

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2019-0120424
(43) 공개일자 2019년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/08 (2006.01) C08G 63/42 (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01) C08G 63/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/08 (2013.01)
C08G 63/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7030276(분할)
(22) 출원일자(국제) 2014년05월16일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-7033497
원출원일자(국제) 2014년05월16일
심사청구일자 2019년01월28일
(85) 번역문제출일자 2019년10월15일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2014/051511
(87) 국제공개번호 WO 2014/184578
국제공개일자 2014년11월20일
(30) 우선권주장
1308978.4 2013년05월17일 영국(GB)

(71) 출원인
임페리얼 이노베이션스 리미티드
영국 런던 에스더블유7 2페이지 사우스 켄싱턴 엑서
비션 로드 프린시즈 게이트 52
(72) 발명자
윌리엄스 살롯 캐서린
영국 런던 에스더블유7 2페이지 프린세스 게이트 52
임페리얼 이노베이션스 리미티드
로메인 찰스
영국 런던 에스더블유7 2페이지 프린세스 게이트 52
임페리얼 이노베이션스 리미티드
캠버 마이클
영국 런던 에스더블유7 2페이지 프린세스 게이트 52
임페리얼 이노베이션스 리미티드
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 중합체 및 블록 공중합체의 제조방법 및 제조용 촉매 시스템**(57) 요약**

본 발명은 단량체의 순차적 부가에 의하여, 또는 "원-팟" 방법을 사용하여, 블록 공중합체를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 락티드 및/또는 락톤을 개환시키거나 무수물과 에폭사이드를 공중합시켜 폴리에스테르를 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/64 (2013.01)

C08G 63/82 (2013.01)

C08G 63/823 (2013.01)

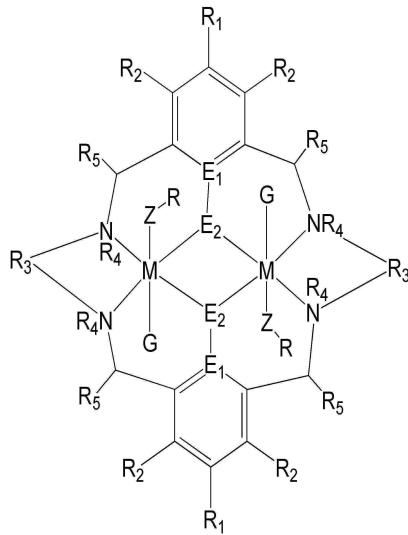
명세서

청구범위

청구항 1

락톤 및/또는 락티드를 화학식 IA의 축매를 갖는 축매 시스템과 접촉시킴을 포함하는, 폴리에스테르의 제조방법:

[화학식 IA]



위의 화학식 IA에서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설폭사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고,

R_3 은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고,

R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, E_1 은 N이고 E_2 는 O이고,

R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴, 또는 중합체이고,

Z는 -E-이고,

E는 -O-, -S- 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고,

G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드이고,

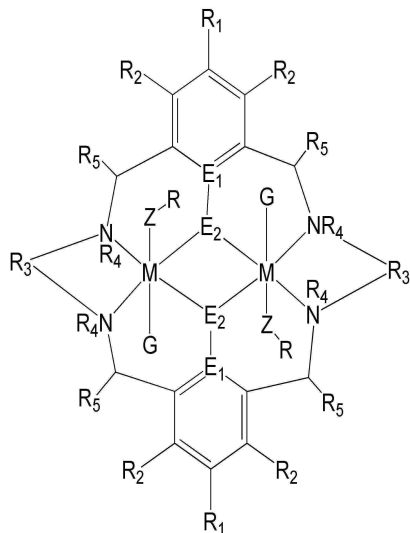
M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이

다.

청구항 2

무수물 및 에폭사이드를 화학식 IA의 촉매를 갖는 촉매 시스템과 접촉시킴을 포함하는, 폴리에스테르의 제조방법:

[화학식 IA]



위의 화학식 IA에서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설폭사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알킬닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고,

R_3 는 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알킬닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알킬닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알킬닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알킬닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고,

R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, E_1 은 N이고 E_2 는 O이고,

Z는 부재하거나, $-E-$, $-EX(E)-$ 또는 $-EX(E)E-$ 로부터 선택되고,

X는 S 또는 C이고,

E는 $-O-$, $-S-$ 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고,

R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 또는 중합체이고, Z가 부재한 경우, R은 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트로로부터 추가로 선택될 수 있고,

G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드이고,

M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이

다.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중의 어느 한 항에 있어서, E가 각각 0인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, M은 Zn(II), Mg(II), Co(II), Co(III)-Z-R, Cr(II), Cr(III)-Z-R, Mn(II), Mn(III)-Z-R, Al(III)-Z-R, Fe(II), 및 Fe(III)-Z-R로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, M은 Zn(II) 또는 Mg(II)인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, E₁이 C이고 E₂가 0인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, R₁이 수소, 할라이드, 아민, 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, R₂가 수소, 또는 임의로 치환된 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, R₄가 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴인 방법.

청구항 10

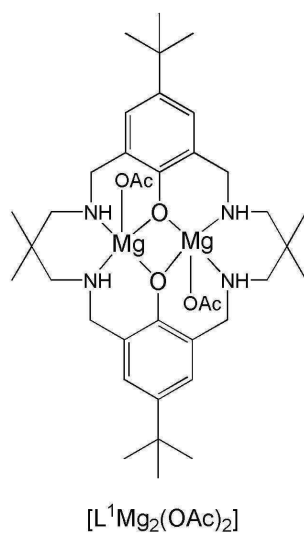
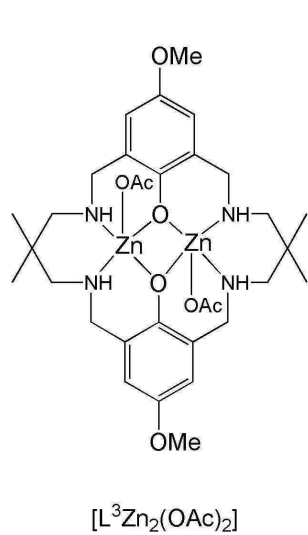
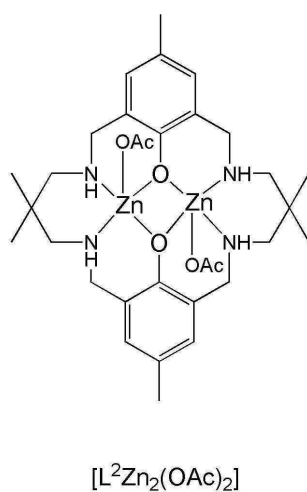
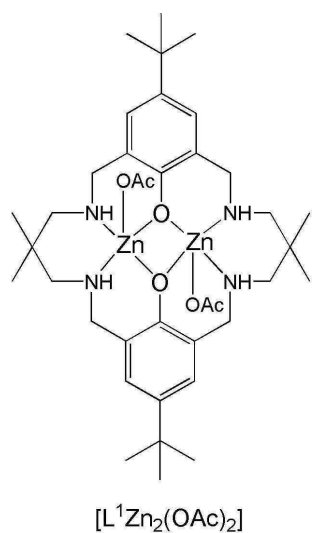
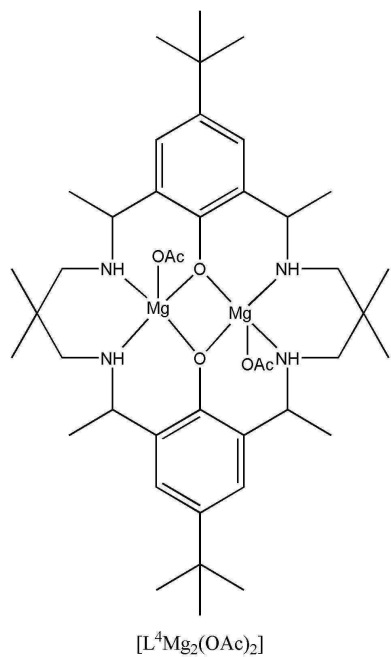
제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, R₅가 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴인 방법.

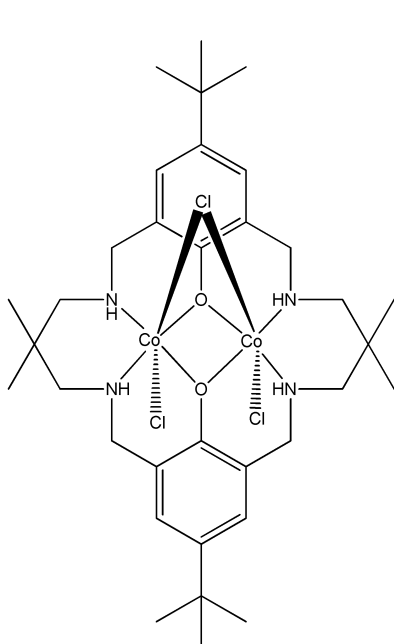
청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, R₃가 임의로 치환된 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌 또는 사이클로알킬렌인 방법.

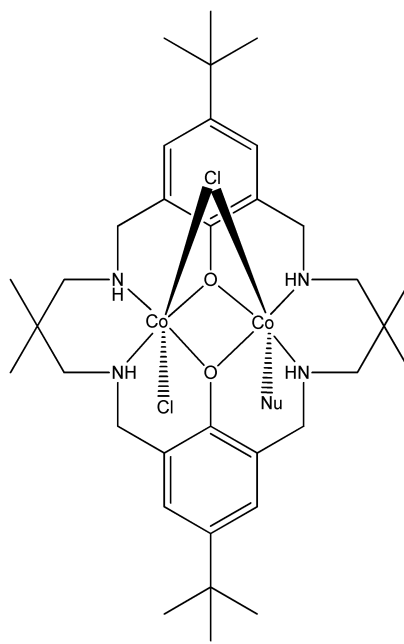
청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가





$[L^1Co_2Cl_3]^+ [B-H]^-$



$[L^1Co_2Cl_2Nu]$

$[B-H]^+$ 는 어떠한 카운터 이온이라도 나타내며, 예를 들면, B는 NEt_3 , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), 7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (MTBD) 등일 수 있다.

Nu = N-methylimidazole
= pyridine
= dimethylaminopyridine

$[L^1Mg_2Cl_2(\text{메틸이미다졸})]$,

$[L^1Mg_2Cl_2(\text{디메틸아미노피리딘})]$,

$[L^1Mg_2Br_2(\text{디메틸아미노피리딘})]$,

$[L^1Zn_2(F_3CCOO)_2]$,

$[L^1Zn_2(OOCC(CH_3)_3)_2]$,

$[L^1Zn_2(OC_6H_5)_2]$,

$[L^1Fe_2Cl_4]$,

$[L^1Co_2(OAc)_3]$,

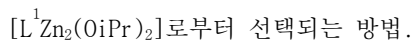
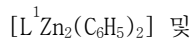
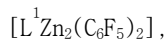
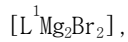
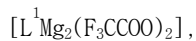
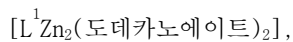
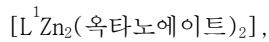
$[L^1Zn_2(\text{아다만틸 카보네이트})_2]$,

$[L^1Zn_2(\text{펜타플루오로벤조에이트})_2]$,

$[L^1Zn_2(\text{디페닐포스피네이트})_2]$,

$[L^1Zn_2(\text{비스(4-메톡시)페닐 포스피네이트})_2]$,

$[L^1Zn_2(\text{헥사노에이트})_2]$,



청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 시스템이 연쇄 이동제를 포함하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의하여 제조된 중합체.

청구항 15

실질적으로 하나 이상의 실시예와 관련하여 위에서 기재된 바와 같은 방법 또는 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단량체의 순차적 부가에 의해서, 또는 "원-팟(one-pot)" 방법을 사용하여, 블록 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 촉매 활성점(catalyst active site)의 화학은 단일 촉매 시스템을 사용하여, 특정 단량체를 선택적으로 중합시키고, 폴리카보네이트 블록 및 폴리에스테르 블록을 포함한 블록 공중합체의 제조시 블록 순서를 조절할 수 있도록 한다. 성장하는 중합체 쇄 말단을 조절하고 사용되는 단량체의 정제 및 양을 선택함으로써 폴리에스테르와 폴리카보네이트의 형성 사이에서 전환하는 것이 가능하다. 당해 방법은 이블록(di-block) 공중합체뿐만 아니라, ABA 및 ABC형 블록 공중합체를 포함한, 보다 복잡한 블록 순서의 제조 생성물을 가능하게 한다. 본 발명은 또한 락티드 및/또는 락톤을 개환시키고, 무수물 및 에폭사이드를 공중합시켜 폴리에스테르를 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

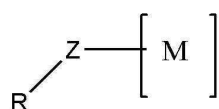
[0002] 블록 공중합체는 2개 이상의 개별 중합 단위 또는 "블록"을 갖는 중합체이다. 이러한 중합체는 다양한 상이한 적용에 유용하고, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트 블록을 갖는 블록 공중합체를 제조할 수 있다는 것이 특히 바람직하다.

[0003] 블록 공중합체는 다양한 상이한 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 개별적인 블록은 따로따로 제조된 다음, 함께 결합될 수 있다. 대안적으로, 개시 잔기(initiating moiety)("매크로개시제"로도 공지됨)를 포함하는 제1 블록은 하나 이상의 단량체의 혼합물에 부가될 수 있고, 제2 블록은 예비 형성된 블록의 말단으로부터 성장한다. 그러나, 이러한 방법은 제2 블록의 형성 전에 제1 블록의 형성 및 정제를 필요로 하고, 일반적으로 각각의 블록을 생성하기 위해 상이한 촉매 시스템의 사용을 포함한다. 이들 방법은 그러므로, 비용이 많이 들고 사용하기 곤란할 수 있다.

[0004] 본 발명자들은 놀랍게도, 단량체의 후속적인 부가에 의해서, 또는 모든 단량체가 반응의 개시시 반응 혼합물에 존재하는 "원-스팟" 방법에 의해서, 단일 촉매 시스템을 사용하여, 2개 이상의 블록을 포함하는 블록 공중합체를 생성하는 것이 가능함을 밝혀내었다.

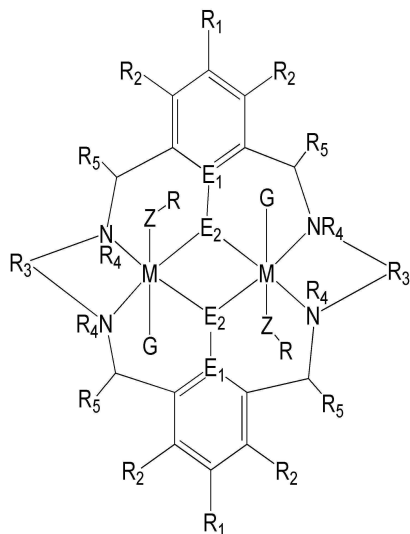
발명의 내용

- [0005] 제1 측면에서, 본 발명은 단일 촉매 시스템을 사용하는, 블록 공중합체의 제조방법으로서, 상기 단일 촉매 시스템은 화학식 I의 촉매를 포함하고; 상기 방법은
- [0006] 그룹(i) 내지 (iii):
- [0007] 그룹(i): 락티드 및/또는 락톤,
- [0008] 그룹(ii): 에폭사이드 및 무수물, 또는
- [0009] 그룹(iii): 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 선택된 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물을 중합시켜 제1 블록을 형성하는 단계 a),
- [0010] 화학식 I의 촉매를 그룹 -Z-R(여기서, Z는 부재하거나 -E-X(E)- 또는 -E-X(E)E-로부터 선택된 그룹이다)을 그룹 -Z-R(여기서, Z는 -E-이다)로 전환시킬 수 있는 화합물[Y]과 임의로 접촉시키는 단계 b),
- [0011] 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물에 대하여 선택된 것과 상이한 그룹(i) 내지 (iii):
- [0012] 그룹(i): 락티드 및/또는 락톤,
- [0013] 그룹(ii): 에폭사이드 및 무수물, 또는
- [0014] 그룹(iii): 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 선택된 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물을 중합시켜 제2 블록을 형성하는 단계 c)를 포함하며,
- [0015] 상기 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(i)인 경우, Z는 -E-이고, 상기 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(ii) 또는 그룹(iii)이고 상기 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(i)인 경우, 단계 b)는 단계 a) 이후에 수행되는 방법을 제공한다:
- [0016] [화학식 I]



- [0017] 위의 화학식 I에서,
- [0018] [M]은 리간드 시스템에 의하여 배워진 하나 이상의 금속 원자 M을 갖는 금속 착체이고;
- [0020] M은 Zn, Cr, Co, Mn, Mg, Fe, Ti, Ca, Ge, Al, Mo, W, Ru, Ni 또는 V이고;
- [0021] Z는 부재하거나, 독립적으로 -E-, -EX(E)- 또는 -EX(E)E-로부터 선택되고,
- [0022] E는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)로부터 선택되고;
- [0023] X는 C 또는 S이고;
- [0024] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴 또는 중합체이고; Z가 부재한 경우, R은 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트레이트로부터 추가로 선택될 수 있다.
- [0025] 제2 측면에서, 본 발명은 단일 촉매 시스템을 사용하는, 제1 및 제2 블록을 갖는 블록 공중합체의 제조방법으로서, 상기 단일 촉매 시스템은 화학식 I의 촉매를 포함하고; 상기 방법은
- [0026] I. 에폭사이드,
- [0027] II. 그룹(i) 내지 (iii):
- [0028] 단량체(i): 락티드 및/또는 락톤,
- [0029] 단량체(ii): 무수물 또는

[0049] [화학식 IA]



[0050]

[0051] 위의 화학식 IA에서,

[0052] R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설폭사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고;

[0053] R_3 은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고;

[0054] R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고;

[0055] R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고;

[0056] E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, E_1 은 N이고 E_2 는 O이고;

[0057] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴, 또는 중합체이고;

[0058] Z는 -E-이고;

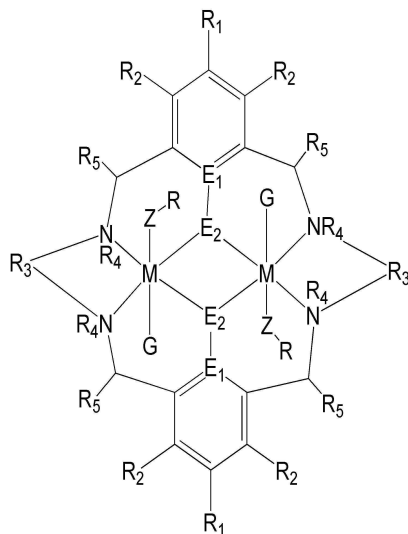
[0059] E는 -O-, -S- 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고;

[0060] G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드이고;

[0061] M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이다.

[0062] 본 발명의 제4 측면에서, 무수물 및 에폭사이드를 화학식 IA의 촉매를 갖는 촉매 시스템과 접촉시킴을 포함하는, 폴리에스테르의 제조방법이 제공된다:

[0063] 화학식 IA



[0064]

[0065] 위의 화학식 IA에서,

[0066] R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설펍사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고;

[0067] R₃은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고;

[0068] R₄는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고;

[0069] R₅는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고;

[0070] E₁은 C이고 E₂는 O, S 또는 NH이거나, E₁은 N이고 E₂는 O이고;

[0071] Z는 부재하거나, -E-, -EX(E)- 또는 -EX(E)E-로부터 선택되고;

[0072] X는 S 또는 C이고;

[0073] E는 -O-, -S- 또는 NR^Z(여기서, R^Z는 H, 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고;

[0074] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴, 또는 중합체이고; Z가 부재한 경우, R은 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트레이트로부터 추가로 선택될 수 있고;

[0075] G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드이고;

[0076] M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이다.

[0077] 본 발명의 제5 측면에서, 본 발명의 제1, 제2, 제3 또는 제4 측면 중 어느 하나에 따르는 방법으로부터 수득 가능한 중합체가 제공된다.

[0078] 정의

- [0079] 본 발명에 대하여, 지방족 그룹은 직쇄이거나 분지될 수 있고, 완전히 포화되거나 하나 이상의 불포화 단위를 함유하지만, 방향족이 아닌 탄화수소 잔기이다. 용어 "불포화"는 하나 이상의 이중 및/또는 삼중 결합을 갖는 잔기를 의미한다. 용어 "지방족"은 그러므로 알킬, 알케닐 또는 알키닐 그룹, 및 이들의 조합물을 포함하려는 것이다. 지방족 그룹은 바람직하게는 C₁₋₂₀ 지방족 그룹, 즉 탄소수 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 지방족 그룹이다. 바람직하게는, 지방족 그룹은 C₁₋₁₅ 지방족, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₂ 지방족, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₀ 지방족, 보다더 바람직하게는 C₁₋₈ 지방족, 예를 들면, C₁₋₆ 지방족 그룹이다.
- [0080] 알킬 그룹은 바람직하게는 "C₁₋₂₀ 알킬 그룹", 즉 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄인 알킬 그룹이다. 알킬 그룹은 그러므로 탄소수가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이다. 바람직하게는, 알킬 그룹은 C₁₋₁₅ 알킬, 바람직하게는 C₁₋₁₂ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁₋₁₀ 알킬, 보다더 바람직하게는 C₁₋₈ 알킬, 보다더 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬 그룹이다. 특정 양태에서, 알킬 그룹은 "C₁₋₆ 알킬 그룹", 즉 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄인 알킬 그룹이다. 알킬 그룹은 그러므로 탄소수가 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다. 구체적으로, "C₁₋₂₀ 알킬 그룹"의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, n-프로필 그룹, 이소-프로필 그룹, n-부틸 그룹, 이소-부틸 그룹, sec-부틸 그룹, tert-부틸 그룹, n-펜틸 그룹, n-헥실 그룹, n-헵틸 그룹, n-옥틸 그룹, n-노닐 그룹, n-데실 그룹, n-운데실 그룹, n-도데실 그룹, n-트리데실 그룹, n-테트라데실 그룹, n-펜타데실 그룹, n-헥사데실 그룹, n-헵타데실 그룹, n-옥타데실 그룹, n-노나데실 그룹, n-에이코실 그룹, 1,1-디메틸프로필 그룹, 1,2-디메틸프로필 그룹, 2,2-디메틸프로필 그룹, 1-에틸프로필 그룹, n-헥실 그룹, 1-에틸-2-메틸프로필 그룹, 1,1,2-트리메틸프로필 그룹, 1-에틸부틸 그룹, 1-메틸부틸 그룹, 2-메틸부틸 그룹, 1,1-디메틸부틸 그룹, 1,2-디메틸부틸 그룹, 2,2-디메틸부틸 그룹, 1,3-디메틸부틸 그룹, 2,3-디메틸부틸 그룹, 2-에틸부틸 그룹, 2-메틸펜틸 그룹, 3-메틸펜틸 그룹 등을 포함한다. 알케닐 및 알키닐 그룹은 바람직하게는 각각 "C₂₋₂₀ 알케닐" 및 "C₂₋₂₀ 알키닐", 즉 탄소수 2 내지 20의 직쇄 또는 측쇄인 알케닐 또는 알키닐 그룹이다. 알케닐 또는 알키닐 그룹은 그러므로 탄소수가 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이다. 바람직하게는, 알케닐 그룹 또는 알키닐 그룹은 각각 "C₂₋₁₅ 알케닐" 및 "C₂₋₁₅ 알키닐", 보다 바람직하게는 "C₂₋₁₂ 알케닐" 및 "C₂₋₁₂ 알키닐", 보다더 바람직하게는 "C₂₋₁₀ 알케닐" 및 "C₂₋₁₀ 알키닐", 보다더 바람직하게는 "C₂₋₈ 알케닐" 및 "C₂₋₈ 알키닐", 가장 바람직하게는 "C₂₋₆ 알케닐" 및 "C₂₋₆ 알키닐" 그룹이다.
- [0081] 헤테로지방족 그룹은 하나 이상의 헤테로원자를 추가로 함유하는, 위에서 기재된 바와 같은 지방족 그룹이다. 헤테로지방족 그룹은 그러므로, 바람직하게는 원자수가 2 내지 21, 바람직하게는 2 내지 16, 보다 바람직하게는 2 내지 13, 보다 바람직하게는 2 내지 11, 보다 바람직하게는 2 내지 9, 보다더 바람직하게는 2 내지 7이고, 여기서 하나 이상의 원자는 탄소이다. 특히 바람직한 헤테로원자는 O, S, N, P 및 Si로부터 선택된다. 헤테로지방족 그룹이 2개 이상의 헤테로원자를 갖는 경우, 헤테로원자는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0082] 지환족 그룹은 탄소수 3 내지 20의 포화되거나 부분 불포화된 사이클릭 지방족 일환식 또는 다환식(융합, 브릿징 및 스피로-융합 포함) 환 시스템, 즉 탄소수 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 지환족 그룹이다. 바람직하게는, 지환족 그룹은 탄소수가 3 내지 15, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 보다더 바람직하게는 3 내지 10, 보다더 바람직하게는 3 내지 8이다. 용어 "지환족"은 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 사이클로알키닐 그룹을 포함한다. 지환족 그룹이 하나 이상의 결합 또는 비-결합 알킬 치환체, 예를 들면, -CH₂-사이클로헥실을 갖는 지환족 환을 포함할 수 있음이 인정된다.
- [0083] 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 사이클로알키닐 그룹은 탄소수가 3 내지 20이다. 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 사이클로알키닐 그룹은 그러므로 탄소수가 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이다. 사이클로알킬, 사이클로알케닐 및 사이클로알키닐 그룹은 탄소수가 바람직하게는 3 내지 15, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 보다더 바람직하게는 3 내지 10, 보다더 바람직하게는 3 내지 8이다. 지환족 그룹의 탄소수가 3 내지 8인 경우, 이는 지환족 그룹의 탄소수가 3, 4, 5, 6, 7 또는 8임을 의미한다. 구체적으로, C₃₋₂₀ 사이클로알킬 그룹의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸 및 사이클로옥틸을 포함한다.
- [0084] 헤테로지환족 그룹은 탄소원자 이외에, 바람직하게는 O, S, N, P 및 Si로부터 선택된 하나 이상의 환 헤테로원자를 갖는 위에서 정의한 바와 같은 지환족 그룹이다. 헤테로지환족 그룹은 바람직하게는 동일하거나 상이할

수 있는, 1 내지 4개의 헤테로원자를 함유한다. 헤테로사이클릭 그룹은 바람직하게는 원자수가 4 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 14, 보다더 바람직하게는 4 내지 12이다.

[0085] 아릴 그룹은 탄소수 5 내지 20의 일환식 또는 다환식 환 시스템이다. 아릴 그룹은 바람직하게는 " C_{6-12} 아릴 그룹"이고, 탄소수 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12로 구성된 아릴 그룹이고, 축합 환 그룹, 예를 들면, 일환식 환 그룹 또는 이환식 환 그룹 등을 포함한다. 구체적으로, " C_{6-10} 아릴 그룹"의 예는 페닐 그룹, 비페닐 그룹, 인데닐 그룹, 나프틸 그룹 또는 아줄레닐 그룹 등을 포함한다. 축합 환, 예를 들면, 인단 및 테트라하이드로 나프탈렌이 또한 아릴 그룹에 포함됨을 주목하여야 한다.

[0086] 헤테로아릴 그룹은 탄소원자 이외에, 바람직하게는 O, S, N, P 및 Si로부터 선택된 1 내지 4개의 환 헤테로원자를 갖는 아릴 그룹이다. 헤테로아릴 그룹은 바람직하게는 5 내지 20, 보다 바람직하게는 5 내지 14개의 환 원자를 갖는다. 구체적으로, 헤테로아릴 그룹의 예는 피리딘, 이미다졸, N-메틸이미다졸 및 4-디메틸아미노피리딘을 포함한다.

[0087] 지환족, 헤테로지환족, 아릴 및 헤테로아릴 그룹의 예는, 이들로 제한되지는 않지만, 사이클로헥실, 페닐, 아크리딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤즈옥사졸, 벤조티아졸, 카바졸, 신놀린, 다이옥신, 다이옥산, 다이옥소란, 디티안, 디티아진, 디티아졸, 디티올란, 퓨란, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 인돌, 인돌린, 인돌리진, 인다졸, 이소인돌린, 이소퀴놀린, 이소옥사졸, 이소티아졸, 모르폴린, 나프티리딘, 옥사졸, 옥사디아졸, 옥사티아졸, 옥사티아졸리딘, 옥사진, 옥사디아진, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 프탈라진, 피페라진, 피페리딘, 프테리딘, 푸린, 피란, 피라진, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 피리다진, 피리딘, 피리미딘, 피롤, 피롤리딘, 피롤린, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 퀴놀리진, 테트라하이드로푸란, 테트라진, 테트라졸, 티오펜, 티아디아진, 티아디아졸, 티아트리아졸, 티아진, 티아졸, 티오모르폴린, 티아나프탈렌, 티오피란, 트리아진, 트리아졸 및 트리티안을 포함한다.

[0088] 용어 "할라이드" 또는 "할로겐"은 상호 교환적으로 사용되며, 본원에서 사용된 바와 같이 불소원자, 염소원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 의미하고, 바람직하게는 불소원자, 브롬 원자 또는 염소원자, 보다 바람직하게는 불소원자 또는 브롬 원자를 의미한다.

[0089] 할로알킬 그룹은 바람직하게는 " C_{1-20} 할로알킬 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-15} 할로알킬 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-12} 할로알킬 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-10} 할로알킬 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{1-8} 할로알킬 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{1-6} 할로알킬 그룹"이고, 각각 하나 이상의 할로겐 원자, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 할로겐 원자(들)에 의하여 치환된 위에서 기재한 바와 같은, C_{1-20} 알킬, C_{1-15} 알킬, C_{1-12} 알킬, C_{1-10} 알킬, C_{1-8} 알킬, 또는 C_{1-6} 알킬 그룹이다. 구체적으로, " C_{1-20} 할로알킬 그룹"의 예는 플루오로메틸 그룹, 디플루오로메틸 그룹, 트리플루오로메틸 그룹, 플루오로에틸 그룹, 디플루오로에틸 그룹, 트리플루오로에틸 그룹, 클로로메틸 그룹, 브로모메틸 그룹, 요오도메틸 그룹 등을 포함한다.

[0090] 알콕시 그룹은 바람직하게는 " C_{1-20} 알콕시 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-15} 알콕시 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-12} 알콕시 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-10} 알콕시 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{1-8} 알콕시 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{1-6} 알콕시 그룹"이고, 각각 위에서 정의된 C_{1-20} 알킬, C_{1-15} 알킬, C_{1-12} 알킬, C_{1-10} 알킬, C_{1-8} 알킬 또는 C_{1-6} 알킬 그룹에 결합된 옥시 그룹이다. 구체적으로, " C_{1-20} 알콕시 그룹"의 예는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, n-프로폭시 그룹, 이소-프로폭시 그룹, n-부톡시 그룹, 이소-부톡시 그룹, sec-부톡시 그룹, tert-부톡시 그룹, n-펜틸옥시 그룹, 이소-펜틸옥시 그룹, sec-펜틸옥시 그룹, n-헥실옥시 그룹, 이소-헥실옥시 그룹, n-헥실옥시 그룹, n-헵틸옥시 그룹, n-옥틸옥시 그룹, n-노닐옥시 그룹, n-데실옥시 그룹, n-운데실옥시 그룹, n-도데실옥시 그룹, n-트리데실옥시 그룹, n-테트라데실옥시 그룹, n-펜타데실옥시 그룹, n-헥사데실옥시 그룹, n-헵타데실옥시 그룹, n-옥타데실옥시 그룹, n-노나데실옥시 그룹, n-에이코실옥시 그룹, 1,1-디메틸프로폭시 그룹, 1,2-디메틸프로폭시 그룹, 2,2-디메틸프로폭시 그룹, 2-메틸부톡시 그룹, 1-에틸-2-메틸프로폭시 그룹, 1,1,2-트리메틸프로폭시 그룹, 1,1-디메틸부톡시 그룹, 1,2-디메틸부톡시 그룹, 2,2-디메틸부톡시 그룹, 2,3-디메틸부톡시 그룹, 1,3-디메틸부톡시 그룹, 2-에틸부톡시 그룹, 2-메틸펜틸옥시 그룹, 3-메틸펜틸옥시 그룹 등을 포함한다.

[0091] 알킬티오 그룹은 바람직하게는 " C_{1-20} 알킬티오 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-15} 알킬티오 그룹", 보다 바람직하

게는 " C_{1-12} 알킬티오 그룹", 보다 바람직하게는 " C_{1-10} 알킬티오 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{1-8} 알킬티오 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{1-6} 알킬티오 그룹"이고, 각각 위에서 정의된 C_{1-20} 알킬, C_{1-15} 알킬, C_{1-12} 알킬, C_{1-10} 알킬, C_{1-8} 알킬 또는 C_{1-6} 알킬 그룹에 결합된 티오($-S-$) 그룹이다.

[0092] 알킬아릴 그룹은 위에서 논의된 알킬 또는 아릴 그룹 중 어느 것이라도 포함할 수 있다. 바람직하게는 알킬아릴 그룹은 " C_{6-12} 아릴 C_{1-20} 알킬 그룹", 보다 바람직하게는, 바람직하게는 " C_{6-12} 아릴 C_{1-16} 알킬 그룹", 보다더 바람직하게는 " C_{6-12} 아릴 C_{1-6} 알킬 그룹"이고, 위에서 정의한 바와 같은 알킬 그룹에 어떠한 위치에라도 결합된 위에서 정의한 아릴 그룹이다. 분자에 대한 알킬아릴 그룹의 결합점은 알킬 부분을 통해서일 수 있고, 따라서, 바람직하게는 알킬아릴 그룹은 $-CH_2-Ph$ 또는 $-CH_2CH_2-Ph$ 이다. 알킬아릴 그룹은 "아르알킬"이라고도 할 수 있다.

[0093] 알킬헤테로아릴 그룹은 위에서 논의된 알킬 또는 헤테로아릴 그룹 중 어느 것이라도 포함할 수 있다. 바람직하게는 알킬헤테로아릴 그룹은 "헤테로아릴 C_{1-20} 알킬 그룹", 보다 바람직하게는, 바람직하게는 "헤테로아릴 C_{1-16} 알킬 그룹", 보다더 바람직하게는 "헤테로아릴 C_{1-6} 알킬 그룹"이고, 위에서 정의한 알킬 그룹에 어떠한 위치에라도 결합된 위에서 정의한 헤테로아릴 그룹이다. 분자에 대한 알킬헤테로아릴 그룹의 결합점은 알킬 부분을 통해서일 수 있다. 알킬헤테로아릴 그룹은 "헤테로아르알킬"이라고도 할 수 있다.

[0094] 에테르 그룹은 바람직하게는 OR_6 그룹(여기서, R_6 은 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 특정 양태에서, R_6 은 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 바람직하게는, R_6 은 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 그룹이다. 티오에테르 그룹은 바람직하게는 SR_6 그룹(여기서, R_6 은 위에서 정의한 바와 같다)이다.

[0095] 실릴 그룹은 바람직하게는 $-Si(R_7)_3$ 그룹(여기서, R_7 은 각각 독립적으로 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 특정한 양태에서, R_7 은 각각 독립적으로 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는, R_7 은 각각 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 그룹이다.

[0096] 실릴 에테르 그룹은 바람직하게는 $OSi(R_8)_3$ 그룹(여기서, R_8 은 각각 독립적으로 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 특정 양태에서, R_8 은 각각 독립적으로 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 바람직하게는, R_8 은 각각 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 그룹이다.

[0097] 니트릴 그룹은 CN 그룹이다.

[0098] 아지드 그룹은 $-N_3$ 그룹이다.

[0099] 이민 그룹은 $-CRNR$ 그룹, 바람직하게는 $-CHNR_9$ 그룹(여기서, R_9 는 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이다)이다. 특정 양태에서, R_9 는 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_9 는 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 그룹이다.

[0100] 아세틸리드 그룹은 삼중 결합 $-C\equiv C-R_{10}$ (바람직하게는 여기서, R_{10} 은 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)을 함유한다. 본 발명에 대하여, R_{10} 이 알킬인 경우, 삼중 결합은 알킬 쇄의 어떠한 위치에라도 존재할 수 있다. 특정 양태에서, R_{10} 은 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{10} 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0101] 아미노 그룹은 바람직하게는 $-NH_2$, $-NHR_{11}$ 또는 $-N(R_{11})_2$ (여기서, R_{11} 은 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 실릴알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 아미노 그룹이 $N(R_{11})_2$ 인 경우, R_{11} 그룹은 각각 독립적으로 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 실릴알킬 그룹, 헤테로아릴 또는 아릴 그룹으로부터 선택될 수 있음이 인정될 것이다. 특정 양태에서, R_{11} 은 각

각 독립적으로 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{11} 은 메틸, 에틸, 프로필, $SiMe_3$ 또는 페닐이다. 연쇄 이동제의 W가 아민인 경우, 아민은 바람직하게는 NH_2 또는 NHR_{11} 이다.

[0102] 알킬아미노 그룹은 위에서 정의한 바와 같은 $-NHR_{11}$ 또는 $-N(R_{11})_2$ 그룹일 수 있다.

[0103] 아미도 그룹은 바람직하게는 $-NR_{12}C(O)-$ 또는 $-C(O)-NR_{12}-$ (여기서, R_{12} 는 수소, 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이다)이다. 특정 양태에서, R_{12} 는 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{12} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0104] 에스테르 그룹은 바람직하게는 $-OC(O)R_{13}-$ 또는 $-C(O)OR_{13}-$ (여기서, R_{13} 는 수소, 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이다)이다. 특정 양태에서, R_{13} 은 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{13} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0105] 설폭사이드는 바람직하게는 $-SOR_{14}$ 이고, 설포네이트 그룹은 바람직하게는 $-OS(O)_2R_{14}$ 이고, 설피네이트 그룹은 바람직하게는 $-S(O)O-R_{14}$ (여기서, R_{14} 는 위에서 정의한 바와 같은 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 특정 양태에서, R_{14} 는 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{14} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0106] 카복실레이트 그룹은 바람직하게는 $OC(O)R_{15}$ (여기서, R_{15} 는 수소, 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 특정 양태에서, R_{15} 는 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{15} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸(예: n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸 또는 아다만틸이다.

[0107] 아세트아미드는 바람직하게는 $MeC(O)N(R_{16})_2$ (여기서, R_{16} 은 수소, 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹일 수 있다)이다. 특정 양태에서, R_{16} 은 치환되지 않은 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 바람직하게는 R_{16} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

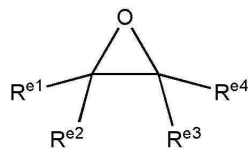
[0108] 포스피네이트 그룹은 바람직하게는 $-OP(O)(R_{17})_2$ 그룹(여기서, R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, 또는 위에서 정의한 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹으로부터 선택된다)이다. 특정 양태에서, R_{17} 은 지방족, 지환족 또는 아릴이며, 이는 지방족, 지환족, 아릴 또는 C_{1-6} 알콕시에 의하여 임의로 치환된다. 바람직하게는 R_{17} 은 임의로 치환된 아릴 또는 C_{1-20} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알콕시(바람직하게는 메톡시) 또는 치환되지 않은 C_{1-20} 알킬(예: 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 스테아릴)에 의하여 임의로 치환된 페닐이다.

[0109] 위의 그룹중 어느 것이라도 루이스 염기 G에 존재하는 경우, 하나 이상의 추가의 R^G 그룹이 존재하여, 적절하게 원자가를 완성할 수 있음이 인정될 것이다. 예를 들면, 에테르에 관하여 추가의 R^G 그룹이 존재하여 $RO^G R_6$ (여기서, R^G 는 수소, 위에서 정의된 바와 같은 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이다)을 제공할 수 있다. 바람직하게는, R^G 는 수소 또는 지방족, 지환족 또는 아릴이다.

[0110] 위의 정의에서 언급된 어디에서나 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 할로알킬, 알콕시, 알킬티오, 알킬아릴, 에테르, 에스테르, 설폭사이드, 설포네이트, 설피네이트, 카복실레이트, 실릴 에테르, 이민, 아세틸라이드, 아미노, 알킬아미노, 포스피네이트 또는 아미도 그룹들 중의 어느 것이라도 할로젠, 하이드록실, 니트로, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 그룹에 의하여 임의로 치환될 수 있다(예를 들면, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 카보네이트, 알콕시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴 또는 아세틸라이드에 의하여 임의로 치환됨).

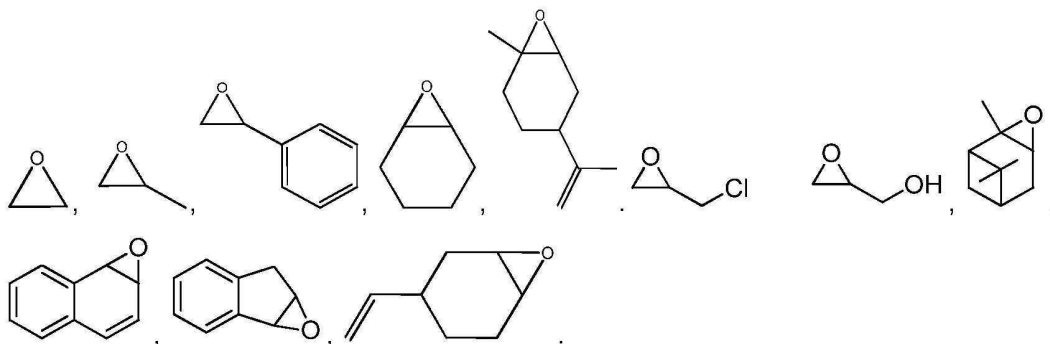
[0111] 본 발명의 모든 측면에 대하여, 에폭사이드, 무수물, 락티드 및 락톤 기재는 제한되지 않는다.

[0112] 그러므로, 용어 에폭사이드는 에폭사이드 잔기를 포함하는 어떠한 화합물에 관한 것이다. 바람직한 양태에서,



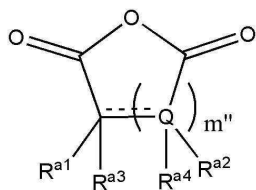
본 발명에서 유용한 에폭사이드는 화학식 (여기서, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 카복실레이트 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴로부터 선택되거나, 중합체성 화학종(예: 폴리비스(페놀)A)이거나; R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 중의 2개 이상은 함께 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, 포화, 부분 포화 또는 불포화 3 내지 12원의, 임의로 치환된 환 시스템을 형성할 수 있다)으로 나타낸다.

[0113] 본 발명의 목적에 대한 에폭사이드의 바람직한 예는 프로필렌 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드, 치환된 사이클로헥센 옥사이드(예: 리모넨 옥사이드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥사이드(예: 에틸렌 옥사이드 및 치환된 에틸렌 옥사이드), 치환된 옥시란(예: 에피클로로하이드린, 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르), 스티렌 옥사이드 또는 치환된 스티렌 옥사이드를 포함한다. 예를 들면, 에폭사이드는 다음 구조를 가질 수 있다:



[0114]

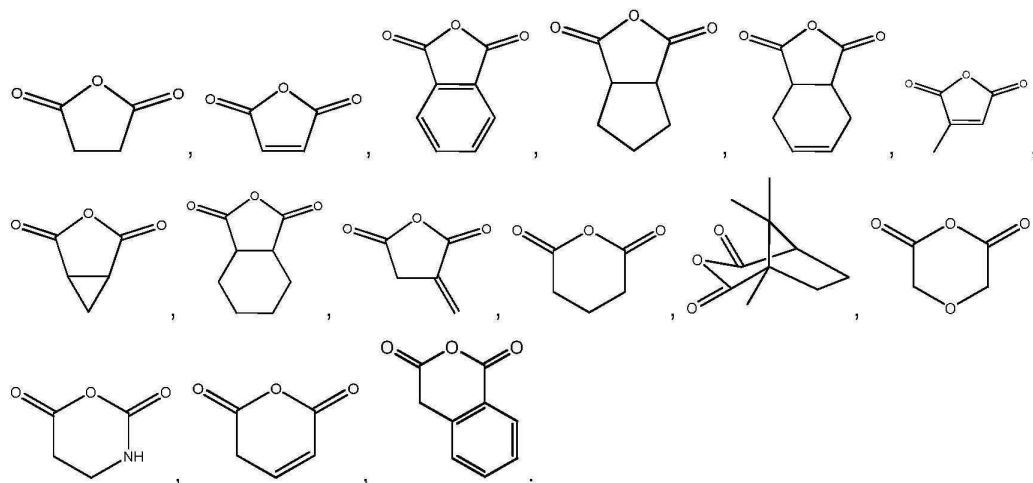
[0115] 용어 무수물은 환 시스템내 무수물 잔기를 포함하는 어떠한 화합물(즉, 사이클릭 무수물)에 관한 것이다. 바람직한 양태에서, 본 발명에 유용한 무수물은 다음 화학식으로 나타낸다:



[0116]

[0117] 여기서, m'' 은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6(바람직하게는 1 또는 2)이고; R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} 및 R^{a4} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 카복실레이트 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴로부터 선택되거나, 중합체성 화학종(예: 폴리비스(페놀)A)이거나; R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} 및 R^{a4} 중의 2개 이상은 함께 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, 포화, 부분 포화 또는 불포화 3 내지 12원의, 임의로 치환된 환 시스템을 형성할 수 있거나, 함께 이중 결합을 형성할 수 있다.

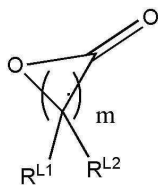
[0118] Q는 각각 독립적으로 C, O, N 또는 S, 바람직하게는 C(여기서, R^{a3} 및 R^{a4} 는 존재하거나 부재하다)이고, Q의 원자가에 따라, ----- 는 = 또는 — 일 수 있다. Q가 C이고, ----- 가 = 인 경우, R^{a3} 및 R^{a4} (또는 인접한 탄소원자상의 2개의 R^{a4})는 부재하다. 바람직한 무수물을 아래에 기술한다:



[0119]

[0120]

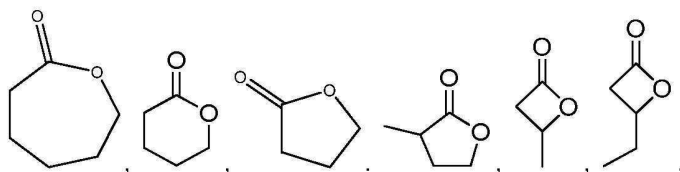
용어 락톤은 환에 $-C(O)O-$ 잔기를 포함하는 어떠한 사이클릭 화합물에 관한 것이다. 바람직한 양태에서, 본 발명에서 유용한 락톤은 다음 화학식으로 나타낸다:



[0121]

[0122]

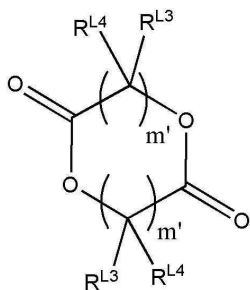
여기서, m 은 1 내지 20(예: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20), 바람직하게는 2, 4 또는 5이고; R^{L1} 및 R^{L2} 는 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 카복실레이트 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴로부터 선택된다. R^{L1} 및 R^{L2} 중의 2개 이상은 함께 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, 포화, 부분 포화 또는 불포화 3 내지 12원의, 임의로 치환된 환 시스템을 형성할 수 있다. m 이 2 이상인 경우, 각각의 탄소원자상 R^{L1} 및 R^{L2} 는 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는 R^{L1} 및 R^{L2} 는 수소 또는 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는, 락톤은 다음 구조를 갖는다:



[0123]

[0124]

용어 락티드는 2개의 에스테르 그룹을 함유하는 사이클릭 화합물이다. 바람직한 양태에서, 본 발명에 유용한 락티드는 다음 화학식으로 나타낸다:

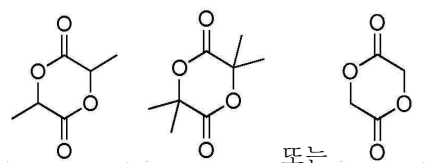


[0125]

[0126]

여기서, m' 은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10(바람직하게는 1 또는 2, 보다 바람직하게는 1)이고, R^{L3} 및

R^{L4} 는 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 카복실레이트 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴로부터 선택된다. R^{L3} 및 R^{L4} 중의 2개 이상은 함께 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, 포화, 부분 포화 또는 불포화 3 내지 12원의, 임의로 치환된 환 시스템을 형성하고, m' 이 2 이상인 경우, 각각의 탄소원자상의 R^{L3} 및 R^{L4} 는 동일하거나 상이하거나, 인접한 탄소원자상의 하나 이상의 R^{L3} 및 R^{L4} 는 부재하여, 이중 또는 삼중 결합을 형성할 수 있다. 화합물은 $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ 으로 나타내는 2개의 잔기를 갖는 한편, 두 잔기 모두 동일하다는 것이 인정될 것이다. 특히 바람직한 양태에서, m' 은 1이고, R^{L4} 은 H이고, R^{L3} 은 H, 하이드록실 또는 C_{1-6} 알킬, 바람직하게는 메틸이다. $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ 으로 나타내는 잔기의 입체화학은 동일하거나(예: RR-락티드 또는 SS-락티드), 상이할 수 있다(예: 메소-락티드). 락티드는 라세미 혼합물이거나, 광학적으로 순수한 이성체일 수 있다. 바람직하게는, 락티드는 다음 화학식으로 나타낸다:



[0127]

본원에서 사용된 용어 "락톤 및/또는 락티드"는 락톤, 락티드 및 락톤과 락티드의 조합물을 포함한다. 바람직하게는, 용어 "락톤 및/또는 락티드"는 락톤 또는 락티드를 의미한다.

[0128]

R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} , R^{e4} , R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{L1} , R^{L2} , R^{L3} 및 R^{L4} 그룹의 바람직한 임의 치환체는 할로젠, 니트로, 하이드록실, 치환되지 않은 지방족, 치환되지 않은 헤테로지방족 치환되지 않은 아릴, 치환되지 않은 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 및 카복실레이트를 포함한다.

[0129]

도면의 간단한 설명

[0130]

도 1: 시간/분(time/ min)에 대한 694, 1738 및 1750 cm^{-1} 에서의 흡수율에 대한 정규화된 피크 강도(normalised peak intensities)를 나타내는, PCL-PCHC 형성의 ATR-IR 분석.

도 2: PCHPE-b-PCL 및 PCHPE 블록 공중합체의 GPC 추적. 곡선 a-d는 표 2의 항목 1-4에 각각 상응한다.

도 3: PCHPE-PCL 공중합체의 1H NMR 스펙트럼($CDCl_3$, 298K). 플롯은 PCPE 및 PCL 블록 둘 다의 형성을 나타낸다.

도 4: 80 $^{\circ}C$ 에서 $[L^{1}Zn_2(OAc)_2]/CHO$ 시스템에 의하여 촉매된 PCL 단독중합체의 M_n 및 M_w/M_n 대 ϵ -CL 전환율의 mol%.

도 5: $[L^{1}Mg_2OAc_2]/CHO$ 시스템(촉매/CHO/LA = 1/10/100, 100 $^{\circ}C$)에 의하여 개시된, 락티드 농도에 대한 일차의 존성을 갖는 중합 반응 속도를 나타내는, $\ln\{[LA]_0/[LA]_t\}$ 대 시간의 플롯.

도 6: PCL-PCHC 공중합체의 1H NMR 스펙트럼($CDCl_3$, 298K). 당해 플롯은 PCHC와 PCL 블록 둘 다의 형성을 나타낸다.

도 7: 프탈산 무수물(PA), 사이클로헥산옥사이드(CHO) 및 이산화탄소 사이의 "원-팟" 반응의 ATR-IR 분석.

도 8: $L^{1}Zn_2(OAc)_2$ 를 사용한 삼원공중합 반응에 대한 1H NMR 스펙트럼. 스펙트럼은 PCHC가 형성되기 전에 PA가 완전히 소모됨을 나타낸다.

도 9: PCL(4.00ppm) 또는 에테르 결합(3.45ppm)의 형성이 없는, ϵ -CL의 존재하에 PCHC의 형성을 나타내는 1H NMR 스펙트럼($CDCl_3$, 298K).

도 10: 프탈산 무수물(PA), 사이클로헥산옥사이드(CHO) 및 카프로락톤(ϵ -CL) 사이의 "원-팟" 반응의 ATR-IR 분석.

도 11: CHO의 중합 없이(3.45ppm에서의 (폴리)에테르 결합의 부재), CHO의 존재하에 PCL의 형성을 나타내는 ^1H NMR 스펙트럼(CDCl_3 , 298K).

도 12: PCHC-PCL 형성의 분석을 나타내는 SEC 스택 플롯. "PCHC" 추적은 4시간 후 제거되는 분액의 분석을 나타내며, 이는 10% CHO 전환율 및 M_n 530g/mol의 PCHC 형성을 나타내었다. 이 시점에서, CO_2 가 제거되어 ϵ -CL ROP를 유도하였다. 2시간 후, 제2 분액은 제거되어 ϵ -CL의 >99% 전환율 및 M_n 2350g/mol의 PCHC-PCL의 형성을 나타내었다.

도 13: PCHC-PCL이 1) CHO/ CO_2 의 ROCOP, 2) CO_2 의 제거 및 3) CL의 ROP에 의하여 형성되는 IR 공명의 강도 변화의 플롯.

도 14: 표 14, 항목 1에 기재된 바와 같은 PCHC 및 정제된 PCL-PCHC-PCL의 분자량 분포를 나타내는 SEC 추적.

도 15: 조 PCL-PCHC-PCL 및 정제 PCL-PCHC-PCL의 카보네이트 함량을 나타내는 ^1H NMR 스펙트럼.

도 16: 표 14, 항목 2에 기재된 바와 같은 PCHC 및 조 PCL-PCHC-PCL의 분자량 분포를 나타내는 SEC 추적.

도 17: 에틸렌 글리콜의 부재하에 순수한 CHO에서 수득한 PCL의 MALDI TOF 질량 스펙트럼들.

도 18: 에틸렌 글리콜의 존재하에 톨루엔 중에서 수득한 PCL의 MALDI TOF 질량 스펙트럼들.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0131] 제1 측면에서, 본 발명은 단일 촉매 시스템을 사용하는, 블록 공중합체의 제조방법으로서, 상기 단일 촉매 시스템은 화학식 I의 촉매를 포함하고; 상기 방법은 그룹(i) 내지 (iii):

[0132] 그룹(i): 락티드 및/또는 락톤,

[0133] 그룹(ii): 에폭사이드 및 무수물, 또는

[0134] 그룹(iii): 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 선택된 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물을 중합시켜 제1 블록을 형성하는 단계 d),

[0135] 화학식 I의 촉매를 그룹 -Z-R(여기서, Z는 부재하거나 -EX(E)- 또는 -E-X(E)E-로부터 선택된 그룹이다)을 그룹 -Z-R(여기서, Z는 -E-이다)로 전환시킬 수 있는 화합물[Y]과 임의로 접촉시키는 단계 e),

[0136] 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물에 대하여 선택된 것과 상이한 그룹(i) 내지 (iii):

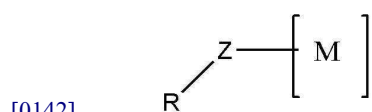
[0137] 그룹(i): 락티드 및/또는 락톤,

[0138] 그룹(ii): 에폭사이드 및 무수물, 또는

[0139] 그룹(iii): 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 선택된 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물을 중합시켜 제2 블록을 형성하는 단계 f)를 포함하며;

[0140] 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(i)인 경우, Z는 -E-이고; 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(ii) 또는 그룹(iii)이고 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(i)인 경우, 단계 b)는 단계 a) 이후에 수행되는 방법을 제공한다:

[0141] [화학식 I]

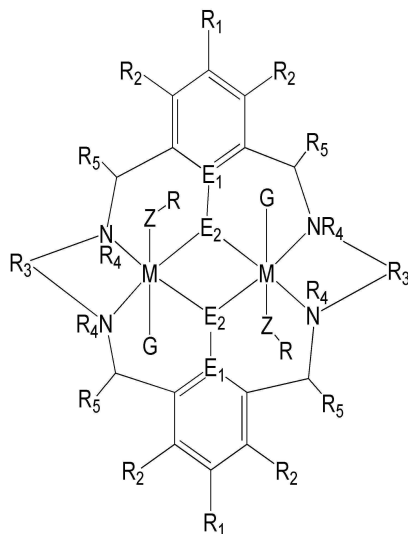


[0143] 위의 화학식 I에서,

[0144] [M]은 리간드 시스템에 의하여 배워된 하나 이상의 금속 원자 M을 갖는 금속 착체이고,

- [0145] M은 Zn, Cr, Co, Mn, Mg, Fe, Ti, Ca, Ge, Al, Mo, W, Ru, Ni 또는 V이고,
- [0146] Z는 부재하거나, 독립적으로 -E-, -EX(E)- 또는 -EX(E)E-로부터 선택되고,
- [0147] E는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)로부터 선택되고,
- [0148] X는 C 또는 S이고,
- [0149] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴 또는 중합체이고; Z가 부재한 경우, R은 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트레이트로부터 추가로 선택될 수 있다.
- [0150] 본 발명의 방법에 사용하기 위한 촉매 시스템의 정의는 화학식 I의 어떠한 촉매, 특히 에폭사이드와 이산화탄소, 또는 무수물을 중합시켜 각각 폴리카보네이트 폴리에스테르 폴리에스테르 폴리에스테르를 형성하기에 적합한 화학식 I의 어떠한 촉매라도 제한하지 않고 포함하는 것임이 인정될 것이다.
- [0151] 이러한 공지된 촉매 시스템은 일반적으로 금속 및 리간드를 포함한다. 당해 금속은 Zn, Ni, Ru, Mo, Fe, Mn, Mo, Cr, V, Co, Ti, W, Al, Ca, Ge 또는 Mg로부터 선택될 수 있다. 바람직한 양태에서, 금속은 Zn, Mg 또는 Co, 보다 바람직하게는 Mg 또는 Zn이다. 촉매는 하나 이상의 금속 원자, 예를 들면, 2개의 금속 원자를 포함할 수 있다. 리간드는 모노덴테이트 또는 폴리덴테이트 리간드, 예를 들면, 비-덴테이트, 트리-덴테이트 또는 테트라-덴테이트 리간드일 수 있다.
- [0152] 특히, 본 발명의 방법은 WO 제2010/028362호에 기재된 바와 같은 다음 테트라덴테이트 리간드를 포함하는 금속 배위 화합물을 사용할 수 있으며, 당해 문헌의 내용은 본원에서 참조로 인용된다: 살렌 유도체; 살렌 리간드의 유도체; 비스-2-하이드록시벤즈아미도 유도체; 트로스트(Trost) 리간드의 유도체; 포르피린 유도체; 테트라벤조포르피린 리간드의 유도체; 코롤(corrole) 리간드의 유도체; 프탈로시아네이트 유도체; 및 디벤조테트라메틸테트라아자[14]아놀렌 유도체.
- [0153] 본 발명은 WO 제2012/037282호에 기재된 하나 이상의 멀티덴테이트 리간드(들)에 착화된 2개 이상의 금속 원자를 포함하는 금속 착체를 포함하는 촉매에 관한 것이며, 당해 문헌의 내용은 본원에서 참조로 인용된다.
- [0154] 본 발명은 추가로 별키한 β -디이미네이트(BDI) 리간드, 예를 들면, 문헌[참조: Coates et al, J.A.C.S., (2001), 123, 3229-3238]에 기재된 바와 같은 (BDI)-ZnOⁱPr을 포함하는 촉매의 용도를 추가로 포함하며, 당해 문헌의 내용은 본원에서 참조로 인용된다. 이러한 촉매의 추가의 예는 문헌[참조: Lu et al, J.A.C.S., (2012), 134, 17739 - 17745]에 기재된 바와 같은 살렌 Co(III)X/오늄 염 촉매 시스템을 포함하며, 당해 문헌의 내용은 본원에서 참조로 인용된다.
- [0155] 본 발명은 WO 제2009/130470호 및 WO 제2013/034750호에 기재된 바와 같은 멀티덴테이트 리간드 시스템에 착화된 2개의 금속 원자를 포함하는 촉매를 추가로 포함하거나 바람직하게는 당해 촉매에 관한 것이며, 당해 문헌들의 전체 내용은 본원에서 참조로 인용된다.
- [0156] 본 발명의 방법에 사용하기 위한 공지된 촉매 시스템의 기타 예는 문헌[참조: R.C. Jeske, A.M. DiCiccio, G.W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11330-11331]에 기재된 바와 같은 (BDI)Zn-OAc, 문헌[참조: D.J. Darensbourg, R.R. Poland, C. Escobedo, Marcomolecules 2012, 45, 2242-2248]에 기재된 바와 같은 (살렌)Cr-Cl, 문헌[참조: C. Robert, F. De Montigny, C.M. Thomas, Nature Comm. 2011, 2, 586]에 기재된 바와 같은 (살렌)M-Cl(여기서, M은 Cr, Al, Co 또는 Mn이다), 문헌[참조: M. DiCicco, G.W. Coates, J. Am. Soc. 2011, 133, 10724-10727]에 기재된 바와 같은 (살렌)-Co-O₂CPH, 문헌[참조: T. Aida, S. Inoue, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1358-1364; T. Aida, K. Sanuki, S. Inoue, Marcomolecules 1985, 18, 1049]에 기재된 바와 같은 (Tp-porph)Al-Cl, 문헌[참조: E. Hosseini Nejad, C.G.W. van Melis, T.J. Vermeer, C.E. Koning, R. Duchateau, Macromolecules, 2012, 45, 1770-1776]에 기재된 바와 같은 (sal*)MCl(여기서, M은 Al, Cr 또는 Co이다), 문헌[참조: E. Hosseini Nejad, A. Paoniasari, C.E. Koning, R. Duchateau, Polym. Chem, 2012, 3, 1308]에 기재된 바와 같은 (Ph-살렌)Cr-Cl을 포함하며, 당해 문헌들의 내용은 본원에서 참조로 인용된다.
- [0157] 제1 측면의 바람직한 양태에서, 화학식 I의 촉매는 바람직하게는 화학식 IA의 착체이다:

[0158] [화학식 IA]



[0159]

[0160] 위의 화학식 IA에서,

[0161] R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설펍사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고,

[0162] R_3 은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고,

[0163] R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

[0164] R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

[0165] E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, E_1 은 N이고 E_2 는 O이고,

[0166] Z는 부재하거나, -E-, -EX(E)- 또는 -EX(E)E-로부터 선택되고,

[0167] X는 C 또는 S이고,

[0168] E는 -O-, -S- 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고,

[0169] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴, 또는 중합체이며, Z가 부재한 경우, R은 추가로 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트로로부터 선택될 수 있고,

[0170] G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체리간드이고,

[0171] M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이다.

[0172] R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설펍사이드 그룹, 설피네이트 그룹 또는 아세틸라이드 그룹, 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이다. R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이할

수 있다. R_1 및 R_2 는 바람직하게는 독립적으로 수소, tBu, Me, CF_3 , 페닐, F, Cl, Br, I, NMe_2 , NEt_2 , NO_2 , OMe, $OSiEt_3$, CNMe, CN 또는 CPh, 보다 바람직하게는 수소, OMe, Me, NO_2 , 할로젠 또는 tBu(예: 수소 또는 tBu)로부터 선택된다. 특정 양태에서, R_2 는 수소이고, R_1 은 위에서 정의한 그룹 중의 어느 하나, 바람직하게는 NO_2 , 할로젠, tBu, OMe 또는 Me, 보다 바람직하게는 tBu, OMe 또는 Me이다.

[0173] R_3 은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로사이클릭 그룹에 의하여 임의로 차단될 수 있는 이치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 헤테로알킬, 헤테로알케닐 또는 헤테로알키닐 그룹이거나, 화학식 IA의 촉매의 2개의 질소 중심 사이에 브릿징 그룹으로서 작용하는 이치환된 아릴 또는 사이클로알킬 그룹일 수 있다. 따라서, R_3 이 알킬렌 그룹, 예를 들면, 디메틸프로필렌인 경우, R_3 그룹은 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 의 구조를 갖는다. 위에서 기술된 알킬, 아릴, 사이클로알킬 등의 그룹의 정의는 그러므로 또한 각각 R_3 에 대하여 기술된 알킬렌, 아릴렌, 사이클로알킬렌 등의 그룹에 관한 것이다. 특정 양태에서, R_3 은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌이며; 여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다. 특히 바람직한 양태에서, R_3 은 지방족(바람직하게는 C_{1-6} 알킬) 또는 아릴 그룹에 의하여 임의로 치환된 프로필렌 그룹이다. 바람직하게는 R_3 은 에틸렌, 2,2-디메틸프로필렌, 프로필렌, 부틸렌, 페닐렌, 사이클로헥실렌 또는 비페닐렌, 보다 바람직하게는 2,2-디메틸프로필렌이다. R_3 이 사이클로헥실렌인 경우, 이는 라세미, RR- 또는 SS- 형태일 수 있다.

[0174] R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이다. 바람직하게는 R_4 는 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택된다. R_4 에 대한 예시적인 선택은 H, Me, Et, Bn, iPr, tBu 또는 Ph를 포함한다. 보다 바람직하게는, R_4 는 수소이다.

[0175] R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이다. 바람직하게는 R_5 는 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 지방족 또는 아릴로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, R_5 는 수소, 알킬 또는 아릴로부터 선택된다. 예시적인 R_5 그룹은 수소, 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸 및 페닐(바람직하게는 수소, 트리플루오로메틸 및 메틸)을 포함한다. 특히 바람직한 양태에서, R_5 의 모든 경우는 수소이다.

[0176] 특정 양태에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 할로젠, 하이드록실, 니트로, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 또는 치환되지 않은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴에 의하여 임의로 치환된다. 바람직하게는 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 할로젠, 하이드록실, 니트로, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 치환되지 않은 지방족, 치환되지 않은 지환족 및 치환되지 않은 아릴에 의하여 임의로 치환된다.

[0177] 특정 양태에서, E_1 은 C이고, E_2 는 O, S 또는 NH이고, 바람직하게는 E_2 는 O이다. 기타 양태에서, E_1 은 N이고, E_2 는 O이다. 특히 바람직한 양태에서, E_1 은 C이고, E_2 는 O이다.

[0178] G는 존재하거나 부재하다. G가 부재하지 않은 경우, 이는 전자들의 고립 쌍을 공여할 수 있는 그룹(즉, 루이스 염기)이다. 특정 양태에서, G는 질소 함유 루이스 염기이다. 각각의 G는 독립적으로 중성 또는 음으로 하전될 수 있다. G가 음으로 하전된 경우, 하나 이상의 양성 카운터 이온은 착체의 변화를 균형 맞추는 필요가 있을 것이다. 적합한 양성 카운터 이온은 1족 금속 이온(Na^+ , K^+ 등), 2족 금속 이온(Mg^{2+} , Ca^{2+} 등), 이미다졸륨 이온, 양으로 하전된 임의로 치환된 헤테로아릴, 헤테로지환족 또는 헤테로지방족 그룹, 암모늄 이온(즉, $N(R^{12})_4^+$), 이미늄 이온(즉, $(R^{12})_2C=N(R^{12})_2^+$, 예를 들면, 비스(트리페닐포스핀)이미늄 이온) 또는 포스포늄 이온($P(R^{12})_4^+$)[여기서, R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는

는 헤테로아릴로부터 선택된다]을 포함한다. 예시적인 카운터 이온은 $[H-B]^+$ (여기서, B는 트리에틸아민, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]온텍-7-엔 및 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]텍-5-엔으로부터 선택된다)를 포함한다.

[0179] G는 바람직하게는 독립적으로 임의로 치환된 헤테로지방향족 그룹, 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹, 임의로 치환된 헤테로아릴 그룹, 할라이드, 하이드록사이드, 하이드라이드, 카복실레이트, 에테르, 티오에테르, 카벤, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 아민, 아세트아미드, 아세트오니트릴, 에스테르, 설폭사이드, 설포네이트 및 물로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, G는 독립적으로 물, 알콜, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴(이미다졸, 메틸이미다졸, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 피라졸 등), 에테르(디메틸 에테르, 디에틸에테르, 사이클릭 에테르 등), 티오에테르, 카벤, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로지환족(모르폴린, 피페리딘, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로티오펜 등), 아민, 알킬 아민(트리메틸아민, 트리에틸아민 등), 아세트오니트릴, 에스테르(에틸 아세테이트 등), 아세트아미드(디메틸아세트아미드 등), 설폭사이드(디메틸설폭사이드 등), 카복실레이트, 하이드록사이드, 하이드라이드, 할라이드, 니트레이트, 설포네이트 등으로부터 선택된다. 일부 양태에서, G의 하나 또는 두 경우 모두는 독립적으로 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 헤테로지방향족, 임의로 치환된 헤테로지환족, 할라이드, 하이드록사이드, 하이드라이드, 에테르, 티오에테르, 카벤, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 아민, 알킬 아민, 아세트오니트릴, 에스테르, 아세트아미드, 설폭사이드, 카복실레이트, 니트레이트 또는 설포네이트로부터 선택된다. 특정 양태에서, G는 할라이드; 하이드록사이드; 하이드라이드; 물; 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 할로젠, 하이드록실, 니트로 또는 니트릴에 의하여 임의로 치환된 헤테로아릴, 헤테로지환족 또는 카복실레이트 그룹일 수 있다. 바람직한 양태에서, G는 독립적으로 할라이드; 물; 알킬(예: 메틸, 에틸 등), 알케닐, 알키닐, 알콕시(바람직하게는 메톡시), 할로젠, 하이드록실, 니트로 또는 니트릴에 의하여 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다. 일부 양태에서, G의 하나 또는 두 경우 모두는 음으로 하전된다(예: 할라이드). 추가의 양태에서, G의 하나 또는 두 경우 모두는 임의로 치환된 헤테로아릴이다. 예시적인 G 그룹은 클로라이드, 브로마이드, 피리딘, 메틸이미다졸(예: N-메틸 이미다졸) 및 디메틸아미노피리딘(예: 4-메틸아미노피리딘)을 포함한다.

[0180] 바람직하게는 G는 부재하다.

[0181] G 그룹이 존재하는 경우, G 그룹은 화학식 IA에 나타난 단일 M 금속 중심과 결합할 수 있거나, G 그룹은 두 금속 중심과 결합하거나 두 금속 중심 사이에 브릿지를 형성할 수 있다.

[0182] 바람직하게는 M은 Zn(II), Cr(III), Cr(II), Co(III), Co(II), Mn(III), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Fe(III), Ca(II), Ge(II), Ti(II), Al(III), Ti(III), V(III), Ge(IV) 또는 Ti(IV), 보다 바람직하게는 Zn(II), Cr(III), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II) 또는 Fe(III), 가장 바람직하게는 Zn(II) 또는 Mg(II)이다. M이 Cr(III), Co(III), Mn(III) 또는 Fe(III)인 경우, 화학식 IA의 축매는 금속 중심에 배워된 추가의 -Z-R 그룹(여기서, -R-R은 본원에 정의된 바와 같다)을 함유하는 것이 인정될 것이다. M이 Ge(IV) 또는 Ti(IV)인 경우, 화학식 IA의 축매는 금속 중심에 배워된 2개의 추가의 -Z-R 그룹(여기서, -Z-R은 위에서 정의된 바와 같다)을 함유하는 것이 또한 인정될 것이다. 특정 양태에서, M이 Ge(IV) 또는 Ti(IV)인 경우, 두 G는 모두 부재할 수 있다.

[0183] 당업자는 또한 각각의 M이 동일하거나(예를 들면, 두 M은 모두 Mg, Zn, Fe 또는 Co이다), 각각의 M은 상이하거나 어떠한 조합으로라도(예를 들면, Fe와 Zn, Co와 Zn, Mg와 Fe, Co와 Fe, Mg와 Co, Cr과 Mg, Cr과 Zn, Mn과 Mg, Mn과 Zn, Mn과 Fe, Cr과 Fe, Cr과 Co, Al과 Mg, Al과 Zn 등) 존재할 수 있음을 인정할 것이다. M이 동일한 금속인 경우, 각각의 M은 동일한 산화 상태(예를 들면, 두 M은 모두 Co(II), Fe(II) 또는 Fe(III)일 수 있다)이거나, 상이한 산화 상태(예를 들면, 하나의 M은 Co(II)이고 다른 M은 Co(III)일 수 있거나, 하나의 M은 Fe(II)이고 다른 M은 Fe(III)일 수 있거나, 하나의 M은 Cr(II)이고 다른 M은 Cr(III)일 수 있다)일 수 있음이 인정될 것이다.

[0184] -Z-는 부재하거나 -E-, -E-X(E)- 또는 -E-X(E)-E-로부터 선택된다.

[0185] X는 C 또는 S, 바람직하게는 C이다.

[0186] E는 O, S 또는 NR^Z 이다.

[0187] Z가 -E-X(E)-인 경우, -E-X(E)-는 바람직하게는 -O-(CO)-, $-NR^Z-C(O)-$, $-O-C(=NR^Z)-$, -O-C(S)-, -O-S(O)-,

$-\text{NR}^Z-\text{S}(\text{O})-$ 또는 $-\text{O}-\text{S}(=\text{NR}^Z)-$ 이다.

[0188] Z가 $-\text{E}-\text{X}(\text{E})-\text{E}-$ 인 경우, $-\text{E}-\text{X}(\text{E})-\text{E}-$ 는 바람직하게는 $-\text{O}-(\text{CO})-\text{O}-$, $-\text{NR}^Z-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{NR}^Z-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^Z$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{NR}^Z)-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{NR}^Z)-\text{NR}^Z-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{S})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^Z$, $-\text{O}-\text{S}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{NR}^Z-\text{S}(\text{O})-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{S}(\text{O})-\text{NR}^Z$ 이다.

[0189] 바람직하게는, E는 각각 O이다.

[0190] 특정 양태에서, E는 각각 O이고, X는 C이다.

[0191] NR^Z 는 각각 독립적으로 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다. 바람직하게는 NR^Z 는 수소 또는 C_{1-6} 알킬이다.

[0192] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴 또는 실릴이다. 바람직하게는, R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 사이클로알키닐, 헤테로아릴, 사이클로헤테로알킬, 알킬헤테로아릴 또는 실릴이다. 보다 바람직하게는, R은 C_{1-12} 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴(예: 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, 페닐, 사이클로헥실 등)이다.

[0193] 위의 그룹 이외에, $-\text{Z}-$ 가 부재한 경우, R은 또한 할라이드, 포스피네이트, 아지드 또는 니트레이트일 수도 있다.

[0194] 바람직하게는, R은 할로젠, 하이드록실, 니트로, 치환되지 않은 아릴, 치환되지 않은 알킬, 치환되지 않은 알케닐, 치환되지 않은 알콕시 및 치환되지 않은 아릴옥시에 의하여 치환될 수 있다. 예를 들면, R은 할로젠에 의하여 치환된 알킬 그룹일 수 있고, 예를 들면, R은 CF_3 일 수 있다.

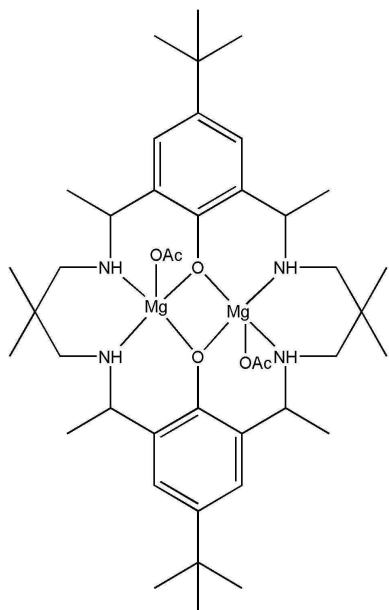
[0195] R은 중합체 쇠일 수 있음이 또한 인정될 것이다. 예를 들면, R은 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르일 수 있다.

[0196] 화학식 IA의 측매는 금속 M의 산화 상태에 따라, 2개 이상의 $-\text{Z}-\text{R}$ 을 갖는다. 각각의 $-\text{Z}-\text{R}$ 은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0197] 당업자는 또한 $-\text{Z}-$ 그룹에 결합된 $-\text{R}$ 그룹내 잔기가 헤테로원자(예: O, S 또는 N) 또는 $\text{C}=\text{E}'$ 그룹(여기서, E'은 헤테로원자(예: O, S 또는 N))이 아님을 이해할 것이다.

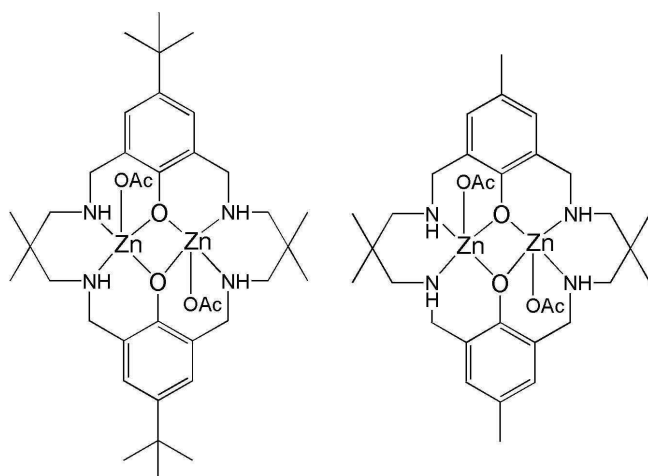
[0198] 특히 바람직한 양태에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 및 알킬헤테로아릴이고; R_3 은 임의로 치환된 알킬렌 또는 아릴렌이고; R_4 는 수소, 또는 임의로 치환된 알킬 또는 헤테로아릴이고; R_5 는 수소 또는 임의로 치환된 알킬이고; E_1 은 C이고 E_2 는 O이고; M은 Mg, Zn, Fe 또는 Co이고; Z는 부재하거나 $-\text{O}-\text{R}$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ 또는 $-\text{OC}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$ 로부터 선택되고; R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이거나; Z가 부재한 경우, R은 포스피네이트 또는 할라이드이고; G는 부재하거나, 임의로 치환된 헤테로아릴 또는 할라이드로부터 선택된다. G가 할로젠인 경우, 카운터 이온이 존재해야 한다는 것이 인정될 것이다. 바람직하게는, 카운터 이온은 $[\text{H}-\text{B}]^+$ (여기서, B는 바람직하게는 NEt_3 , 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU) 및 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]덱-5-엔(MTBD)로부터 선택된다)이다.

[0199] 화학식 IA의 예시적인 촉매는 다음과 같다:



[L⁴Mg₂(OAc)₂]

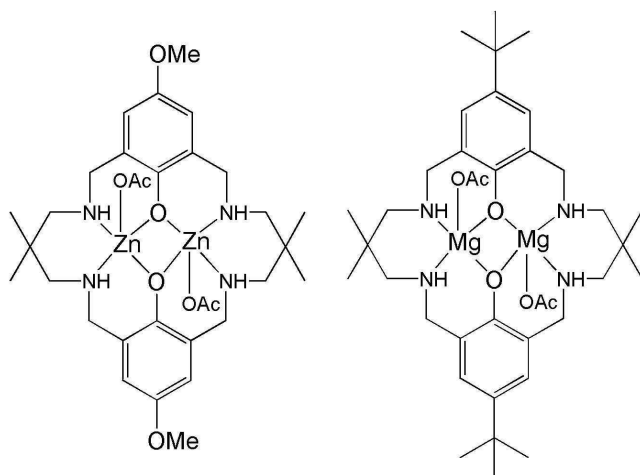
[0200]



[L¹Zn₂(OAc)₂]

[L²Zn₂(OAc)₂]

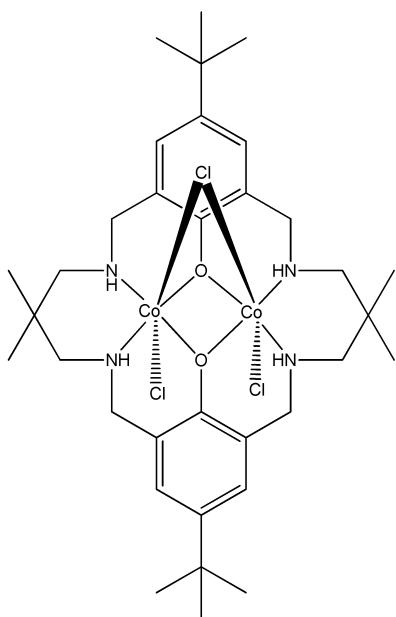
[0201]



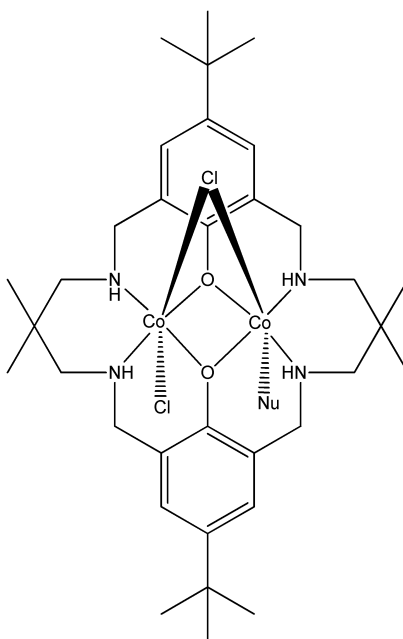
[L³Zn₂(OAc)₂]

[L¹Mg₂(OAc)₂]

[0202]



$[L^1Co_2Cl_3] [B-H]^+$



$[L^1Co_2Cl_2Nu]$

$[B-H]^+$ 는 어떠한 카운터 이온이라도 나타내며, 예를 들면, B는 NEt_3 , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), 7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (MTBD) 등일 수 있다.

Nu = N-methylimidazole
= pyridine
= dimethylaminopyridine

[0203]

[0204]

$[L^1Mg_2Cl_2(\text{메틸이미다졸})]$,

[0205]

$[L^1Mg_2Cl_2(\text{디메틸아미노피리딘})]$,

[0206]

$[L^1Mg_2Br_2(\text{디메틸아미노피리딘})]$,

[0207]

$[L^1Zn_2(F_3CCOO)_2]$,

[0208]

$[L^1Zn_2(OOCC(CH_3)_3)_2]$,

[0209]

$[L^1Zn_2(OC_6H_5)_2]$,

[0210]

$[L^1Fe_2Cl_4]$,

[0211]

$[L^1Co_2(OAc)_3]$,

[0212]

$[L^1Zn_2(\text{아다만틸 카보네이트})_2]$,

[0213]

$[L^1Zn_2(\text{펜타플루오로벤조에이트})_2]$,

[0214]

$[L^1Zn_2(\text{디페닐포스피네이트})_2]$,

[0215]

$[L^1Zn_2(\text{비스(4-메톡시)페닐 포스피네이트})_2]$,

[0216]

$[L^1Zn_2(\text{헥사노에이트})_2]$,

[0217] $[L^1Zn_2(\text{옥타노에이트})_2]$,

[0218] $[L^1Zn_2(\text{도데카노에이트})_2]$,

[0219] $[L^1Mg_2(F_3CCOO)_2]$,

[0220] $[L^1Mg_2Br_2]$,

[0221] $[L^1Zn_2(C_6F_5)_2]$,

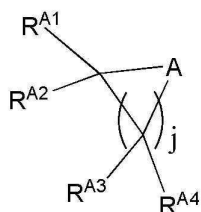
[0222] $[L^1Zn_2(C_6H_5)_2]$ 및

[0223] $[L^1Zn_2(OiPr)_2]$.

[0224] 본 발명의 제1 측면에 사용될 수 있는 화합물[Y]은 -Z-R 그룹(여기서, Z는 부재하거나 -E-C(E)- 또는 -E-C(E)E-로부터 선택된 그룹이다)을 -Z-R 그룹(여기서, Z는 -E-이다)으로 전환시킬 수 있어야 한다. 즉, 화합물[Y]은 금속 원자에 결합된 리간드를 -R, -E-C(E)-R 또는 E-C(E)-E-R로부터 -E-R로 전환하기 위하여 금속 착체[M]과 그룹 -Z-R 사이의 결합에 삽입할 수 있어야 한다.

[0225] 화합물[Y]는 3, 4 또는 5원 포화 환 및 O, S 또는 N으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 화합물일 수 있다. 바람직한 양태에서, 화합물[Y]은 에폭사이드, 아지리딘, 에피설파이드, 옥세탄, 티에탄, 아제티딘, 포화 퓨란, 포화 티오펜 또는 피롤리딘일 수 있다.

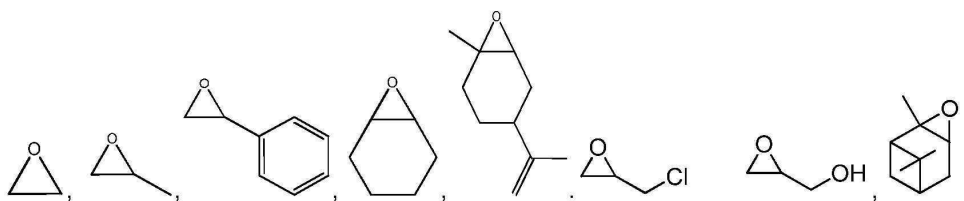
[0226] 특정 양태에서, 화합물[Y]은 다음 화학식으로 나타낸다:

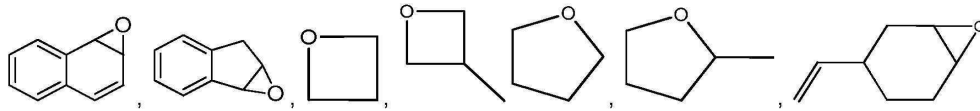


[0227]

[0228] [여기서, A는 O, S 또는 NR^A(바람직하게는 A는 O)이고; j는 1, 2 또는 3이고; R^A는 수소, 할로젠, 하이드록실, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 또는 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이고; R^{A1}, R^{A2}, R^{A3} 및 R^{A4}는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록실, 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드, 카복실레이트 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴로부터 선택되거나; R^{A1}, R^{A2}, R^{A3} 및 R^{A4} 중의 2개 이상은 함께 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는, 포화, 부분 포화 또는 불포화 3 내지 12원의, 임의로 치환된 환 시스템을 형성할 수 있다] 예를 들면, R^{A1}, R^{A2}, R^{A3} 및 R^{A4}는 각각 H이거나; R^{A1}, R^{A2} 및 R^{A3}은 H이고, 하나 이상의 R^{A4}는 아릴 또는 지방족, 바람직하게는 페닐 또는 알킬이거나; R^{A1} 및 R^{A4}는 H이고, R^{A2}와 R^{A3}은 함께 6 내지 10원 탄소 환(포화, 불포화 또는 부분 포화)을 형성할 수 있다. 예를 들면, 화합물[Y]은

[0229]



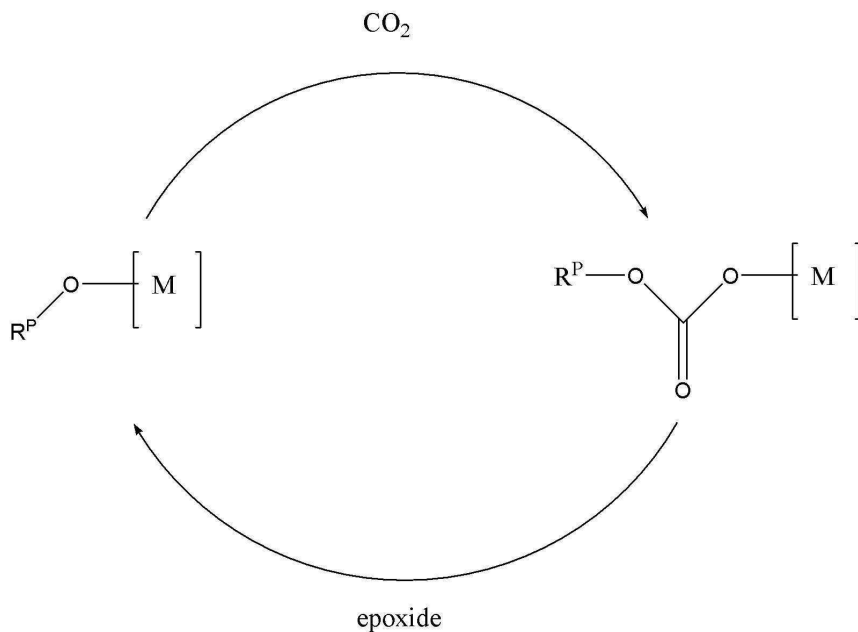


[0230] 일 수 있다.

[0231] R^{A1} , R^{A2} , R^{A3} 및 R^{A4} 그룹의 바람직한 임의의 치환체는 할로겐, 니트로, 하이드록실, 치환되지 않은 지방족, 치환되지 않은 헤테로지방족, 치환되지 않은 아릴, 치환되지 않은 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 알킬아미노, 이민, 니트릴, 아세틸라이드 및 카복실레이트를 포함한다.

[0232] 바람직한 양태에서, 화합물[Y]은 에폭사이드이다. 화합물[Y]가 에폭사이드인 경우, 이는 중합되는 에폭사이드 단량체와 동일하거나 상이함이 인정될 것이다. 매우 바람직한 양태에서, 화합물[Y]은 제1 측면의 방법에 의하여 중합되는 에폭사이드와 동일한 에폭사이드이다.

[0233] 에폭사이드와 이산화탄소의 중합은 화학식 I의 다양한 촉매, 예를 들면, WO 제2009/130470호 및 WO 제2013/034750호(이들 각각은 본원에서 전체적으로 참조로 인용됨)에 기재된 촉매의 존재하에 수행되었다. 금속 원자 M에서 단량체들, 이산화탄소와 에폭사이드 사이의 반응은 이산화탄소가 금속 원자와 불안정성 리간드 -E-R (아래에 -O-R로 나타냄) 사이의 결합으로 삽입되어 금속 원자에 결합된 카보네이트 그룹을 형성한 다음, -O-R 그룹을 재생성하기 위하여, 카보네이트 그룹과 금속 원자 사이에 에폭사이드를 삽입하는, 다음 경로에 의하여 진행된다:

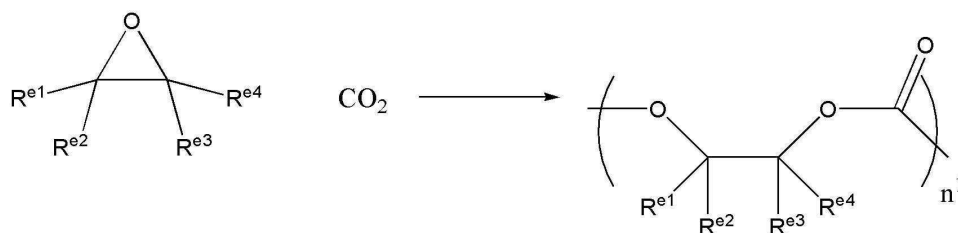


[0234]

[0235] 반응식 I: 에폭사이드와 이산화탄소의 공중합

[0236] 당업자는 R^P 가 성장 중합체 쇄를 나타내고, 그러므로 CO_2 /에폭사이드 단량체의 각각의 부가 이후 크기를 증가시킬 수 있음을 이해할 것이다.

[0237] 화학식 I의 촉매의 존재하에 에폭사이드와 이산화탄소 사이의 반응에 의하여 생성된 폴리카보네이트는 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0238]

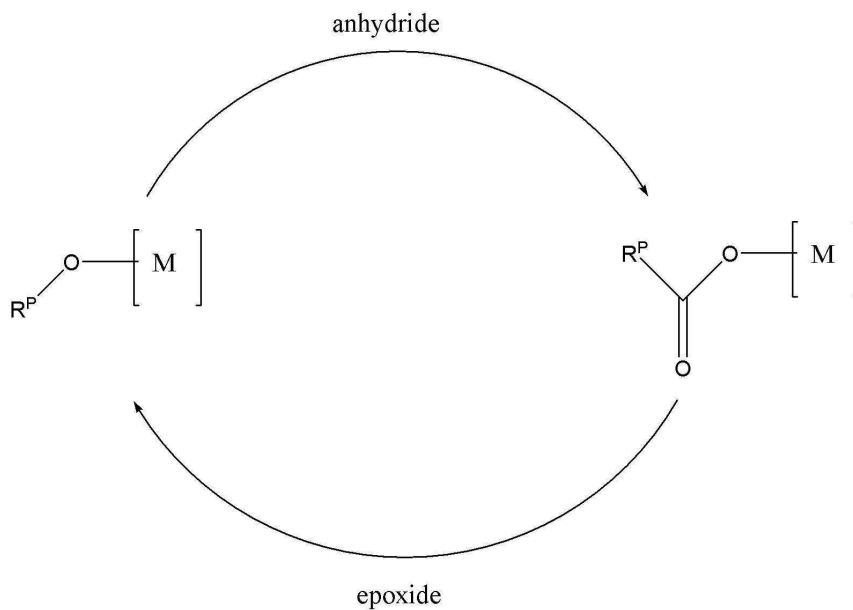
[0239] (여기서, n_1 은 1 내지 1,000,000, 예를 들면, 10 내지 100,000, 예를 들면, 100 내지 10,000, 예를 들면, 10 내

지 1,000이다)

[0240] 금속 원자 M에 결합된 잔기가 -E-R 또는 -E-X(E)-R임(즉, E는 O이고, R은 R^P 임)을 이해할 것이다. 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합은 일반적으로 막대한 초과량의 이산화탄소를 사용하여 수행됨에 따라(당해 시약의 저비용 및 입수 가능성으로 인하여, 그리고 에폭사이드 단량체의 전체 소비를 보장하기 위하여), 일단 반응이 종료되면, 금속 착체[M]에 결합된 잔기는 대개 -O-C(O)-O-R일 것이다.

[0241] 놀랍게도, WO 제2009/130470호 및 WO 제2013/034750호에 기재된 촉매가 또한 에폭사이드와 무수물을 중합시킬 수 있음이 밝혀졌다. 당해 반응은 아래 본 발명의 제4 측면에 기술된 바와 같으며, 촉매는 화학식 IA의 촉매로 정의된다.

[0242] 금속 착체[M]에서의 무수물과 에폭사이드 단량체 사이의 반응은 무수물이 금속 원자와 불안정성 리간드 -E-R 사이의 결합으로 삽입되어(아래에 -O- R^P 로 나타냄) 금속 원자에 결합된 에스테르 그룹을 형성한 다음, -O- R^P 그룹을 재생성하기 위하여 에스테르 그룹과 금속 원자 사이에 에폭사이드를 삽입하는, 다음 경로에 의하여 진행된다:

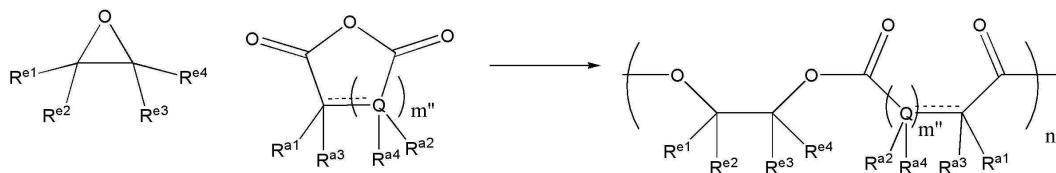


[0243]

[0244] 반응식 2: 에폭사이드와 무수물 단량체의 공중합

[0245] R^P 는 성장 중합체 쇄를 나타내며, 그러므로 각각의 에폭사이드/무수물 단량체의 부가시 크기를 증가시킨다.

[0246] 화학식 I의 촉매의 존재하에 에폭사이드와 무수물 사이의 반응에 의하여 생성된 폴리에스테르는 다음과 같이 나타낼 수 있다:



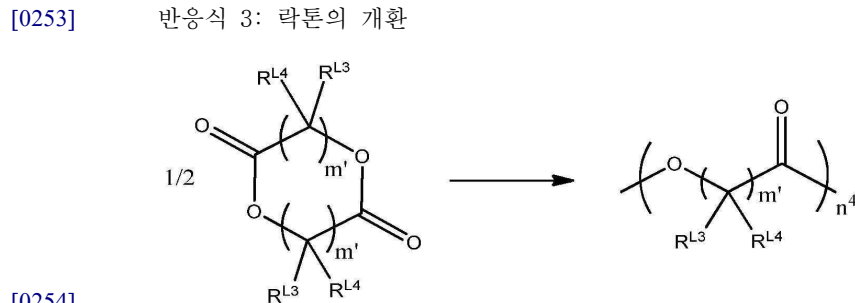
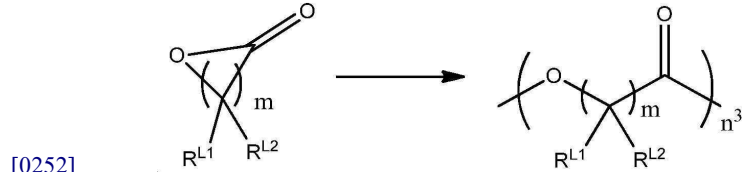
[0247]

[0248] (여기서, n_2 는 1 내지 1,000,000, 예를 들면, 10 내지 100,000, 예를 들면, 100 내지 10,000, 예를 들면, 10 내지 1,000이다)

[0249] 본 발명자들은 에폭사이드와 무수물의 공중합에서, 금속 착체[M]에 결합된 잔기가 -O-C(O)-R 또는 -O-R임을 밝혀내었다. 반응이 종료되면, 금속 착체에 결합된 잔기는 단량체중 어느 것이 과량인지에 좌우된다.

[0250] 본 발명은 추가로 락티드 및/또는 락톤 단량체의 개환을 개시하기 위한 화학식 IA의 촉매의 용도를 제공한다. 이러한 방식으로 사용되는 경우, 불안정성 리간드 -Z-R이 -O-R, S-R 또는 -NR^Z-R인 것이 요구된다.

[0251] 화학식 I의 측매를 갖는 측매 시스템의 존재하의 락티드 및 락톤의 개환은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



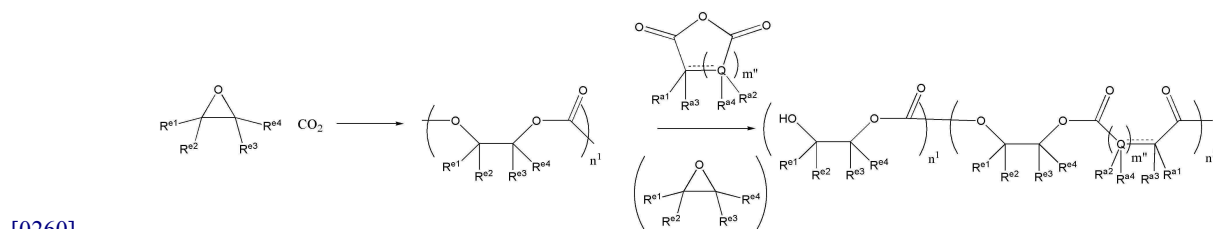
[0255] 반응식 4: 락티드의 개환

[0256] 위의 반응식에서, n_3 및 n_4 는 독립적으로 1 내지 10,000, 예를 들면, 1 내지 5000, 예를 들면, 10 내지 1000으로부터 선택된다.

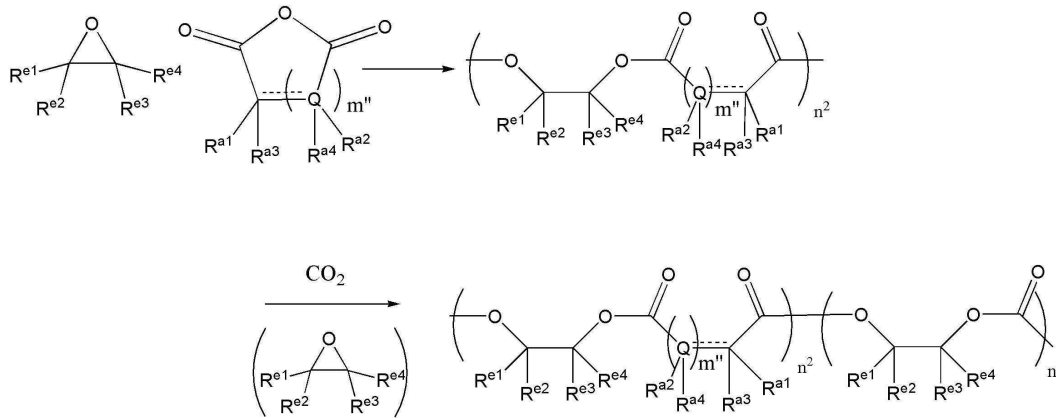
[0257] 본원에 기재된 본 발명의 방법은 그러므로 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체(즉, n^3 또는 $n^4 = 2, 3, 4, 5$ 인 경우) 또는 중합체(즉, n^3 또는 $n^4 = 1$ 내지 10,000인 경우) 등을 제조하기 위하여 락티드 및/또는 락톤을 개환시키는 데 사용될 수 있다. 당해 방법은 본 발명의 제3 측면에 기재되어 있다.

[0258] 화학식 I의 착체, 특히 화학식 IA의 화합물은 초기 중합이 진행되어 완료된 후, 이의 활성 중심을 보유한다. 즉, 중합체 쇄의 말단에서의 금속 착체[M]는 일단 초기 단량체 화학종 중의 하나 이상이 모두 사용되면, "휴면(dormant)" 측매 화학종이다. 이는 추가의 단량체(들)의 도입시 증식이 재개될 수 있음을 의미한다.

[0259] 본 발명의 제1 측면의 특정 양태에서, 폴리카보네이트-폴리에스테르 블록 공중합체의 제조방법이 제공되며, 당해 방법은 우선 이산화탄소와 에폭사이드를 화학식 I의 측매를 갖는 단일 측매 시스템의 존재하에 중합시켜 폴리카보네이트 블록을 형성하고, 무수물(및 임의로, 제1 블록을 생성하는 데 사용된 에폭사이드와 동일하거나 상이할 수 있는, 추가의 에폭사이드)을 반응 혼합물에 가함을 포함한다. 당해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



대안적 양태에서, 폴리에스테르-폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법이 제공되며, 당해 방법은 우선 에폭사이드와 무수물 에폭사이드를 화학식 I의 측매를 갖는 단일 측매 시스템의 존재하에 중합시켜 폴리에스테르 블록을 형성한 다음, 이산화탄소(및 임의로, 제1 블록을 생성하는 데 사용되는 에폭사이드와 동일하거나 상이할 수 있는 추가의 에폭사이드)를 반응 혼합물에 가함을 포함한다. 당해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0262]

[0263]

위의 반응 둘 다에서, 제1 블록의 생성에서 모든 에폭사이드가 소모된 경우, 추가의 에폭사이드가 제2 블록을 생성하기 위하여 반응 혼합물에 추가될 필요가 있음이 인정될 것이다.

[0264]

위에서 논의된 바와 같이, 무수물 또는 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합이 발생한 이후 금속 착체[M]에 결합된 잔기는, 반응이 과량의 이산화탄소/무수물로 수행되는 경우, 각각 에스테르 그룹(-OC(O)-R) 또는 카보네이트 그룹(-OC(O)-O-R)이다.

[0265]

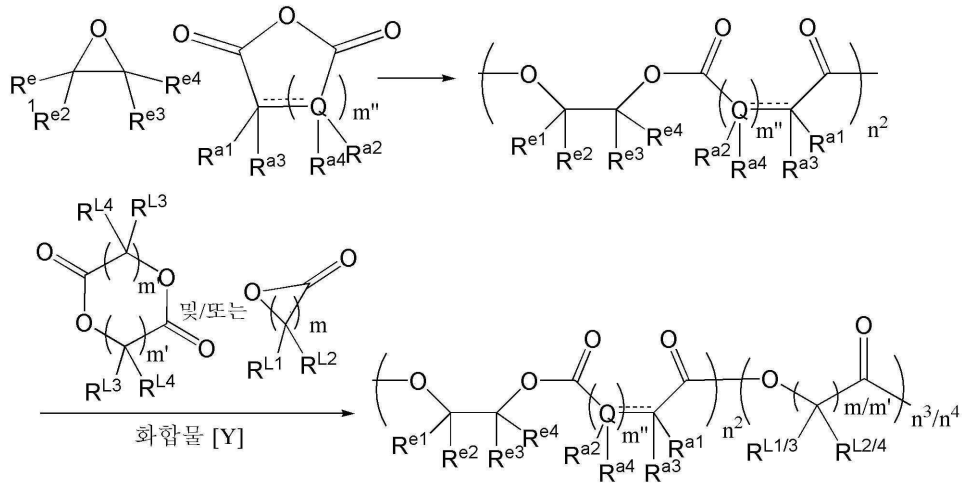
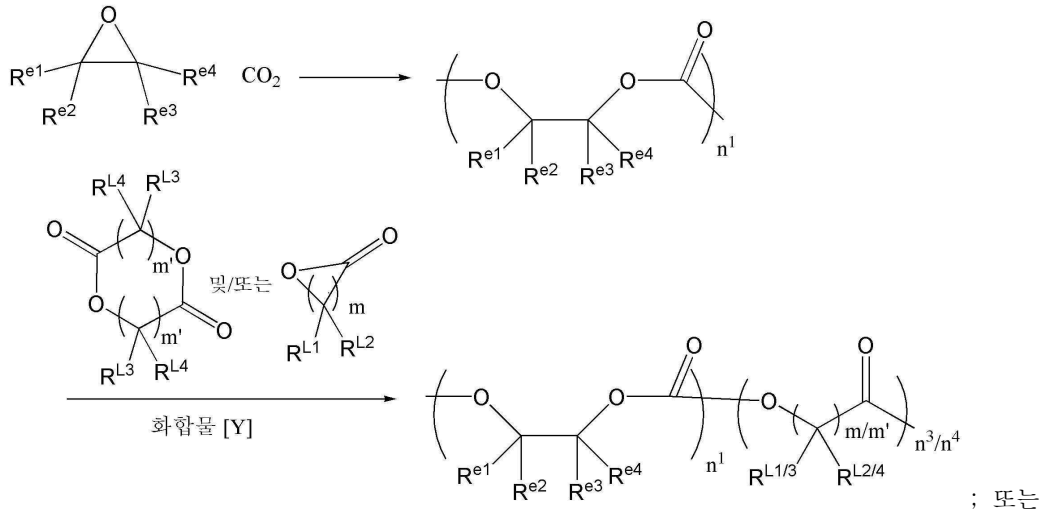
본 발명자들은 제1 측면의 방법에서 락티드 및/또는 락톤을 사용하기 위하여, 금속 착체[M]에 결합된 그룹을 구체적으로 조정하여 개환 중합이 진행될 수 있도록 하는 것이 필요함을 인식하였다.

[0266]

본 발명자들은 화합물[Y]를 화학식 I의 측매를 포함하는 단일 측매 시스템에 가하여 금속 착체[M]에 결합된 잔기를 "전환"시키는 것이 가능함을 밝혀내었다. 화합물[Y]은 -Z-R 그룹[여기서, Z는 부재하거나 -E-X(E)- 또는 -E-X(E)E-로부터 선택된 그룹(예: -O-C(O)-R 또는 -O-C(O)-O-R)이다]을 -E-R 그룹(예: -O-R)으로 전환시킬 수 있다. 화합물[Y]은 금속 착체[M]과 -R, -E-X(E)-R 또는 -E-X(E)-E-R 그룹 사이에 삽입하여, 금속 착체[M]에 결합된 잔기가 -E-R임을 보장한다.

[0267]

제1 측면의 대안적 양태에서, 폴리에스테르-폴리에스테르 또는 폴리카보네이트-폴리에스테르 블록 공중합체의 제조방법이 제공되며, 당해 방법은 우선 에폭사이드와 무수물, 또는 에폭사이드와 이산화탄소를 화학식 I의 측매를 갖는 단일 측매 시스템을 사용하여 중합시켜 각각 제1 폴리에스테르 블록 또는 폴리카보네이트 블록을 형성하고, 에스테르 그룹(-OC(O)-) 또는 카보네이트 그룹(-OC(O)-O-)으로부터의 중합체 쇄 말단의 금속 착체[M]에 결합된 잔기를 화합물[Y]를 사용하여 -E- 그룹(예: 알콕시 그룹 및 알킬티오 그룹 또는 1급 또는 2급 아민 그룹)으로 전환시킨 다음, 락티드 및/또는 락톤을 가함을 포함한다. 당해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



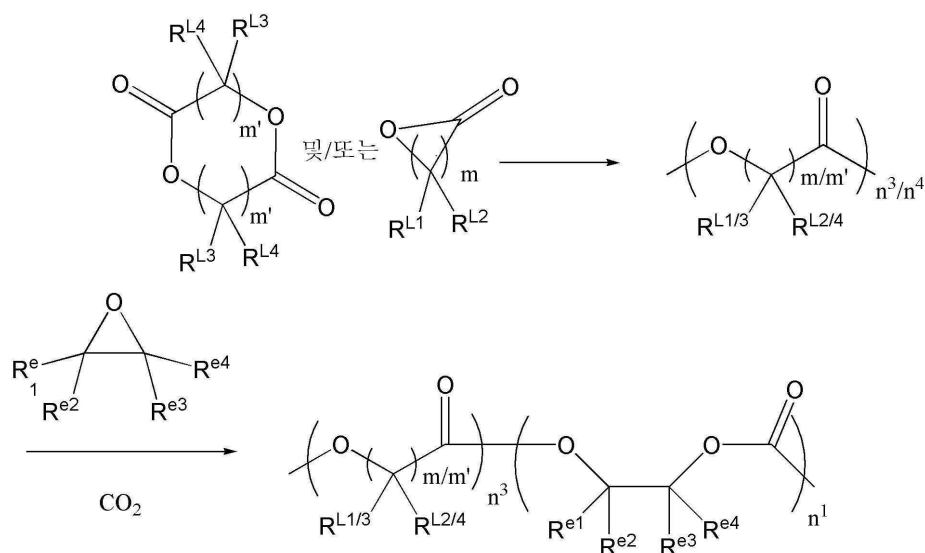
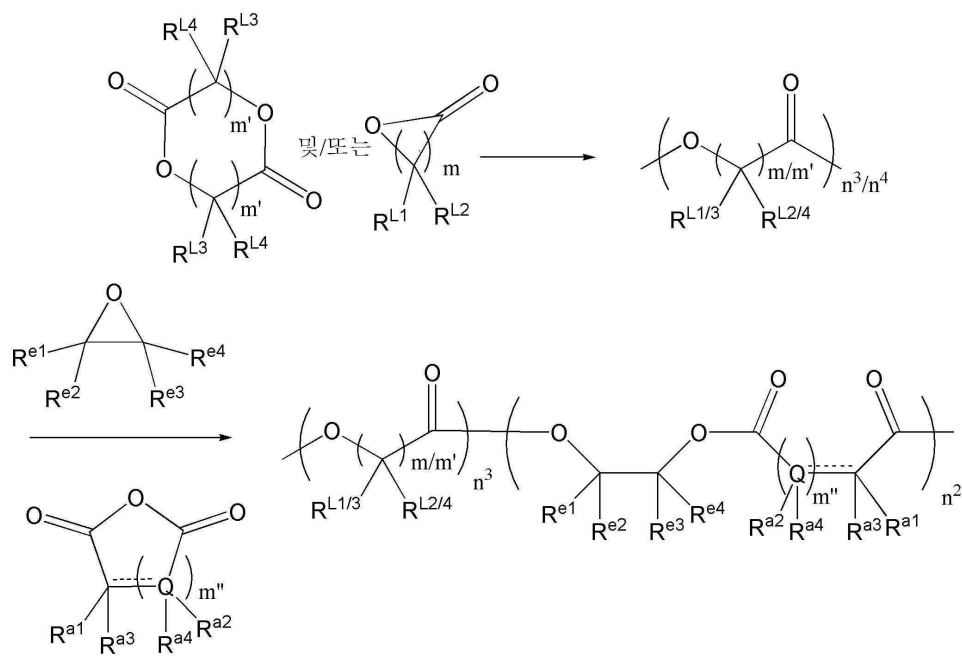
당업자는 화합물[Y]가 제1 블록이 제조된 이후 부가될 수 있음을 인정할 것이다. 대안적으로, 모든 에폭사이드가 제1 블록의 형성에서 소모되지 않은 경우, 잔여 에폭사이드 단량체는 착체[M]과 에스테르 그룹 $-OC(O)-R$ 또는 카보네이트 그룹 $-O-C(O)O-R$ 사이의 결합으로 삽입되어, 화합물[Y]로서 작용함이 인정될 것이다. 그러므로, 화합물[Y]은 초기 반응 혼합물에, 예를 들면, 과량의 에폭사이드 형태로 존재할 수 있다.

락티드 및/또는 락톤은 동시에, 또는 화합물[Y]를 단일 촉매 시스템에 가한 이후에 부가될 수 있다.

제1 측면의 대안적 양태에서, 폴리에스테르-폴리에스테르 또는 폴리에스테르-폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법이 제공되며, 당해 방법은 락티드 및/또는 락톤을 개환시킨 다음, 에폭사이드와 이산화탄소 또는 에폭사이드와 무수물을 가함을 포함한다. 제1 블록이 락티드 및/또는 락톤을 개환시켜 제조되는 경우, 촉매 시스템은 화학식 I의 촉매(여기서, 불안정성 리간드 $-Z-R$ 은 $-E-R$ 이다)를 함유하여야 함이 인정될 것이다.

제2 블록을 생성하는 데 사용되는 에폭사이드 단량체는 무수물/이산화탄소와 동시에 단일 촉매 시스템에 부가될 수 있거나, 제1 블록의 생성 이전에 단일촉매 시스템에 존재할 수 있다.

당해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0277] 제1 블록이 락티드 및/또는 락톤을 개환시켜 제조되는 경우, 화합물[Y]은 -Z-R이 -E-R이 아닌 화학식 I의 측매를 -Z-R이 -E-R인 측매로 변환시키는 데 사용될 수 있음이 인정될 것이다.

[0278] 대안적으로, -Z-R이 -R인(즉, E가 부재한) 화학식 I의 측매는 화학식 I의 측매를 알콜, 티올 또는 1급 또는 2급 아민을 함유하는 화합물과 접촉시킴으로써 -Z-R이 -E-R인 화학식 I의 측매로 변환될 수 있다. 예를 들면, 당해 화합물은 하나 이상(예를 들면, 2개 이상)의 -OH, -SH 또는 -NHR^Z 그룹에 의해 치환된 지방족, 헤테로지방족, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족일 수 있다. 예를 들면, 당해 화합물은 이소프로필 알콜, 1,2-사이클로헥산디올, 1,2-에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 벤질 알콜, 에탄올, 메탄올, n-프로판올, 헥소스, 펜토스, 폴리(에틸렌글리콜) 등일 수 있다. 따라서, 제1 측면의 단계 a)에 대한 목적하는 측매를 반응계 내(*in situ*)에서 생성하는 것이 가능하다.

[0279] 특정 양태에서, 제1 측면의 방법은 다음 그룹:

[0280] 그룹(i): 락티드 및/또는 락톤

[0281] 그룹(ii): 에폭사이드 및 무수물, 및

[0282] 그룹(iii): 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 선택된 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물을 중합시켜 제3 블록을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0283] 그룹(i)이 단일 촉매 시스템에 부가되는 경우, 당해 방법은 단일 촉매 시스템을 화합물[Y]과 접촉시키는 단계를 또한 포함할 수 있다. 이는 단일 촉매 시스템을 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물과 접촉시키기 전, 또는 접촉시킴과 동시에 수행될 수 있다.

[0284] 특정 양태에서, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 제1 및 제2 블록을 생성하는 데 사용된 단량체의 그룹과 상이하다. 기타 양태에서, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 제1 블록을 생성하는 데 사용된 단량체 또는 단량체들의 조합물의 동일한 그룹으로부터 선택된다.

[0285] 생성된 삼블록 공중합체는 ABC 블록 공중합체일 수 있는데, 즉 블록들 각각이 상이하다. 대안적으로, 삼블록 공중합체는 ABA 블록 공중합체일 수 있는데, 즉 제1 블록과 제3 블록이 동일하다.

[0286] 당업자는 또한 제1 측면에 따르는 방법이 또한 4, 5, 6, 7개 등의 블록을 갖는 블록 공중합체를 생성하는 데 사용될 수 있고, 블록들의 순서 및 정체는 이에 따라 조정될 수 있음을 인정할 것이다. 예를 들면, 제1 측면의 방법은 교대(alternating) 블록, 예를 들면, ABABA 또는 ABCABC를 갖는 블록 공중합체를 생성하는 데 사용될 수 있다. 대안적으로, 블록들 각각은 상이할 수 있다.

[0287] 제1 측면에 기재된 다양한 양태 각각에 대하여 단일 촉매 시스템은 화학식 I에 따르는 어떠한 화합물이라도 포함할 수 있고, 바람직하게는 화학식 IA의 화합물을 포함함이 인정될 것이다.

[0288] 제2 측면에서, 본 발명은 단일 촉매 시스템을 사용하는, 제1 및 제2 블록을 갖는 블록 공중합체의 제조방법으로서, 상기 단일 촉매 시스템은 화학식 I의 촉매를 포함하고; 상기 방법은

[0289] I. 에폭사이드,

[0290] II. 그룹(i) 내지 (iii):

[0291] 단량체(i): 락티드 및/또는 락톤,

[0292] 단량체(ii): 무수물 또는

[0293] 단량체(iii): 이산화탄소로부터 선택된 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물,

[0294] III. 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물에 대하여 선택된 것과 상이한 그룹(i) 내지 (iii):

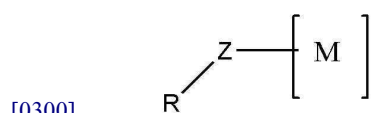
[0295] 단량체(i): 락티드 및/또는 락톤,

[0296] 단량체(ii): 무수물 또는

[0297] 단량체(iii): 이산화탄소로부터 선택된 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계 c),

[0298] 상기 혼합물을 단일 촉매 시스템과 접촉시키는 단계 d)를 포함하며; 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물의 금속 착체[M]과 리간드 -Z-R 사이의 결합으로의 삽입 속도는 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물의 금속 착체[M]과 리간드 -Z-R 사이의 결합으로의 삽입 속도보다 빠른 방법을 제공한다:

[0299] [화학식 I]



[0301] 위의 화학식 I에서,

[0302] [M]은 리간드 시스템에 의하여 배워된 하나 이상의 금속 원자 M을 갖는 금속 착체이고,

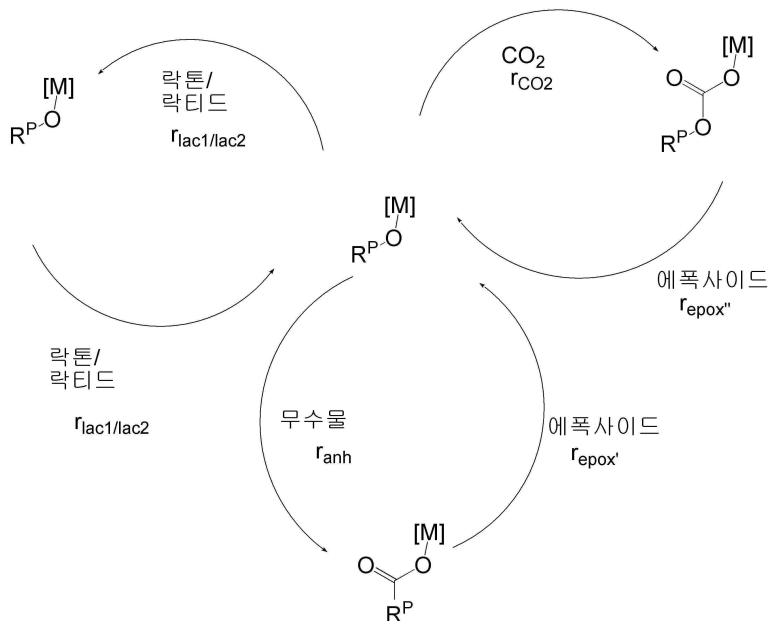
[0303] M은 Zn, Cr, Co, Mn, Mg, Fe, Ti, Ca, Ge, Al, Mo, W, Ru, Ni 또는 V이고,

[0304] Z는 부재하거나, 독립적으로 -E-, -EX(E)- 또는 -EX(E)E-로부터 선택되고,

[0305] E는 각각 독립적으로 0, S 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)로부터 선택되고,

[0306] X는 C 또는 S이고,

- [0307] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴 또는 중합체이고; Z가 부재한 경우, R은 또한 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트레이트로부터 선택될 수도 있다.
- [0308] 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(i)인 경우, -Z-R은 -E-R이거나, 상기 혼합물은 화합물[Y]를 포함한다.
- [0309] 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물이 그룹(i)인 경우, 상기 혼합물은 화합물[Y]를 포함한다.
- [0310] "원-팟"이란, 블록 공중합체가 단일 촉매 시스템의 존재하에, 단량체의 어떠한 순차적인 부가 없이, 반응계 내 (*in situ*)에서 형성됨을 의미한다. 즉, 모든 단량체가 반응 개시시 화학식 I의 촉매를 포함하는 단일 촉매 시스템과 반응 혼합물에 부가된다. 그 다음, 반응은 이용 가능한 단량체들로부터 정교한 선택도를 가진 블록 공중합체를 선택적으로 형성할 것이다.
- [0311] 촉매 시스템은 제1 측면에서 정의된 바와 같은 화학식 IA의 촉매를 포함할 수 있다. 화합물[Y]은 제1 측면에서 정의된 바와 같다.
- [0312] 본 발명자들은 형성된 중합체 블록의 특성이 금속 착체[M]에 결합된 성장하는 중합체 쇄의 말단의 잔기뿐만 아니라, 단량체 각각이 금속 착체와 -Z-R 리간드 사이의 결합으로 삽입되는 상대 속도(r)에 좌우됨을 밝혀내었다. r 은 단량체의 속도 상수 및 반응 혼합물내 성분들 각각의 농도에 좌우된다. 단량체들의 상대적 삽입 속도는 화학식 I의 촉매에 단량체들 하나 이상을 노출시키고, 단량체(들)가 소모되는 속도, 또는 중합체가 생성되는 속도를 모니터링하여 결정될 수 있다. 이는, 예를 들면, 당해 기술분야에 익히 공지된 정량적 분광 또는 분석 기술, 예를 들면, ATRIR(attenuated total reflectance IR spectroscopy), NMR, 광학 흡수 분광법, IR 또는 적정법을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0313] 예를 들면, -Z-R이 락티드 및/또는 락톤, 에폭사이드와 이산화탄소 및 에폭사이드와 무수물(즉, -E-R, 특히 -O-R)을 중합할 수 있는 그룹인 경우, 상이한 삽입 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다:



- [0314]
- [0315] R^P 는 성장 중합체 쇄를 나타내고, 이의 구조는 중합되는 단량체의 정체에 좌우됨이 인정될 것이다. 상대적 삽입 속도는 블록이 생성되는 순서에 영향을 미침이 이해될 것이다.
- [0316] 특정한 경우, r_{anh} 는 r_{CO2} 보다 빠를 수 있다. 대안적으로, r_{CO2} 는 r_{anh} 보다 빠르다. 특정한 경우, $r_{lac1/lac2}$ 는 r_{anh} 및 r_{CO2} 둘 다보다 느리고, $r_{epox'}$ 및 r_{epox^*} 보다 빠르다. 그러나, $r_{lac1/lac2}$ 는 r_{anh} , r_{CO2} , $r_{epox'}$ 및 r_{epox^*} 보다 빠를 수 있다. 본 발명의 촉매에 대하여, $r_{epox'}$ 는 r_{epox^*} 와 동일하거나 이와 유사하고, 둘 다 $r_{lac1/lac2}$, r_{anh} 및 r_{CO2} 보다 느릴 것이다.
- [0317] 특정 양태에서, 예를 들면, 화학식 I의 촉매가 본 발명의 제1 측면에서 정의된 화학식 IA의 촉매인 경우, $r_{anh} >$

$r_{CO2} > r_{lac1/lac2} > r_{epox}$ 이다.

- [0318] 제2 측면의 이러한 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이다. 이러한 경우, 단일 촉매 시스템은 에폭사이드와 무수물을 중합시켜 우선 선택적으로 폴리에스테르 블록(제1 블록)을 형성한다. 일단 무수물이 소모되면, 폴리에스테르 블록의 말단의 금속 착체[M]는 이산화탄소를 어떠한 잔존하는 에폭사이드와 중합시켜 폴리카보네이트 블록(제2 블록)을 형성할 수 있다. 형성하는 폴리에스테르 블록 및 폴리카보네이트 블록에 대하여, 초기 반응 혼합물이 무수물의 몰 당량의 수보다 큰 수의 에폭사이드의 몰 당량을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 양태에서, 에폭사이드의 몰 당량 수는 무수물의 몰 당량 수보다 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10배 더 크다.
- [0319] 이러한 양태의 대안에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이며, 이 경우, 촉매 시스템은 에폭사이드와 무수물을 중합시켜 우선 선택적으로 폴리에스테르 블록(제1 블록)을 형성한다. 무수물 단량체가 소모되면, 개환 중합이 진행되어 제2 블록을 형성하고, 금속 착체[M]에 결합된 잔기는 화합물[Y]를 사용하여, 에스테르(-OC(O)-R)로부터 -E-R(바람직하게는 -O-R) 그룹으로 전환된다. 제2 블록은 또한 폴리에스테르이고, 이는 제1 폴리에스테르 블록과 상이하다. 위의 형성하는 이 블록 폴리에스테르에 대하여, 에폭사이드 몰 당량의 수 + 화합물[Y]의 몰 당량의 수는 무수물의 몰 당량의 수보다 큰 것이 바람직하다. 화합물[Y]은 바람직하게는 에폭사이드(이는 바람직하게는 제1 블록의 형성에 사용된 에폭사이드 단량체와 동일함)이다.
- [0320] 이러한 양태의 추가 대안에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이다. 이러한 경우, 촉매 시스템은 에폭사이드와 이산화탄소를 중합시켜 우선 선택적으로 폴리카보네이트 블록(제1 블록)을 형성한다. 일단 이산화탄소 단량체가 소모되면(또는 예를 들면, 진공을 적용하여 제거되면), 개환 중합이 진행될 수 있고(이로써 폴리에스테르인, 제2 블록을 형성함), 금속 착체[M]에 결합된 잔기는 화합물[Y]를 사용함으로써 카보네이트(-OC(O)O-R)로부터 -E-R(바람직하게는 -O-R) 그룹으로 전환되었다. 바람직하게는, 에폭사이드의 몰 당량의 수 + 화합물[Y]의 몰 당량의 수는 이산화탄소의 몰 당량의 수보다 크다. 화합물[Y]은 바람직하게는 에폭사이드(이는 바람직하게는 제1 블록의 형성에 사용된 에폭사이드 단량체와 동일함)이다.
- [0321] 추가의 대안적 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이며, 이 경우, 단일 촉매 시스템은 폴리에스테르 블록(제2 블록)을 형성하기 전에, 우선 선택적으로 폴리카보네이트 블록을 먼저 형성한다. 초기의 반응 혼합물은 바람직하게는 이산화탄소의 몰 당량 수보다 큰 수의 에폭사이드 몰 당량을 포함한다.
- [0322] 추가의 대안적 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소 또는 무수물이다. 이 경우, 단일 촉매 시스템은 락티드 및/또는 락톤을 개환시켜 우선 선택적으로 제1 폴리에스테르 블록을 형성한다. 일단 락티드 및/또는 락톤이 소모되면, 단일 촉매 시스템은 각각 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르인 제2 블록(이는 제1 블록과 상이함)을 형성하기 위하여 에폭사이드와 이산화탄소 또는 무수물을 중합시킬 수 있다.
- [0323] 제2 측면의 추가 양태에서, 반응 혼합물은 제1 및 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물과 상이한 그룹:
- [0324] 단량체(i): 락티드 및/또는 락톤,
- [0325] 단량체(ii): 무수물 또는
- [0326] 단량체(iii): 이산화탄소로부터 선택된 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물을 포함하며, 여기서 제1 및 제2 단량체의 삽입 속도는 위에서 기재된 바와 같고, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물의 금속 착체[M]과 -Z-R 리간드 사이의 결합으로의 삽입 속도는 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물의 금속 착체[M]과 -Z-R 리간드 사이의 결합으로의 삽입 속도 및 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물의 금속 착체[M]과 -Z-R 리간드 사이의 결합으로의 삽입 속도 둘 다보다 느리다.
- [0327] 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물이 단량체(i)인 경우, 반응 혼합물은 화합물[Y]를 포함한다.
- [0328] 특정 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물이 무수물이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤인 경우, 단일 촉매 시스템은 무수물과 에폭사이드를 중합함으로써 우선 선택적으로 단량체들의 풀(pool)로부터 제1 블록(이는 폴리에스테르)을 형성한다. 일단 무수물이 소모되면, 촉매 시스템은 잔존하는 에폭사이드 및 이산화탄소를 선택적으로 중합하여, 제2

블록을 형성할 수 있으며, 제2 블록은 폴리카보네이트이다. 일단 이산화탄소 단량체가 소모되고(또는 예를 들면, 진공을 적용하여 제거되고), 금속 착체[M]에 결합된 잔기가 화합물[Y]를 사용하여 카보네이트(-OC(O)O-R)로부터 -E-R(바람직하게는 -O-R) 그룹으로 전환되면, 락티드 및/또는 락톤의 개환이 진행되어 제3 블록을 형성할 수 있다. 제3 블록이 제1 블록과 상이한 폴리에스테르인 것이 인정될 것이다. 에폭사이드의 몰 당량 수 + 화합물[Y]의 몰 단량 수는 바람직하게는 무수물의 몰 당량 수 + 이산화탄소의 몰 당량 수보다 크다. 화합물[Y]은 바람직하게는 에폭사이드(이는 바람직하게는 제1 및 제2 블록의 형성에 사용된 에폭사이드 단량체와 동일함)이다.

[0329] 대안적 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이며, 이 경우 단일 촉매 시스템은 이산화탄소와 에폭사이드를 중합시켜 우선 선택적으로 단량체들의 풀(pool)로부터 제1 블록(이는 폴리카보네이트임)을 형성한다. 일단 이산화탄소가 소모되면(또는 예를 들면, 진공을 적용하여 제거되면), 촉매 시스템은 잔존하는 에폭사이드와 무수물을 선택적으로 중합하여 폴리에스테르인, 제2 블록을 형성할 수 있다. 무수물 단량체가 소모되고, 금속 착체[M]에 결합된 잔기가 화합물[Y]를 사용하여 카보네이트(-OC(O)O-R)로부터 -E-R(바람직하게는 -O-R) 그룹으로 전환된 이후, 락티드 및/또는 락톤의 개환이 진행되어 제3 블록을 형성한다. 바람직하게는, 에폭사이드의 몰 단량의 수 + 화합물[Y]의 몰 단량의 수는 바람직하게는 무수물의 몰 단량의 수 + 이산화탄소의 몰 단량의 수보다 크다. 화합물[Y]은 바람직하게는 에폭사이드(이는 바람직하게는 제1 및 제2 블록의 형성에 사용된 에폭사이드 단량체와 동일함)이다.

[0330] 추가의 대안적 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이며, 이 경우 단일 촉매 시스템은 폴리에스테르 블록(제1 블록)을 형성하기 위하여 우선 락티드 및/또는 락톤을 개환시킨다. 일단 락티드 및/또는 락톤이 소모되면, 단일 촉매 시스템은 에폭사이드와 이산화탄소를 중합하여, 폴리카보네이트 블록(제2 블록)을 형성할 수 있다. 이산화탄소가 소모된 후(또는 진공을 적용하여 제거된 후), 촉매 시스템은 잔여 에폭사이드 및 무수물을 선택적으로 중합시켜, 제3 블록을 형성할 수 있으며, 제3 블록은 제1 블록과 상이한 폴리에스테르이다. 바람직하게는, 에폭사이드의 몰 단량의 수는 이산화탄소의 몰 단량의 수보다 크다.

[0331] 추가의 대안적 양태에서, 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이며, 이 경우 단일 촉매 시스템은 폴리에스테르 블록(제1 블록)을 형성하기 위하여 우선 락티드 및/또는 락톤을 개환시킨다. 일단 락티드 및/또는 락톤이 소모되면, 단일 촉매 시스템은 에폭사이드 및 무수물을 중합하여, 제1 블록과 상이한 폴리에스테르인 제2 블록을 형성할 수 있다. 일단 무수물이 소모되면, 촉매 시스템은 잔존하는 에폭사이드 및 이산화탄소를 선택적으로 중합하여, 폴리카보네이트인 제3 블록을 형성할 수 있다.

[0332] 특히 바람직한 양태에서:

[0333] • 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고;

[0334] • 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이고;

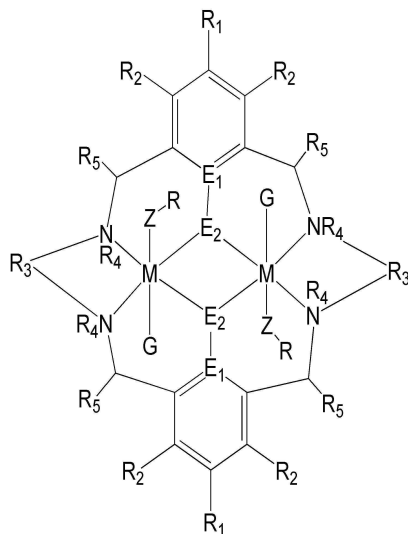
[0335] • 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이고,

[0336] • 제1 단량체 또는 단량체들의 조합물은 무수물이고, 제2 단량체 또는 단량체들의 조합물은 이산화탄소이고, 제3 단량체 또는 단량체들의 조합물은 락티드 및/또는 락톤이다.

[0337] 제2 측면의 위의 양태 각각에서, 무수물은 바람직하게는 프탈산 무수물이고, 에폭사이드는 바람직하게는 사이클로헥센옥사이드이고, 락티드 및/또는 락톤은 바람직하게는 카프로락톤이고, 화합물[Y]은 바람직하게는 사이클로헥센옥사이드이다. 추가로, 단일 촉매 시스템은 바람직하게는 화학식 IA의 촉매, 보다 바람직하게는, $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ 또는 $[L^1Zn_2(OiPr)_2]$ 을 포함한다.

[0338] 본 발명의 제3 측면에서, 락톤 및/또는 락티드를 화학식 IA의 촉매를 갖는 촉매 시스템과 접촉시킴을 포함하는, 폴리에스테르의 제조방법이 제공된다.

[0339] [화학식 IA]



[0340]

[0341] 위의 화학식 IA에서,

[0342] R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설펡사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고,

[0343] R_3 은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고,

[0344] R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

[0345] R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

[0346] E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, E_1 은 N이고 E_2 는 O이고,

[0347] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴, 또는 중합체이고,

[0348] Z는 -E-이고,

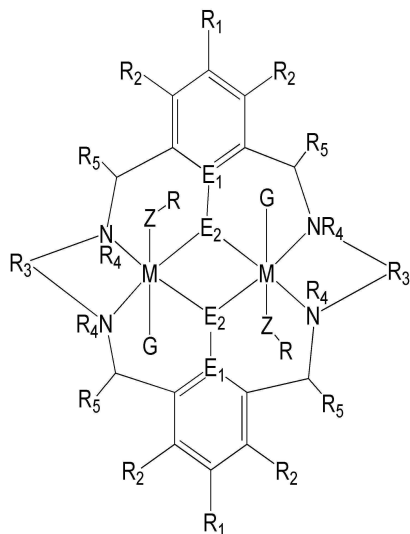
[0349] E는 -O-, -S- 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고,

[0350] G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드이고,

[0351] M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이다.

[0352] 본 발명의 제4 측면에서, 무수물 및 에폭사이드를 화학식 IA의 측매를 갖는 측매 시스템과 접촉시킴을 포함하는, 폴리에스테르의 제조방법이 제공된다:

[0353] [화학식 IA]



[0354]

[0355] 위의 화학식 IA에서,

[0356] R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 할라이드, 니트로 그룹, 니트릴 그룹, 이민, 아민, 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 설펍사이드 그룹, 설피네이트 그룹, 또는 아세틸라이드 그룹 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이고,

[0357] R_3 은 임의로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 사이클로알킬렌(여기서, 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족에 의하여 임의로 차단될 수 있다)이고,

[0358] R_4 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

[0359] R_5 는 H, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴이고,

[0360] E_1 은 C이고 E_2 는 O, S 또는 NH이거나, E_1 은 N이고 E_2 는 O이고,

[0361] Z는 부재하거나, $-E-$, $-EX(E)-$ 또는 $-EX(E)E-$ 로부터 선택되고,

[0362] X는 S 또는 C이고,

[0363] E는 $-O-$, $-S-$ 또는 NR^Z (여기서, R^Z 는 H, 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 알킬헤테로아릴이다)이고,

[0364] R은 수소, 또는 임의로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬아릴, 알킬헤테로아릴, 실릴, 또는 중합체이고, Z가 부재한 경우, R은 할라이드, 포스피네이트, 아지드 및 니트레이트로부터 추가로 선택될 수 있고,

[0365] G는 각각 독립적으로 부재하거나 루이스 염기인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드이고,

[0366] M은 Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ 또는 Ti(IV)-(-Z-R)₂이다.

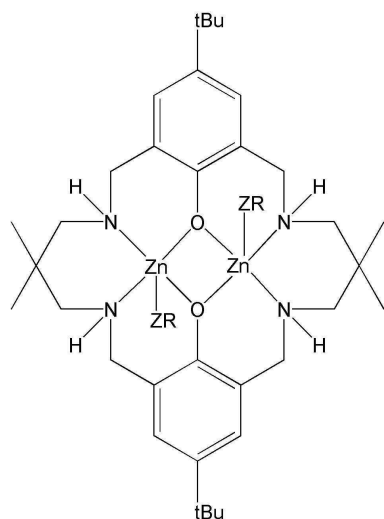
[0367] 제1 측면에 기재된 화학식 IA의 착체의 바람직한 양태는 제2, 제3 및 제4 측면에 동등하게 적용한다.

[0368] 제1 측면에 기재된 바와 같은 화합물[Y]의 바람직한 양태는 제2 측면에 동등하게 적용한다.

[0369] 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 방법은 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 제1, 제2, 제3 및 제4 측면에서 유용한

용매의 예는 톨루엔, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디옥산, 디클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 등을 포함한다.

- [0370] 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 각각의 방법에서, 촉매 시스템은 연쇄 이동제를 포함할 수 있다.
- [0371] 연쇄 이동제는 WO 제2013/034750호에 정의된 바와 같은 어떠한 연쇄 이동제라도 될 수 있으며, 당해 문헌의 전체 내용은 이로써 본원에서 참조로 인용된다. 예시적인 연쇄 이동제는 물, 아민, 알콜, 티올, 포스포네이트 및 카복실산을 포함한다.
- [0372] 연쇄 이동제는 금속 착체(화학식 I의 착체)에 대하여 1:1 이상의 몰 비로 존재할 수 있다. 예를 들면, 연쇄 이동제는 금속 착체에 대하여 2:1 이상, 4:1 이상, 8:1 이상, 16:1 이상, 32:1 이상 또는 64:1 이상의 몰 비로 존재한다.
- [0373] 연쇄 이동제는 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 공정에 의하여 생성된 중합체의 분자량(M_n)을 조절하는 데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 중합체의 분자량(M_n)은 약 1,000 내지 약 100,000g/mol이다. 생성된 중합체의 분자량은 예를 들면, 폴리머 랩스(Polymer Labs)에 의하여 제조된, 혼합 B 컬럼에서 1ml/min의 유량으로 용출제로서 THF를 사용하여, 폴리머 랩스에 의하여 제조된 GPC-60을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정될 수 있다. 보다 협소한 분자량 폴리스티렌 표준은 기구를 눈금 보정하는 데 사용될 수 있다.
- [0374] 연쇄 이동제는 또한 하이드록실 그룹에 의하여 중결된 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 공정에 의하여 생성된 중합체(즉, 폴리올 폴리카보네이트/폴리에스테르)를 형성하는 데 사용될 수도 있다. 하이드록실 중결된 중합체는 기타 중합체 생성물, 예를 들면, 폴리우레탄을 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0375] 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 특정 양태에서, 단량체(즉, 에폭사이드, 무수물, 락티드 및/또는 락톤)는 제1, 제2, 제3 및 제4 측면에 따르는 방법에 사용되기 전에, 예를 들면, 수소화칼슘 위와 같은, 증류에 의하여 정제될 수 있다.
- [0376] 본 발명의 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 방법은 약 0 내지 약 200°C, 예를 들면, 약 25 내지 약 140°C, 예를 들면, 약 50 내지 약 140°C, 바람직하게는 약 60 내지 약 100°C의 온도에서 수행될 수 있다. 공정의 기간은 168 시간 이하, 바람직하게는 1 내지 24시간일 수 있다.
- [0377] 본 발명의 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 방법은 낮은 촉매 하중에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, 공정에 대한 촉매 하중은 바람직하게는 1:1,000-100,000 촉매:단량체의 범위, 보다 바람직하게는 1:1,000-50,000 촉매:단량체의 범위, 보다더 바람직하게는 1:1,1000-10,000의 범위, 가장 바람직하게는 1:10,000 촉매:단량체의 범위이다.
- [0378] 제1, 제2, 제3 및 제4 측면의 방법은 기체의 존재하에 수행될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 방법이 시약으로서 CO₂를 포함하는 경우, CO₂는 단독으로, 또는 또 다른 기체, 예를 들면, 질소와 함께 존재할 수 있다. 당해 방법은 저압, 예를 들면, 기체 1atm(예: CO₂ 1atm)에서 수행될 수 있다. 그러나, 당해 방법은 또한 1atm 초과 압력, 예를 들면, 기체 40atm(예: CO₂ 40atm)에서 수행될 수도 있다.
- [0379] 본 발명의 제5 측면에서, 제1, 제2, 제3 및 제4 측면에 따르는 방법으로부터 수득 가능한 중합체가 제공된다.
- [0380] 화학식 IA에 대하여 위에서 기재된 다양한 바람직한 특징은 필요한 변경을 가하여 조합하여 존재할 수 있음이 인정될 것이다.
- [0381] **실시예**
- [0382] 실시예 1: 락톤의 개환 중합 및 무수물과 에폭사이드의 공중합
- [0383] 이전의 연구는 착체 1이 이산화탄소와 사이클로헥센 옥사이드(CHO)를 공중합하여 카보네이트 반복 단위의 높은 정확도(>95%)를 가진 폴리(사이클로헥실렌 카보네이트)(PCHC)를 수득하기 위한 탁월한 촉매임을 나타내었다. 착체 2는 페닐 치환체와 양성자성 시약 사이의 반응에 의하여 상이한 촉매의 범위를 제조하도록 할 수 있었던 예비 촉매로서 선택되었다. 예를 들면, 착체 2와 iPrOH 사이의 반응은, 반응계 내에서, 벤젠의 방출로, 이아연 디-i-프로폭사이드 착체를 수득한다.



ZR = OAc = 착체 1
ZR = Ph = 착체 2

[0384]

[0385]

착체 2는 CHO/CO₂를 공중합시켜, TON 및 TOF가 1에 상당하고(각각 ~400, 20), 공중합체내 카보네이트 결합이 >99%인, PCHC를 수득할 수 있다. 공중합은 또한 매우 효율적이어서, 2% 사이클로헥센 카보네이트 부산물이 단지 2%인, 98% 중합체를 수득한다.

[0386]

iPrOH 4당량과 조합한, 촉매 2는, 착체 2가 반응계 내에서 iPrOH와 반응하여 [L¹Zn₂(OⁱPr)₂]을 형성함에 따라, TON(460)/TOF(2300h⁻¹)이 높은 폴리(카프로락톤)(PCL)을 생성하는, 카프로락톤(ϵ -CL) 개환 중합(ROP)에 대한 탁월한 촉매 시스템이다.

[0387]

PCL의 M_n은 30,000g/mol이다.

[0388]

대조적으로, ϵ -CL이 단독으로, 또는 이소-프로필 알콜과 조합사용되는 경우, 카프로락톤의 ROP는 촉매 1을 사용하여 전혀 진행되지 않는다. 추가로, 개시 시스템 2/iPrOH 및 ϵ -CL을 1bar의 CO₂ 압력에 노출시키면 촉매가 완전히 비활성화되고, 임의의 ROP 발생이 방지된다.

[0389]

따라서, ϵ -CL ROP에 대하여 알콕사이드 그룹은 중합을 개시할 수 있는 반면, 카보네이트 및 카복실레이트 그룹은 개시할 수 없음을 알 수 있다.

[0390]

착체 1 및 2는 또한 CHO와 프탈산 무수물(PA)의 공중합에 대해 효율적인 촉매여서, 높은 TON(1000)/TOF(50h⁻¹) 및 높은 에스테르 쇠 결합 비율(>99%)을 갖는, 폴리에스테르 폴리(사이클로헥실렌 프탈산)에스테르(PCHPE)를 수득한다.

표 1

[0391]

폴리에스테르 및 폴리카보네이트 형성에 대한 촉매 1 및 2의 성능

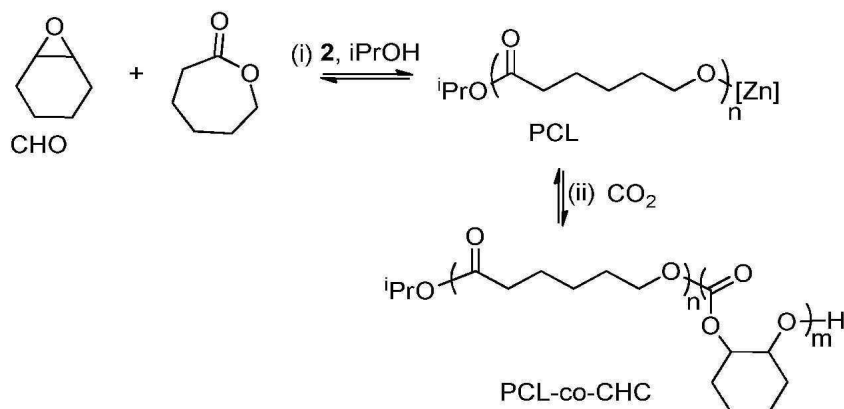
| 단량체 | 촉매 | 시간 (h) | TON ^{a)} | TOF ^{b)} (h ⁻¹) | Mn ^{c)} (g.mol ⁻¹) | PDI ^{c)} |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-------------------|---|--|-------------------|
| CHO/CO ₂ ^{d)} | 1 | 24 | 439 | 18 | 6200 | 1.19 |
| CHO/CO ₂ ^{d)} | 2 | 20 | 408 | 20 | 5035 | 1.08 |
| ϵ -CL ^{e)} | 1 + iPrOH | 24 | - | - | - | - |
| ϵ -CL ^{e)} | 2 + iPrOH | 0.2 | 460 (92%) | 2300 | 30,000 | 1.47 |

a) 턴오버 수(TON) = 소모된 단량체 몰/부가된 촉매 몰, 여기서 소모된 단량체 몰은 조 중합체의 ^1H NMR 스펙트럼에서 관찰된 전환율(%)로부터 측정됨. b) 턴오버 빈도수(TOF) = TON/시간(h). c) 좁은 M_w 폴리스티렌 표준에 대하여 눈금 보정된, 크기 배제 크로마토그래피에 의하여 측정됨(ESI 참조). d) 순수한(neat) CHO 중에서 80°C , 1bar CO_2 압력, 0.1mol% 촉매에서 수행된 중합. e) 순수한 ϵ -CL 중에서 80°C , 0.2mol% 촉매, 0.8mol% $i\text{PrOH}$ (4당량)에서 수행된 중합. f) 프탈산 무수물:사이클로헥센 옥사이드의 1:9 혼합물 중의 100°C , 0.1mol% 촉매에서 수행된 중합. g) PA 전환율을 기준으로 함.

[0392] PCHPE는 M_n 4000g/mol 및 좁은 PDI(1.33)를 갖는다.

[0393] 실시예 2: 순차적 단량체 부가에 의한 폴리(카프로락톤-co-사이클로헥실렌 카보네이트)블록 공중합체의 제조

[0394] 착체 2(실시예 1에 기술된 바와 같음)를 4당량 $i\text{PrOH}$ 와 반응시켜 아연 알콕사이드 증식 화학종을 갖는 촉매를 수득한다. CHO에 용해된 ϵ -CL을 당해 촉매 시스템에 노출시켜, PCL을 형성한다. 120분 후, CO_2 의 압력 1bar를 중합 시스템에 가한다.



[0395]

[0396] 반응식 5: 블록 폴리(카프로락톤-co-사이클로헥실렌 카보네이트) PCL-co-PCHC의 합성. 시약 및 조건: i) 순수한 1:9 ϵ -CL:CHO 중의 0.1mol% 2, 0.4mol% $i\text{PrOH}$, 80°C , 2시간, ii) 1bar CO_2 압력, 20시간

[0397] 도 1은 중합의 ATR-IR 분석을 나타낸다. 초기에, ϵ -CL이 중합되며; 이는 ϵ -CL로 인한 694 및 1750cm^{-1} 에서의 흡수 강도의 급감으로 관찰될 수 있다(도 1). 단지 20분에 걸쳐 ϵ -CL이 완전히 소모되었다. 120분 후(반감기 >5), CO_2 압력 1bar를 중합 시스템에 가한다. ATR-IR 분석은 1750 및 1738cm^{-1} 에서의 신호 강도 증가로 관찰된 바와 같이, 폴리카보네이트의 즉각적 형성을 나타낸다.

[0398] 중합은 24시간 후 중단시켰으며, 유일한 생성물은 GPC에 의하여 폴리(카프로락톤-co-사이클로헥실렌 카보네이트) PCL-PCHC였다. 카보네이트 블록 형성에 대한 TON 및 TOF는 각각 460 및 23h^{-1} 이고, 카보네이트 블록은 카보네이트 반복 단위의 매우 높은 정확도(>99%)를 나타낸다.

[0399] 블록 공중합체는 M_n 5170 g/mol, PDI = 1.27을 갖는다. ^1H NMR 스펙트럼에서, PCHC 대 PCL 블록에 대한 적분 분석은 3:1, PCHC:PCL의 대략적 조성을 나타내며, 이는 화학량론을 기준으로 예상된 조성(3.5:1)과 잘 일치한다.

[0400] 실시예 3: 순차적 단량체 부가에 의한 폴리(카프로락톤-co-사이클로헥실렌 카보네이트) 블록 공중합체의 제조

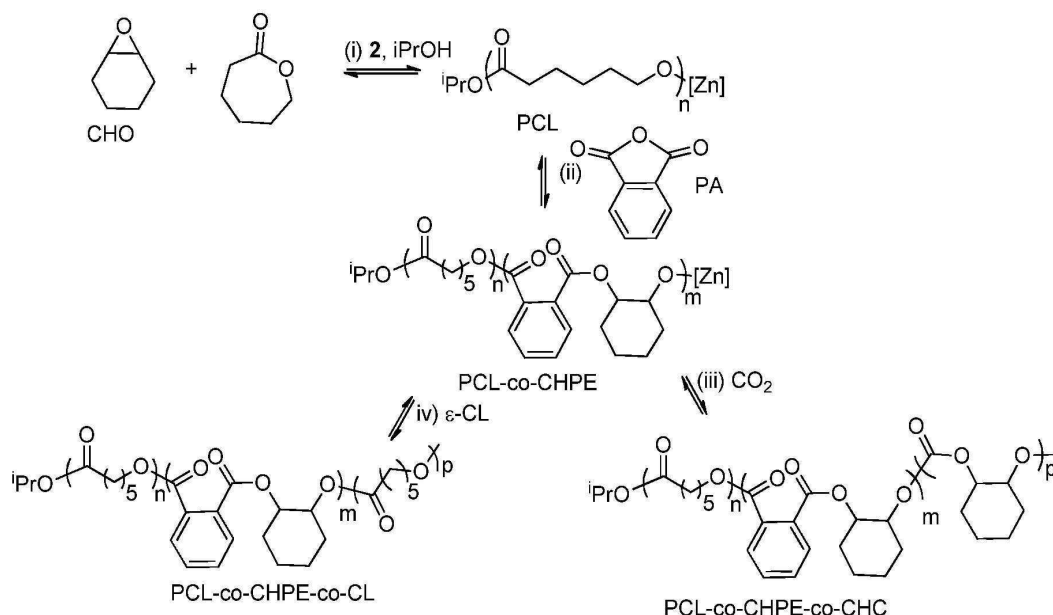
[0401] 사이클로헥센 옥사이드(2.2mL , 21.5mmol), ϵ -카프로락톤($277\mu\text{L}$, 2.5mmol) 및 착체 1(20mg , $25.0\mu\text{mol}$)을 슈렌크(Schlenk) 관에 가하였다. 용기를 N_2 하에, 353K 에서 1시간 동안 가열한 다음, 탈기시키고, CO_2 1bar를 가하였다. 용기를 20시간 동안 가열하였다. 조 생성물의 샘플을 ^1H NMR 분광법으로 분석하여 전환율 및 선택도를 측정하였다. 어떠한 미반응 단량체라도 진공하여 제거하여, 생성물을 백색 분말로서 수득하였다. M_n = 4,810, PDI = 1.28.

[0402] 실시예 4: 이블록 및 삼블록 공중합체의 생성

[0403] 촉매 2는 CHO의 존재하에 ϵ -CL을 선택적으로 중합시켜, 잘 제어된 M_n 을 갖는 PCL을 생성할 수 있음을 알 수 있다. 120분 후 중합으로부터 분액을 제거하면, ϵ -CL 단량체의 완전한 소모 및 M_n 6950g/mol(PDI: 1.51)의 PCL의 형성이 나타난다.

[0404] 아연-알콕사이드 중합체 쇠 말단은 프탈산 무수물 50당량(CHO 800당량에 대한)과 추가로 반응하여 블록 코폴리에스테르(PCL-CHPE)를 생성할 수 있다. 400분 후 반응 혼합물로부터 분액을 제거하면, PA의 완전한 소모가 발생하여 M_n 7360g/mol(PDI: 1.62)의 이블록 코폴리에스테르를 수득함이 나타난다. 과량의 CHO를 사용하여 성장 중합체 쇠 말단이 아연 알콕사이드 화학종(과량의 PA가 적용되는 경우 형성될 아연 카복실레이트에 대하여)임을 보장한다. 이러한 아연 알콕사이드 화학종은 추가의 ϵ -CL 200당량과 반응하여 ABA형 삼블록 코폴리에스테르(PCL-PCHPE-PCL)를 생성하였다. 삼블록 공중합체의 M_n 은 12680g/mol(PDI: 1.70)이다.

[0405] ABC형 블록 코폴리에스테르 카보네이트는 CHO 중에서, ϵ -CL을 촉매 2/iPrOH 촉매 시스템과 반응시켜 CHO에 용해된 아연 알콕사이드 쇠 종결된 PCL을 생성함으로써 생성된다. 그 다음, 이러한 PCL을 PA 50당량과 반응시키고, 아연 알콕사이드 화학종은 CHO와 PA의 공중합을 개시한다. CHO는 과량으로 존재하고, 반응은 PA의 완전한 소모로 이어지므로, 성장 중합체 쇠는 아연 알콕사이드 화학종에 의하여 종결된다. 그 다음, 이블록 중합체를 이산화탄소 압력 1bar에 노출시키고, 이산화탄소와 CHO의 공중합을 진행하여 ABC형 공중합체인, PCL-PCHPE-PCHC를 형성한다.

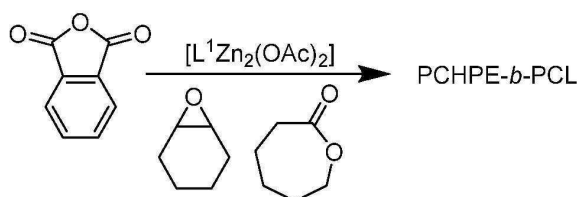


[0406]

[0407] 반응식 6: PCL-co-CHPE, PCL-co-CHPE-co-CL(ABA) 및 PCL-co-CHPE-co-CHC(ABC)를 포함한, 다양한 블록 공중합체의 합성을 나타낸다. 시약 및 조건: (i) 100℃에서, 순수한 ϵ -CL:CHO, 1:4 중의 0.1 mol% 촉매 2(0.4 mol% iPrOH). (ii) 50당량 PA, 100℃. (iii) 1 bar CO₂, 100℃. (iv) 200당량 ϵ -CL, 100℃.

[0408] 실시예 5: 착체 1을 사용한 이블록의 생성

[0409] 착체 1(10.0mg, 1.25×10^{-2} mmol), 프탈산 무수물(37.0mg, 0.25mmol) 및 ϵ -CL(210.0 μ l, 1.88mmol)을 교반 바를 장입한 스크류 바이얼 속에서 N₂ 보호하에 CHO(505.0 μ l, 5.00mmol)에 용해시켰다. 그 다음, 혼합물을 100℃로 가열하고, 불활성 대기하에 2시간 동안 반응하도록 방치하였다. [Zinc 촉매]/[CHO]/[PA]/[ϵ -CL]의 상대 몰비는 표 2에 기재한 바와 같았다. 수득한 블록 공중합체를 차가운 MeOH를 사용하여 침전시켰다.



[0410]

- 44 -

[0411] 반응식 7: 혼합 단량체 공급 원료를 사용한 PCHPE-b-PCL의 합성 경로.

표 2

[0412] CHO, PA 및 ϵ -CL의 혼합 단량체 공급 원료로부터의 PCHPE-b-PCL의 합성

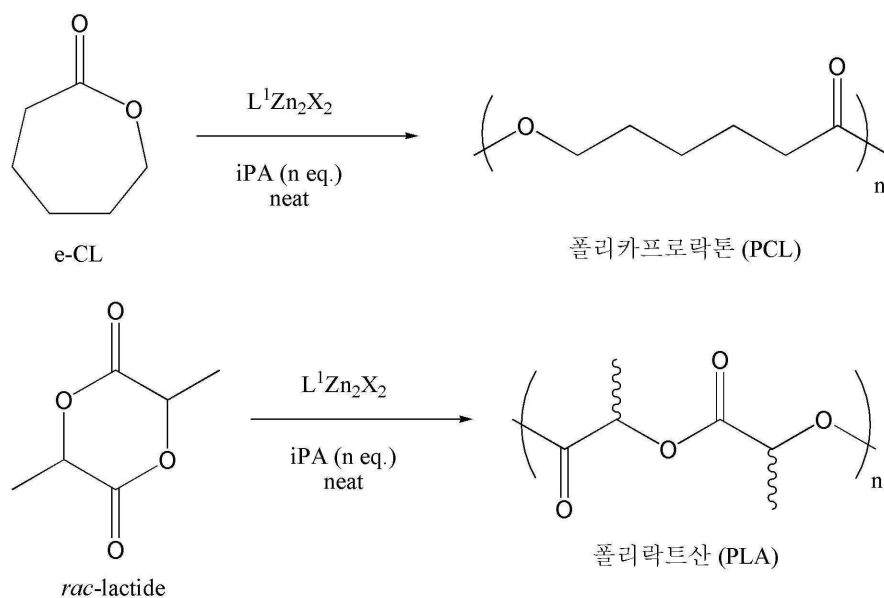
| 항목 | [촉매]/[CHO]/[PA]/[-CL] | PA의 TOF (h^{-1}) | M_n (kDa) | M_w/M_n |
|----|-----------------------|--------------------------------|-------------|-----------|
| 1 | 1/500/20/100 | ~ 13 | 12.2 | 1.42 |
| 2 | 1/500/20/150 | ~ 13 | 15.8 | 1.43 |
| 3 | 1/500/20/200 | ~ 13 | 18.7 | 1.57 |
| 4 | 1/500/10/150 | ~ 10 | 22.5 | 1.46 |
| 5 | 1/500/40/150 | ~ 14 | 28.0 | 1.52 |
| | | | 3.9 | 1.03 |

[0413] 도 2는 PCHPE-b-PCL 및 PCHPE 블록의 GPC 추적 결과를 나타낸다. 곡선 a-d는 표 2의 항목 1-4에 각각 상응한다.

[0414] 도 3은 PCHPE-PCL 공중합체의 ^1H NMR 스펙트럼(CDCl_3 , 298K)을 나타낸다. 플롯은 PCHPE 및 PCL 블록 둘 다의 형성을 나타낸다.

[0415] 실시예 6: 사이클릭 에스테르의 개환

[0416] 다음 반응은 본 발명의 촉매를 사용한 락티드와 락톤의 개환을 나타낸다.



[0417]

표 3

[0418] 사이클릭에스테르의 ROP를 통한 폴리에스테르 형성

| X | 단량체 | 촉매/ $i\text{PA}$ /M | T ($^{\circ}\text{C}$) | 시간 (h) | 전환율 ^a (%) | M_n^b ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) | PDI^b |
|------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|---|----------------|
| OAc | ϵ -CL | 1/4/500 | 80 | 2h30 | 0 | — | — |
| OAc | rac -LA | 1/4/500 | 80 | 24h | 0 | — | — |
| C_6H_5 | ϵ -CL ^c | 1/4/500 | 80 | < 10mn | 91.7 | 29970 | 1.47 |
| C_6H_5 | ϵ -CL | 1/4/500 | r. t. | 23h ^e | >99 | 41480 | 1.40 |
| C_6H_5 | rac -LA ^d | 1/4/200 | 80 | 15h ^e | >99 | 12585 | 1.30 |
| C_6H_5 | rac -LA | 1/4/200 | r. t. | 2h | 96.6 | 11125 | 1.16 |

| | | | | | | | |
|--|----------------|---------|---------|----|------|-------|------|
| C ₆ H ₅ | <i>rac</i> -LA | 1/-/200 | r . t . | 2h | 92.6 | 28185 | 1.49 |
| 반응 조건: $[M]_0 =$ 용매로서 1M, DCM; a) ^1H NMR 분광법에 의하여 측정됨; b) 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC에 의하여 측정됨; c) 용매로서 순수한 ϵ -CL; d) 용매로서 톨루엔; e) 비최적화 시간. | | | | | | | |

실시예 7: 착체 1/ 에폭사이드 시스템에 의하여 개시된 사이클릭 에스테르의 개환

다음 반응은 에폭사이드의 존재하에 본 발명의 촉매를 사용한 락티드와 락톤의 개환을 나타낸다.

i. 착체 1/ 에폭사이드 시스템에 의하여 개시된 ϵ -CL의 조절된 중합

사이클로헥센 옥사이드(2.55ml, 25mmol), ϵ -카프로락톤(0.831ml, 7.5mmol) 및 $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ (10mg, 0.0125mmol)를 슐랭크 관에 가하였다. 표 4에 기재한 바와 같이 용기를 80℃에서 가열하였다. 미반응 단량체를 진공하에 제거하였다.

표 4

사이클릭 에스테르의 ROP를 통한 폴리에스테르 형성

| 시간 (min) | 전환율 ^a (%) | M _n ^b (g · mol ⁻¹) | PDI ^b |
|--|-------------------------|---|------------------|
| 20 | 9.8 | 6,000 | 1.23 |
| 30 | 26.5 | 17,500 | 1.25 |
| 34 | 33.3 | 19,100 | 1.19 |
| 38 | 53.8 | 35,900 | 1.28 |
| 42 | 66.5 | 44,500 | 1.38 |
| 46 | 86 | 59,000 | 1.33 |
| 56 | 93.0 | 65,600 | 1.34 |
| 반응 조건: 용매로서의 혼합 단량체, 80℃, 촉매로서의 $\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$, 촉매/CHO/eCL = 1/2000/600; ^a ^1H NMR 분광법에 의하여 측정된 단량체의 전환율; ^b 폴리스티렌 표준 및 PLA에 대한 시간 보정 인자 0.54를 사용하여 절대 분자량을 측정하는, THF 중의 GPC에 의하여 측정된 실험적 M _n . | | | |

도 4는 80℃에서 $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]/\text{CHO}$ 시스템에 의하여 촉매화된 PCL 단독중합체의 M_n 및 M_w/M_n 대 ϵ -CL 전환율의 mol%를 나타낸다.

ii. ϵ -CL ROP에 대한 촉매/에폭사이드 비의 변화.

$\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ (15mg, 0.0188mmol), 사이클로헥센 옥사이드, ϵ -카프로락톤 및 톨루엔을 슐랭크 관에 가하였다(표 5에 기재된 바와 같은 촉매/CHO/ ϵ -CL 몰 비). 관을 표 5에 기재된 바와 같이 80℃에서 가열하였다. 미반응 단량체를 진공하에 제거하였다.

표 5

촉매/에폭사이드 시스템에 의하여 개시된 eCL 중합

| 촉매 | 촉매/CHO/eCL | 온도 (℃) | 농도 | 시간 (h) | 전환율 ^a (%) | M _n ^b (g/mol) | PDI ^d |
|-------------------------------------|------------|-----------|----|-----------|----------------------|-------------------------------------|------------------|
| $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ | 1/0/100 | 80 | 1M | 5 | 0 | — | — |
| $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ | 1/5/100 | 80 | 1M | 5 | 88 | 11500 | 1.41 |
| $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ | 1/10/100 | 80 | 1M | 5 | 86 | 10500 | 1.25 |
| $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ | 1/20/100 | 80 | 1M | 5 | 88 | 8300 | 1.36 |

| | | | | | | | |
|----------------|----------|----|----|---|-----|------|------|
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/50/100 | 80 | 1M | 5 | 87 | 7300 | 1.31 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/10/100 | 80 | 1M | 5 | 100 | 8150 | 1.25 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/20/100 | 80 | 1M | 5 | 100 | 6300 | 1.66 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/50/100 | 80 | 1M | 5 | 93 | 4500 | 1.41 |

^a 1H NMR 분광법에 의하여 측정된 단량체의 전환율; ^b 폴리스티렌 표준 및 eCL에 대한 시간 보정 인자 0.56을 사용하여 절대 분자량을 측정하는, THF 중에서 GPC에 의하여 측정된 실험적 M_n ; ^c 관계식 $[eCL]/[촉매] \times$ 전환율 $\times 114/2$ 로부터 수득한 계산된 M_n 값(촉매당 형성된 2개의 중합체 쇄를 가정); ^d M_w/M_n ; ^e 관계식 $[eCL]/[촉매] \times$ 전환율 $\times 114$ 로부터 수득한 계산된 M_n 값.

[0428] iii. 촉매/에폭사이드 시스템에 의하여 개시된 rac-락티드의 중합

[0429] $L^1Zn_2OAc_2$ (15mg, 0.0188mmol), 사이클로헥센 옥사이드, rac-락티드 및 톨루엔을 슬랭크 관에 가하였다(표 6에 기재된 바와 같은 촉매/CHO/LA 몰 비). 관을 표 6에 기재된 바와 같이 80℃에서 가열하였다. 미반응 단량체를 진공하에 제거하였다.

표 6

[0430] 촉매/에폭사이드 시스템에 의하여 개시된 rac-락티드의 중합

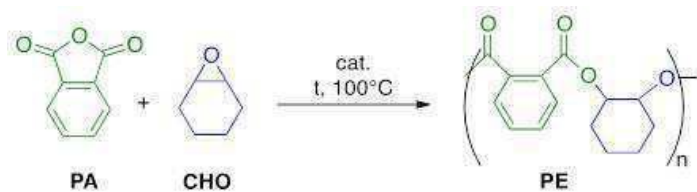
| 촉매 | 촉매/CHO/LA | 온도 (℃) | 농도 | 시간 (h) | 전환율 ^a (%) | M_n^b (g/mol) | PDI ^d |
|----------------|-----------|-----------|----|-----------|----------------------|-----------------|------------------|
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/10/100 | 80 | 1M | 5 | 31 | 3700 | 1.26 |
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/10/100 | 100 | 1M | 5 | 97 | 4100 | 2.07 |
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/0/100 | 100 | 1M | 5 | 0 | — | — |
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/1/100 | 100 | 1M | 5 | 3.4 | 210 | 1.21 |
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/2/100 | 100 | 1M | 5 | 25 | 1150 | 1.20 |
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/5/100 | 100 | 1M | 5 | 44 | 3500 | 1.25 |
| $L^1Zn_2OAc_2$ | 1/20/100 | 100 | 1M | 5 | 98 | 6900 | 1.33 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/2/100 | 100 | 1M | 2 | 6 | 260 | 1.00 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/5/100 | 100 | 1M | 2 | 91 | 2800 | 1.95 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/20/100 | 100 | 1M | 2 | 98 | 3100 | 1.80 |
| $L^1Mg_2OAc_2$ | 1/50/100 | 100 | 1M | 2 | 78 | 2400 | 1.29 |

^a 1H NMR 분광법에 의하여 측정된 단량체의 전환율; ^b 폴리스티렌 표준 및 LA에 대한 시간 보정 인자 0.58을 사용하여 절대 분자량을 측정하는, THF 중의 GPC에 의하여 측정된 실험적 M_n ; ^c M_w/M_n .

[0431] 도 5는 $L^1Mg_2OAc_2$ /CHO 시스템(촉매/CHO/LA = 1/10/100, 100℃)에 의하여 개시된, 락티드 농도에 대한 1차 의존성을 갖는 중합 반응 속도를 나타내는, $\ln\{[LA]_0/[LA]_t\}$ 대 시간의 플롯을 나타낸다.

[0432] 실시예 8: 에폭사이드 및 무수물의 공중합

[0433] 다음 반응은 본 발명의 촉매를 사용하는 에폭사이드와 무수물의 공중합을 나타낸다.



[0434]

표 7

[0435]

CHO/무수물 공중합을 통한 폴리에스테르 합성

| 촉매 | CHO/무수물 (당량/당량) | 용매 | T (°C) | 시간 (h) | 전환율 (%) ^{a, b} | % 폴리에스 테르 ^b | Mn ^c (g/mol) | PDI ^c |
|---|-----------------------|---------------------------------|-----------|-----------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------|
| L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂ | CHO / MA 100 / 100 | 톨루엔 [M] ₀ = 2.4 M | 100 | 18 | 92 | 67 | 12700, 4330 | 1.09, 1.03 |
| L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂ | CHO / PA 100 / 100 | 톨루엔 [M] ₀ =1.25M | 100 | 22 | 27 | 90 | 5100, 2000 | 1.07 1.07 |
| L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂ | CHO / PA 800 / 100 | neat | 100 | 20 ^d | >99 ^e | >99 | 4000 | 1.33 |
| L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂ | CHO / PA 800 / 100 | neat | 100 | 6 | 52 | 88 | | |
| L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂ | CHO / PA 100 / 100 | 톨루엔 [M] ₀ = 2.5M | 100 | 22 | 19 | 83 | 2570 | 1.20 |
| L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂ | CHO / PA 800 / 100 | neat | 100 | 1 | 97 ^e | >99 | 12670, 5470 | |

a) ¹H NMR 분광법에 의하여 측정됨; b) CHO 소모량에 대한 추산됨; c) 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC에 의하여 측정됨; d) 비-최적화 시간; e) PA 소모량에 대하여 추산됨.

표 8

[0436]

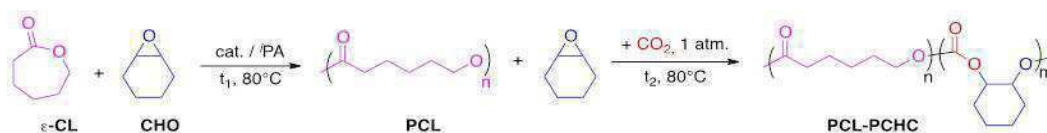
스티렌 옥사이드(SO)/무수물 공중합을 통한 폴리에스테르 합성

| 촉매 | SO/무수물 (당량/당량) | 시간 (h) | 전환율 (%) ^{a, b} | % 중합체 ^b | Mn ^c (g/mol) | PDI ^c |
|---|----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------|
| L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂ | SO / MA 200 / 200 | 16 ^d | >95 | 81 | 3400 | 1.90 |
| L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂ | SO / MA 500 / 500 | 6 ^e | >95 | 74 | 2980 | 1.51 |
| L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂ | SO / PA 200 / 200 | 22 ^d | >95 | 77 | 2340 | 1.49 |

반응 조건: 톨루엔 중의 반응, 100°C, [M]₀ = 2.5M, a) ¹H NMR 분광법에 의하여 측정됨; b) SO 소모량에 대하여 추산됨, c) 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC에 의하여 측정됨; d) 비-최적화 시간; e) ATR-IR에 의하여 모니터링됨.

[0437]

실시예 9: 폴리에스테르-폴리카보네이트 블록 중합체의 합성



[0438]

표 9

[0439]

단계 중합 공정을 통한 PCL-PCHC

| ϵ -CL / CHO | 축매 (당량) | 조축매 (당량) | t_1 (h) | ϵ -CL 전환율 (%) ^a | t_2 (h) | CHO 전환율 (%) ^a | TON | TOF (h ⁻¹) |
|----------------------|------------|---------------|--------------|---|--------------|-----------------------------|-----|---------------------------|
| 500 / 500 | 2 | iPA (4 eq) | 0.5 | 94 | 20 | 23.2 | 115 | 5.8 |
| 100 / 900 | 2 | iPA (4 eq) | 3 | 94 | 16 | 34.4 | 310 | 19.4 |
| 100 / 900 | 2 | iPA (4 eq) | 2 | 93 | 16 | 66.5 | 698 | 37.4 |
| 100 / 900 | 2 | iPA (4 eq) | 2 | - | 20 | 51.3 | 461 | 23.1 |
| 100 / 900 | 1 | - | 1 | >99 | 21 | 53 | 477 | 22.7 |

반응 조건: iPA(4당량), 80℃, 필요 시간, 순수(용매로서 단량체 혼합물)의 존재하에 $L^1Zn_2Ph_2$ (1당량). a) 1H NMR 분광법에 의하여 측정됨.

[0440]

도 6: PCL-PCHC 공중합체의 1H NMR 스펙트럼($CDCl_3$, 298K). 플롯은 축매 1에 의하여 개시되는 경우, PCHC 및 PCL 블록 둘 다의 형성을 나타낸다(표 9, 항목 5).

표 10

[0441]

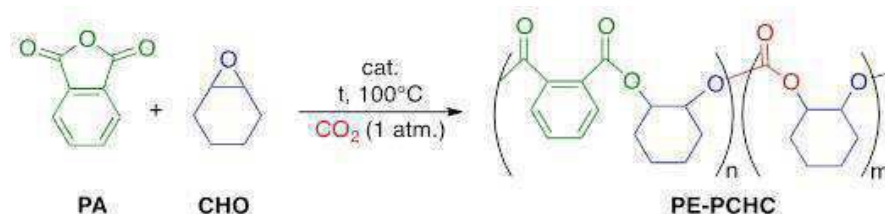
PCL-b-PCHC 블록 중합체 특징

| E-CL / CHO | M_n^a (g.mol ⁻¹) | PDI ^a | % 폴리카보네이트 ^b | M_n^a (g.mol ⁻¹) | PDI ^a | % 폴리카보네이트 ^b |
|------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|
| 500 / 500 | 20782 | 1.43 | 8.6 | | | |
| 100 / 900 | 4808 | 1.65 | 57 | 7572 | 1.16 | 30.5 |
| 100 / 900 | 4355 | 1.34 | 71 | | | |
| 100 / 900 | 5170 | 1.27 | 76 | | | |
| 100 / 900 | 4810 | 1.38 | 74 | | | |

a) 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC에 의하여 측정됨, b) 각각 PCL 및 PCHC 신호의 비교에 의하여 1H NMR 분광법에 의하여 측정됨.

[0442]

PE-PCHC ("원-팟" 공정)



[0443]

표 11

[0444]

원-팟 중합 공정을 통하여 수득한 폴리에스테르-폴리카보네이트 블록 중합체

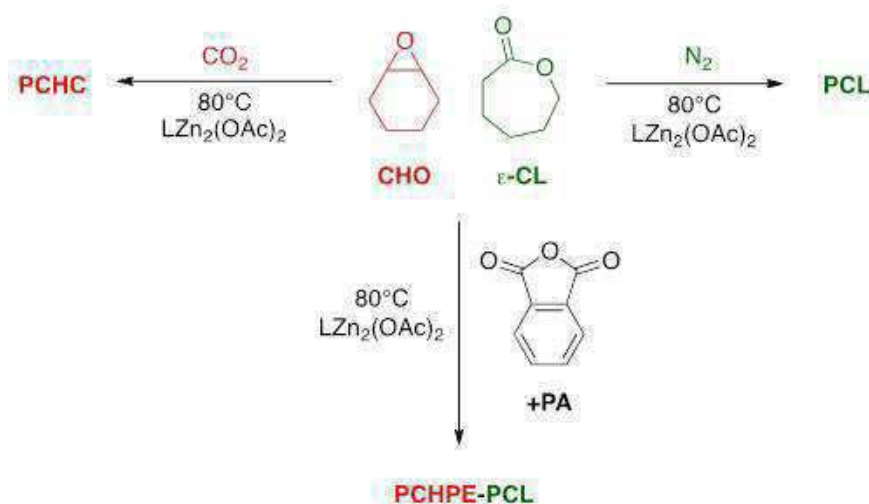
| ϵ -CL / CHO (당량) | t (h) | CHO 전환율 (%) ^a | % 중합체 ^a | % 폴리카보네이트 ^a | TON | TOF (h ⁻¹) | M_n^b | PDI ^b |
|------------------------------|----------|-----------------------------|-----------------------|---------------------------|-----|---------------------------|---------|------------------|
| 100 / 900 | 21.8 | 15 | 81 | 75 | 134 | 6.1 | 3965 | 1.33 |
| 200 / 2000 | 22.2 | 18 | 91 | 96 | 362 | 16.5 | 4290 | 1.12 |

반응 조건: $L^1Zn_2(OAc)_2$ (1당량), 1atm CO_2 , 100℃, 필요 시간, 순수(용매로서 CHO). a) 1H NMR 분광법에 의하여 측정됨, b) 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC에 의하여 측정됨.

[0445] 표 11에서의 제2 반응은 ATR-IR 분광법에 의하여 모니터링되었다(도 7 참조). 도 7은 폴리에스테르 제1 블록이 생성됨에 따라 무수물이 소모됨을 나타낸다. 일단 모든 무수물 단량체가 소모되면, 폴리에스테르 형성이 종결되고 폴리카보네이트 제2 블록 형성이 시작된다.

[0446] 도 8은 착체 $L^1Zn_2(OAc)_2$ 를 사용하는 삼원공중합 반응에 대한 1H NMR 스펙트럼들을 나타낸다. 반응 조건: 1:100:800. 촉매:PA:CHO, CO_2 1bar 하에 100℃. 스펙트럼들은 PCHC가 형성되기 전에 PA가 완전히 소모됨을 나타낸다. 따라서, 4시간 후에 분액은 PA가 거의 완전히 소모되고(1H NMR 분광법에 의하여) PCHC가 형성되지 않음을 나타낸다. 반응 종료시(24시간), 분액은 PCHC의 형성을 나타낸다.

[0447] 실시예 9: 에폭사이드, 이산화탄소, 무수물 및 락톤 단량체로부터의 중합체 제조



[0448]

표 12

[0449] 원-팟 중합 공정을 통하여 수득한 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리카보네이트-폴리에스테르 블록 공중합체

| CHO | ϵ -CL | CO_2 | PA | T (℃) | t (h) | 전환율 (%) | Mn (g/mol) | PDI |
|-----|----------------|--------|----|-------|-------|---------|------------|------|
| 900 | 100 | 1 atm. | - | 80 | 15h | 12.4 | 1040 | 1.08 |
| 400 | 200 | - | 50 | 100 | 10h | Full | 8140 | 2.00 |
| 20 | 200 | - | - | 80 | 2h | Full | 21040 | 1.41 |

[0450] ϵ -CL의 존재하에 PCH의 형성: 사이클로헥센 옥사이드(1.1ml, 10.75mmol), ϵ -카프로락톤(138.6 μ l, 1.2mmol) 및 $L^1Zn_2OAc_2$ (10mg, 0.012mmol)를 슐랭크 관에 가하였다. 용기를 탈기시킨 다음, CO_2 를 가하고, 실온에서 30mn 동안 교반하에 두었다. 그 다음, 용기를 80℃에서 CO_2 대기하에(1atm) 15시간 동안 가열하였다. 미반응 단량체를 진공하에 제거하였다(M_n = 1040g/mol, PDI = 1.08).

[0451] 도 9: PCL(4.00ppm) 또는 에테르 결합(3.45ppm)의 형성이 없이, ϵ -CL의 존재하에 PCHC의 형성을 나타내는, 1H NMR 스펙트럼($CDCl_3$, 298K)(표 12, 항목 1).

[0452] PCHPE-PCL 형성: 사이클로헥센 옥사이드(1ml, 10.0mmol), ϵ -카프로락톤(554 μ l, 5.0mmol), 프탈산 무수물(185.2mg, 0.625mmol) 및 $L^1Zn_2OAc_2$ (20mg, 0.025mmol)를 슐랭크 관에 가하였다. 용기를 100℃에서 10시간 동안

교반하에 가열하였다(ATR-IR에 의하여 모니터링됨). 미반응 단량체를 진공하에 제거하였다($M_n = 8140 \text{ g/mol}$, $PDI = 2.00$).

[0453] 도 10은 PCHPE-PCL 형성에 대한 ATR-IR 추적을 나타낸다. 당해 도는 폴리에스테르 블록이 형성됨에 따라 무수물이 소모됨을 나타낸다. 모든 무수물이 소모될 때, 락톤의 개환이 발생한다.

[0454] **PCL 형성**(CHO 10mol%의 존재하에): 사이클로헥센 옥사이드($25 \mu\text{l}$, 0.25 mmol), ϵ -카프로락톤($277 \mu\text{l}$, 2.5 mmol) 및 $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ (10mg, 0.0125 mmol)를 슐랭크 관에 가하였다. 용기를 80°C 에서 교반하여 2시간 동안 가열하였다. 미반응 단량체를 진공하에 제거하였다($M_n = 21040 \text{ g/mol}$, $PDI = 1.41$).

[0455] 도 11은 CHO의 중합 없이(3.45ppm에서의 (폴리)에테르 결합의 부재), CHO의 존재하에 PCL의 형성을 나타내는 ^1H NMR 스펙트럼(CDCl_3 , 298K)이다.

[0456] 실시예 10: 순차적 단량체 부가에 의한 폴리(사이클로헥실렌 카보네이트-co-카프로락톤) 블록 공중합체 제조

[0457] A) 사이클로헥센 옥사이드(2.3 ml , 22.5 mmol), ϵ -카프로락톤($277 \mu\text{l}$, 2.5 mmol) 및 **1**(40mg, $50.0 \mu\text{mol}$)을 슐랭크 관에 가하였다. 용기를 298K 에서 탈기시킨 다음, CO_2 를 가하였다. 용기를 298K 에서 수 분 동안, CO_2 대기하에 방치한 다음, 353K 로 가열하고, 3.5시간 동안 계속해서 반응물을 교반하였다. 그 다음, CO_2 를 15분에 걸쳐 6개의 진공-질소 사이클을 통하여 반응으로부터 제거하였다. 용기를 353K 에서 3시간 동안 유지하였다. 조 생성물의 샘플을 ^1H NMR 분광법에 의하여 분석하여 전환율 및 선택도를 측정하였다. 어떠한 미반응 단량체라도 진공하에 제거하여 생성물을 유상 백색 왁스로서 수득하였다. $M_n = 3,490 \text{ g/mol}$, $PDI = 1.48$.

[0458] B) 사이클로헥센 옥사이드(2.3 ml , 22.5 mmol), ϵ -카프로락톤($277 \mu\text{l}$, 2.5 mmol), 및 **1**(40mg, $50.0 \mu\text{mol}$)을 슐랭크 관에 가하였다. 용기를 298K 에서 탈기시킨 다음, CO_2 를 가하였다. 용기를 298K 에서 수 분 동안 CO_2 대기하에 방치한 다음, 353K 로 가열하고, 반응물을 계속해서 4시간 동안 교반하였다. 그 다음, 15분에 걸쳐 6개의 진공-질소 사이클을 통하여 반응으로부터 CO_2 를 제거하였다. 용기를 353K 에서 2시간 동안 유지하였다. 조 생성물의 샘플을 ^1H NMR 분광법에 의하여 분석하여 전환율 및 선택도를 측정하였다. 어떠한 미반응 단량체라도 진공하에 제거하여 생성물을 유상 백색 왁스로서 수득하였다. $M_n = 2,349 \text{ g/mol}$, $PDI = 1.49$.

[0459] 도 12는 실시예 10-B에 기재된 조건에 따르는 PCHC-PCL 형성의 분석을 나타내는 SEC 스택 플롯을 나타낸다. "PCHC" 추적은 4시간 후에 제거된 분액의 분석을 나타내며, 이는 10% CHO 전환율 및 PCHC 형성과, M_n 530g/mol을 나타낸다. 이 시점에서, CO_2 를 제거하여 CL ROP를 유도하였다. 2시간 후, 제2 분액을 제거하여, CL >99% 전환율 및 M_n 2350g/mol의 PCHC-PCL의 형성을 수득하였다.

[0460] 도 13은 PCHC-PCL이 1) CHO/ CO_2 의 ROCOP(개환 공중합), 2) CO_2 의 제거 및 3) CL의 ROP에 의하여 형성되는, IR 공명의 강도 변화를 나타낸다

[0461] 실시예 9: PCL 생성을 위한 전환 시약으로서의 다양한 에폭사이드의 용도

[0462] $\text{LZn}_2(\text{OAc})_2$ (1당량), ϵ -카프로락톤(200당량) 및 에폭사이드(800당량)를 슐랭크 관에 가하였다. 혼합물을 80°C 로 3시간 동안 가열하였다. 3시간 후, NMR 분액을 취하여 전환율을 측정하고, 과량의 에폭사이드를 진공에 의하여 제거하였다. 중합체를 메탄올에 의하여 THF로부터 침전시켰다.

표 13

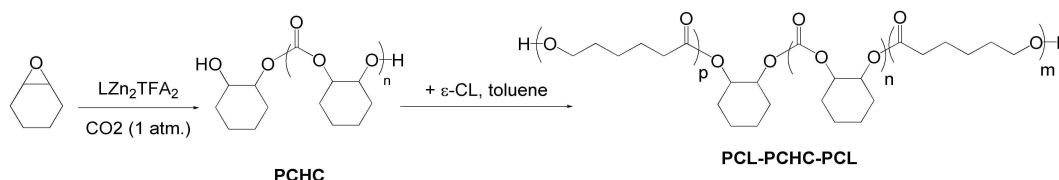
[0463] 촉매/에폭사이드 시스템에 의하여 개시된 ϵ -CL의 개환 중합^a

| 촉매/에폭사이드/e-CL | 에폭사이드 | 용매 | 전환율 ^a (%) | M_n^b (g/mol) | PDI^b |
|---------------|-------|-------------------|-------------------------|--------------------|---------|
| 1/800/200 | SO | Neat ^c | 99 | 5336 | 1.28 |
| 1/800/200 | VCHO | Neat ^c | 90 | 9486 | 1.4 |

| | | | | | |
|----------|------|---------------------|----|-------|-----|
| 1/10/100 | SO | 톨루엔 [e-CL] = 1 M | 99 | 21040 | 1.6 |
| 1/10/100 | VCHO | 톨루엔 [e-CL] = 1 M | 90 | 13470 | 1.5 |

a) 반응 조건: 80°C, 3시간; b) ^1H NMR 분광법에 의하여 측정됨; c) 폴리스티렌 표준으로 눈금 보정된 GPC에 의하여 측정됨; c) 용매로서 사용된 혼합 에폭사이드. VCHO = 4-비닐사이클로헥센 옥사이드; SO = 스티렌 옥사이드.

[0464] 실시예 10: 삼블록 PCL-PCHC-PCL의 형성



[0465]

[0466] $\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{TFA})_2$ 및 CHO를 술텁크 관에 가하였다. 80°C에서 16시간 동안 CO_2 1기압하에 교반하도록 두기 전에, 사이클로헥센 옥사이드를 탈기시켰다. 이산화탄소를 제거하고, 질소로 대체시켰다. 톨루엔을 가하여 PCHC를 용해시킨 다음, ϵ -카프로락톤의 목적하는 양을 가하였다. 완료시, 용매를 진공하에 제거하고, 과량의 메탄올을 가하여 THF로부터 중합체를 침전시켰다.

표 14

[0467] 삼블록 PCL-PCHC-PCL의 형성

| 항목 | CHO (당량) | ϵ -CL (당량) | [ϵ -CL] ^a | 전환율 ^b (%) | | Mn (PDI) ^c (g/mol) | |
|----|-------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------------------|---|
| | | | | CHO | ϵ -CL | PCHC | PCL-PCHC-PCL ^d |
| 1 | 1000 | 400 | 5 | 32 | 100 | 7,697 (1.12) | 22,165 (1.78) 29,313 (1.53) ^e |
| 2 | 1000 | 400 | 1 | 36 | 87 | 5,644 (1.09) | 15,000 (1.28) |

반응 조건: i): $\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{TFA})_2$, 18시간, 1atm CO_2 , 80°C; ii): 톨루엔 및 ϵ -CL의 부가, 3시간, N_2 , a) 톨루엔 중의 ϵ -CL의 농도; b) ^1H NMR 분광법에 의하여 측정됨; c) 폴리스티렌 표준으로 눈금 보정된 GPC에 의하여 측정됨; d) 정제 전 조 중합체; e) 정제 후 THF/메탄올. TFA = 트리플루오로아세트산(OCOCF_3).

[0468] 도 14는 표 14, 항목 1에 기재된 바와 같은, 분자량 분포 PCHC 및 정제된 PCL-PCHC-PCL을 나타내는 SEC 추적을 나타낸다.

[0469] 도 15는 조 PCL-PCHC-PCL 및 정제된 PCL-PCHC-PCL의 카보네이트 함량을 나타내는 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다. 블록 공중합체 형성과 일치하는 상대 강도(카보네이트 함량)에 상당한 차이가 없다.

[0470] 도 16은 표 14, 항목 2에 기재된 바와 같은, 분자량 분포 PCHC 및 조 PCL-PCHC-PCL을 나타내는 SEC 추적을 나타낸다.

[0471] 실시예 11: 연쇄 이동제(CTA)의 존재하에 ϵ -CL 중합.

[0472] 에틸렌 글리콜(EG)의 존재하에 용매로서 CHO를 사용한 ϵ -CL 중합: 촉매, 사이클로헥센 옥사이드(1000당량), ϵ -카프로락톤(200당량) 및 에틸렌 글리콜(10당량)을 술텁크 관에 가하였다. 혼합물을 80°C로 2시간 동안 가열한 다음, 과량의 사이클로헥센 옥사이드를 진공에 의하여 제거하였다. 중합체를 메탄올에 의하여 THF로부터 침전시켰다.

[0473] 에틸렌 글리콜(EG)의 존재하에 용매로서 톨루엔을 사용한 ϵ -CL 중합: 촉매, 사이클로헥센 옥사이드(40당량), ϵ -카프로락톤(400당량), 에틸렌 글리콜(30당량) 및 톨루엔을 술텁크 관에 가하였다. 혼합물을 80°C로 2시간 동

안 가열하였다. 2시간 후, 진공에 의하여 과량의 사이클로헥센 옥사이드를 제거하였다. 중합체를 메탄올에 의하여 THF로부터 침전시켰다.

표 15

CTA의 존재 하에 e-CL의 중합

| 항목 | ϵ -CL (eq.) | CHO (eq.) | EG (eq.) | $[\epsilon\text{-CL}]^a$ (mol/L) | 전환율 ^b (%) | $M_n(\text{exp})^c$ | PDI ^c |
|-----|-------------------------|--------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| P10 | 100 | 1000 | – | – | 100 | 2779 | 1.36 |
| P14 | 200 | 1000 | 10 | – | 100 | 4272 | 1.26 |
| P17 | 400 | 20 | 10 | 5 | 100 | 4319 | 1.30 |
| P24 | 200 | 1000 | 30 | – | 100 | 9069 | 1.35 |
| P29 | 400 | 10 | 30 | 5 | 93 | 2754 | 1.18 |

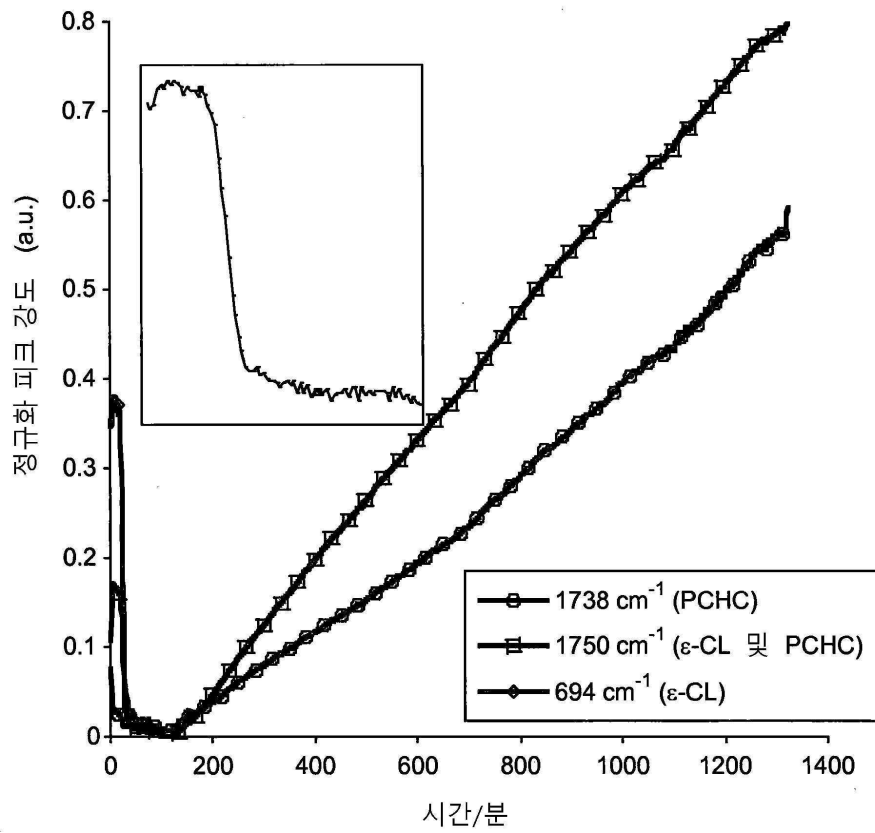
반응 조건: 80℃, 2시간; a) 톨루엔 중의 ϵ -CL의 농도; b) ^1H NMR 분광법에 의하여 측정됨; c) 폴리스티렌 표준으로 눈금 보정된 GPC에 의하여 측정됨.

[0475] 도 17은 EG의 부재하에 순수한 CHO에서 수득된 PCL의 MALDI TOF 질량 스펙트럼들을 나타낸다(표 15, P10). $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{K}]^+$ 에 대하여 계산된 폴리올 시리즈 = $[(114.07)_n + 116.16 + 39.1]^+$

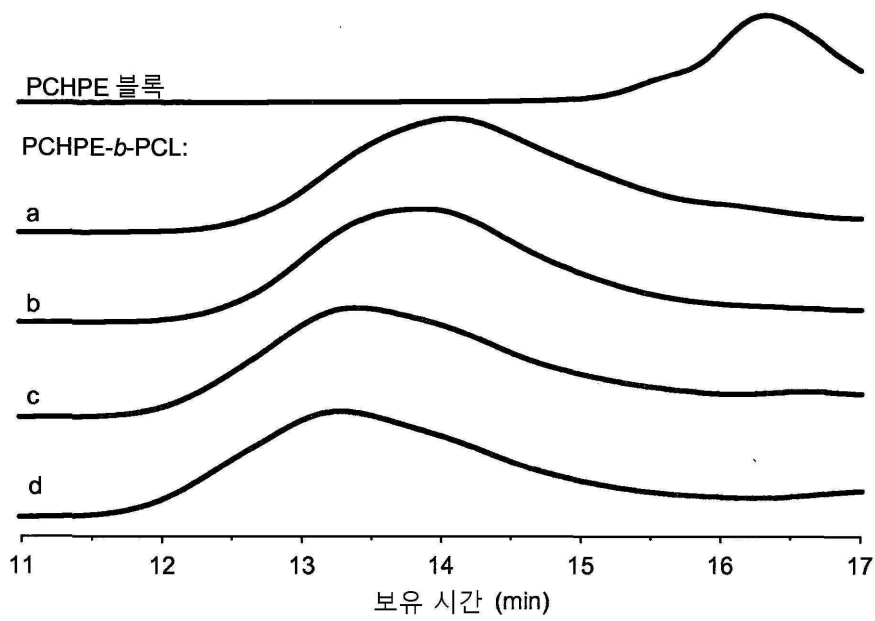
[0476] 도 18은 EG의 존재하에 톨루엔에서 수득된 PCL의 MALDI TOF 질량 스펙트럼들을 나타낸다(표 15, P29). $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + \text{K}]^+$ 에 대하여 계산된 정방형 시리즈 = $[(114.07)_n + 63.04 + 39.1]^+$; $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{K}]^+$ 에 대하여 계산된 원형 시리즈 = $[(114.07)_n + 116.16 + 39.1]^+$.

도면

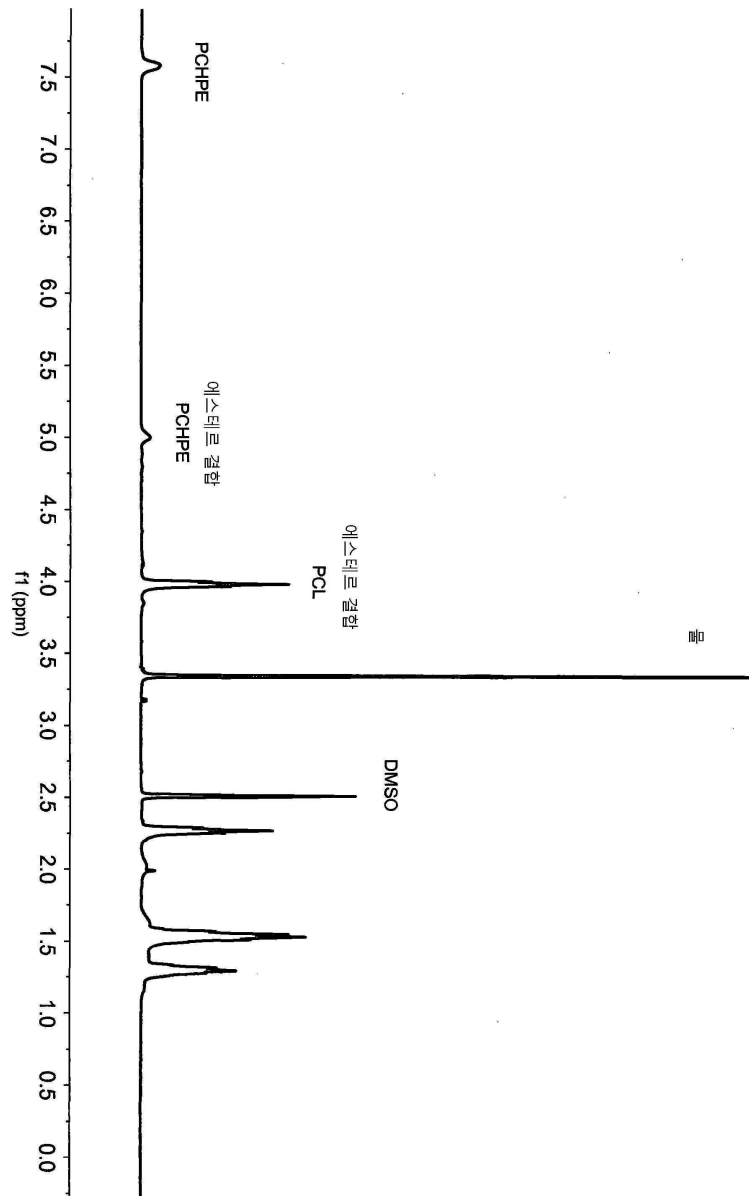
도면1



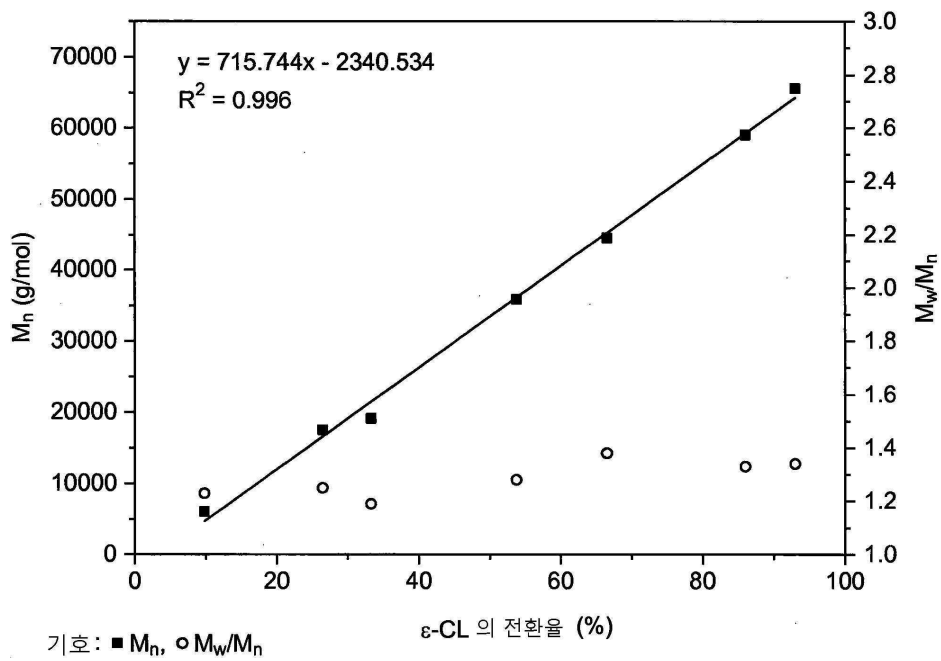
도면2



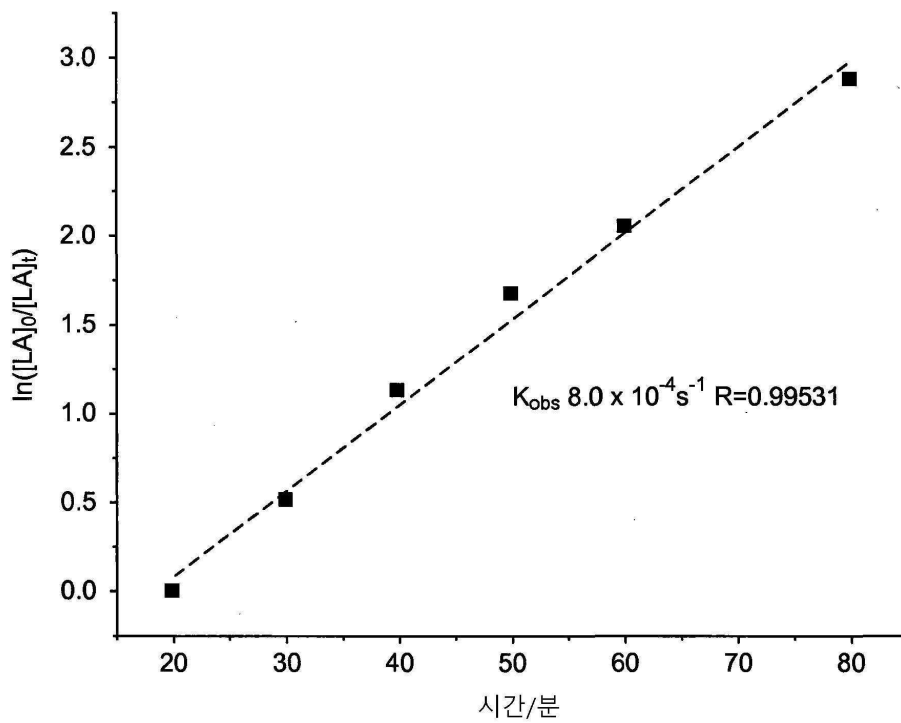
도면3



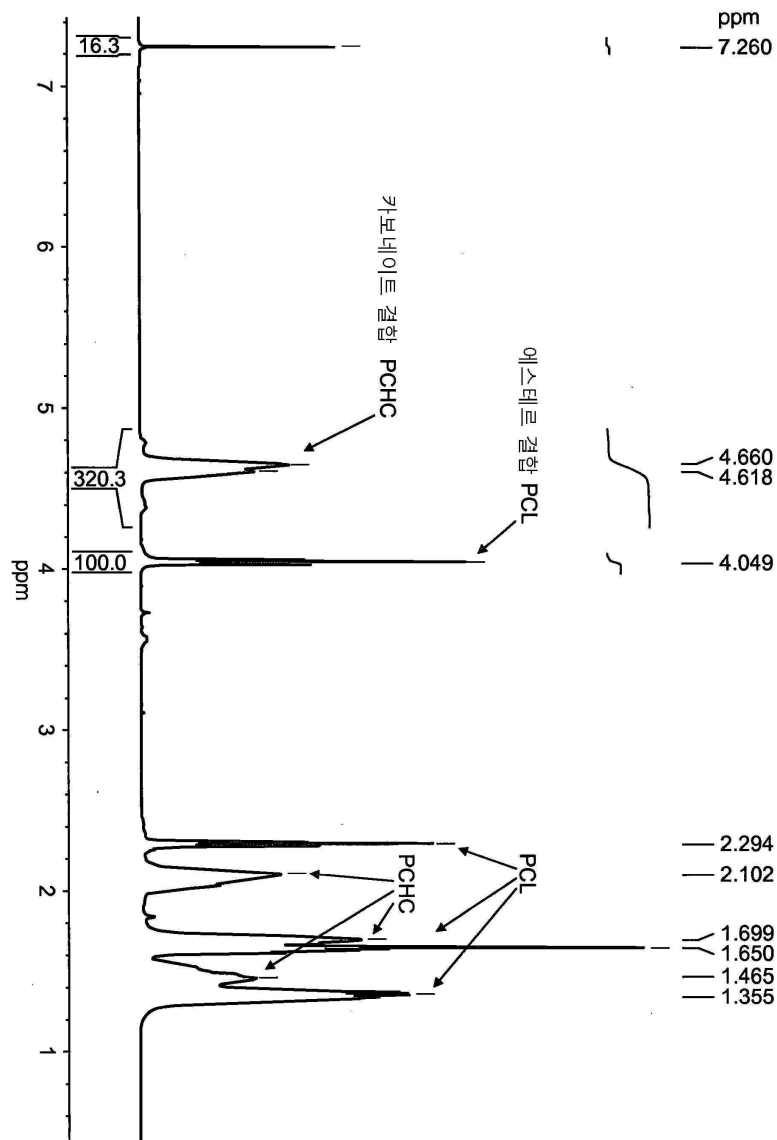
도면4



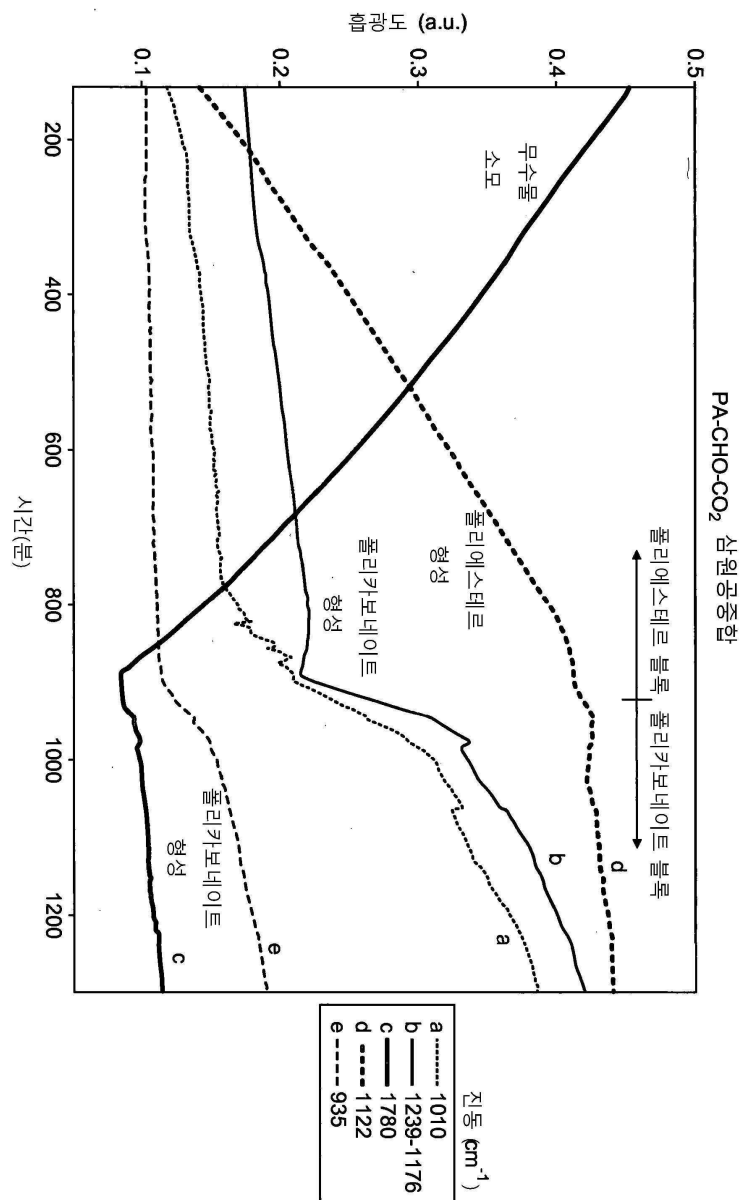
도면5



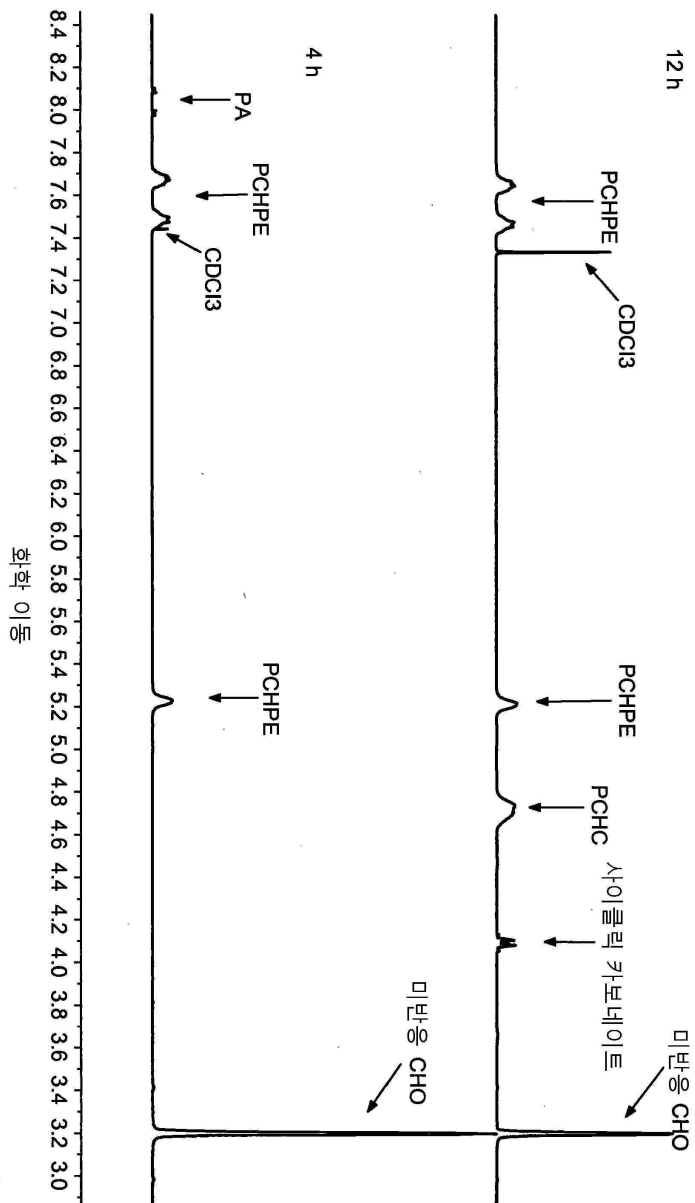
도면6



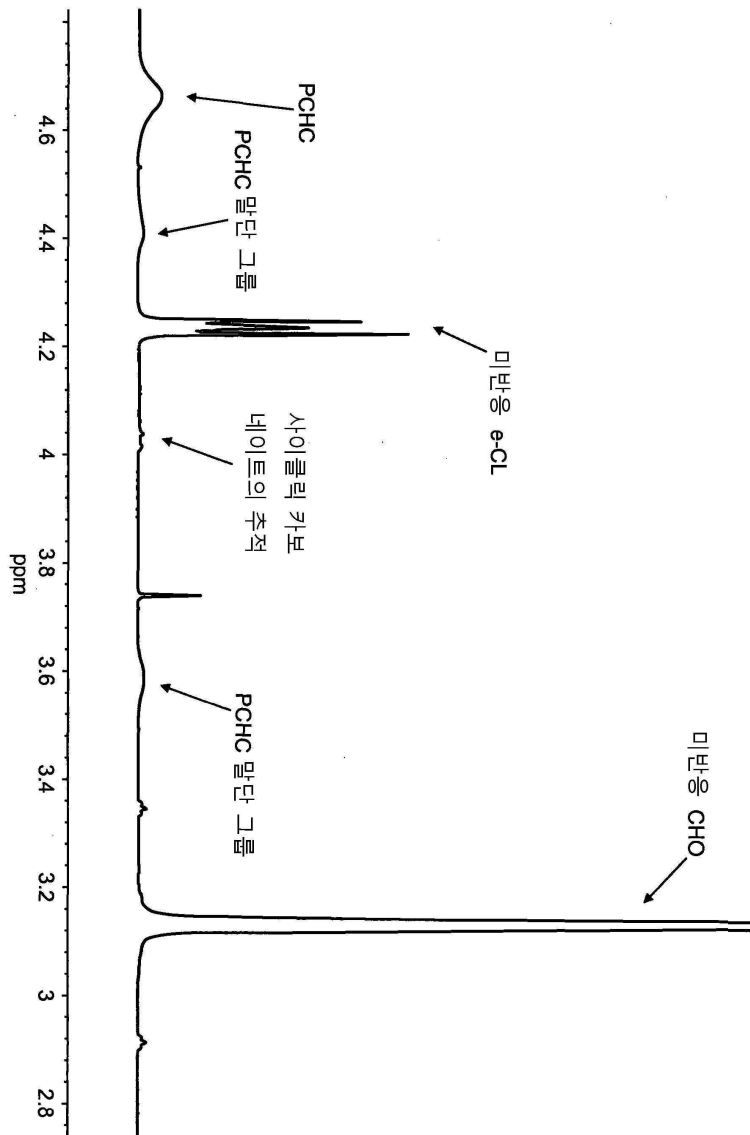
도면7



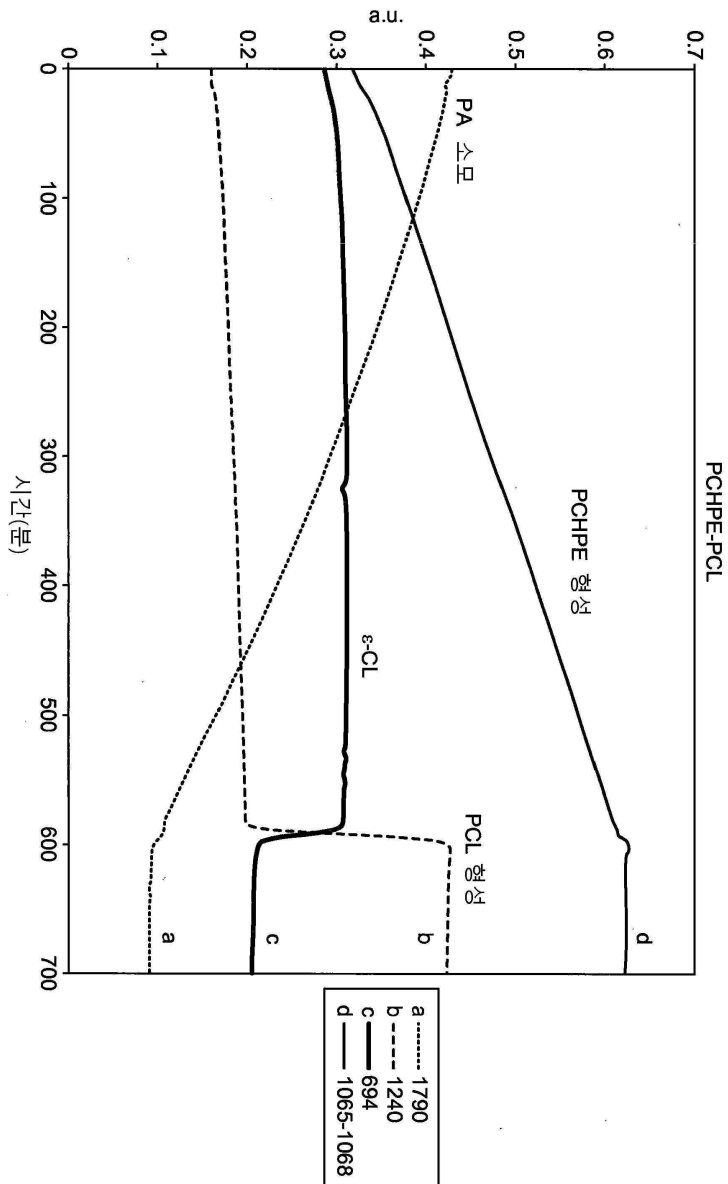
도면8



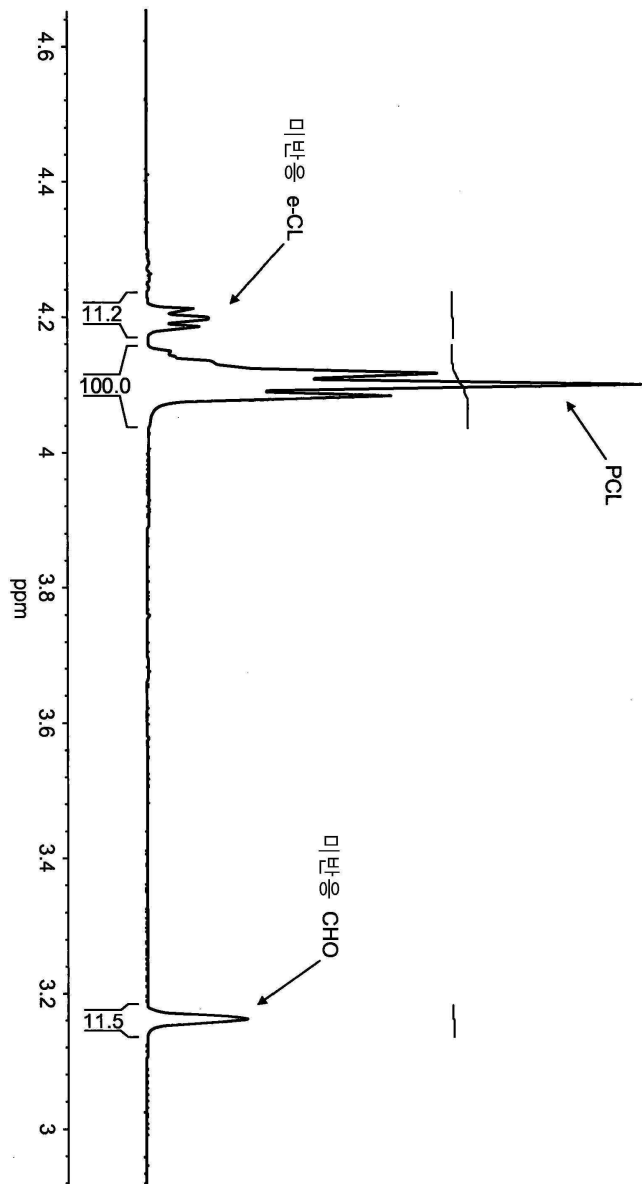
도면9



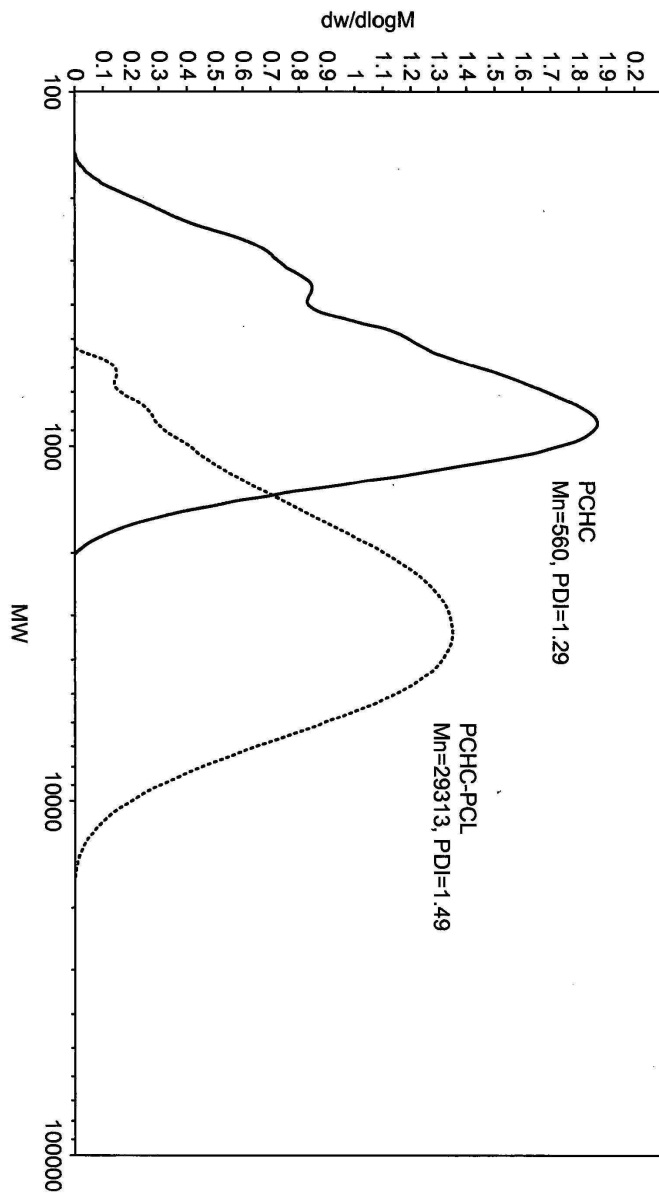
도면10



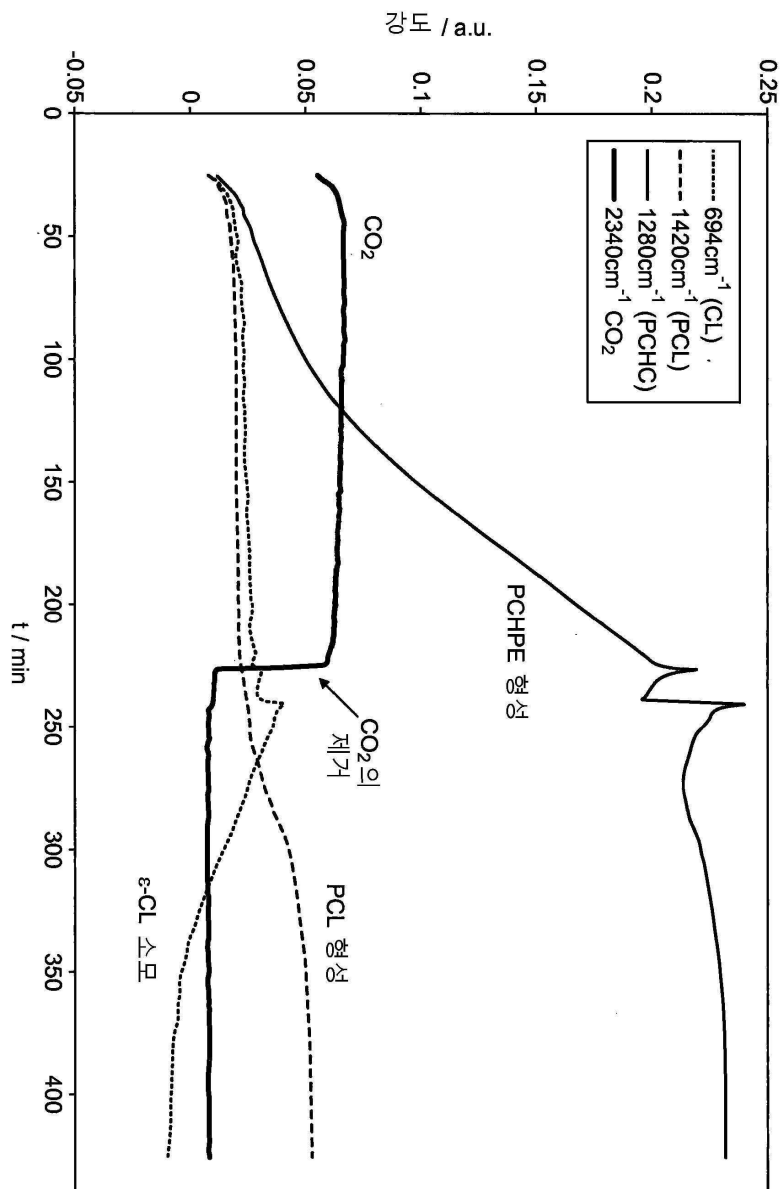
도면11



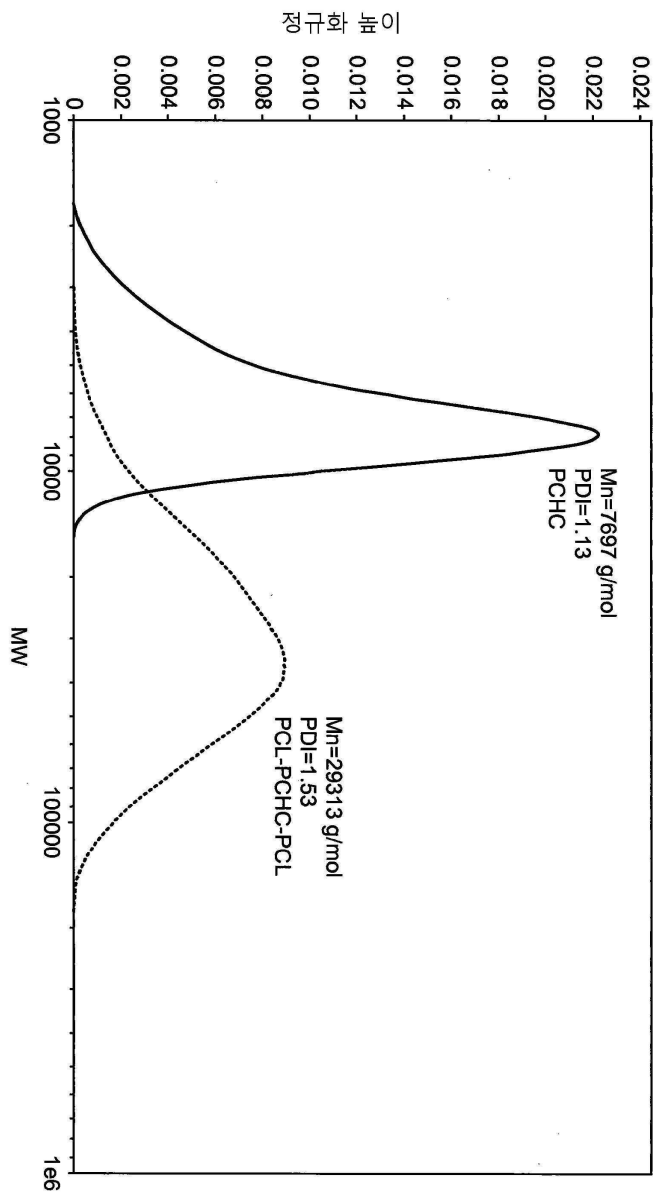
도면12



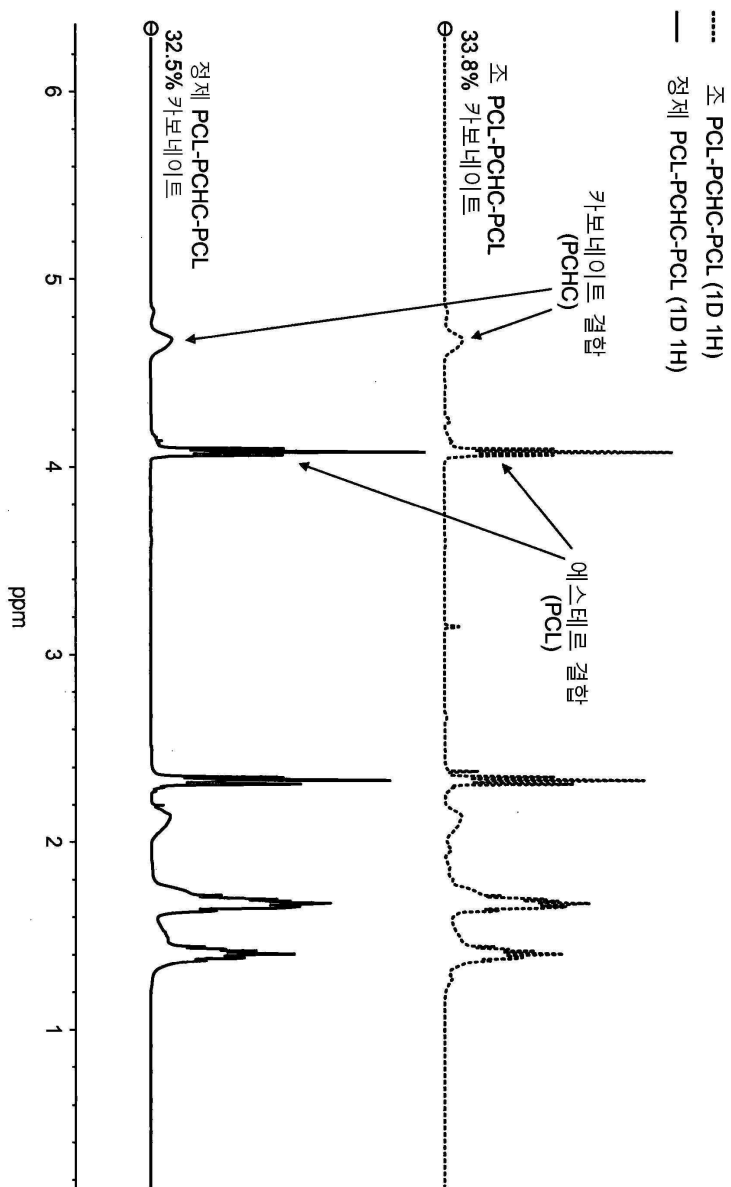
도면13



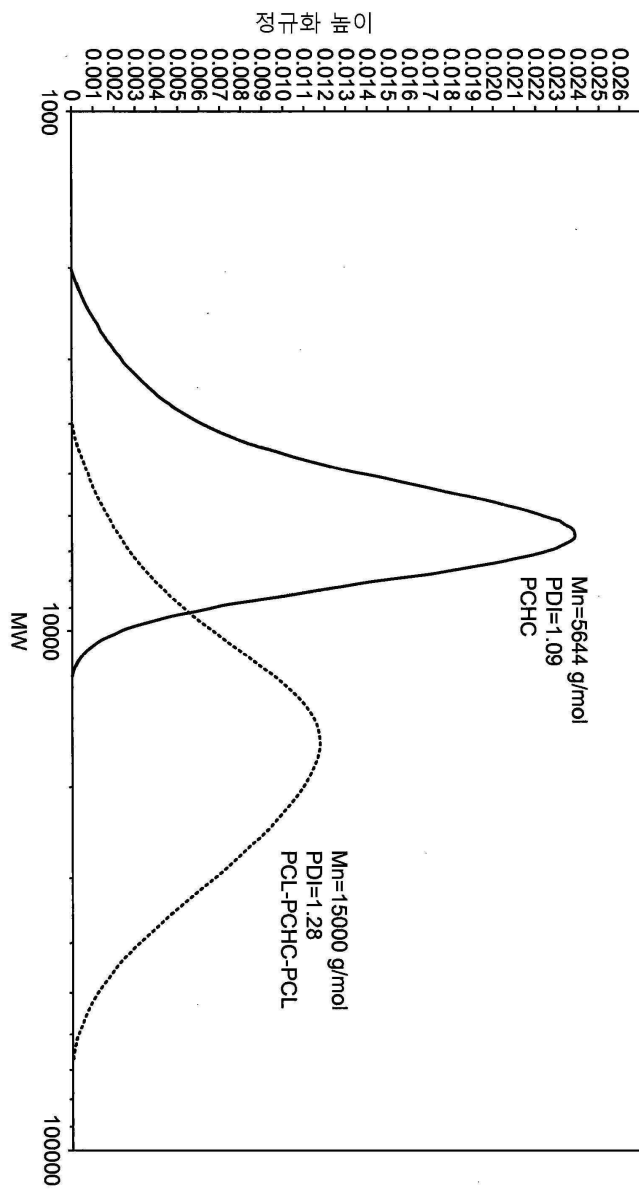
도면14



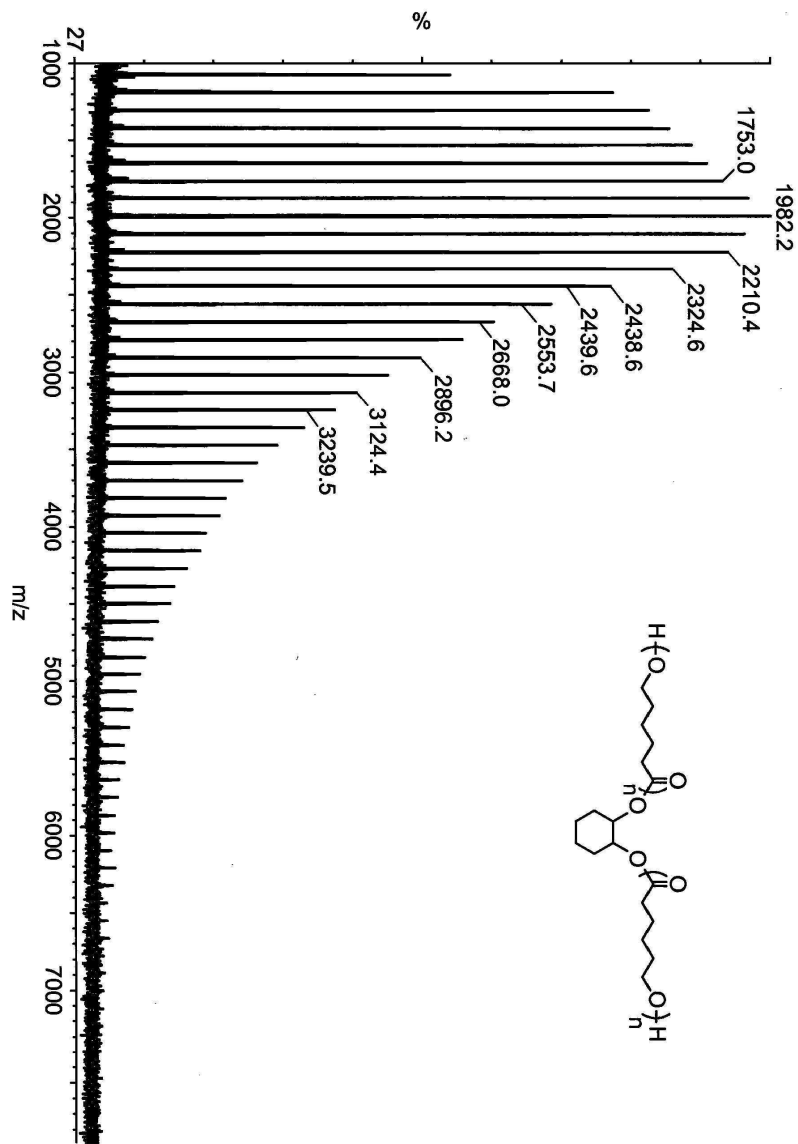
도면15



도면16



도면17



도면18

