所形成的。如果醇烷氧基化产物中存在聚(烷撑二醇)是不可接受的,则应在进行烷氧基化反应之前除水。

实施例

[0049] 使用下列缩写:“L”是指升,“mol”是指摩尔,“mL”是指毫升,“%”是指百分比,“ca.”是指大约,“g”是指克,“h”是指小时,“EO”是指环氧乙烷。

[0050] 所有 $\text{B}(\text{OR})_3$ 化合物由以前公布的方法制得,如描述于 Cotton, F. A.; Wilkinson, G. 的“Advanced Inorganic Chemistry”第五版(Wiley-Interscience:New York,1988,第 168 页和第 171 页);Malkowsky 等人的“Eur. J. Inorg. Chem.”(2006,1690)(其中含氧硼物质如 $\text{B}(\text{OH})_3$ 或 B_2O_3 与适宜的醇反应)中的那些。所述反应在溶剂(通常为回流的甲苯)中快速进行。由标准方法连续移除水,以确保含氧硼材料完全转化成酯 $\text{B}(\text{OR})_3$ 。这些化合物由多核 NMR(^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F)、质谱和元素分析来表征。以下是代表性反应。

[0051] 实施例 1

[0052] $B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$

[0053] 将 B_2O_3 (1.60g 精细研磨粉末, 46.0mmol) 和 52.8g (145mmol, 3.15 当量) $HOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 混合于 75mL 甲苯中。将混合物在氮气下回流, 并且使用 Dean-Stark 分水器来除水。约 1 小时后, 水几乎完全放出; 再持续回流 2h 以确保完全反应。共收集水 1.2mL, 为 100% 理论值。将产物过滤, 然后在旋转蒸发仪上汽提, 获得无色液体状产物。产量: 50.36g, 100%。

[0054] NMR 显示产物含有约 94% 的 $B(OR_f)_3$ 和 6% 的 HOR_f 。 1H NMR (d8-THF): 4.15 (t, 6.3Hz, 6H), 2.47 (tt, 19.0Hz, 6.2Hz, 6H)。

[0055] F- $B(OR)_3$ 的 NMR 表征

[0056] 向 $B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9)_3$ (0.189g, 0.19mmol) 的 2mL 乙醚溶液中, 加入 Bu_4NF 一水合物 (0.062g, 0.22mmol) 的 2mL 醚浆液。搅拌几分钟后, 结晶的 Bu_4NF 溶解获得无色溶液。搅拌过夜后, 将醚真空汽提。将所得油再次溶于 CD_2Cl_2 中, 并且由 ^{19}F NMR 检测, 其示出 1 : 1 : 1 : 1 的四重峰 (-144.9ppm, $J_{B-F} = 17.3Hz$), 这是氟-硼物质的特征, 并且归因于阴离子 $B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9)_3F^-$ 。

[0057] 这表明 $B(OR)_3$ 和 X^- 在溶液中混合后形成 $B(OR)_3X^-$ 。

[0058] 实施例 2

[0059] $NaB(OR)_4$ 的合成

[0060] 这些化合物由 $NaB(OCH_3)_4$ 与适宜醇的反应制得。该反应释放出甲醇, 并且通过在真空下加热反应混合物或氮气吹扫来移除所述甲醇。所述化合物由元素分析和 1H NMR 来表征。以下是代表性的。

[0061] 将 $NaB(OCH_3)_4$ (1.00g, 6.3mmol) 和 $HOCH_2CH_2OCF_2CFHO CF_2CF_2CF_3$ (9.35g, 28.5mmol) 混合, 并且在 70°C 下加热获得浅黄色液体。3 小时后, 将混合物冷却至室温, 并且在真空下移除所释放的甲醇。然后将产物在真空和 100°C 下加热 2 小时。将产物用醚洗涤几次并干燥。

[0062] 1H NMR (CD_3OD): 除了因 $HOCH_2CH_2OCF_2CFHO CF_2CF_2CF_3$ 而产生的共振以外, 还检测出少量残余的 $HOCH_3$ (3 摩尔%)。

[0063] 元素分析: $C_{28}H_{20}BF_{40}NaO_{12}$ 计算值: C, 25.06%; H, 1.50%; F, 56.62%。实验值: C, 24.80%; H, 1.63%; F, 56.58%。

[0064] 比较实施例 1

[0065] 用 NaH 处理 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$

[0066] 向小瓶中加入 0.259g (0.71mmol) $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 、4mg (0.17mmol) NaH 和搅拌棒。立即发生气体逸出。在搅拌下将混合物加热至 100°C。起初无色的溶液变成深黄褐色。75 分钟后, 将混合物冷却至室温。GCMS 分析表明, 除了未反应的醇以外, 质量 344 的新峰对应于醇 (质量 = 364) 失去 HF (质量 = 20)。除了其它微量烯烃产物以外, 1H NMR 分析 ($CDCl_3$) 还示出归属于 $C_5F_{11}CF = CHCH_2OH$ 的烯烃共振。该实施例示出, 用氢化钠处理醇生成醇乙氧基化物催化剂的方法因氟化醇趋于消去氟化物并且形成烯烃而失败。

[0067] 比较实施例 2

[0068] 用 KOH 处理 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$

[0069] 向小瓶中加入 0.251g (0.69mmol) $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 、12mg (0.21mmol) KOH 和搅拌棒。在搅拌下将混合物加热至 100°C。起初无色的混合物变成深黄褐色。75 分钟后,将混合物冷却至室温。GCMS 分析表明,除了未反应的醇以外,质量 344 的新峰对应于醇 (质量 = 364) 失去 HF (质量 = 20)。除了其它微量烯烃产物以外, 1H NMR 分析 ($CDCl_3$) 还示出归属于 $C_5F_{11}CF = CHCH_2OH$ 的烯烃共振。

[0070] 该实施例示出,用氢氧化钾处理醇生成醇乙氧基化物催化剂的方法因氟化醇趋于消去氟化物并形成烯烃而失败。

[0071] 实施例 3-34

[0072] 乙氧基化反应 - 一般方法

[0073] 在不锈钢反应器中进行乙氧基化。在一些情况下,使用玻璃衬里。向反应器中加入醇、磁力搅拌棒、催化剂组分 ($MB(OR)_4$ 或 $B(OR)_3$ 和 MX),密封,然后连接至气体歧管。当催化剂为 $B(OR)_3/MX$ 形式时,两种组分一起加入。将反应器抽空,然后在 0-5°C 下,以 EO/醇为 4 至 10 的比率将预测定量的 EO 冷凝于反应器中。当 EO 转移完全时,用约 1psig 氮气回填体系,并且关闭给料阀。将反应器放置于加热部件中,并且达到反应温度,并且磁力搅拌。通过监测压力来密切注意反应进程。在较高的催化剂浓度 (约 6 摩尔%) 下,气体吸收通常在 3-6 小时内完成。较低的催化剂浓度需要较长的时间,并且通常使其进行整夜,以确保环氧乙烷完全消耗。

[0074] 为进行分析和处理,用冰将反应器冷却至 0-3°C。经由真空移除未反应的 EO (如果存在),并且收集于 -196°C 的冷阱中。由 GC 和各种其它技术 (HPLC、MS、NMR) 分析乙氧基化产物。

[0075] 乙氧基化结果总结于附表中。“EO#”为插入的环氧乙烷单元平均数,例如式 $RO(CH_2CH_2O)_nH$ 中 n 的平均数。指定乙氧基化反应中的 n 值一般由醇转化率以及环氧乙烷与醇的比率决定。

[0076]

表 1

实施例	醇	催化剂	催化剂摩尔 %	温度 °C	起始压力 psig	未反应的醇, %	醇转化率, %	EO#
3	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$NaB(OCH_2CH_2C_6F_{13})_4$	4.3	120	215	1.7	98.3	8
4	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$NaB(OCH_2CH_2C_6F_{13})_4$	5.1	120	155	1.4	98.6	6
5	$CnF_{2n+1}CH_2CH_2OH$, n = 6-14 (醇的混合物)	$NaB(OCH_2CH_2CnF_{2n-1})_4$ (n = 6-14 混合物)	3.9	120	180	1	99	8
6	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$	10.2	120	60	8	92	3
		Bu_4NF	9.8					
7	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$	4.6	120	60	5	95	5
		NaI	4.7					
8	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$	4.6	120	60	5	95	4
		NaI	5.1					
9	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$	4.8	120	60	2.5	97.5	6
		Bu_4NI	4.7					
10	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$	4.7	120	60	3.5	96.5	6
		Bu_4NI	4.4					
11	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9)_3$	5.6	120	100	11	89	4
		Bu_4NI	5.2					
12	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9)_3$	5.6	105	60	0.3	99.7	6
		Bu_4NI	5.8					

[0077]

表 1 续

实施例	醇	催化剂	催化剂摩尔 %	温度 °C	起始压力 psig	未反应的醇, %	醇转化率, %	EO#
13	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_6F_9)_3$ Bu ₄ NBr	6.1 6.8	120	60	0.2	99.8	5
14	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_6F_9)_3$ Bu ₄ NBr	6.1 3.2	120	60	1.8	98.2	4
15	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_6F_9)_3$ Bu ₄ NI	6.1 6.3	120	60	0.4	99.6	5-6
16	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_6F_9)_3$ Bu ₄ NI	6.1 3.2	120	60	0.7	99.3	5-6
17	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ Bu ₄ NI	4.1 4.1	105	60	0.04	99.96	6
18	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ Bu ₄ NI	1.1 1.1	105	85	0.04	99.96	6
19	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ NaI	1.9 2.0	105	115	1.4	98.6	6
20	$C_4F_9CH_2CH_2OH$	$NaB(OCH_2CH_2C_4F_9)_4$	4.0	120	150	4	96	2
21	$C_4F_9CH_2CH_2OH$	$NaB(OCH_2CH_2C_4F_9)_4$	6.0	120-135	175	5	95	3
22	$C_4F_9CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_4F_9)_3$ Bu ₄ NI	4.0 4.0	105	60	0.2	99.8	6
23	$C_4F_9CH_2CH_2OH$	$B(OCH_2CH_2C_4F_9)_3$ LiI	4.0 4.0	120	75	2	98	5

[0078]

实施例	醇	催化剂	催化剂摩尔 %	温度 °C	起始压力 psi	未反应的醇, %	醇转化率, %	EO#
24	HCF ₂ CF ₂ CH ₂ OH	NaB(OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₄	6.0	120	85	1.7	98.3	2
25	HCF ₂ CF ₂ CH ₂ OH	B(OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₃	4.0	110	90	0.04	99.96	5
		Bu ₄ Ni	4.0					
26	C ₈ F ₇ OCHF ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	B(OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CFHOC ₃ F ₇) ₃	6.0	110	100	0.5	99.5	8
		Bu ₄ Ni	6.0					
27	F(CF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ OH	B[O(CH ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂) ₂] ₃	4.0	90	50	1.6	98.4	6
		Bu ₄ Ni	4.0					
28	1-辛醇	B[O(CH ₂) ₇ CH ₃] ₃	4.0	120	100	6	94	2-3
		Bu ₄ Ni	4.0					
29	1-辛醇	NaB[O(CH ₂) ₇ CH ₃] ₄	6.0	110	90	13	87	3
		B(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	4.0	110	110	0.5	99.5	6
30		Bu ₄ Ni	4.0					
31	1-丙醇 (5:1 EO:PrOH)	B(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	4.0	110	110	<0.5	>99.5	7
		Bu ₄ Ni	4.0					
32	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ OH	B(OC ₆ H ₄ OCH ₃) ₃	4.0	90	50	1.1	98.9	3-4
		Bu ₄ Ni	4.0					
33	C ₆ H ₅ OH	B(OC ₆ H ₅) ₃	4.0	110	125	<0.1	>99.9	7
		LiI	4.0					

表 1 续

[0079] 实施例 34

[0080] 无催化剂分离的 C₈F₁₃CH₂CH₂OH 乙氧基化

[0081] 向反应器中加入 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (12 摩尔当量) 和氧化硼 (B_2O_3 , 1 摩尔当量, 相应于 2 摩尔当量的硼)。将混合物加热至 $80^\circ C$, 同时搅拌并且用氮气流吹扫。将氮气流通过冰冷冷却的冷阱中, 观察到水收集于其中。3 小时后氧化硼溶解, 并且水收集结束, 获得澄清的无色溶液。等分试样的 Karl-Fischer 滴定分析示出 100ppm 的水含量。从溶液中取出等分试样并且由 1H NMR ($CDCl_3$) 分析, 其示出 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 与 $B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ 的 3 : 1 摩尔混合物, 证实 B_2O_3 定量转化成酯。

[0082] 向所得溶液中加入 0.6 摩尔当量的 NaI 和额外 24 摩尔当量的 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 。加入 117 摩尔当量的环氧乙烷 (EO 与 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 的比率 = 9.8), 并且将反应在 $120^\circ C$ 下加热。观察到压力快速下降。当 EO 消耗结束时, 将反应器冷却并且由 GC 分析产物, 其示出平均乙氧基化度为约 9 的乙氧基化物和 0.7% 的未反应的 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 的混合物。

[0083] 实施例 35

[0084] 无催化剂分离的 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 乙氧基化

[0085] 向反应器中加入氧化硼 (B_2O_3 , 1 摩尔当量)、碘化钠 (1 摩尔当量) 和 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (17 摩尔当量)。将混合物在 $80^\circ C$ 下加热, 同时搅拌并且用氮气吹扫。30 分钟后, Karl-Fischer 滴定分析示出 3000ppm 的水含量。将加热和氮气吹扫再持续 60 分钟, 此时滴定示出水含量下降至 12ppm。

[0086] 向所得混合物中加入 7.2 摩尔当量的环氧乙烷。将反应器加热至 $120^\circ C$, 并且在该温度下保持, 直至 EO 完全消耗。将反应器冷却并且由 GC 分析产物, 其示出平均乙氧基化度为约 6 的乙氧基化物和 2% 的未反应的 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 的混合物。

[0087] 比较实施例 3

[0088] 不存在卤化物情况下用 $B(ORf)_3$ 乙氧基化 : C4VDF 醇

[0089] 向反应器中加入 0.888g 的 $B(OCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9)_3$ (0.895mmol, 基于 80%) 和 5.7g (17.5mmol) 的 $HOCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 。然后加入环氧乙烷 (5mL, 0.10mol), 并且将反应器加热至 $125^\circ C$ 。加热 17 小时后, 不再观察到压降。冷却并且移除未反应的环氧乙烷后, GC 分析示出仅 3% 的醇转化成 1- 摩尔乙氧基化物, 剩余 97% 未反应的醇。

[0090] 比较实施例 4

[0091] 不存在卤化物情况下用 $B(ORf)_3$ 乙氧基化 : C6 醇

[0092] 向反应器中加入 $B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ (4.1 摩尔%) 的 $HOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 溶液。加入环氧乙烷 (25 摩尔当量), 并且将反应器在 $125^\circ C$ 下加热 18 小时。冷却至室温并且移除未反应的环氧乙烷后, 由气相色谱分析所述溶液, 示出仅未反应的醇, 并且没有可检测量的乙氧基化产物。

[0093] 向反应器中加入 $B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ (9.5 摩尔%) 的 $HOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 溶液。加入环氧乙烷 (25 摩尔当量), 并且将反应器在 $125^\circ C$ 下加热 18 小时。冷却至室温并且移除未反应的环氧乙烷后, 由气相色谱分析所述溶液, 示出 > 95% 的未反应的醇和痕量的乙氧基化产物。

[0094] 比较实施例 5

[0095] 使用正辛醇钠的正辛醇乙氧基化

[0096] 在室温下将正辛醇 (1.31g, 0.010mole) 和 11mg NaH (0.46mmole, 4.6 摩尔%) 混合, 同时搅拌。立即发生气体逸出, 并且在 5 分钟内结束, 获得钠的辛醇溶液。将所述溶液与 5mL (4.4g, 0.10mol) 环氧乙烷一起加入到上述乙氧基化反应器中。将反应器加热至 $100^\circ C$ 。

通过监测反应器压力判断,反应在 2 小时内完成。冷却至室温后,分离出 5.20g(91%) 产物。GC 分析示出平均 EO 数为 6、多分散度为 1.07 的乙氧基化物和 7.8% 的未反应的醇的混合物。

[0097] 实施例 36

[0098] 使用 $B(O-n-C_8H_{17})_3$ 和 Bu_4NI 的正辛醇乙氧基化

[0099] 向上述乙氧基化反应器中加入正辛醇 (1.30g, 0.010mole)、 Bu_4NI (0.148g, 0.40mmol, 4 摩尔%) 和 $B(O-n-C_8H_{17})_3$ (0.159g, 0.40mmol, 4 摩尔%)。加入环氧乙烷 (5.0mL, 0.10mol), 并且将反应器加热至 100°C。立即注意到气体吸收。使反应整夜进行,此时通过监测压力判断,环氧乙烷转化完全。冷却至室温后,分离出 5.47g(91%) 产物。GC 分析示出平均 EO 数为 5.5、多分散度为 1.04 的乙氧基化物和 0.1% 的未反应的醇的混合物。

[0100] 该实施例和比较实施例 5 表明,与本发明催化剂相比,来源于碱金属醇盐的乙氧基化催化剂获得分布更广的乙氧基化产物和显著更大量的未反应的醇。

[0101] 实施例 37

[0102] 低催化剂载量 (0.6 重量%) 下的 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 乙氧基化

[0103] 将 NaI (0.016g, 0.11mmol, 0.6 摩尔%) 溶于 0.16g $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nOH$ (平均 $n = 4$) 和 0.49g $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 的混合物中。将该溶液与 $B(OCH_2CH_2C_6F_{13})_3$ (0.133g, 0.6 摩尔%) 和 6.50g $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (共 19mmol 醇) 一起加入到如上所述的乙氧基化反应器中。然后向反应器中加入 0.08mol 环氧乙烷 ($EO : 醇 = 4$), 并且在 115°C 下加热 14 小时, 在 125°C 下加热 8 小时, 然后在 135°C 下加热 14 小时, 此时压力降至 0psig, 并且判断 EO 吸收完全。将反应器冷却, 并且 9.8g 无色乙氧基化物为分离出的产物。GC 分析示出 5.5 重量% 未反应的醇, 平均 EO 数为 4, 并且多分散度为 1.03。

[0104] 实施例 38

[0105] 2-氯乙醇的乙氧基化

[0106] 向反应器中加入 2-氯乙醇 (0.805g, 0.01mol)、 Bu_4NI (0.148g, 0.4mmol) 和 $B(OCH_2CH_2Cl)_3$ (0.0997g, 0.4mmol)。加入环氧乙烷 (5mL, 0.1mol), 然后将反应器加热至 100°C, 并且压力升至 125psig。搅拌过夜后, 压力降至 0psig, 表明环氧乙烷消耗完全。将反应器冷却, 并且收集到 5.19 乙氧基化产物。由 LCMS 证实产物组成, 其示出 $Cl(CH_2CH_2O)_nOH$ 低聚物混合物, n 在 1 至 30 范围内, 并且在大约 $n = 11$ 处出峰。