

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101665565 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200810146617. 9

(22) 申请日 2008. 09. 01

(73) 专利权人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区中山北路
200 号(72) 发明人 李振江 王燕芹 郭畅 宋萍
盛士川 黄和 应汉杰 欧阳平凯(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 曹津燕

(56) 对比文件

CN 101205242 A, 2008. 06. 25, 说明书第 3 页
第 2 段 - 第 8 页第 3 段 .CN 1706878 A, 2005. 12. 14, 说明书第 2 页第
3 段 - 第 3 页第 5 段 .CN 101230076 A, 2008. 07. 30, 说明书第 3 页
第 4 段 - 第 8 页第 1 段 .JP 特开 2008-173979 A, 2008. 07. 31, 说明
书第 5-59 段 .

审查员 马骅

(51) Int. Cl.

C08G 63/87(2006. 01)

C08G 63/08(2006. 01)

权利要求书 6 页 说明书 9 页 附图 2 页

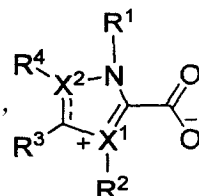
(54) 发明名称

一种用卡宾衍生物催化制备聚乳酸的方法

(57) 摘要

本发明提供一种用以下卡宾衍生物催化制备

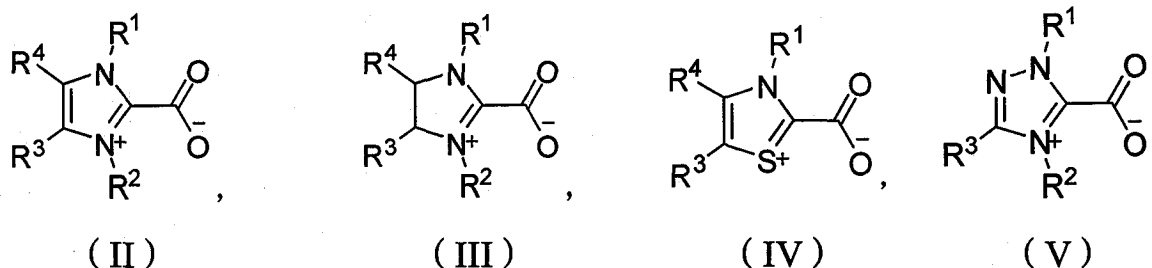
聚乳酸的方法,



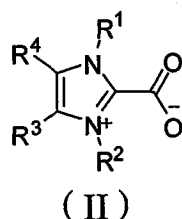
其中, 虚线代表任

选的双键; X^1 选自 S 或 N; X^2 选自 C 或 N; R^1 、 R^2 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 、 R^4 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; 或 R^3 与 R^4 形成 3 ~ 8 个碳原子的环烷基或环烯基, 或 R^3 与 R^4 形成苯环; 或 R^2 与 R^3 连接形成无取代的五元或六元 N-杂环。

1. 一种采用卡宾二氧化碳加合物催化制备聚乳酸的方法,其特征在于:所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 所示:

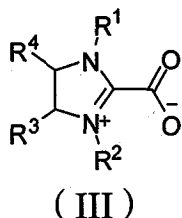


当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (II) 所示时:



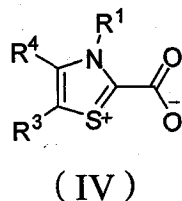
其中, R^1 、 R^2 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 、 R^4 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; 或者 R^3 与 R^4 形成具有 3 ~ 8 个碳原子的环烯基; 或者 R^3 与 R^4 形成苯环;

当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (III) 所示时:



其中, R^1 、 R^2 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 、 R^4 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; 或者 R^3 与 R^4 形成具有 3 ~ 8 个碳原子的环烷基;

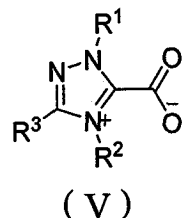
当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (IV) 所示时:



其中, R^1 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟

基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基,具有 3-6 个碳原子的环烷基,卤原子,金刚烷基,苯基和取代苯基中的一种; R^3 、 R^4 选自氢,卤原子,氰基,羟基,具有 1~4 个碳原子的烷基,具有 1~4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基,苯基和取代苯基中的相同或不同基团;或者 R^3 与 R^4 形成具有 3~8 个碳原子的环烯基;或者 R^3 与 R^4 形成苯环;

当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (V) 所示时:



其中, R^1 、 R^2 选自氢,具有 1~10 个碳原子的烷基,具有 1~10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基,具有 3-6 个碳原子的环烷基,卤原子,金刚烷基,苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 选自氢,卤原子,氰基,羟基,具有 1~4 个碳原子的烷基,具有 1~4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基,苯基和取代苯基中的一种;或者 R^2 与 R^3 连接形成无取代的五元或六元 N-杂环。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的取代苯基为单取代、双取代或三取代,取代基相同或者不同,取代基选自具有 1~5 个碳原子的烷基,具有 1~5 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基,卤原子,羟基,烷氧基和氰基。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的方法采用溶液聚合法。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯单体按摩尔比为 1 : 0.2~5 : 2~10000 混和在有机溶剂中。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯单体按摩尔比为 1 : 0.5~3 : 100~500 混和在有机溶剂中。

6. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯单体按摩尔比为 1 : 0.5~2 : 100~300 混和在有机溶剂中。

7. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应温度为 $-50 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应温度为 $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应温度为 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 。

10. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应时间为 3 秒~120 小时。

11. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应时间为 0.2~24 小时。

12. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应时间为 0.2~15 小时。

13. 根据权利要求 4 至 6 中任一项所述的方法,其特征在于:所述的起始剂为醇类化合物。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于:所述醇类化合物为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、苯甲醇、苯乙醇、乙二醇、缩乙二醇或季戊四醇。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其特征在于:所述醇类化合物为正丁醇、苯甲醇或苯

乙醇。

16. 根据权利要求 4 至 6 中任一项所述的方法,其特征在于:所述的丙交酯单体为左旋丙交酯,右旋丙交酯,内消旋丙交酯或外消旋丙交酯,或者左旋丙交酯和右旋丙交酯之间任意比例的混合物。

17. 根据权利要求 4 至 6 中任一项所述的方法,其特征在于:所述的有机溶剂为环己烷、己烷、乙醚、丙酮、环己酮、二氧六环、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或二甲亚砜。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其特征在于:所述的有机溶剂为丙酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯、二氯甲烷或三氯甲烷。

19. 根据权利要求 17 所述的方法,其特征在于:所述的有机溶剂为四氢呋喃或甲苯。

20. 根据权利要求 4 至 6 中任一项所述的方法,其特征在于:所述的丙交酯的初始反应浓度为 $0.01\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ 。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其特征在于:所述的丙交酯的初始反应浓度为 $0.5\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其特征在于:所述的丙交酯的初始反应浓度为 $0.5\text{mol/L} \sim 3\text{mol/L}$ 。

23. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法中的反应在惰性气体中进行。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于:所述惰性气体为氩气或氮气。

25. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法中终止反应的步骤是加入弱酸;氧;水; CS_2 或 CO_2 。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其特征在于:所述弱酸为甲酸、乙酸或稀盐酸。

27. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法中终止反应的步骤是加入甲酸、乙酸、水或 CS_2 。

28. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述的方法还包括将反应产物在沉出溶剂中沉出进行纯化。

29. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于:所述沉出溶剂为甲醇、乙醇或水。

30. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的方法采用本体聚合法。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯按摩尔比 $1 : 0.2 \sim 5 : 2 \sim 10000$ 混合。

32. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯按摩尔比 $1 : 0.5 \sim 3 : 100 \sim 500$ 混合。

33. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯按摩尔比 $1 : 0.5 \sim 2 : 100 \sim 300$ 混合。

34. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应温度为 $-50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 。

35. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应温度为 $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。

36. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应温度为 $60^\circ\text{C} \sim$

150℃。

37. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应时间为 3 秒~120 小时。

38. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应时间为 0.2~24 小时。

39. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法的反应时间为 0.2~15 小时。

40. 根据权利要求 31 至 33 中任一项所述的方法,其特征在于:所述的起始剂为醇类化合物。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其特征在于:所述醇类化合物为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、苯甲醇、苯乙醇、乙二醇、缩乙二醇或季戊四醇。

42. 根据权利要求 40 所述的方法,其特征在于:所述醇类化合物为正丁醇、苯甲醇或苯乙醇。

43. 根据权利要求 31 至 33 中任一项所述的方法,其特征在于:所述的丙交酯为左旋丙交酯,右旋丙交酯,内消旋丙交酯或外消旋丙交酯,或者为左旋丙交酯和右旋丙交酯之间任意比例的混合物。

44. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法中的反应在惰性气体中或真空下进行。

45. 根据权利要求 44 所述的方法,其特征在于:所述的惰性气体选用氩气或氮气。

46. 根据权利要求 44 所述的方法,其特征在于:所述的真空是指反应器内压力为 4~20 毫米汞柱。

47. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法中终止反应的步骤是加入弱酸、氧、水、CS₂ 或 CO₂。

48. 根据权利要求 47 所述的方法,其特征在于:所述的方法中终止反应的步骤是加入甲酸、乙酸、水或 CS₂。

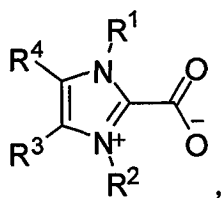
49. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于:所述的方法还包括将反应产物用良溶剂溶解后在沉出溶剂中纯化。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,其特征在于:所述沉出溶剂为甲醇、乙醇或水。

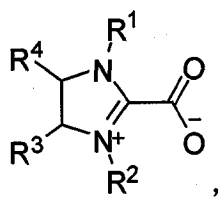
51. 根据权利要求 49 所述的方法,其特征在于:所述的良溶剂为氯仿、二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、苯、丙酮或四氢呋喃。

52. 根据权利要求 49 所述的方法,其特征在于:所述的良溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或四氢呋喃。

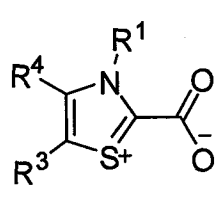
53. 卡宾二氧化碳加合物在制备用于制备聚乳酸的催化剂中的用途,其特征在于:所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 所示:



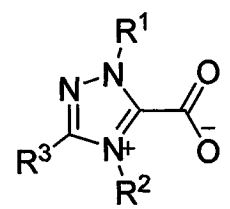
(II)



(III)

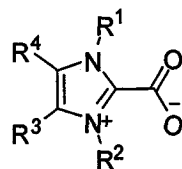


(IV)



(V)

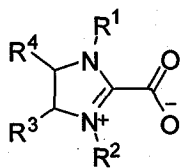
当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (II) 所示时：



(II)

其中, R^1 、 R^2 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 、 R^4 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; 或者 R^3 与 R^4 形成具有 3 ~ 8 个碳原子的环烯基; 或者 R^3 与 R^4 形成苯环;

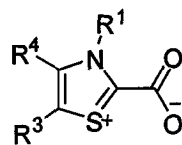
当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (III) 所示时：



(III)

其中, R^1 、 R^2 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 、 R^4 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; 或者 R^3 与 R^4 形成具有 3 ~ 8 个碳原子的环烷基;

当所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (IV) 所示时：

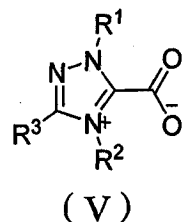


(IV)

其中, R^1 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的一种; R^3 、 R^4 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和

取代苯基中的相同或不同基团 ;或者 R^3 与 R^4 形成具有 3 ~ 8 个碳原子的环烯基 ;或者 R^3 与 R^4 形成苯环 ;

所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (V) 所示时 :



其中, R^1 、 R^2 选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团 ; R^3 选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的一种 ;或者 R^2 与 R^3 连接形成无取代的五元或六元 N- 杂环。

54. 根据权利要求 53 所述的用途, 其特征在于 :所述的取代苯基为单取代、双取代或三取代, 取代基相同或者不同, 取代基选自具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 5 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 卤原子, 羟基, 烷氧基和氰基。

一种用卡宾衍生物催化制备聚乳酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及使用卡宾衍生物—卡宾二氧化碳加合物催化制备聚乳酸的方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸,又称聚丙交酯,作为一种来源于可再生资源农作物的全降解环保材料,已经引起了全世界人们的广泛关注和研究。

[0003] 聚乳酸的制备方法目前已有大量的研究,其中用丙交酯进行开环聚合是研究较多的一种方法。就用于丙交酯开环聚合的催化剂而言,早期使用含金属的催化剂对丙交酯进行开环聚合来制备聚乳酸,如 CN1814644、CN1814645 和 US5235031、US5357034、US4045418、US4057537、US3736646。但是这类方法反应时间较长,并且制得的聚乳酸由于极难除去金属残留物,因而无法应用于生物医学和微电子等领域。后来 Connor 等 (Fredrik Nederberg 等, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 2712-2715) 提出仅用有机催化剂来进行开环聚合,并尝试了用叔胺作为催化剂。随后又出现了有机膦、双功能硫脲胺、胍类、脒类以及 N-杂环卡宾类催化剂,其中 N-杂环卡宾类催化剂成为研究最为活跃的一类有机催化剂。

[0004] N-杂环卡宾类催化剂的活性中间体为相应的 N-杂环卡宾,它们具有极强的亲核活性,在催化开环聚合时进攻丙交酯单体,导致开环,在起始剂的存在下引发聚合反应得到聚乳酸。但是 N-杂环卡宾极其活泼,对空气和水非常敏感,在空气中的寿命仅为几秒,直接用它催化聚合,难以操作。因此提出使用 N-杂环卡宾前体或 N-杂环卡宾加合物经过活化后来催化聚合。

[0005] 如 Connor 等 (Eric F. Connor 等, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 914-915; Gregory W. Nyce 等, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 3046-3056) 以 N-杂环卡宾前体咪唑盐为催化剂,首先在强碱叔丁醇钾的作用下生成相应的 N-杂环卡宾,然后加入丙交酯单体在同一体系中直接进行催化聚合,得到聚乳酸。这种方法的缺点在于:由于 N-杂环卡宾不稳定,分离困难,所以 N-杂环卡宾的生成和丙交酯的开环聚合在相同体系中进行,体系中的强碱不仅会促使 N-杂环卡宾生成,也会引起环状化合物的开环或导致聚合物的降解,因此会使聚合过程复杂且难以控制,残留的碱和盐对聚合物及其材料的性能和外观有不利影响。

[0006] 为了克服上述弊端,制备了稳定的 N-杂环卡宾加合物,如 N-杂环卡宾与小分子 H-CCl_3 、 $\text{H-C}_6\text{F}_5$ 、 H-OR 等生成的化合物,作为丙交酯开环聚合的催化剂。通过对聚合条件的控制,消除 H-CCl_3 、 $\text{H-C}_6\text{F}_5$ 、 H-OR 等小分子物质,使 N-杂环卡宾游离出来,催化聚合反应 (Gregory W. Nyce 等, *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10, 4073-4079; Szilárd Csihony 等, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, 9079-9084)。但是消除的小分子物质残留在反应体系中,一方面对聚合反应造成干扰,另一方面又向聚合体系和产物聚乳酸中引入杂质,并且所述聚合反应限定在稀溶液中进行,使其规模化应用受

到限制。

[0007] 为了克服上述方法的不足,有必要引入一种结构稳定、使用方便,能够很好地控制聚合过程,且安全无冗余残留的催化剂。卡宾二氧化碳加合物的合成在近几年才有相关报道(J. D. Holbrey 等, Chemical Communications, 2003, 28-29 ;H. A. Duong 等, Chemical Communications, 2004, 112-113)。Voutchkova(A. M. Voutchkova 等, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127, 17624-17625)报道了以双取代卡宾二氧化碳加合物作为卡宾的转移试剂来制备卡宾的金属复合物的方法,即利用卡宾二氧化碳加合物对空气和水稳定以及可以脱去 CO_2 形成卡宾这个特点,制备了卡宾和金属铈、钕及铅的复合物。随后 Tudose 等用上述方法制备得到的卡宾金属复合物催化了 Suzuki-Miyaura 偶合反应、烯烃复分解反应及环丙烷化反应(A. Tudose 等, Tetrahedron Letters, 2006, 47, 8529-8533 ;A. Tudose 等, Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691, 5356-5365)。但是目前尚没有以卡宾二氧化碳加合物作为催化剂的相关报道出现,仅停留在将其作为 N-杂环卡宾的转移试剂制备卡宾金属配合物,更没有将卡宾二氧化碳加合物作为丙交酯开环聚合催化剂的报道。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是提供一种采用新型卡宾加合物催化制备聚乳酸的方法。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明的思路如下:

[0010] (1) 新型的卡宾衍生物—卡宾二氧化碳加合物随其 N-杂环上取代基的不同,2-位脱羧(脱 CO_2) 温度不相同,可以根据聚合体系原位生成卡宾的温度需要,设计卡宾衍生物结构,控制脱羧温度,进而通过控制温度来控制聚合过程;

[0011] (2) 卡宾二氧化碳加合物在聚合条件下受热脱羧,形成相应的 N-杂环卡宾,并且 CO_2 逸出体系,除卡宾外,体系没有其他化合物残留;

[0012] (3) 在醇类起始剂的存在下, N-杂环卡宾催化丙交酯的开环聚合得到聚乳酸。

[0013] 本发明经研究发现,卡宾二氧化碳加合物杂环上取代基的不同,将影响 2-位脱羧温度,而丙交酯开环聚合反应,需根据聚合产物的性状要求以及聚合反应装置的工艺条件来确定适宜温度及温度变化范围,保证聚合反应在一定温度范围内有效地进行,即并非所有的卡宾二氧化碳加合物脱羧温度都适于进行丙交酯开环聚合反应。为了保证卡宾二氧化碳加合物在开环聚合反应温度范围内顺利进行脱羧,进而形成活性催化剂催化反应进行,本发明通过对含有不同结构取代基的卡宾二氧化碳加合物进行热重分析测试,掌握各种结构的卡宾二氧化碳加合物的脱羧温度和脱羧速率,筛选一组合适的催化剂,使卡宾二氧化碳加合物脱羧温度与丙交酯开环聚合反应温度合理地匹配,在适宜的反应温度下能够有效地催化开环聚合反应,从而通过控制反应温度实现了卡宾二氧化碳加合物催化的丙交酯可调控开环聚合。

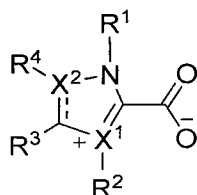
[0014] 聚乳酸末端结构和分子量的可控分布,例如窄分子量分布可以通过开环聚合反应中加入含活泼氢的化合物(R-O-H)作为起始剂来解决,其引发的聚乳酸末端结构分别为 R-O- 和 -OH 。而丙交酯单体与起始剂的比例决定了所得聚乳酸的目标分子量。在有起始剂的条件下, N-杂环卡宾催化的丙交酯开环聚合为活性聚合,所得聚乳酸可达到较窄分子量

分布。

[0015] 本发明的技术方案如下：

[0016] 一种采用卡宾二氧化碳加合物催化制备聚乳酸的方法，其中所述的卡宾二氧化碳加合物的结构如式 (I) 所示：

[0017]

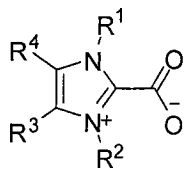


(I)

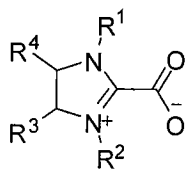
[0018] 其中，虚线代表任选的双键； X^1 选自 S 或 N； X^2 选自 C 或 N； R^1 、 R^2 可以选自氢，具有 1～10 个碳原子的烷基，具有 1～10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基，具有 3-6 个碳原子的环烷基，卤原子，金刚烷基，苯基和取代苯基中的相同或不同基团； R^3 、 R^4 可以选自氢，卤原子，氰基，羟基，具有 1～4 个碳原子的烷基，具有 1～4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基，苯基和取代苯基中的相同或不同基团；或者 R^3 与 R^4 形成具有 3～8 个碳原子的环烷基或者环烯基；或者 R^3 与 R^4 形成苯环；或者 R^2 与 R^3 连接形成无取代的五元或六元 N-杂环。

[0019] 式 (I) 所示的卡宾二氧化碳加合物的具体结构可以由式 (II)、式 (III)、式 (IV) 或式 (V) 来表示：

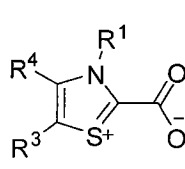
[0020]



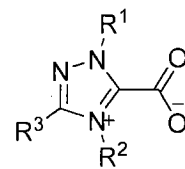
(II)



(III)



(IV)



(V)

[0021] 在式 (II) 中， R^1 、 R^2 可以选自氢，具有 1～10 个碳原子的烷基，具有 1～10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基，具有 3-6 个碳原子的环烷基，卤原子，金刚烷基，苯基和取代苯基中的相同或不同基团； R^3 、 R^4 可以选自氢，卤原子，氰基，羟基，具有 1～4 个碳原子的烷基，具有 1～4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基，苯基和取代苯基中的相同或不同基团；或者 R^3 与 R^4 形成具有 3～8 个碳原子的环烯基；或者 R^3 与 R^4 形成苯环。

[0022] 在式 (III) 中， R^1 、 R^2 可以选自氢，具有 1～10 个碳原子的烷基，具有 1～10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基，具有 3-6 个碳原子的环烷基，卤原子，金刚烷基，苯基和取代苯基中的相同或不同基团； R^3 、 R^4 可以选自氢，卤原子，氰基，羟基，具有 1～4 个碳原子的烷基，具有 1～4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基，苯基和取代苯基中的相同或不同基团；或者 R^3 与 R^4 形成具有

3 ~ 8 个碳原子的环烷基。

[0023] 在式 (IV) 中, R^1 可以选自氢, 具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的一种; R^3 、 R^4 可以选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; 或者 R^3 与 R^4 形成具有 3 ~ 8 个碳原子的环烯基; 或者 R^3 与 R^4 形成苯环。

[0024] 在式 (V) 中, R^1 、 R^2 可以选自氢、具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 10 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 卤原子, 金刚烷基, 苯基和取代苯基中的相同或不同基团; R^3 可以选自氢, 卤原子, 氰基, 羟基, 具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 4 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 苯基和取代苯基中的一种; 或者 R^2 与 R^3 连接形成无取代的五元或六元 N-杂环。

[0025] 上述的取代苯基可以为单取代、双取代或三取代, 取代基可以相同或不同, 取代基选自具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基, 具有 1 ~ 5 个碳原子并被卤原子、羟基、苯基和氰基中的一种或多种取代的烷基, 卤原子, 羟基, 烷氧基和氰基。

[0026] 上述制备聚乳酸的方法可以采用溶液聚合法, 具体包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯单体按摩尔比 1 : 0.2 ~ 5 : 2 ~ 10000, 优选为 1 : 0.5 ~ 3 : 100 ~ 500, 特别优选为 1 : 0.5 ~ 2 : 100 ~ 300 混和在有机溶剂中; 反应温度为 -50 ~ 250℃, 优选为 50℃ ~ 180℃, 特别优选为 60℃ ~ 150℃; 反应时间为 3 秒 ~ 120 小时, 优选为 0.2 ~ 24 小时, 特别优选为 0.2 ~ 15 小时。

[0027] 上述制备聚乳酸的方法还可以采用本体聚合法, 具体包括将卡宾二氧化碳加合物、起始剂和丙交酯按摩尔比 1 : 0.2 ~ 5 : 2 ~ 10000, 优选为 1 : 0.5 ~ 3 : 100 ~ 500, 特别优选为 1 : 0.5 ~ 2 : 100 ~ 300 混合; 反应温度为 -50℃ ~ 250℃, 优选为 50℃ ~ 180℃, 特别优选为 60℃ ~ 150℃; 反应时间为 3 秒 ~ 120 小时, 优选为 0.2 ~ 24 小时, 特别优选为 0.2 ~ 15 小时。

[0028] 在溶液聚合法和本体聚合法中, 所述的起始剂可以为醇类化合物, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、苯甲醇、苯乙醇、乙二醇、缩乙二醇或季戊四醇, 优选为正丁醇、苯甲醇和苯乙醇; 所述的丙交酯可以为左旋丙交酯, 右旋丙交酯, 内消旋丙交酯或外消旋丙交酯, 或者左旋丙交酯和右旋丙交酯之间任意比例的混合物; 它们终止反应的步骤都是加入弱酸 (如甲酸、乙酸、稀盐酸等), 氧, 水, CS_2 或 CO_2 , 优选加入甲酸、乙酸、水或 CS_2 。

[0029] 在溶液聚合法中, 使用的有机溶剂可以为环己烷、己烷、乙醚、丙酮、环己酮、二氧六环、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或二甲亚砜, 优选丙酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷, 特别优选四氢呋喃、甲苯。丙交酯的初始反应浓度可以为 0.01mol/L ~ 10mol/L, 优选为 0.5mol/L ~ 5mol/L, 特别优选为 0.5mol/L ~ 3mol/L。反应可以在惰性气体中进行, 所述的惰性气体优选为氩气或氮气; 反应产物优选在沉出溶剂, 例如甲醇、乙醇或水中纯化。

[0030] 在本体聚合法中, 反应可以在惰性气体中或真空下进行, 所述的惰性气体优选为

氩气或氮气；所述的真空是指反应器内压力为 4 ~ 20 毫米汞柱；反应产物优选良溶剂溶解后在沉出溶剂，例如甲醇、乙醇或水中纯化，所述的良溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、苯、丙酮或四氢呋喃，优选二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃。

[0031] 本发明还提供了上述的卡宾二氧化碳加合物在制备用于制备聚乳酸的催化剂中的用途。

[0032] 在本发明采用卡宾衍生物催化制备聚乳酸的方法中，采用卡宾二氧化碳加合物作为催化剂，含不同取代基的卡宾二氧化碳加合物的脱羧温度不同，且不同温度下的脱羧速率不同，因此可以筛选脱羧温度适宜的卡宾二氧化碳加合物作为开环聚合制备聚乳酸的催化剂，进而通过控制脱羧温度来控制丙交酯的开环聚合；CO₂ 脱去后逸出，不向聚合体系中带入任何污染物，是一种高效、环境友好的制备聚乳酸的方法；卡宾二氧化碳加合物结构稳定，可以常规保存，长期性质不变，使用方便，不需要在苛刻的实验条件下操作；在溶液聚合和本体聚合体系中均有较强催化活性。

附图说明

[0033] 以下，结合附图来详细说明本发明的实施例，其中：

[0034] 图 1：1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-羧酸盐的热重分析谱图；

[0035] 图 2：用 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-羧酸盐作催化剂制备得到的聚乳酸的 ¹HNMR 谱图；

[0036] 图 3：以 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-羧酸盐为催化剂制备得到的聚乳酸在体积排阻色谱分析中的谱图。

具体实施方式

[0037] 通过下列实施例可以进一步说明本发明，实施例是为了说明而非限制本发明的。本领域的任何普通技术人员都能够理解这些实施例不以任何方式限制本发明，可以对其做适当的修改和数据变换而不违背本发明的实质和偏离本发明的范围。本发明实施例中涉及的卡宾二氧化碳加合物结构见表 1。

[0038] 表 1：实施例中所有卡宾加合物编号和结构一览表

[0039]

编号	结构	编号	结构	编号	结构
A		B		C	
D		E		F	
G		H		I	
J		K		L	
M		N		O	
P		Q		R	
S		T		无	无

[0040] 本发明中提出的卡宾二氧化碳加合物的脱羧温度范围是通过热重分析得到的,设备及测试条件为:热重/差热分析仪(NETZSCHSTA449C), N_2 保护,升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ 。以 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-羧酸盐为例,其 TG/DTG 谱图见附图 1。

[0041] 实施例中的反应转化率由 ^1H NMR 测得,测定仪器及测试条件为:核磁共振仪(Bruker DRX500),以 $d\text{-CHCl}_3$ 、 $d\text{-DMSO}$ 或 $d\text{-CH}_3\text{COCH}_3$ 为溶剂。聚乳酸的数均分子量和分散度由体积排阻色谱(SEC)测定,实验条件是柱温: 25°C ,溶剂:THF(HPLC),流速: $1\text{mL}/\text{min}$,HPLC 泵:Waters515,检测器:RI(Wyatt Optilab rEX),色谱柱:HR3、HR4 和 HR5Styragel 色谱柱三根串联,标样:聚苯乙烯(PS) $M_w = 900 \sim 1.74 \times 10^6\text{g}/\text{mol}$, $\text{PDI} < 1.1$ 。

[0042] 实施例 1:

[0043] 将 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-羧酸盐(A)(29mg, $75\mu\text{mol}$)、苯甲醇

(5.4mg, 50 μ mol)、L-丙交酯 (1.44g, 10mmol) 溶于 10mL 的二甲苯中, 在 N_2 保护下加热至 140 $^{\circ}C$, 反应 30 分钟。加入甲酸终止反应, 将反应液倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.20g 白色固体, 转化率为 86%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 18,460, 分散度 PDI 为 1.05。制备得到的聚乳酸的 1H NMR 谱图及 SEC 谱图见附图 2、3。

[0044] 实施例 2:

[0045] 将 1,3-二(邻甲基苯基)咪唑啉-2-羧酸盐 (J) (73.54mg, 250 μ mol)、苯甲醇 (5.4mg, 50 μ mol)、L-丙交酯 (0.72g, 12.5mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 130 $^{\circ}C$, 熔融反应 1 小时。加入水终止反应, 将反应物用三氯甲烷溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 0.67g 白色固体, 转化率为 95%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 32,780, 分散度 PDI 为 1.16。

[0046] 实施例 3:

[0047] 将 1-丁基-3-甲基咪唑-2-羧酸盐 (O) (18.21mg, 100 μ mol)、正丁醇 (7.41mg, 100 μ mol)、D-丙交酯 (5.76g, 40mmol) 加入反应瓶中, 抽真空, 反应器压力为 7 毫米汞柱, 在 -50 $^{\circ}C$, 反应 60 小时。加入稀盐酸终止反应, 将反应物用二氯甲烷溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重。得到 2.30g 白色固体, 转化率为 54%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 24,850, 分散度 PDI 为 1.19。

[0048] 实施例 4:

[0049] 将 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑啉-2-羧酸盐 (D) (32.6g, 75mmol)、甲醇 (1.6g, 50mmol)、L-丙交酯 (21.6g, 150mmol) 加入反应瓶中, 用 500mL 的四氢呋喃溶解, 在 Ar 保护下加热至 40 $^{\circ}C$, 搅拌反应 48 小时。加入苯甲酸终止反应, 将反应物浓缩后倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 13.58g 白色固体, 转化率为 63%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 432, 分散度 PDI 为 1.00。

[0050] 实施例 5:

[0051] 将 1-苯基-3-甲基咪唑-2-羧酸盐 (Q) (16.2mg, 75 μ mol)、苯甲醇 (10.8mg, 100 μ mol)、D-丙交酯 (2.88g, 20mmol) 加入反应瓶中, 抽真空, 反应器内压力为 7 毫米汞柱, 在 0 $^{\circ}C$, 反应 5 天。加入水终止反应, 将反应物用甲苯溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.3g 白色固体, 转化率为 49%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 18,750, 分散度 PDI 为 1.08。

[0052] 实施例 6:

[0053] 将 1,3-二甲基咪唑-2-羧酸盐 (N) (14.01mg, 75 μ mol)、乙二醇 (1.86mg, 30 μ mol)、D,L-丙交酯 (2.16g, 15mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 96 $^{\circ}C$, 熔融反应 2 小时。加入 CS_2 终止反应, 将反应物用三氯甲烷溶解, 再倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 2.10g 白色固体, 转化率为 99%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 34,900, 分散度 PDI 为 1.28。

[0054] 实施例 7:

[0055] 将 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑啉-2-羧酸盐 (E) (32.6mg, 75 μ mol)、苯乙醇 (9.16mg, 75 μ mol)、D-丙交酯 (1.44g, 10mmol) 加入反应瓶中, 抽真空, 反应器内压力为 4 毫米汞柱, 在 130 $^{\circ}C$, 反应 1 小时。通入氧气终止反应, 将反应物用三氯甲烷溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.2g 白色固体, 转化率为 97%, 聚乳酸的数均分子量

M_n 为 18,600, 分散度 PDI 为 1.35。

[0056] 实施例 8 :

[0057] 将 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-羧酸盐(B) (32.6mg, 75 μ mol)、异丙醇(9.01mg, 150 μ mol)、D-丙交酯(1.44g, 10mmol) 溶于 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 在 Ar 保护下加热至 96℃, 反应 12 小时。加入水终止反应, 将反应液倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.32g 白色固体, 转化率为 92%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 8,580, 分散度 PDI 为 1.11。

[0058] 实施例 9 :

[0059] 将 1-丁基-3-甲基苯并咪唑-2-羧酸盐(M) (17.41mg, 75 μ mol)、乙醇(1.73mg, 37.5 μ mol)、D-丙交酯(8.64g, 60mmol) 溶于 100mL 的四氢呋喃中, 在 Ar 保护下加热至 50℃, 反应 30 小时。加入稀盐酸终止反应, 将反应液浓缩后倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 6.20g 白色固体, 转化率为 76%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 188,750, 分散度 PDI 为 1.38。

[0060] 实施例 10 :

[0061] 将 1,3-二丁基咪唑-2-羧酸盐(I) (16.81mg, 75 μ mol)、苯甲醇(10.8mg, 100 μ mol)、D-丙交酯(1.44g, 10mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 120℃, 熔融反应 2 小时。加入 CS₂ 终止反应, 将反应物用三氯甲烷溶解, 再倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.15g 白色固体, 转化率为 97%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 14,210, 分散度 PDI 为 1.32。

[0062] 实施例 11 :

[0063] 将 1,3-二(邻甲基苯基)咪唑-2-羧酸盐(G) (21.9mg, 75 μ mol)、苯乙醇(12.21mg, 100 μ mol)、L-丙交酯(1.44g, 10mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 250℃, 熔融反应 20 分钟。加入稀盐酸终止反应, 将反应物用三氯甲烷溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.1g 白色固体, 转化率为 89%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 11,960, 分散度 PDI 为 1.48。

[0064] 实施例 12 :

[0065] 将 1,3-二环己基咪唑-2-羧酸盐(C) (27.62mg, 100 μ mol)、叔丁醇(14.81mg, 200 μ mol)、D,L-丙交酯(7.2g, 50mmol) 溶于 50mL 的甲苯中, 在 Ar 保护下加热至 100℃, 反应 30 分钟。加入乙酸终止反应, 将反应液倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 6.02g 白色固体, 转化率为 85%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 26,320, 分散度 PDI 为 1.06。

[0066] 实施例 13 :

[0067] 将 1,3-二叔丁基咪唑-2-羧酸盐(P) (6.72mg, 30 μ mol)、苯甲醇(16.21mg, 150 μ mol)、D,L-丙交酯(3.46g, 24mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 200℃, 熔融反应 3 秒。通入氧气终止反应, 冷却后将反应物用甲苯溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 2.5g 白色固体, 转化率为 76%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 18,850, 分散度 PDI 为 1.08。

[0068] 实施例 14 :

[0069] 将 1,3-二(对甲基苯基)咪唑-2-羧酸盐(H) (29.21mg, 100 μ mol)、正丙醇(3.00mg, 50 μ mol)、D-丙交酯(43.2g, 0.3mol) 溶于 1000mL 的二甲亚砷中, 在 Ar 保护下加

热至 80℃, 反应 30 分钟。通入 CO₂ 终止反应, 将反应液倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 39.2g 白色固体, 转化率为 94%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 820, 分散度 PDI 为 1.00。

[0070] 实施例 15:

[0071] 将 1-乙基-3-甲基咪唑-2-羧酸盐 (F) (15.4mg, 100 μ mol)、正丙醇 (3.00mg, 50 μ mol)、D-丙交酯 (1.44g, 10mmol) 溶于 1mL 的二甲亚砷中, 在 Ar 保护下加热至 20℃, 反应 24 小时。通入 CO₂ 终止反应, 将反应液倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 0.26g 白色固体, 转化率为 18%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 8,750, 分散度 PDI 为 1.08。

[0072] 实施例 16:

[0073] 将 1,3-二(对甲基苯基)咪唑啉-2-羧酸盐 (K) (22.06mg, 75 μ mol)、甲醇 (12mg, 375 μ mol)、L-丙交酯 (0.72g, 5mmol) 加入反应瓶中, 用 30mL 的四氢呋喃溶解, 在 Ar 保护下加热至 40℃, 搅拌反应 48 小时。加入苯甲酸终止反应, 将反应物浓缩后倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 0.39g 白色固体, 转化率为 54%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 1,250, 分散度 PDI 为 1.16。

[0074] 实施例 17:

[0075] 将 1,3-二丁基-3,4-二氯咪唑-2-羧酸盐 (L) (29.21mg, 100 μ mol)、正丁醇 (7.41mg, 100 μ mol)、D-丙交酯 (5.76g, 40mmol) 加入反应瓶中, 抽真空, 反应器内压力为 7 毫米汞柱, 在 250℃, 反应 5 小时。加入稀盐酸终止反应, 将反应物用二氯甲烷溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 5.5g 白色固体, 转化率为 99%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 48,780, 分散度 PDI 为 1.48。

[0076] 实施例 18:

[0077] 将 1-叔丁基-4,5-二氯-2-羧酸盐 (R) (7.6mg, 30 μ mol)、苯甲醇 (16.21mg, 150 μ mol)、D,L-丙交酯 (3.46g, 24mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 200℃, 熔融反应 3 秒。通入氧气终止反应, 冷却后将反应物用甲苯溶解, 再倒入乙醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 2.5g 白色固体, 转化率为 80%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 18,800, 分散度 PDI 为 1.28。

[0078] 实施例 19:

[0079] 将 1-(1-苯乙基)噻唑-2-羧酸盐 (S) (17.5mg, 75 μ mol)、苯甲醇 (10.8mg, 100 μ mol)、D-丙交酯 (1.44g, 10mmol) 加入反应瓶中, 在 Ar 保护下加热至 120℃, 熔融反应 2 小时。加入 CS₂ 终止反应, 将反应物用三氯甲烷溶解, 再倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.15g 白色固体, 转化率为 97%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 13,210, 分散度 PDI 为 1.32。

[0080] 实施例 20:

[0081] 将 2,4,5-三苯基-1,2,4-三唑-3-羧酸盐 (T) (25.6mg, 75 μ mol)、异丙醇 (9.01mg, 150 μ mol)、D-丙交酯 (1.44g, 10mmol) 溶于 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 在 Ar 保护下加热至 96℃, 反应 12 小时。加入水终止反应, 将反应液倒入甲醇中, 沉淀过滤并干燥至恒重, 得到 1.32g 白色固体, 转化率为 92%, 聚乳酸的数均分子量 M_n 为 8,560, 分散度 PDI 为 1.11。

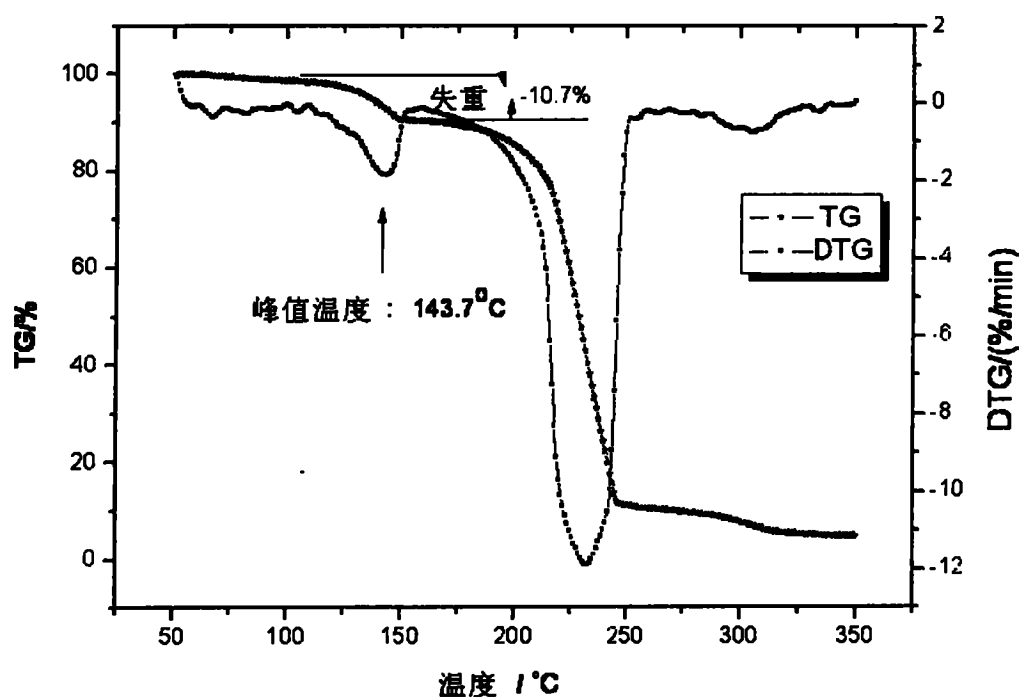


图 1

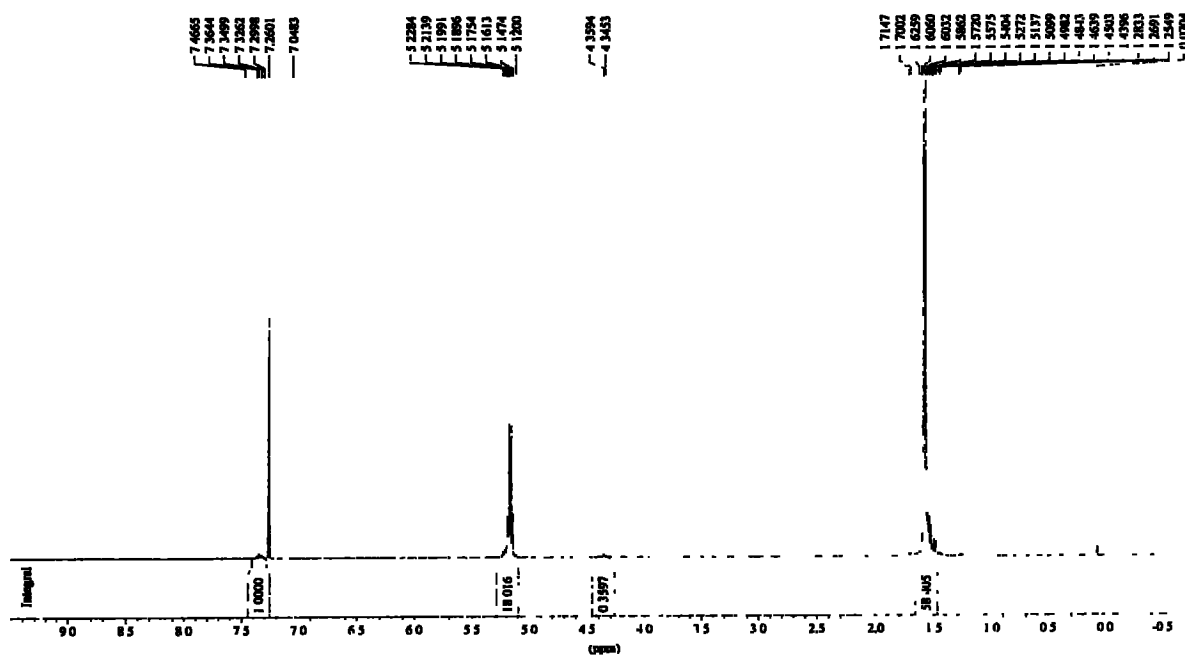
071030-3 PLA 1H-NMR CDCl₃ 303K AV-500

图 2

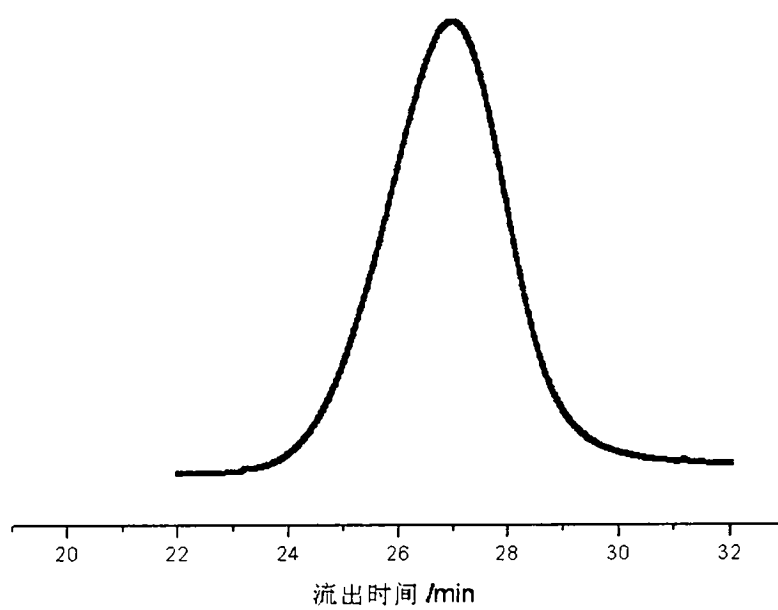


图 3