



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107686552 A

(43)申请公布日 2018.02.13

(21)申请号 201710861382.0 *C08G 64/34*(2006.01)

(22)申请日 2014.05.16 *C08G 63/64*(2006.01)

(30)优先权数据 *C08G 63/08*(2006.01)

1308978.4 2013.05.17 GB *C08G 63/42*(2006.01)

C08G 63/83(2006.01)

(62)分案原申请数据

201480040868.2 2014.05.16

(71)申请人 英佩雷尔创新有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 夏洛特-凯瑟琳·威廉斯

查尔斯·罗曼 迈克尔·肯博

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

代理人 刘培培

(51)Int.Cl.

C08G 64/18(2006.01)

权利要求书6页 说明书52页 附图11页

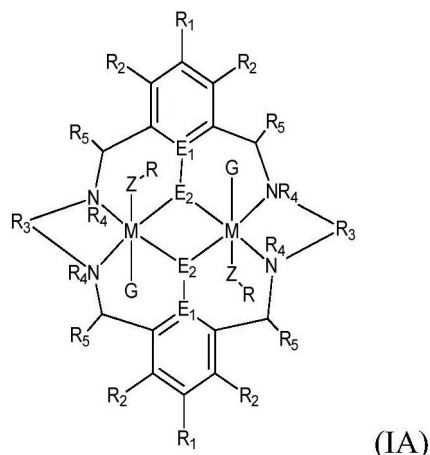
(54)发明名称

用于制备聚合物和嵌段共聚物的方法和催化
剂系统

(57)摘要

本发明提供通过顺序添加单体,或者使用一
锅法来制备嵌段共聚物的方法。本发明还涉及通
过丙交酯和/或内酯的开环,以及通过聚合酸酐
和环氧化物来制备聚酯的新型方法。

1. 一种用于制备聚酯的方法,包括将内酯和/或丙交酯与具有化学式 (IA) 的催化剂的催化剂系统接触:



其中, R_1 和 R_2 独立地为 H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基, 或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族;

R_3 为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基, 其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可选择性地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

R_4 为 H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

R_5 为 H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

E_1 为 C, E_2 为 O、S 或 NH, 或者 E_1 为 N, E_2 为 O;

R 为 H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;

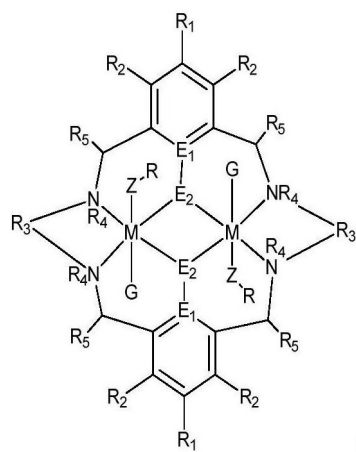
Z 为 -E-;

E 为 -O-、-S- 或 NR^Z , 其中为 H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

每个 G 独立地不存在或者为中性或阴离子供体配体, 该阴离子供体配体为路易斯碱; 以及

M 为 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 或 Ti (IV)-(-Z-R)₂。

2. 一种用于制备聚酯的方法, 包括将酸酐和环氧化物与具有化学式 (IA) 的催化剂的催化剂系统接触:



(IA)

其中, R_1 和 R_2 独立地为H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基,或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族;

R_3 为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可选择性地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

R_4 为H、或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

R_5 为H、或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

E_1 为C, E_2 为O、S或NH,或者 E_1 为N, E_2 为O;

Z不存在,或者选自 $-E-$ 、 $-EX(E)-$ 或 $-EX(E)E-$;

X为C或S;

E为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 NR^Z ,其中为H、或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

R为H、或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;并且当Z不存在时,R额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基;

每个G独立地不存在或者为中性或阴离子供体配体,该阴离子供体配体为路易斯碱;以及

M为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或Ti(IV)-(-Z-R)₂。

3. 根据前面任一项权利要求所述的方法,其特征在于,每个E为O。

4. 根据前面任一项权利要求所述的方法,其特征在于,M选自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)和Fe(III)-Z-R。

5. 根据前面任一项权利要求所述的方法,其特征在于,M为Zn(II)或Mg(II)。

6. 根据前面任一项权利要求所述的方法,其特征在于, E_1 为C且 E_2 为O。

7. 根据前面任一项权利要求所述的方法, 其特征在于, R_1 为 H、卤化物、氨基、醚基、硫醚基、或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族。

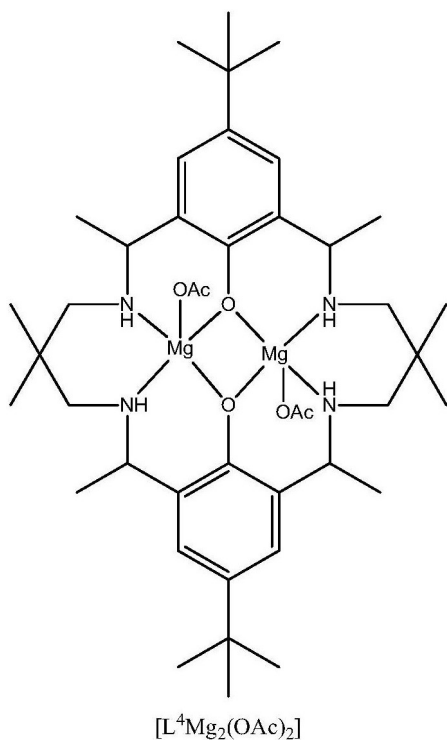
8. 根据前面任一项权利要求所述的方法, 其特征在于, R_2 为 H 或任选取代的烷基、芳基或杂芳基。

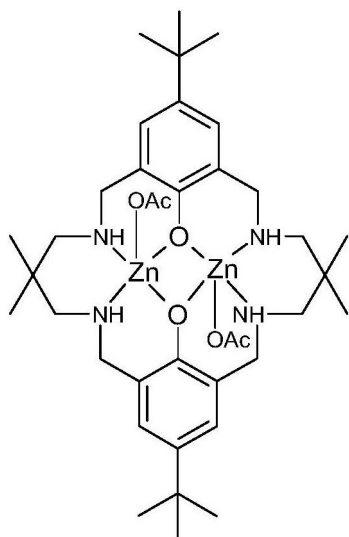
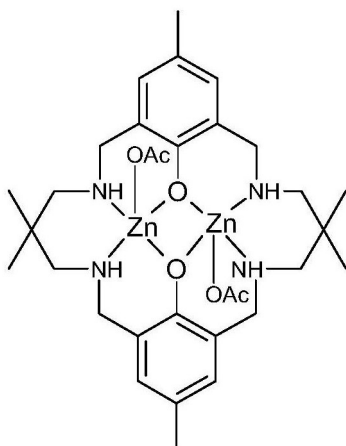
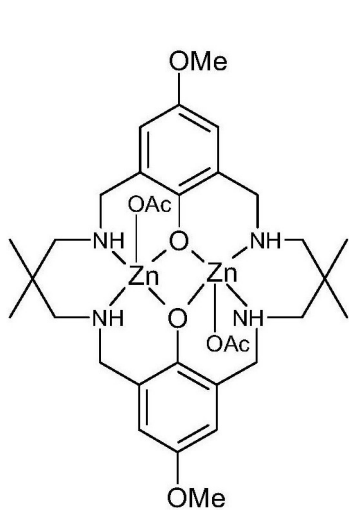
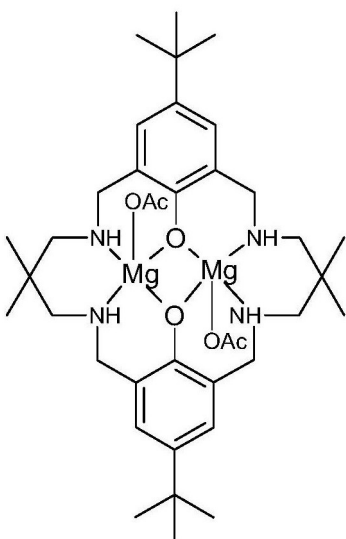
9. 根据前面任一项权利要求所述的方法, 其特征在于, R_4 为 H 或任选取代的脂肪族、杂烷基、芳基、杂芳基。

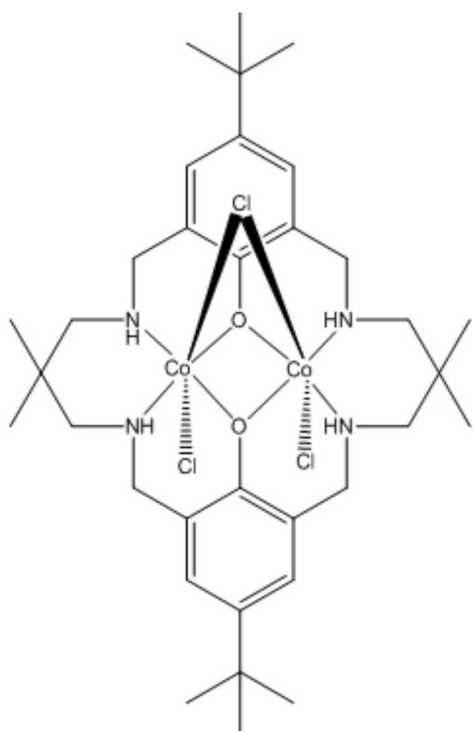
10. 根据前面任一项权利要求所述的方法, 其特征在于, R_5 为 H 或任选取代的脂肪族、杂烷基、芳基、杂芳基。

11. 根据前面任一项权利要求所述的方法, 其特征在于, R_3 为任选取代的亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或环亚烷基。

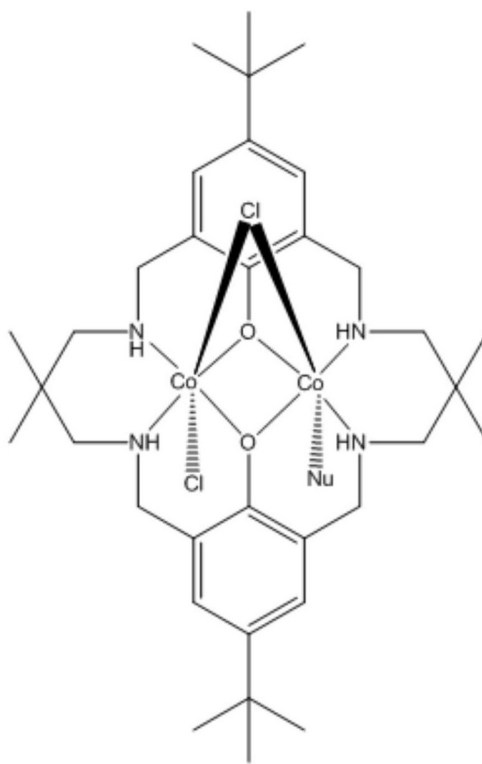
12. 根据前面任一项所述的方法, 其特征在于, 所述催化剂选自:



 $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  $[L^2Zn_2(OAc)_2]$  $[L^3Zn_2(OAc)_2]$  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$


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

[B-H]⁻表示任何抗衡离子，例如 B 可以为 NEt₃、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯 (DBU)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 等


 $[L^1Co_2Cl_2Nu]$

Nu=甲基咪唑

=吡啶

=二甲基氨基吡啶

- [L¹Mg₂Cl₂(甲基咪唑)]、
- [L₁Mg₂Cl₂(二甲基氨基吡啶)]、
- [L₁Mg₂Br₂(二甲基氨基吡啶)]、
- [L¹Zn₂(F₃CCOO)₂]、
- [L¹Zn₂(O₂CC(CH₃)₃)₂]、
- [L¹Zn₂(OC₆H₅)₂]、
- [L¹Fe₂Cl₄]、
- [L¹Co₂(OAc)₃]、
- [L¹Zn₂(金刚烷基碳酸盐)₂]、
- [L¹Zn₂(五氟苯甲酸盐)₂]、
- [L¹Zn₂(二苯基亚磷盐)₂]、
- [L¹Zn₂(二(4-甲氧基)苯基亚磷酸盐)₂]、
- [L¹Zn₂(己酸盐)₂]、
- [L¹Zn₂(锌酸盐)₂]、
- [L¹Zn₂(十二酸盐)₂]、
- [L¹Mg₂(F₃CCOO)₂]、
- [L¹Mg₂Br₂]、
- [L¹Zn₂(C₆F₅)₂]、

$[L^1Zn_2(C_6H_5)_2]$ 以及

$[L^1Zn_2(OiPr)_2]$ 。

13. 根据前面任一项权利要求所述的方法, 其特征在于, 所述催化剂系统包括链转移剂。

14. 用根据前面任一项权利要求所述的方法制备的聚合物。

15. 大致如前述一个或多个实施例描述的方法或聚合物。

用于制备聚合物和嵌段共聚物的方法和催化剂系统

技术领域

[0001] 本发明涉及通过顺序添加单体,或使用“一锅法”来制备嵌段共聚物的方法。具体地,催化剂活性位点的化学作用允许在使用单催化系统,制备包含聚碳酸酯嵌段和聚酯嵌段的嵌段共聚物过程中,特定单体的选择性聚合,以及嵌段序列的控制。通过控制生长的聚合物链末端以及选择使用的单体的类型和量,能够在聚酯的形成和聚碳酸酯的形成之间进行切换。所述方法允许制备二嵌段共聚物的产品,以及包括ABA和ABC型嵌段共聚物的更复杂的嵌段序列。本发明还涉及通过开环丙交酯和/或内酯和通过对酸酐和环氧化物共聚制备聚酯的新型方法。

背景技术

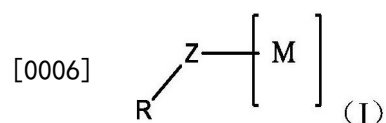
[0002] 嵌段共聚物为具有两个或多个不同聚合物单元,或“嵌段”的聚合物。这种聚合物可用于各种不同的应用,特别优选地能够用于制备具有聚酯和聚碳酸酯嵌段的嵌段共聚物。

[0003] 可以各种不同方式制备嵌段共聚物。例如,可以分别制备单个嵌段,然后彼此连接。或者,可将包含起始部分(也称为“大分子引发剂”)第一嵌段加入至一种或几种单体的混合物中,然后第二嵌段从预形成的嵌段末端生长。但是,这种方法需要在形成第二嵌段之前,形成并纯化第一嵌段,通常涉及使用不同的催化系统,以产生每种嵌段。因此,这些方法可能昂贵且难以使用。

[0004] 发明人吃惊地发现,能够利用单催化系统,通过顺序添加单体,或者通过“一锅法”(其中在反应开始时,所有的单体都存在于反应混合物中)来制备包含两种或多种嵌段的嵌段共聚物。

发明内容

[0005] 根据第一方面,本发明提供使用单催化系统制备嵌段共聚物的方法,其中,所述单催化系统包括化学式(I)的催化剂:



[0007] 其中:[M]为金属配合物,其具有由配体系统配位的至少一个金属原子M;

[0008] M为Zn、Cr、Co、Mn、Mg、Fe、Ti、Ca、Ge、Al、Mo、W、Ru、Ni或V;

[0009] Z不存在,或者独立地选自-E-、-EX(E)-或-EX(E)E-;

[0010] 每个E独立地选自O、S或NR^Z,其中R^Z为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0011] X为C或S;

[0012] R为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;和当Z不存在时,R可额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮

化物和硝基；

[0013] 所述方法包括以下步骤：

[0014] a) 通过聚合选自组 (i) 至 (iii) 的第一单体或单体的组合形成第一嵌段：

[0015] 组 (i)：丙交酯和/或内酯，

[0016] 组 (ii)：环氧化物和酸酐，或

[0017] 组 (iii)：环氧化物和二氧化碳，

[0018] b) 任选地将所述化学式 (I) 的催化剂与化合物[Y]接触，化合物[Y]能够将基团-Z-R，其中Z不存在或者为选自-E-X(E)-或-E-X(E)E-的基团，转化为基团-Z-R，其中Z为-E-；

[0019] c) 通过聚合第二单体或单体的组合形成第二嵌段，该第二单体或单体的组合选自与所述第一单体或单体的组合所选择的组不同的组 (i) 至 (iii)：

[0020] 组 (i)：丙交酯和/或内酯，

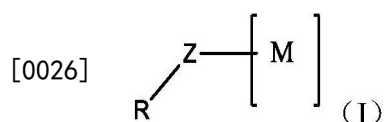
[0021] 组 (ii)：环氧化物和酸酐，或

[0022] 组 (iii)：环氧化物和二氧化碳，

[0023] 其中，当所述第一单体或单体的组合为组 (i) 时，Z为-E-；以及

[0024] 其中，当所述第一单体或单体的组合为组 (ii) 或组 (iii)，且所述第二单体或单体的组合为组 (i)，在步骤a) 之后进行步骤b)。

[0025] 根据第二方面，本发明提供一种利用单催化系统制备嵌段共聚物的方法，所述嵌段共聚物具有第一和第二嵌段，其中所述单催化系统包括化学式 (I) 的催化剂：



[0027] 其中，[M]为金属配合物，其具有由配体系统配位的至少一个金属原子M；

[0028] M为Zn、Cr、Co、Mn、Mg、Fe、Ti、Ca、Ge、Al、Mo、W、Ru、Ni或V；

[0029] Z不存在，或者独立地选自-E-、-EX(E)-或-EX(E)E-；

[0030] 每个E独立地选自O、S或NR^Z，其中R^Z为H，或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基；

[0031] X为C或S；

[0032] R为H，或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物；和当Z不存在时，R可额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基；

[0033] 所述方法包括以下步骤：

[0034] a) 提供混合物，该混合物包括：

[0035] i. 环氧化物；

[0036] ii. 选自组 (i) 至 (iii) 的第一单体或单体的组合：

[0037] 单体 (i)：丙交酯和/或内酯，

[0038] 单体 (ii)：酸酐，或

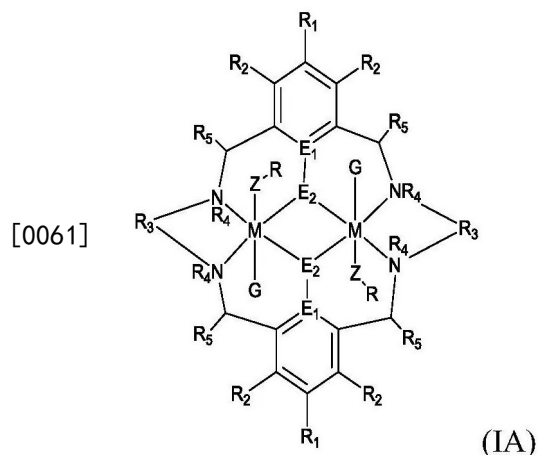
[0039] 单体 (iii)：二氧化碳，和

[0040] Iii. 选自与所述第一单体或单体的组合所选择的组不同的组 (i) 至 (iii) 的第二单体或单体的组合：

以及

[0059] M为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或Ti(IV)-(-Z-R)₂。

[0060] 根据本发明的第四方面,本发明提供一种制备聚酯的方法,包括将酸酐和环氧化物与具有化学式(IA)的催化剂的催化剂系统接触:



[0062] 其中,R₁和R₂独立地为H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基,或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族;

[0063] R₃为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任意地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

[0064] R₄为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0065] R₅为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0066] E₁为C,E₂为O、S或NH,或者E₁为N,E₂为O;

[0067] Z不存在,或者选自-E-、-EX(E)-或-EX(E)E-;

[0068] X为C或S;

[0069] E为-O-、-S-或NR^Z,其中为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0070] R为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;和当Z不存在时,R额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基;

[0071] 每个G独立地不存在或是中性或阴离子供体配体,该阴离子供体配体为路易斯碱;以及

[0072] M为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或Ti(IV)-(-Z-R)₂。根据本发明的第五方面,提供本发明的方面

一、二、三或四的方法获得聚合物。

[0073] 定义

[0074] 为了本发明的目的,脂肪族基团为碳氢化合物部分,其可以是直链或支链,且可以是完全饱和的,或者包含一个或多个不饱和单元,但是其不是芳香的。术语“不饱和”指的是具有一个或多个双键和/或三键的部分。因此,术语“脂肪族”旨在包含烷基、烯基或炔基,及其组合。脂肪族基团优选为 C_{1-20} 的脂肪族基团,即具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂肪族基团。优选地,脂肪族基团为 C_{1-15} 的脂肪族、更优选为 C_{1-12} 的脂肪族、更优选为 C_{1-10} 的脂肪族、更优选为 C_{1-8} 的脂肪族,例如 C_{1-6} 脂肪族基团。

[0075] 烷基基团优选为“ C_{1-20} 烷基基团”,即具有1至20个碳原子的直链或支链的烷基基团。因此,烷基基团具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。优选地,烷基基团为 C_{1-15} 烷基,优选为 C_{1-12} 烷基,更优选为 C_{1-10} 烷基,特别优选为 C_{1-8} 烷基,特别优选为 C_{1-6} 烷基基团。在某些实施例中,烷基基团为“ C_{1-6} 烷基基团”,即具有1至6个碳原子的直链或支链的烷基基团。因此,烷基基团具有1、2、3、4、5或6个碳原子。具体地,“ C_{1-20} 烷基基团”的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二烷基、正十三烷基氧基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基等。烯基和炔基基团分别优选为“ C_{2-20} 烯基”和“ C_{2-20} 炔基”,即具有2至20个碳的直链或支链的烯基基团或炔基基团。因此,烯基基团或炔基基团具有2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。优选地,烯基基团或炔基基团分别为“ C_{2-15} 烯基”和“ C_{2-15} 炔基”,更优选为“ C_{2-12} 烯基”和“ C_{2-12} 炔基”,特别更优选为“ C_{2-10} 烯基”和“ C_{2-10} 炔基”,特别更优选为“ C_{2-8} 烯基”和“ C_{2-8} 炔基”,最优选为“ C_{2-6} 烯基”和“ C_{2-6} 炔基”。

[0076] 杂脂肪族基团为如上所述的脂肪族基团,其额外地包含一个或多个杂原子。因此,杂脂肪族基团优选包含2至21个原子,优选2至16个原子,更优选2至13个原子,更优选2至11个原子,更优选2至9个原子,特别更优选2至7个原子,其中至少一个原子为碳原子。特别优选的杂原子选自O、S、N、P和Si。当杂脂肪族基团具有两个或多个杂原子时,杂原子可以相同或不同。

[0077] 脂环族基团为具有3至20个碳原子的饱和或部分不饱和的环状脂肪族单环或多环(包括稠环、桥连环和螺稠环)系统,即,具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂环族基团。优选地,脂环族基团具有3至15个,更优选3至12个,特别更优选3至10个,特别更优选3至8个碳原子。术语“脂环族”包括环烷基、环烯基和环炔基基团。可以理解的是,脂环族基团可以包括携带有一个或多个连接的或未连接的烷基取代基的脂环,例如-CH₂-环己基。

[0078] 环烷基、环烯基和环炔基基团具有3至20个碳原子。因此,环烷基、环烯基和环炔基基团具有3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。环烷基、环烯基和环炔基基团优选具有3至15个,更优选3至12个,特别更优选3至10个,特别更优选3至8个碳原子。当脂环族基团具有3至8个碳原子时,这表示脂环族基团具有3、4、5、6、7或8个碳原

子。具体地, C₃₋₂₀环烷基基团的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和环丁基。

[0079] 杂脂环族基团为如上所限定的脂环族基团,除了碳原子之外,其还具有选自O、S、N、P和Si的一个或多个环杂原子。杂脂环族基团优选包含一个至四个杂原子,它们可以相同或不同。杂脂环族基团包含4至20个原子,更优选4至14个原子,特别更优选4至12个原子。

[0080] 芳基基团为具有5至20个碳原子的单环或多环系统。芳基基团优选为“C₆₋₁₂芳基基团”,且为由6、7、8、9、10、11或12个碳原子构成的芳基基团,并且包括稠环基团,例如单环基团、或双环基团等。具体地,“C₆₋₁₂芳基基团”的例子包括苯基、茛基、萘基或萘基等。应该注意的是,稠环,如茛满和四氢萘也包括在芳基基团中。

[0081] 杂芳基基团为除碳原子之外还具有一至四个环杂原子的芳基基团,环杂原子优选地选自O、S、N、P和Si。杂芳基基团优选具有5至20个,更优选5至14个环原子。具体地,杂芳基基团的例子包括吡啶、咪唑、N-甲基咪唑和4-二甲基氨基吡啶。

[0082] 脂环族、杂脂环族、芳基和杂芳基基团的例子包括但不限于,环己烷、苯基、吡啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并恶唑、苯并噻唑、呋唑、噻吩、二恶英、二恶烷、二氧戊环、二噻烷、二噻嗪、二噻、二硫、呋喃、咪唑、咪唑啉、咪唑烷、吡啶、二氢吡啶、吡嗪、吡唑、异吡啶、异噻啉、异恶唑、异噻唑、吗啉、萘啶、恶唑、恶二唑、噻唑、氧噻唑烷、恶嗪、恶二嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、酞嗪、哌嗪、哌啶、蝶啶、嘌呤、吡喃、吡嗪、吡唑、吡唑啉、吡唑烷、哒嗪、吡啶、嘧啶、吡咯、吡咯烷、吡咯啉、噻啉、噻啶啉、噻唑啉、噻嗪、四氢呋喃、四嗪、四唑、噻吩、噻二嗪、噻二唑、噻三唑、噻嗪、噻唑、硫代吗啉、噻萘、噻喃、三嗪、三唑和三噻烷。

[0083] 术语“卤化物”或“卤素”可交替使用,在本文中用于指氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选地指氟原子、溴原子或氯原子,更优选的指氟原子或溴原子。

[0084] 卤代烷基优选为“C₁₋₂₀卤代烷基”,更优选“C₁₋₁₅卤代烷基”,更优选为“C₁₋₁₂卤代烷基”,更优选为“C₁₋₁₀卤代烷基”,特别更优选为“C₁₋₈卤代烷基”,特别更优选为“C₁₋₆卤代烷基”,且分别为如上所述由至少一个卤原子,优选1、2或3个卤原子取代的C₁₋₂₀烷基、C₁₋₁₅烷基、C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₈烷基或C₁₋₆烷基。具体地,“C₁₋₂₀卤代烷基”的例子包括氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、氯甲基、溴甲基、碘甲基等。

[0085] 烷氧基优选为“C₁₋₂₀烷氧基”,更优选为“C₁₋₁₅烷氧基”,更优选为“C₁₋₁₂烷氧基”,更优先为“C₁₋₁₀烷氧基”,特别更优选为“C₁₋₈烷氧基”,特别更优选为“C₁₋₆烷氧基”,且氧基团分别连接至此前定义的C₁₋₂₀烷基、C₁₋₁₅烷基、C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₈烷基、C₁₋₆烷基。具体地,“C₁₋₂₀烷氧基”的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、仲戊氧基、正己氧基、异己氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基、正十三烷氧基、正十四烷氧基、正十五烷氧基、正十六烷氧基、正十七烷氧基、正十八烷氧基、正十九烷氧基、正二十烷氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、2-甲基丁氧基、1-乙基-2-甲基丙氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基等。

[0086] 烷硫基基团优选为“C₁₋₂₀烷硫基”,更优选为“C₁₋₁₅烷硫基”,更优选为“C₁₋₁₂烷硫基”,更优先为“C₁₋₁₀烷硫基”,特别更优选为“C₁₋₈烷硫基”,特别更优选为“C₁₋₆烷硫基”,且硫

(-S-) 基团分别连接至此前定义的C₁₋₂₀烷基、C₁₋₁₅烷基、C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₈烷基、C₁₋₆烷基。

[0087] 烷基芳基基团可以包括如上所述的任何的烷基或芳基基团。优选地, 烷基芳基基团为“C₆₋₁₂芳基C₁₋₂₀烷基基团”, 更优选为“C₆₋₁₂芳基C₁₋₁₆烷基基团”, 特别更优选为“C₆₋₁₂芳基C₁₋₆烷基基团”, 且如上限定的芳基键合至如上所限定的烷基的任意位置。烷基芳基基团连接至分子的连接点可以通过烷基部分, 从而, 优选地, 烷基芳基基团为-CH₂-Ph或-CH₂CH₂-Ph。烷基芳基基团也可以称为“芳烷基”。

[0088] 烷基杂芳基基团可以包括如上所讨论的任意烷基或杂芳基基团。优选地, 该烷基杂芳基基团为“杂芳基C₁₋₂₀烷基”, 更优选为“杂芳基C₁₋₁₆烷基”, 特别更优选为“杂芳基C₁₋₆烷基”, 且如上所限定的杂芳基键合至如上所述的芳基的任意位置。烷基杂芳基基团连接至分子的连接点可以通过烷基部分。烷基杂芳基基团也可以称为“杂芳烷基”。

[0089] 醚基基团优选为基团OR₆, 其中R₆可以是如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R₆可以是未取代的脂肪族、脂环族、或芳基。优选地, R₆为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。硫醚基团优选为基团SR₆, 其中R₆为如上所限定的。

[0090] 硅烷基基团优选为基团-Si(R₇)₃, 其中每个R₇可独立地为如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, 每个R₇可独立地为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, 每个R₇为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。

[0091] 硅烷基醚基基团优选为OSi(R₈)₃, 其中每个R₈可独立地为如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, 每个R₈可独立地为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, 每个R₈为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。

[0092] 腈基为基团CN。

[0093] 叠氮基为基团-N₃。

[0094] 亚氨基基团(imine group)为基团-CR₉NR, 优选为基团-CHNR₉, 其中R₉为如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R₉是未取代的脂肪族、脂环族、或芳基。优选地, R₉为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。

[0095] 乙炔基基团(acetylide group)包含三键-C≡C-R₁₀, 优选地, 其中R₁₀为如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。为了本发明的目的, 当R₁₀为烷基时, 三键可以存在于沿着烷基链的任何位置。在某些实施例中, R₁₀是未取代的脂肪族、脂环族、或芳基。优选地, R₁₀为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。

[0096] 氨基基团优选为-NH₂、-NHR₁₁或-N(R₁₁)₂, 其中R₁₁为如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、硅烷基、芳基或杂芳基。应该理解的是, 当氨基基团为N(R₁₁)₂时, 每个R₁₁基团可以独立地选自如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、硅烷基、芳基或杂芳基。在某些实施例中, 每个R₁₁独立地为未取代的脂肪族、脂环族、或芳基。优选地, R₁₁为甲基、乙基、丙基、SiMe₃或苯基。当链转移剂的W为氨基时, 氨基优选为NH₂或NHR₁₁。烷基氨基基团可以是如上所限定的-NHR₁₁或-N(R₁₁)₂。

[0097] 酰胺基基团优选为-NR₁₂C(O)-或-C(O)-NR₁₂-, 其中R₁₂可以为H、如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R₁₂为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, R₁₂为H、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0098] 醚基团优选为 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{13}-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{13}-$,其中 R_{13} 可以为H、如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R_{13} 为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, R_{13} 为H、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0099] 亚砷基优选为 $-\text{SOR}_{14}$,磺酸基基团优选为 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_{14}$,亚磺酸基基团优选为 $-\text{S}(\text{O})\text{O}-\text{R}_{14}$,其中 R_{14} 可以为H、如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R_{14} 为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, R_{14} 为H、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0100] 羧基基团优选为 $\text{OC}(\text{O})\text{R}_{15}$,其中 R_{15} 可以为H、如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R_{15} 为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, R_{15} 为H、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0101] 乙酰胺优选为 $\text{MeC}(\text{O})\text{N}(\text{R}_{16})_2$,其中 R_{16} 可以为H、如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R_{16} 为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。优选地, R_{16} 为H、甲基、乙基、丙基或苯基。

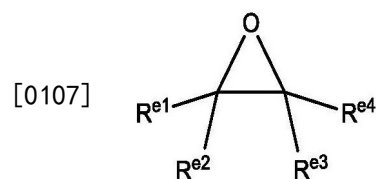
[0102] 亚磷酸酯基优选为 $-\text{OP}(\text{O})(\text{R}_{17})_2$,其中 R_{17} 独立地选自H、或如上所限定的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。在某些实施例中, R_{17} 为脂肪族、脂环族、或芳基,它们可以任意地被脂肪族、脂环族、芳基或 C_{1-6} 烷氧基取代。优选地, R_{17} 为任选取代的芳基或 C_{1-20} 烷基,更优选为被 C_{1-6} 烷氧基(优选甲氧基)任选取代的苯基或未取代的 C_{1-20} 烷基(例如己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、硬脂基)。

[0103] 应该理解的是,当任意上述基团存在于路易斯碱G中时,可合适地存在一个或多个额外的 R^G 基团,以完成化合价。例如,在醚的情况下, R^G 基团可以存在,以给予 R^GOR_6 ,其中 R^G 为H、如上述所限定的任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。优选地, R^G 为H、脂肪族、脂环族或芳基。

[0104] 如上所限定的任意的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、卤代烷基、烷氧基、烷硫基、烷基芳基、醚基、酯基、亚砷基、磺酸基、亚磺酸基、羧基、硅烷基醚基、亚氨基、乙炔基、氨基、烷基氨基、亚磷酸酯或酰胺基基团,可以任意地被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团取代(例如任意被H、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基或乙炔基取代)。

[0105] 为了本发明各方面的目的,环氧化物、酸酐、丙交酯和内酯底物不受限制。

[0106] 因此,术语环氧化物涉及包含环氧部分的任何化合物。在优选实施例中,用于本发明的环氧化物具有以下化学式:

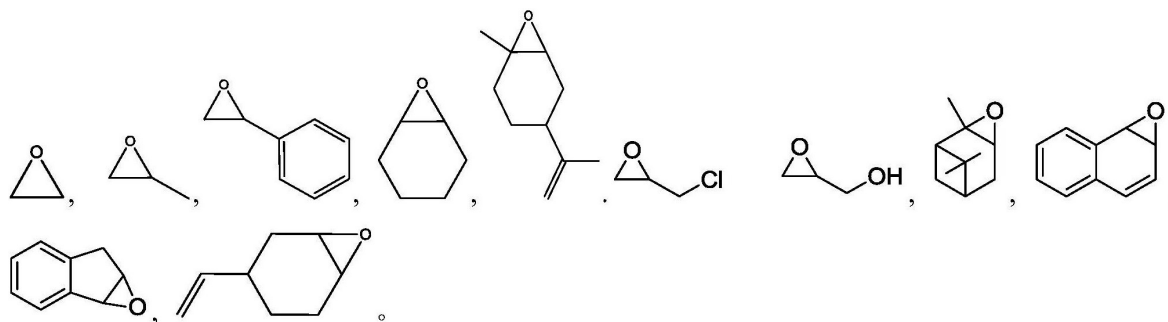


[0108] 其中,每个 $\text{R}^{\text{e}1}$ 、 $\text{R}^{\text{e}2}$ 、 $\text{R}^{\text{e}3}$ 和 $\text{R}^{\text{e}4}$ 独立地选自:H、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基、羧基或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、

杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基、或聚合物物质(例如聚双(酚)A);或者两个或多个 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 可连接在一起形成饱和、部分饱和、或不饱和的3至12元、任选取代的环系统,该环系统任意地包含一个或多个杂原子。

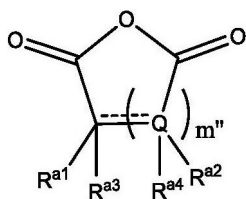
[0109] 用于本发明目的的环氧化物的优选的例子包括:环氧丙烷、环氧环己烷、取代的环氧环己烷(如柠檬烯氧化物, $C_{10}H_{16}O$ 或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷, $C_{11}H_{22}O$)、环氧烷(如环氧乙烷和取代的环氧乙烷)、取代的环氧乙烷类化合物(如表氯醇、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚)、氧化苯乙烯或取代的苯乙烯氧化物。例如,环氧化物可以具有以下结构:

[0110]



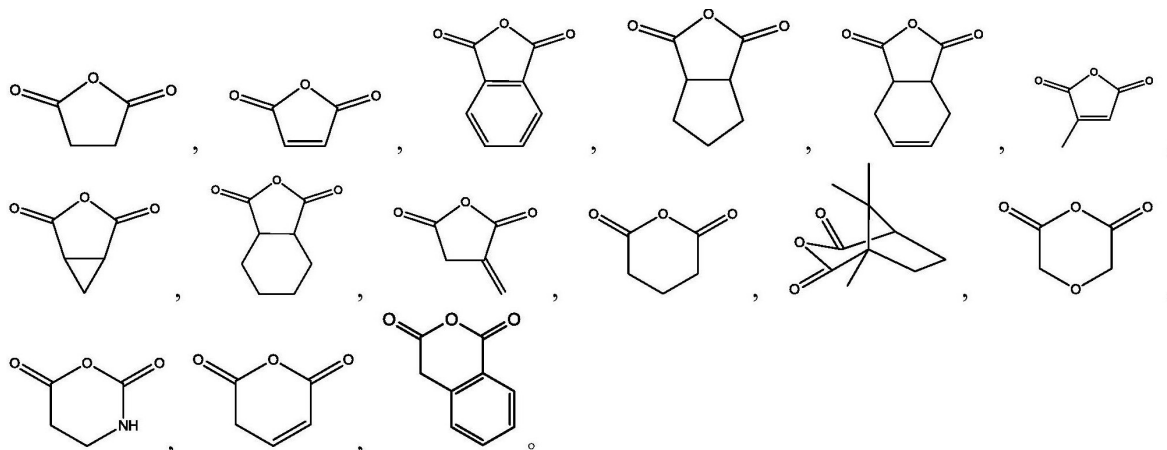
[0111] 术语酸酐指的是在环系统中包含酸酐部分的任何化合物(即环酐)。在优选实施例中,用于本发明的酸酐具有如下化学式:

[0112]



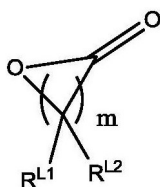
[0113] 其中 m'' 为1、2、3、4、5或6(优选为1或2),每个 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 和 R^{a4} 独立地选自H、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基、羧基或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基、或聚合物物质(例如聚双(酚)A);或者两个或多个 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 和 R^{e4} 可连接在一起形成饱和、部分饱和、或不饱和的3至12元、任选取代的、任意地包含一个或多个杂原子环系统,或可连接在一起形成双键。每个Q为独立地C、O、N或S,优选为C,其中 R^{a3} 和 R^{a4} 或者存在,或者不存在,且根据Q的化合价,-----可以是=或—。应该理解的是,当Q为C时,-----为=, R^{a3} 和 R^{a4} (或在相邻碳原子上的两个 R^{a4})不存在。优选的酸酐如下所示:

[0114]



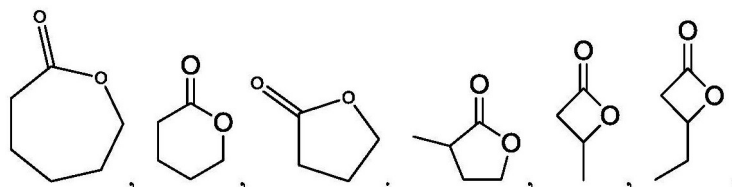
[0115] 术语内酯指的是在环中包含 $-C(=O)O-$ 部分的任何环状化合物。在优选实施例中,用于本发明的内酯具有如下化学式:

[0116]



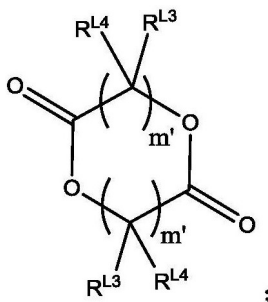
[0117] 其中 m 为 1 至 20 (例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20), 优选为 2、4 或 5; R^{L1} 和 R^{L2} 独立地选自 H、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基、羧基或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基。两个或多个 R^{L1} 和 R^{L2} 可连接在一起形成饱和、部分饱和、或不饱和的 3 至 12 元、任选取代的环系统, 该环系统任意地包含一个或多个杂原子。当 m 为 2 或更大时, 每个碳原子上的 R^{L1} 和 R^{L2} 可以相同或不同。优选地, R^{L1} 和 R^{L2} 选自 H 或烷基。优选地, 内酯具有如下结构:

[0118]



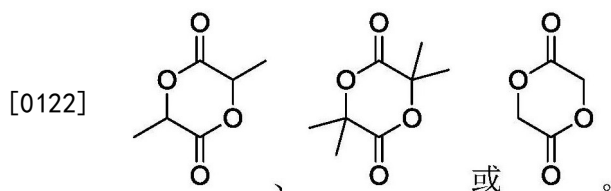
[0119] 术语丙交酯为含有两个酯基团的环状化合物。在优选实施例中, 用于本发明的丙交酯具有如下化学式:

[0120]



[0121] 其中 m' 为 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 (优选为 1 或 2, 更优选为 1), R^{L3} 和 R^{L4} 独立地选自 H、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基、羧基

或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基。两个或多个 R^{L3} 和 R^{L4} 可连接在一起形成饱和、部分饱和、或不饱和的3至12元、任选取代的环系统,该环系统任意地包含一个或多个杂原子。当 m' 为2或更大时,每个碳原子上的 R^{L3} 和 R^{L4} 可以相同或不同,或者在相邻碳原子上的一个或多个 R^{L3} 和 R^{L4} 可以不存在,从而形成双键或三键。应该理解的是,当化合物具有由 $(-CR^{L3}R^{L4})_{m'}$ 表示的两部分时,这两个部分将是相同的。在特别优选的实施例中, m' 为1, R^{L4} 为H, R^{L3} 为H、羟基或 C_{1-6} 烷基,优选为甲基。由 $(-CR^{L3}R^{L4})_{m'}$ 表示的部分的立体化学可以相同(例如RR-丙交酯或SS-丙交酯),或不同(例如,消旋丙交酯)。丙交酯可以为外消旋混合物,或者可以是任意的纯异构体。优选地,丙交酯具有如下化学式:

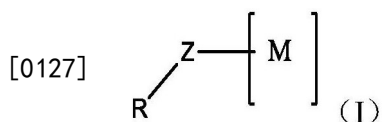


[0123] 本文中使用的术语“内酯和/或丙交酯”包括内酯、丙交酯和内酯和丙交酯的组合。优选地,术语“内酯和/或丙交酯”指的是内酯或丙交酯。

[0124] 优选地,基团 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 、 R^{e4} 、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} 、 R^{L1} 、 R^{L2} 、 R^{L3} 和 R^{L4} 的任意的取代基包括卤素、硝基、羟基、未取代的脂肪族、未取代的杂脂肪族、未取代的芳基、未取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基和羧基。

[0125] 详细说明

[0126] 根据第一方面,本发明提供使用单催化系统制备嵌段共聚物的方法,其中,所述单催化系统包括化学式(I)的催化剂:



[0128] 其中:[M]为金属配合物,其具有由配体系统配位的至少一个金属原子M;

[0129] M为Zn、Cr、Co、Mn、Mg、Fe、Ti、Ca、Ge、Al、Mo、W、Ru、Ni或V;

[0130] Z不存在,或者独立地选自-E-、-EX(E)-或-EX(E)E-;

[0131] 每个E独立地选自O、S或 NR^Z ,其中 R^Z 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0132] X为C或S;

[0133] R为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;和当Z不存在时,R可额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基;

[0134] 所述方法包括以下步骤:

[0135] d) 通过聚合选自组(i)至(iii)的第一单体或单体的组合形成第一嵌段:

[0136] 组(i): 丙交酯和/或内酯,

[0137] 组(ii): 环氧化物和酸酐,或

[0138] 组(iii): 环氧化物和二氧化碳,

[0139] e) 任选地将所述化学式(I)的催化剂与化合物[Y]接触,化合物[Y]能够将基团-Z-

R, 其中Z不存在或者为选自-E-X(E)-或-E-X(E)E-的基团, 转化为基团-Z-R, 其中Z为-E-;

[0140] f) 通过聚合第二单体或单体的组合形成第二嵌段, 该第二单体或单体的组合选自与所述第一单体或单体的组合所选择的组不同的组(i)至(iii):

[0141] 组(i): 丙交酯和/或内酯,

[0142] 组(ii): 环氧化物和酸酐, 或

[0143] 组(iii): 环氧化物和二氧化碳,

[0144] 其中, 当所述第一单体或单体的组合为组(i)时, Z为-E-; 以及

[0145] 其中, 当所述第一单体或单体的组合为组(ii)或组(iii), 且所述第二单体或单体的组合为组(i), 在步骤a)之后进行步骤b)。

[0146] 应该理解的是, 用于本发明的方法中的催化剂系统的定义不受限制且包含化学式(I)的任何催化剂, 特别是适于聚合环氧化物与二氧化碳或酸酐, 以分别形成聚碳酸酯多元醇或聚酯多元醇的化学式(I)的任何催化剂。

[0147] 这种已知的催化剂系统通常包括金属和配体。金属可选自Zn、Ni、Ru、Mo、Fe、Mn、Mo、Cr、V、Co、Ti、W、Al、Ca、Ge或Mg。在优选实施例中, 金属为Zn、Mg或Co, 更优选为Mg或Zn。催化剂可以包括一种或多种金属原子, 例如两种金属原子。配体可以为单齿或多齿配体, 例如二齿、三齿、或四齿配体。

[0148] 具体地, 本发明的方法可以使用金属配位化合物, 该金属配位化合物包含如W02010/028362中公开的以下四齿配体, 其内容通过参考引入此处: 萨伦衍生物; 萨伦配体的衍生物; 双-2-羟基苯甲酰胺衍生物; Trost配体的衍生物; 卟啉衍生物; 四苯并卟啉配体的衍生物; corrole配体的衍生物; 酞菁衍生物; 和二苯并四氮杂[14]轮烯衍生物。

[0149] 本发明涉及包含金属配合物的催化剂, 该金属配合物包含配合至如W02012/037282中公开的一个或多个多齿配体的两个或金属原子, 该文献的内容通过参考引入此处。

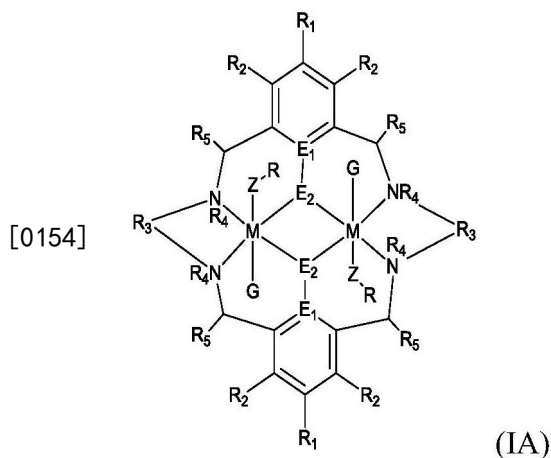
[0150] 本发明进一步包括催化剂的使用, 该催化剂包含庞大的 β -二亚胺(BDI)配体, 例如Coates et al, J.A.C.S., (2001), 123, 3229-3238中公开的(BDI)-ZnOⁱPr, 该文献的内容通过参考引入此处。这种催化剂的另外的例子包括如Lu et al, J.A.C.S., (2012), 134, 17739-17745所公开的萨伦Co(III)X/鎓盐催化剂系统, 该文献的内容通过参考引入此处。

[0151] 本发明进一步包括, 并优选涉及包含两个金属原子的催化剂, 该金属原子配合至如W02009/130470和W02013/034750中公开的多齿配体系统, 该文献的全部内容通过参考引入此处。

[0152] 用于本发明的方法的已知的催化剂系统的其他例子包括如R.C. Jeske, A.M. DiCiccio, G.W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11330-11331中公开的(BDI)Zn-OAc; 如D.J. Darensbourg, R.R. Poland, C. Escobedo, Macromolecules 2012, 45, 2242-2248中公开的(salen)Cr-Cl, 如C. Robert, F. De Montigny, C.M. Thomas, Nature Comm. 2011, 2, 586中公开的(salen)M-Cl, 其中M为Cr、Al、Co或Mn; 如M. DiCiccio, G.W. Coates, J. Am. Soc. 2011, 133, 10724-10727中公开的(salen)-Co-O₂CPH; 如T. Aida, S. Inoue, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1358-1364和T. Aida, K. Sanuki, S. Inoue, Macromolecules 1985, 18, 1049公开的(Tp-porph)Al-Cl; 如E. Hosseini Nejad, C.G.W. van Melis, T.J. Vermeer, C.E. Koning, R. Duchateau, Macromolecules, 2012, 45, 1770-1776中公开的

(sal*)MCl, 其中M为Al、Cr或Co; 如E.Hosseini Nejad, A.Paoniasari, C.E.Koning, R.Duchateau, Polym.Chem, 2012, 3, 1308中公开的 (Ph-salen)Cr-Cl, 这些文献的全部内容通过参考引入此处。

[0153] 在第一方面的优选实施例中, 化学式 (I) 的催化剂优选为化学式 (IA) 的配合物:



[0155] 其中, R_1 和 R_2 独立地为H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基, 或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族;

[0156] R_3 为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基, 其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任意地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

[0157] R_4 为H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0158] R_5 为H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0159] E_1 为C, E_2 为O、S或NH, 或者 E_1 为N, E_2 为O;

[0160] Z不存在, 或者选自 -E-、-EX(E)- 或 -EX(E)E-;

[0161] X为C或S;

[0162] E为-O-、-S-或 NR^Z , 其中为H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0163] R为H, 或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物; 和当Z不存在时, R额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基;

[0164] 每个G独立地不存在或是中性或阴离子供体配体, 该阴离子供体配体为路易斯碱; 以及

[0165] M为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或Ti(IV)-(-Z-R)₂。

[0166] R_1 和 R_2 独立地为H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基, 或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族

或杂脂环族。 R_1 和 R_2 可以相同或不同。 R_1 和 R_2 优选独立地选自H、tBu、Me、 CF_3 、苯基、F、Cl、Br、I、NMe₂、NEt₂、NO₂、OMe、OSiEt₃、CNMe、CN或CCPh,更优选地选自H、OMe、Me、NO₂、卤素或tBu(例如H或tBu)。在某些实施例中, R_2 为H, R_1 为如上所限定的任意一个基团,优选为NO₂、卤素、tBu、OMe或Me,更优选为tBu、OMe或Me。

[0167] R_3 为二取代的烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基或杂炔基基团,这些基团可以被芳基、杂芳基、脂环族、杂脂环族基团中断;或者 R_3 为作为化学式(IA)的催化剂中的两个氮中心的桥连基的、二取代的芳基或环烷基基团。因此,当 R_3 为亚烷基基团,如二甲基亚丙基时, R_3 基团具有结构 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 。因此,以上列出的烷基、芳基、环烷基等基团的限定还相应地涉及用于 R_3 的亚烷基、亚芳基、环亚烷基。在某些实施例中, R_3 为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任意地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断。在特别优选的实施例中, R_3 为亚丙基,其可任意被脂肪族(优选为C₁₋₆烷基)或芳基基团取代。优选地, R_3 为亚乙基、2,2-二甲基亚丙基、亚丙基、亚丁基、亚苯基、环亚己基或亚联苯基,更优选为2,2-二甲基亚丙基。当 R_3 为环亚己基时,它可以是消旋的RR-或SS-形式。

[0168] R_4 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基。优选地, R_4 独立地选自H、或任选取代的烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基。 R_4 的典型选项包括H、Me、Et、Bn、iPr、tBu或Ph。更优选地, R_4 为H。

[0169] R_5 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基。优选地, R_5 独立地选自H、或任选取代的脂肪族或芳基。更优选地, R_5 选自H、烷基或芳基。典型的 R_5 基团包括H、甲基、三氟甲基、乙基和苯基(优选为氢、三氟甲基和甲基)。在特别优选的实施例中, R_5 的所有例子为H。

[0170] 在某些实施例中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 都独立地任意地被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基、或未取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基取代。优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 都独立地任意地被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、亚胺基、腈基、乙炔基、未取代的脂肪族、未取代的脂环族和未取代的芳基取代。

[0171] 在某些实施例中, E_1 为C, E_2 为O、S或NH,且优选地, E_2 为O。在其他实施例中, E_1 为N,且 E_2 为O。在特别优选的实施例中, E_1 为C且 E_2 为O。

[0172] G存在或不存在。当G不存在时,它是能够给予孤对电子的基团(即路易斯碱)。在某些实施例中,G为含有路易斯碱的氮。每个G可独立地为中性或带负电荷的。如果G为带负电荷,那么将需要一个或多个正抗衡离子来平衡配合物的改变。合适的正抗衡离子包括组1的金属离子(Na⁺、K⁺等),组2的金属离子(Mg²⁺、Ca²⁺等),咪唑离子,带正电的任选取代的杂芳基、杂脂环族或杂脂肪族基团,铵离子(即N(R¹²)₄⁺),亚胺离子(即(R¹²)₂C=N(R¹²)₂⁺,例如双(三苯基膦)亚胺离子或磷离子(P(R¹²)₄⁺),其中每个R¹²独立地选自H或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基。典型的抗衡离子包括[H-B]⁺,其中B选自三乙胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯和7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯。

[0173] G优选独立地选自任选取代的杂脂肪族基团、任选取代的杂脂环族基团、任选取代的杂芳基基团、卤化物、羟基、卤化物、氢氧化物、氢化物、羧酸酯、醚、硫醚、碳烯、膦、氧化膦、胺、乙酰胺、乙腈、酯、亚砷、磺酸酯和水。更优选地,G独立地选自水、乙醇、取代或未取代

的杂芳基(咪唑、甲基咪唑、吡啶、4-二甲基氨基吡啶、吡咯、吡唑等)、醚(二甲醚、二乙醚、环醚等)、硫醚、卡宾、膦、氧化膦、取代或未取代的杂脂环族(吗啉、哌啶、四氢呋喃、四氢噻吩等)、胺、烷基胺(三甲胺、三乙胺等)、乙腈、酯(乙酸乙酯等)、乙酰胺(二甲基乙酰胺等)、亚砷(二甲基亚砷等)、羧酸酯、氢氧化物、氢化物、卤化物、硝酸酯、磺酸酯等。在一些实施例中,G的一个或两个例子独立地选自任选取代的杂芳基、任选取代的杂脂肪族、任选取代的杂脂环族、卤化物、氢氧化物、氢化物、醚、硫醚、碳烯、膦、氧化膦、胺、烷基胺、乙腈、酯、乙酰胺、亚砷、羧酸酯、硝酸酯或磺酸酯。在某些实施例中,G可以为卤化物、氢氧化物、氢化物、水、杂芳基、杂脂环族或羧酸酯基团,这些基团被烷基、烯基、炔基、烷氧基、卤素、羟基、硝基或腈基任选取代。在优选实施例中,G独立地选自卤化物、水、杂芳基,该杂芳基任意被烷基(如甲基、乙基等)、烯基、炔基、烷氧基(优选甲氧基)、卤素、羟基、硝基或腈取代。在一些实施例中,G的一个或两个例子为带负电荷的(例如卤化物)。在进一步的实施例中,G的一个或两个例子为任选取代的杂芳基。典型的G基团包括氯化物、溴化物、吡啶、甲基咪唑(例如N-甲基咪唑)和二甲基氨基吡啶(例如,4-二甲基氨基吡啶)。

[0174] 优选地,G不存在。

[0175] 应该理解的是,当G基团存在时,G基团可以与如化学式(IA)中所示的单M金属中心连接,或者G基团可以与两个金属中心连接,形成两个金属中心之间的桥。

[0176] 优选地,M为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)或Ti(IV),更优选为Zn(II)、Cr(III)、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Fe(II)或Fe(III),最优选为Zn(II)或Mg(II)。应该理解的是,当M为Cr(III)、Co(III)、Mn(III)或Fe(III)时,化学式(IA)的催化剂将包含配位到金属中心的额外的-Z-R基团,其中-R-R为如本文中所限定的。还应该理解的是,当M为Ge(IV)或Ti(IV)时,化学式(IA)的催化剂将包含配位到金属中心的两个额外的-Z-R基团,其中-Z-R如上所限定的。在某些实施例中,当M为Ge(IV)或Ti(IV)时,两个G都可以不存在。

[0177] 本领域技术人员将理解,每个M可以相同(例如,两个M都可以是Mg、Zn、Fe或Co),或每个M可以不同,且可以任何组合存在(例如,Fe和Zn、Co和Zn、Mg和Fe、Co和Fe、Mg和Co、Cr和Mg、Cr和Zn、Mn和Mg、Mn和Zn、Mn和Fe、Cr和Fe、Cr和Co、Al和Mg、Al和Zn等)。当M时相同的金属时,应该理解的是M可以是相同的氧化态(例如两个M都可以是Co(II)、Fe(II)或Fe(III)),或者是不同的氧化态(例如,一个M可以是Co(II),而另一个M可以是Co(III),一个M可以是Fe(II),而另一个M可以是Fe(III),或者一个M可以是Cr(II),而另一个M可以是Cr(III))。

[0178] -Z-不存在,或者选自-E-、-E-X(E)-或-E-X(E)-E-。

[0179] X为C或S,优选为C。

[0180] E为O、S、或NR^Z。

[0181] 当Z为-E-X(E)-时,-E-X(E)-优选为-O-(CO)-、-NR^Z-C(O)-、-O-C(=NR^Z)-、-O-C(S)-、-O-S(O)-、-NR^Z-S(O)-或-O-S(=NR^Z)-。

[0182] 当Z为-E-X(E)-E-时,-E-X(E)-E-优选为-O-(CO)-O-、-NR^Z-C(O)-O-、-NR^Z-C(O)-NR^Z-、-O-C(=NR^Z)-O-、-O-C(=NR^Z)-NR^Z-、-O-C(S)-O-、-O-C(O)-NR^Z-、-O-S(O)-O-、-NR^Z-S(O)-O-、-O-S(O)-NR^Z。

[0183] 优选地,E每次出现都为O。

[0184] 在某些实施例中,每个E为O,且X为C。

[0185] 每个 NR^Z 独立地为H、或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基。优选地, NR^Z 为H或 C_{1-6} 烷基。

[0186] R为H、或或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基或硅烷基。优选地,R为任选取代的烷基、烯基、炔基、芳基、烷基芳基、环烷基、环烯基、环炔基、杂芳基、环杂烷基、烷基杂芳基或硅烷基。更优选地,R为 C_{1-12} 烷基、环烷基或芳基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、环己基等)。

[0187] 当-Z-不存在时,除了上述基团,R还可以是卤化物、膦酸酯,叠氮化物或硝酸酯。

[0188] 优选地,R可以被卤素、羟基、硝基、未取代的芳基、未取代的烷基、未取代的烯基、未取代的烷氧基和未取代的芳氧基取代。例如,R可以由卤素取代的烷基基团,例如R可以是 CF_3 。

[0189] 还应该理解的是,R可以是聚合物链。例如,R可以是聚碳酸酯或聚酯。

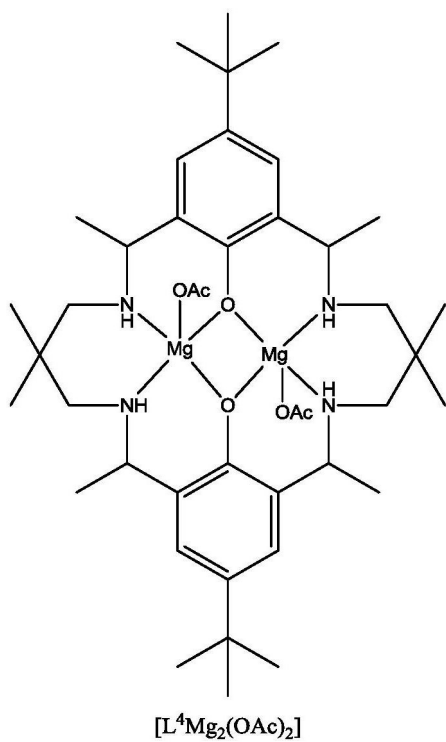
[0190] 根据金属M的氧化态,化学式(IA)的催化剂具有两个或多个-Z-R。每个-Z-R可以相同或不同。

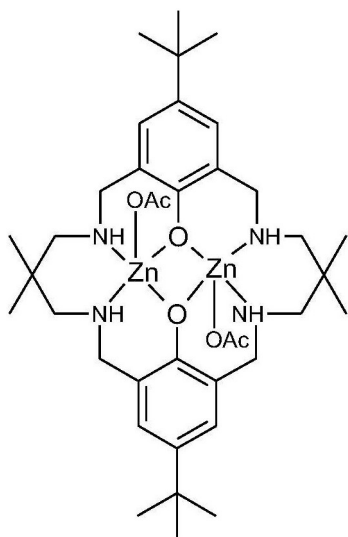
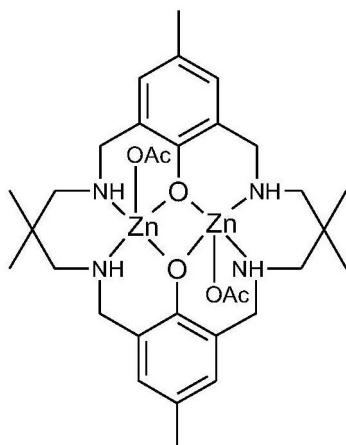
[0191] 本领域技术人员将理解,连接至基团-Z-的基团-R部分将不是杂原子(例如O、S或N)或基团 $\text{C}=\text{E}'$,其中 E' 为杂原子(例如O、S或N)。

[0192] 在特别优选的实施例中, R_1 和 R_2 独立地为H、或任选取代的烷基、烯基、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳基、杂芳基、烷基芳基和烷基杂芳基; R_3 为任选取代的亚烷基或亚芳基; R_4 为H、或任选取代的烷基或杂烷基; R_5 为H或任选取代的芳基; E_1 为C且 E_2 为O;M为Mg、Zn、Fe或Co;Z或者不存在,或者选自-O-R、O-C(O)-R或-OC(O)-O-R;R为任选取代的烷基、烯基、环烷基、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;或者当Z不存在时,R为亚膦酸酯或卤化物;G或者不存在,或者选自任选取代的杂芳基或卤化物。应该理解的是,当G为卤素,必须存在抗衡离子。优选地,抗衡离子为 $[\text{H}-\text{B}]^+$,其中B优选选自 NEt_3 、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)和7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)。

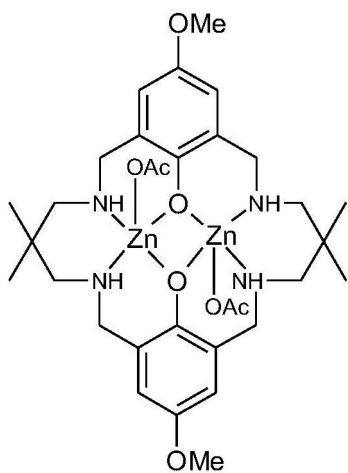
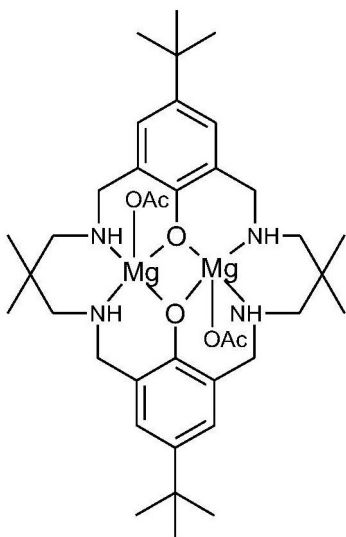
[0193] 典型的化学式(IA)的催化剂如下:

[0194]

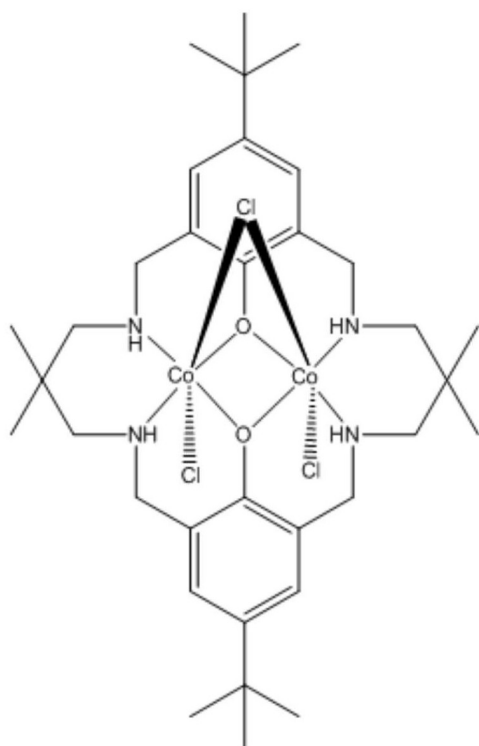


 $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  $[L^2Zn_2(OAc)_2]$

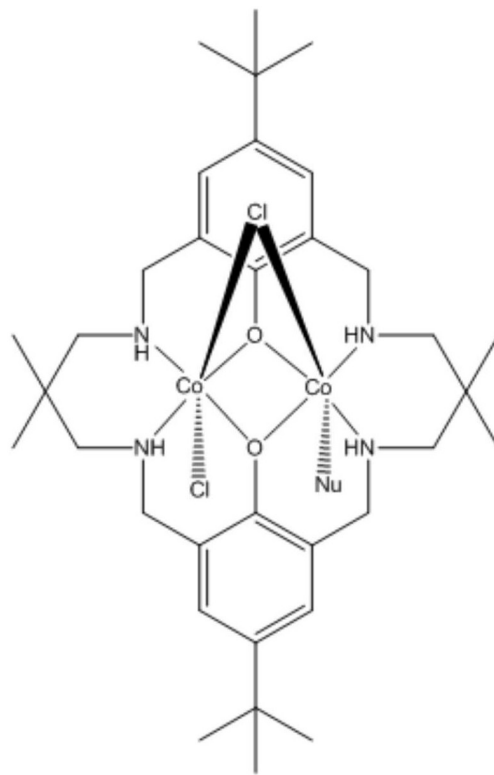
[0195]

 $[L^3Zn_2(OAc)_2]$  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$

[0196]

[L¹Co₂Cl₃] [B-H]⁺

[B-H]⁺表示任何抗衡离子,例如 B 可以为 NEt₃、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)等

[L¹Co₂Cl₂Nu]

Nu=甲基咪唑

=吡啶

=二甲基氨基吡啶

- [0197] [L¹Mg₂Cl₂(甲基咪唑)]、
- [0198] [L¹Mg₂Cl₂(二甲氨基吡啶)]、
- [0199] [L¹Mg₂Br₂(二甲氨基吡啶)]、
- [0200] [L¹Zn₂(F₃CCOO)₂]、
- [0201] [L¹Zn₂(O₂CC(CH₃)₃)₂]、
- [0202] [L¹Zn₂(OC₆H₅)₂]、
- [0203] [L¹Fe₂Cl₄]、
- [0204] [L¹Co₂(OAc)₃]、
- [0205] [L¹Zn₂(金刚烷基碳酸盐)₂]、
- [0206] [L¹Zn₂(五氟苯甲酸盐)₂]、
- [0207] [L¹Zn₂(二苯基亚磷酸盐)₂]、
- [0208] [L¹Zn₂(二(4-甲氧基)苯基亚磷酸盐)₂]、
- [0209] [L¹Zn₂(己酸盐)₂]、
- [0210] [L¹Zn₂(锌酸盐)₂]、
- [0211] [L¹Zn₂(十二酸盐)₂]、
- [0212] [L¹Mg₂(F₃CCOO)₂]、
- [0213] [L¹Mg₂Br₂]、

[0214] $[L^1Zn_2(C_6F_5)_2]$ 、

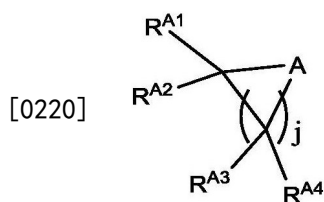
[0215] $[L^1Zn_2(C_6H_5)_2]$ 以及

[0216] $[L^1Zn_2(OiPr)_2]$ 。

[0217] 可用于本发明的第一方面的化合物[Y]必须能够将基团-Z-R(其中Z不存在或者是选自-E-C(E)-或-E-C(E)E-)转化为基团-Z-R(其中Z为-E-)。换句话说,化合物[Y]必须能够插入金属配合物[M]的金属原子与基团-Z-R之间的键,以使连接至金属原子的配体从-R、-E-C(E)-R或-E-C(E)-E-R转化为-E-R。

[0218] 化合物[Y]可以是具有三元、四元或五元饱和环,以及至少一个选自O、S或N的杂原子的化合物。在优选实施例中,化合物[Y]可以是环氧化物、氮丙啶、环硫、氧杂环丁烷、硫杂环丁烷、氮杂环丁烷、饱和呋喃、饱和噻吩或吡咯烷。

[0219] 在某些实施例中,化合物[Y]具有以下化学式:

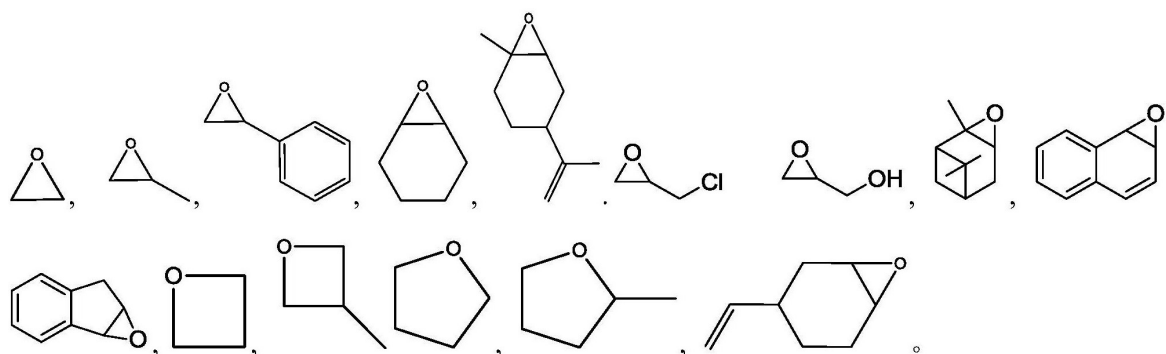


[0221] 其中,A为O、S或NR^A; (优选地A为O)

[0222] j为1、2或3;

[0223] R^A为H、卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、或脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;每个R^{A1}、R^{A2}、R^{A3}和R^{A4}独立地选自H、卤素、羟基、硝基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基、羧基或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;或者两个或多个R^{A1}、R^{A2}、R^{A3}和R^{A4}可连接在一起形成饱和、部分饱和、或不饱和的3至12元、任选取代的环系统,该环系统任意地包含一个或多个杂原子。例如,每个R^{A1}、R^{A2}、R^{A3}和R^{A4}可以为H;R^{A1}、R^{A2}和R^{A3}可以为H,一个或多个R^{A4}可以为芳基或脂肪族,优选为苯基或烷基;R^{A1}和R^{A4}可以为H,R^{A2}和R^{A3}可以连接在一起形成六至十元碳环(饱和的、不饱和的或部分饱和的)。例如,化合物[Y]可以是:

[0224]

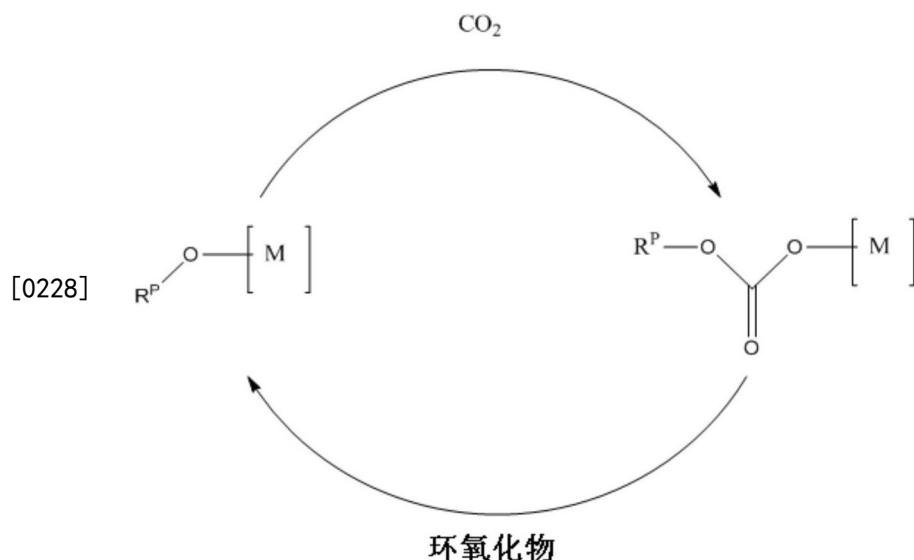


[0225] 基团R^{A1}、R^{A2}、R^{A3}和R^{A4}的优选的任意的取代基包括卤素、硝基、羟基、未取代的脂肪族、未取代的杂脂肪族、未取代的芳基、未取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、氨基、烷基氨基、亚氨基、腈基、乙炔基和羧基。

[0226] 在优选的实施例中,化合物[Y]是环氧化物。当化合物[Y]是环氧化物时,应该理解

的是它可以与待聚合的氧化物单体相同或不同。在高度优选的实施例中,化合物[Y]时氧化物,其与将要通过第一方面的方法聚合的氧化物相同。

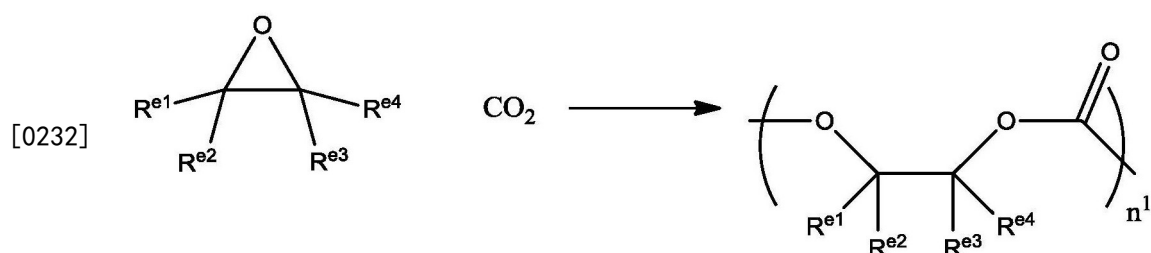
[0227] 在化学式(I)的各种催化剂,例如W02009/130470和W0 2013/034750(其全部内容通过参考引入此处)所描述的催化剂存在下,进行环氧化物和二氧化碳的聚合。通过以下路径在金属原子M上进行单体、二氧化碳和环氧化物之间的反应,其中二氧化碳插入金属原子与不稳定的配体-E-R(以下由-O-R表示)之间的键,以形成连接至金属原子的碳酸酯基,然后在碳酸酯基和金属离子之间插入环氧化物,以重新生成基团-O-R:



[0229] 方案1:还氧化物和二氧化碳的共聚合

[0230] 本领域技术人员将理解R^P表示正在生长的聚合物链,因此在每次添加CO₂/还氧化物单体之后,正在生长的聚合物链尺寸会增加。

[0231] 在化学式(I)的催化剂存在下,通过环氧化物和二氧化碳之间的反应制备聚碳酸酯可表示如下:

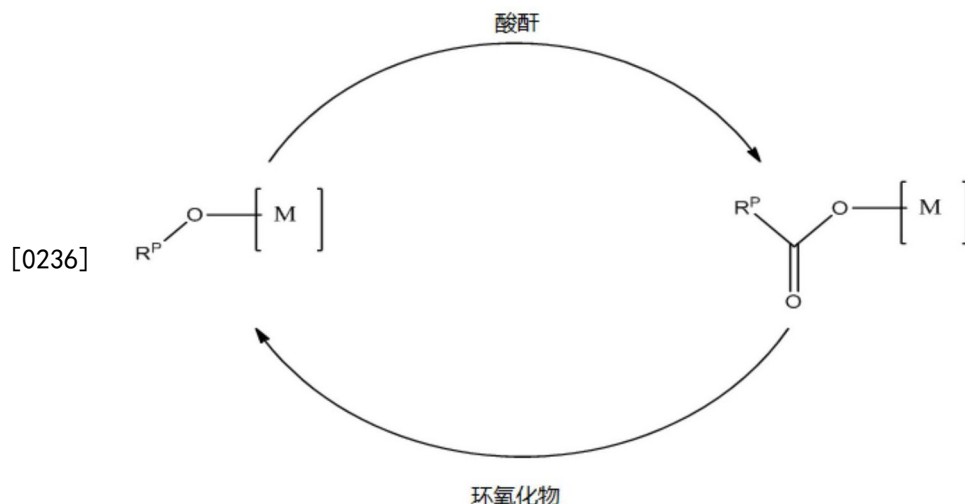


[0233] 其中,n₁为1至1,000,000,例如10至100,000,例如100至10,000,例如10至1,000。

[0234] 应该理解的是,连接至金属原子M的部分将是-E-R,或者是-E-X(E)-R(即E是O且R是R^P)。因为二氧化碳和环氧化物的共聚合通常利用大量过量的二氧化碳进行(由于该试剂的低成本及易得到,以及为了确保环氧化物单体的完全消耗),因此一旦反应终止,连接至金属配合物[M]上的基团将主要是-O-C(O)-O-R。

[0235] 吃惊的发现,W0 2009/130470和W0 2013/034750中描述的催化剂也能够聚合环氧化物和酸酐。该反应如以下本申请的第四方面所列出的,具有化学式(IA)的催化剂所限定的催化剂。通过以下路径,在金属配合物[M]上进行酸酐和环氧化物单体之间的反应,其中酸酐插入金属原子与不稳定的配体-E-R(以下由-O-R^P表示)之间的键,以形成连接至金属

原子的酯基,然后在酯基和金属离子之间插入环氧化物,以重新生成基团 $-O-R^P$:

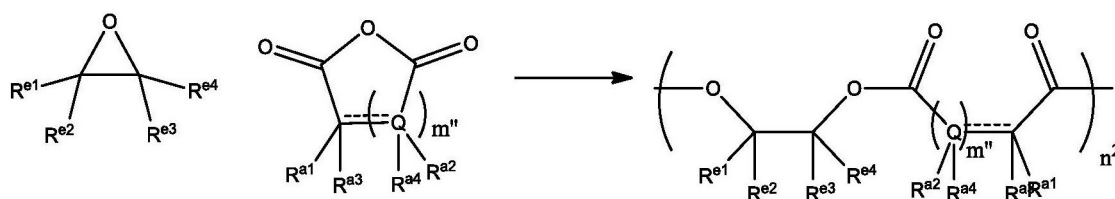


[0237] 方案2:环氧化物和酸酐单体的共聚合

[0238] R^P 表示正在生长的聚合物链,因此在加入环氧化物/酸酐单体时,尺寸会增加。

[0239] 在化学式(I)的催化剂存在下,通过环氧化物和酸酐之间的反应制备聚酯可以表示如下:

[0240]

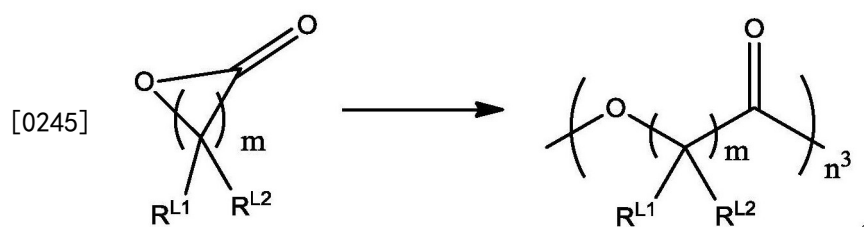


[0241] 其中, n_1 为1至1,000,000,例如10至100,000,例如100至10,000,例如10至1,000。

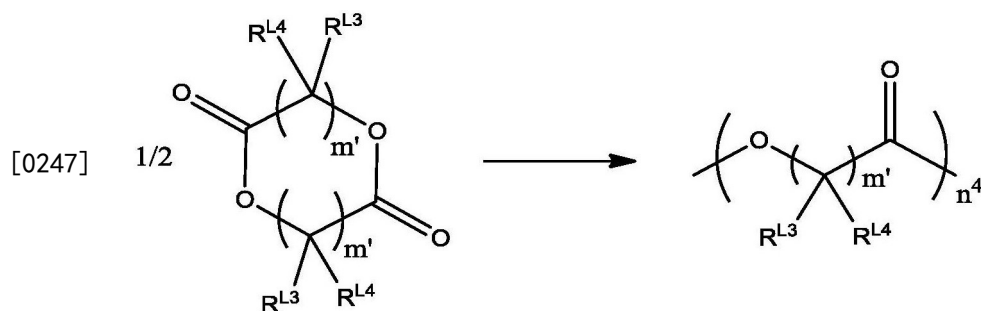
[0242] 发明人已经发现,在环氧化物和酸酐的共聚合中,连接至金属配合物[M]的部分将是 $-O-C(=O)-R$ 或 $-O-R$ 。当反应终止时,连接至金属配合物的部分将依赖于哪种单体过量确定。

[0243] 本发明进一步提供使用化学式(IA)的催化剂开启丙交酯和/或内酯的开环。当以这种方式使用时,需要不稳定的配体为 $-Z-R$ 、 $-O-R$ 、 $-S-R$ 或 $-NR^Z-R$ 。

[0244] 在具有化学式(I)的催化剂的催化剂系统存在时,丙交酯和内酯的开环可表示如下:



[0246] 方案3:内酯的开环



[0248] 方案4:丙交酯的开环

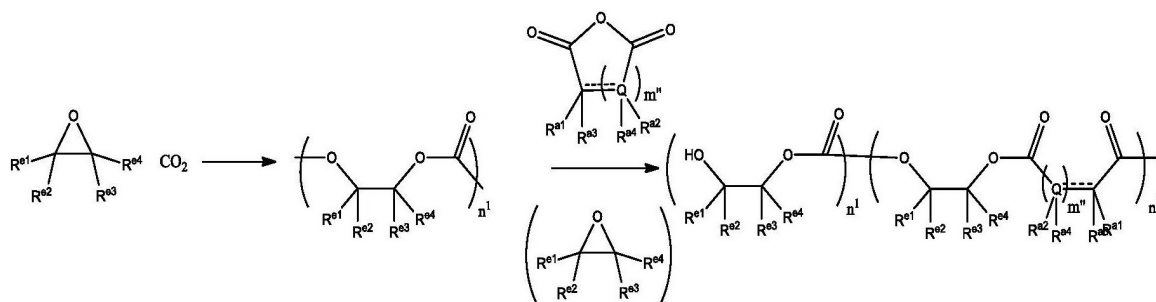
[0249] 在上述方案中, n_3 和 n_4 独立地选自1至10,000,例如1至5000,例如10至1000。

[0250] 因此,本文描述的本发明的方法可用于使丙交酯和/或内酯开环,以制备二聚体、三聚体、四聚体、五聚体等(即当 n^3 或 $n^4=2,3,4,5$ 时),或聚合物(即当 n^3 或 $n^4=1$ 至10,000时)。在本发明的第三方面中描述了该方法。

[0251] 化学式(I)的配合物,特别是化学式(IA)的化合物,在最初的聚合已经进行完后,保持其活性中心。换句话说,一旦最初的单体物质使用完,位于聚合物链末端的金属配合物[M]是“休眠”的催化物质。这意味着,一旦引入额外的单体,将会重新恢复增长。

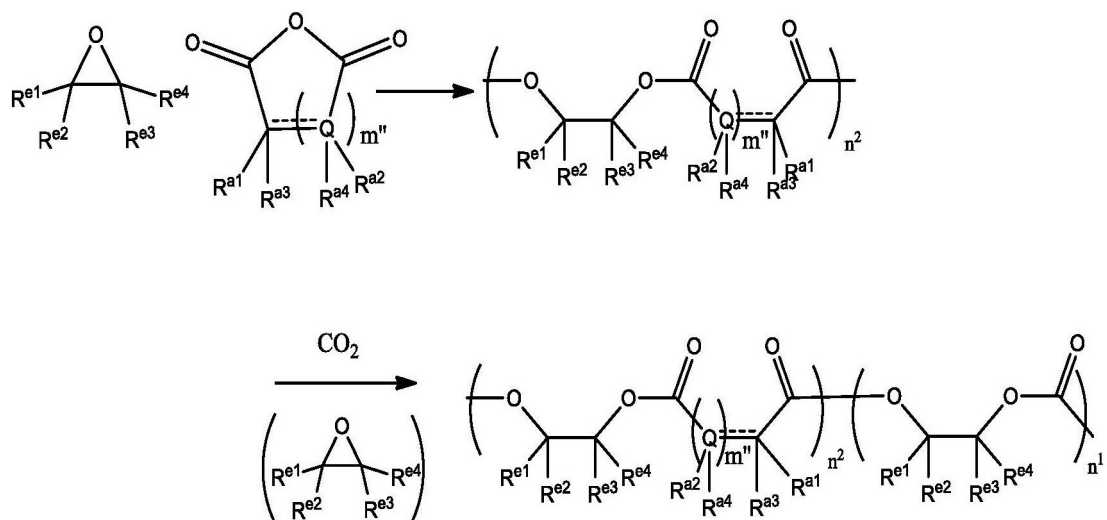
[0252] 在本发明第一方面的特别实施例中,提供一种用于制备聚碳酸酯-聚酯嵌段共聚物的方法,该方法包括在具有化学式(I)的单催化系统中,最初聚合二氧化碳和环氧化物,以形成聚碳酸酯嵌段,然后向反应混合物中添加酸酐(任意地另外的环氧化物,其可以与用于制备第一嵌段的环氧化物相同或不同)。该反应可表示如下:

[0253]



[0254] 在一个替换实施例中,提供一种用于制备聚酯-聚碳酸酯嵌段共聚物的方法,该方法包括在具有化学式(I)的单催化系统中,最初聚合环氧化物和酸酐,以形成聚酯嵌段,然后向反应混合物中添加二氧化碳(任意地另外的环氧化物,其可以与用于制备第一嵌段的环氧化物相同或不同)。该反应可表示如下:

[0255]



[0256] 在上述两个反应中,应该理解的是,如果所有的环氧化物在制备第一嵌段时已经消耗完,将需要向反应混合物中添加额外的环氧化物,以制备第二嵌段。

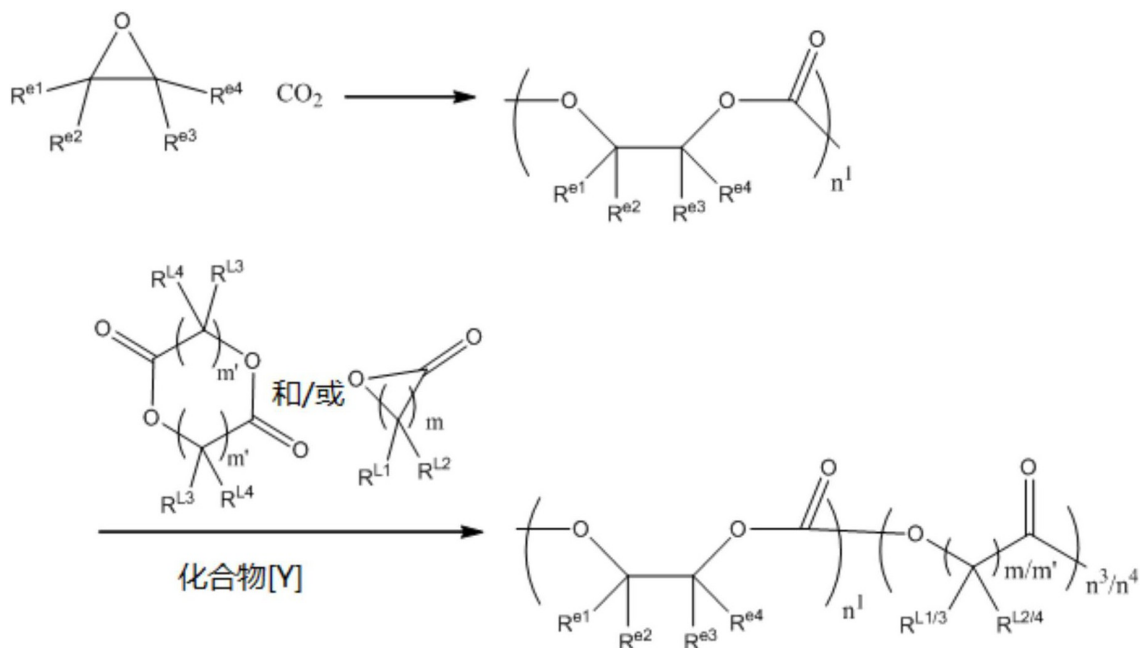
[0257] 如上所讨论的,如果反应利用过量的热氧化碳/酸酐,那么在酸酐或二氧化碳与环氧化物的共聚合发生之后,连接至金属配合物[M]的部分将分别是酯基(-OC(O)-R)或碳酸酯基(-OC(O)-O-R)。

[0258] 发明人认识到,为了在第一方面的方法中使用丙交酯和/或内酯,有必要特别地修整连接至金属配合物[M]的基团,从而开环聚合可进行。

[0259] 发明人发现能够通过将化合物[Y]添加至包含化学式(I)的催化剂的单催化系统中来“转化”连接至金属配合物[M]的部分。化合物[Y]能够将基团-Z-R转化为基团-E-R(例如,-O-R),其中Z不存在,或者选自-E-X(E)-或-E-X(E)E-(例如,-O-C(O)-R或-O-C(O)-O-R)。化合物[Y]插入至金属配合物[M]与基团-R、-E-X(E)-R或-E-X(E)-E-R之间,从而确保连接至金属配合物[M]的部分为-E-R。

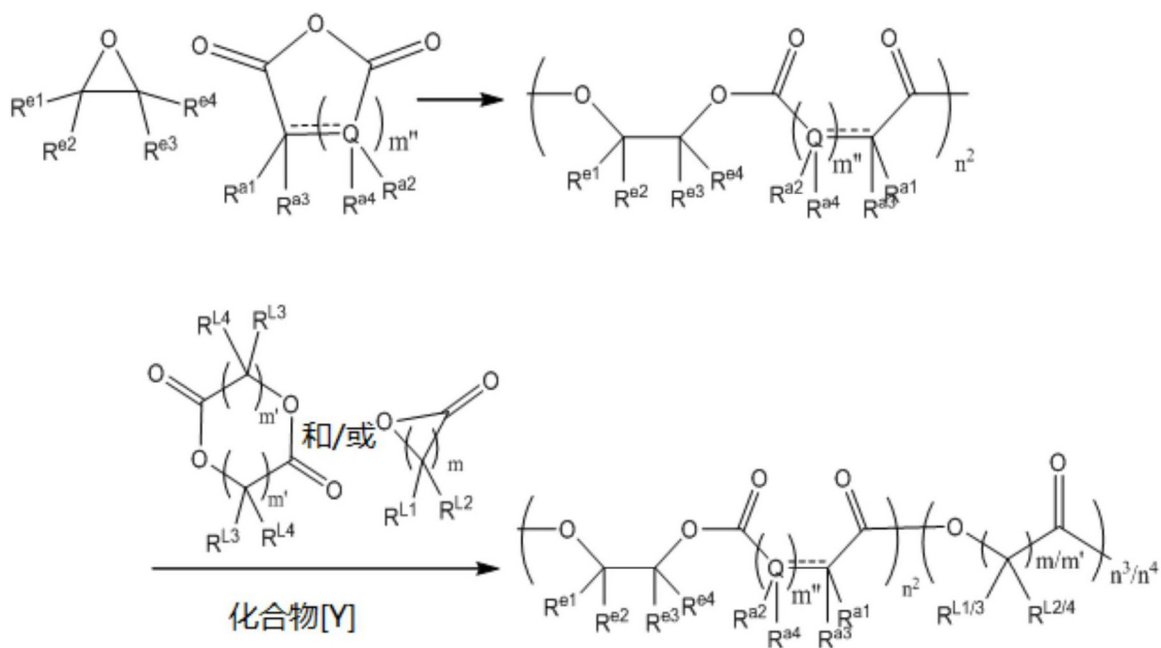
[0260] 在第一方面的一个替换实施例中,提供一种用于制备聚酯-聚酯,或聚碳酸酯-聚酯嵌段共聚物的方法,该方法包括利用具有化学式(I)的单催化系统中,最初聚合环氧化物和酸酐,或环氧化物和二氧化碳,以分别形成第一聚酯嵌段或聚碳酸酯嵌段;利用化合物[Y]将位于聚合物链末端的、连接至金属配合物[M]的部分从酯基(-OC(O)-)或碳酸酯基(-OC(O)-O-)转化为基团-E-(例如烷氧基、烷硫基或伯氨基或仲氨基);然后添加丙交酯和/或内酯。这些反应可表示如下:

[0261]



或

[0262]



[0263] 本领域技术人员理解,在已经制备第一嵌段之后,可加入化合物[Y]。或者,应该理解的是,如果在形成第一嵌段时,并没有消耗完所有的环氧化物,那么剩余的环氧化物单体将插入至配合物[M]与酯基-OC(O)-R或碳酸酯基-O-C(O)O-R之间,从而作为化合物[Y]起作用。因此,化合物[Y]可以存在与初始反应混合物中,例如,以过量的环氧化物的形式。

[0264] 可以在将化合物[Y]添加至单催化系统中的同时,或之后,添加丙交酯和/或内酯。

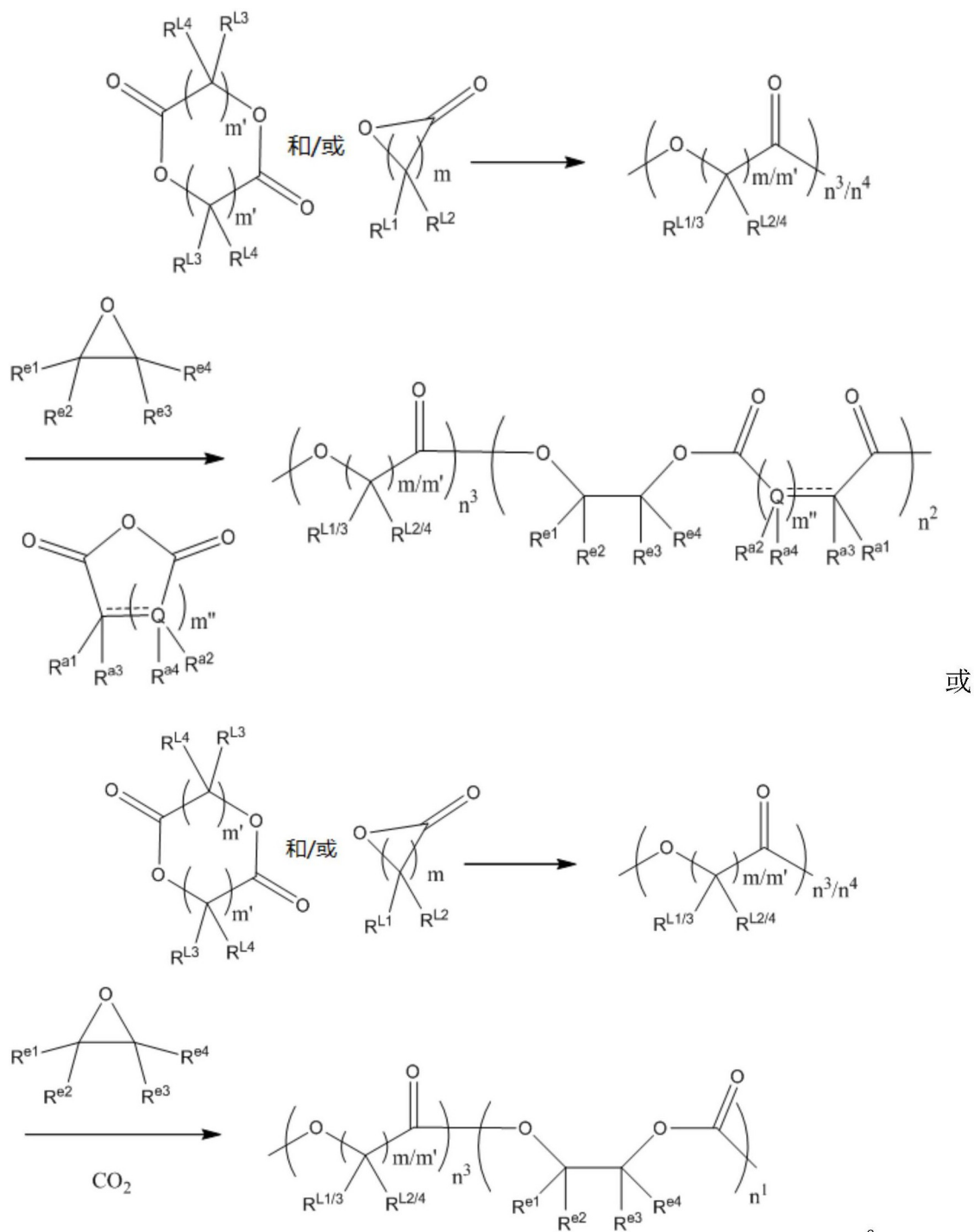
[0265] 在第一方面的一个替换的实施例中,提供用于制备聚酯-聚酯,或聚酯-聚碳酸酯嵌段共聚物的方法,该方法包括使丙交酯和/或内酯开环,然后加入环氧化物和二氧化碳或

环氧化物和酸酐。应该理解的是,如果通过丙交酯和/或内酯的开环制备第一嵌段,那么催化剂系统必须包含化学式(I)的催化剂,其中不稳定的配体-Z-R为-E-R。

[0266] 用于制备第二嵌段的环氧化物单体可以与酸酐/二氧化碳同时加入单催化系统,或者也可以在制备第一嵌段前存在于单催化系统中。

[0267] 该反应可以表示如下:

[0268]



[0269] 应该理解的是,当通过使丙交酯和/或内酯开环来制备第一嵌段时,化合物[Y]可用于将-Z-R不是-E-R的化学式(I)的催化剂转化为-Z-R是-E-R的催化剂。

[0270] 或者,通过使化学式(I)的催化剂与醇、硫醇或伯胺或仲胺接触,将-Z-R是-R(即其

中E不存在)的化学式(I)的催化剂转化为-Z-R是-E-R的化学式(I)的催化剂。例如,该化合物可以为脂肪族、杂脂肪族、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族基团,这些基团被一个或多个(例如两个或多个)-OH、-SH或-NHR²基团取代。例如,化合物可以为异丙基乙醇、1,2-环己二醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、苄醇、乙醇、甲醇、正丙醇、己糖、戊糖、聚(乙二醇)等。因此,能够原位产生用于第一方面的步骤a)的理想的催化剂。

[0271] 在某些实施例中,第一方面的方法进一步包括通过聚合选自以下组的第三单体或者单体的组合形成第三嵌段的步骤:

[0272] 组(i):丙交酯和/或内酯;

[0273] 组(ii):环氧化物和酸酐;和

[0274] 组(iii):环氧化物和二氧化碳。

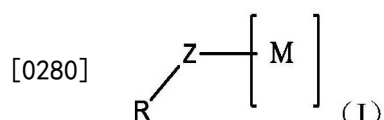
[0275] 如果将组(i)添加至单催化系统中,该方法还包括使单催化系统与化合物[Y]接触的步骤。这可以在单催化系统与第三单体或单体的组合接触之前,或接触的同时进行。

[0276] 在某些实施例中,第三单体或单体的组合与用于制备第一和第二嵌段的单体的组不同。在其他实施例中,第三单体或单体的组合选自与用于制备第一嵌段的单体或单体的组合相同的组。制得的三嵌段共聚物可以是ABC嵌段共聚物,即每个嵌段都不同。或者,该三嵌段共聚物可以是ABA嵌段共聚物,即第一和第三嵌段相同。

[0277] 本领域技术人员将理解,根据本发明第一方面的方法也可以用于制备具有四、五、六、七等嵌段的共聚物,从而可以调整嵌段的顺序和种类。例如,第一方面的方法可用于制备具有交替嵌段的嵌段共聚物,例如ABABA,或ABCAABC。或者,每个嵌段都可以不同。

[0278] 应该理解的是,对于第一方面描述的各个实施例,单一催化系统可以包含根据化学式(I)的任何化合物,并优选包含化学式(IA)的化合物。

[0279] 根据第二方面,本发明提供一种用于制备嵌段共聚物的方法,所述嵌段共聚物具有第一和第二嵌段,其中所述单催化系统包括化学式(I)的催化剂:



[0281] 其中,[M]为金属配合物,其具有由配体系统配位的至少一个金属原子M;

[0282] M为Zn、Cr、Co、Mn、Mg、Fe、Ti、Ca、Ge、Al、Mo、W、Ru、Ni或V;

[0283] Z不存在,或者独立地选自-E-、-EX(E)-或-EX(E)E-;

[0284] 每个E独立地选自O、S或NR²,其中R²为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0285] X为C或S;

[0286] R为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;和当Z不存在时,R可额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基;

[0287] 所述方法包括以下步骤:

[0288] c) 提供混合物,该混合物包括:

[0289] i. 环氧化物;

[0290] ii. 选自组(i)至(iii)的第一单体或单体的组合:

[0291] 单体(i):丙交酯和/或内酯,

[0292] 单体(ii):酸酐,或

[0293] 单体(iii):二氧化碳,和

[0294] III.选自与所述第一单体或单体的组合所选择的组不同的组(i)至(iii)的第二单体或单体的组合:

[0295] 单体(i):丙交酯和/或内酯,

[0296] 单体(ii):酸酐,或

[0297] 单体(iii):二氧化碳,和

[0298] d)将所述混合物与所述单催化系统接触;

[0299] 其中所述第一单体或单体的组合插入所述金属配合物[M]和所述配体-Z-R之间的键的插入速度比所述第二单体或单体的组合插入所述金属配合物[M]和所述配体-Z-R之间的键的插入速度更快。

[0300] 当所述第一单体或单体的组合为组(i)时,-Z-R为-E-R,或所述混合物包括化合物[Y],以及

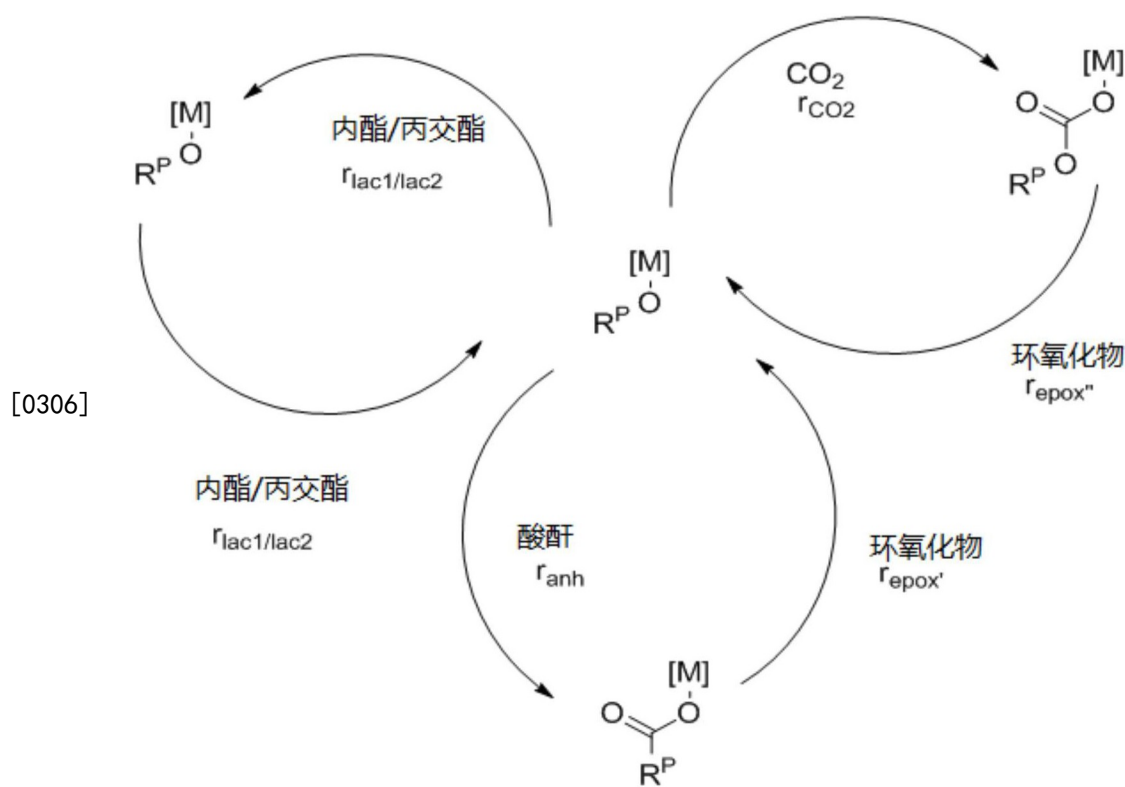
[0301] 当所述第二单体或单体的组合为组(i)时,所述混合物包括化合物[Y]。

[0302] 通过“一锅法”指的是嵌段共聚物在单催化系统中,不需要顺序地添加单体,而通过原位形成。换句话说,在反应开始时,将所有的单体添加至反应混合物中,单催化系统包括化学式(I)的催化剂。然后该反应从可获得单体池中具有精确选择性的选择地形成嵌段共聚物。

[0303] 催化剂系统可以包括如第一方面所限定的化学式(IA)的催化剂。化合物[Y]为如第一方面所限定的。

[0304] 发明人发现形成的聚合物嵌段的性质将取决于连接至金属配合物[M]的生长的聚合物链的末端的部分,以及每个单体插入金属配合物与配体-Z-R之间的键的相对速度(r)。r取决于单体的速度常数与反应混合物中每种成分的浓度。可以通过将一种或多种单体暴露至化学式(I)的催化剂,并监测单体消耗的速率或者聚合物生成的速率,来确定单体的插入的相对速度。这可以利用例如本领域已知的定量光谱或分析技术,例如衰减全反射红外光谱(ATR红外光谱)、NMR、吸收光谱、红外、或滴定来进行。

[0305] 例如,当-Z-R是能够聚合丙交酯和/或内酯的基团,环氧化物和二氧化碳,以及环氧化物和酸酐(即-E-R,特别是-O-R)时,不同的插入速度可表示如下:



[0307] 应该理解的是 R^P 表示正在生长的聚合物链,其结构将依赖于待聚合的单体的类型。应该理解的是,插入的相对速度将影响制得的嵌段的顺序。

[0308] 在某些情况下, r_{anh} 可以比 r_{CO2} 更快。或者, r_{CO2} 可以比 r_{anh} 更快。在某些情况下, $r_{lac1/lac2}$ 比 r_{anh} 和 r_{CO2} 慢,比 $r_{epox'}$ 和 $r_{epox''}$ 快。但是, $r_{lac1/lac2}$ 可以比 r_{anh} 、 r_{CO2} 、 $r_{epox'}$ 和 $r_{epox''}$ 快。对于本发明的催化剂, $r_{epox'}$ 与 $r_{epox''}$ 相同或相近,或者二者都比 $r_{lac1/lac2}$ 、 r_{anh} 和 r_{CO2} 慢。

[0309] 在某些实施例中,例如,当化学式(I)的催化剂为本发明第一方面所限定的化学式(IA)的催化剂时, $r_{anh} > r_{CO2} > r_{lac1/lac2} > r_{epox'} \approx r_{epox''}$ 。

[0310] 在第二方面的这些实施例中,第一单体或单体的组合为酸酐,第二单体或单体的组合为二氧化碳。在这种情况下,单催化剂系统将通过聚合环氧化物和酸酐,最初选择性地形成聚酯嵌段(第一嵌段)。一旦消耗完酸酐,聚酯链末端的金属配合物[M]可聚合二氧化碳与任何剩余的环氧化物,以形成聚碳酸酯嵌段(第二嵌段)。优选地,最初的反应混合物包含的环氧化物的摩尔当量的数量多于酸酐的摩尔当量的数量。在优选的实施例中,环氧化物的摩尔当量的数量比酸酐的摩尔当量的数量多1、2、3、4、5、6、7、8、9或10倍。

[0311] 在这种实施例的替换例中,第一单体或单体的组合为酸酐,第二单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯,在这种情况下,催化剂系统将通过聚合环氧化物和酸酐,最初选择性地形成聚酯嵌段(第一嵌段)。一旦消耗完酸酐,开环聚合将继续,以形成第二嵌段,通过利用化合物[Y],连接至金属配合物[M]的部分已经从酯($-OC(O)-R$)转化为基团 $-E-R$ (优选为 $-O-R$)。第二嵌段将会是聚酯,其余第一聚酯嵌段不同。为了形成以上二嵌段聚酯,环氧化物的摩尔当量的数量加上化合物[Y]的摩尔当量的数量优选大于酸酐的摩尔当量的数量。化合物[Y]优选为环氧化物(其优选与用于形成第一嵌段的环氧化物单体相同)。

[0312] 在这种实施例的另一个替换例中,第一单体或单体的组合为二氧化碳,第二单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯。在这种情况下,催化剂系统将通过聚合环氧化物和二氧

化碳,最初选择性地形成聚碳酸酯嵌段(第一嵌段)。一旦消耗完二氧化碳单体(或者移除,例如通过施加真空),开环聚合将继续(从而形成第二嵌段,其是聚酯),通过利用化合物[Y],连接至金属配合物[M]的部分已经从碳酸酯(-OC(O)-R)转化为基团-E-R(优选为-O-R)。优选地,环氧化物的摩尔当量的数量加上化合物[Y]的摩尔当量的数量大于二氧化碳的摩尔当量的数量。化合物[Y]优选为环氧化物(其优选与用于形成第一嵌段的环氧化物单体相同)

[0313] 在另一个替换实施例中,第一单体或单体的组合为二氧化碳,第二单体或单体的组合为酸酐,在这种情况下,在形成聚酯嵌段(第二嵌段)之前,首先单催化系统将最初选择性地形成聚碳酸酯嵌段。最初的反应混合物优选地包括的环氧化物的摩尔当量的数量大于二氧化碳的摩尔当量的数量。

[0314] 在另一个替换实施例中,第一单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯,第二单体或单体的组合为二氧化碳或酸酐。在这种情况下,单催化系统将通过使丙交酯和/或内酯开环,最初选择性地形成第一聚酯嵌段。一旦消耗完丙交酯和/或内酯,单催化系统将聚合环氧化物和二氧化碳或酸酐,以形成第二嵌段,其分别是聚碳酸酯或聚酯(与第一嵌段不同)。

[0315] 在第二方面的另一个实施例中,反应混合物包括第三单体或单体的组合,该第三单体或单体的组成选自与第一单体和第二单体或单体的组合不同的组:

[0316] 单体(i):丙交酯和/或内酯,

[0317] 单体(ii):酸酐,或

[0318] 单体(iii):二氧化碳。

[0319] 其中,第一和第二单体的插入速度如前所述,其中,第三单体或单体的组合插入金属配合物[M]与配体-Z-R之间的键的插入速度比第一单体或单体的组合插入金属配合物[M]与配体-Z-R之间的键的插入速度,以及第二单体或单体的组合插入金属配合物[M]与配体-Z-R之间的键的插入速度慢。

[0320] 当第三单体或单体的组合为单体(i)时,反应混合物将包含化合物[Y]。

[0321] 在某些实施例中,当第一单体或单体的组合为酸酐,第二单体或单体的组合为二氧化碳,且第三单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯时,单催化体系将通过聚合物酸酐和环氧化物,从单体池最初选择性地形成第一嵌段(聚酯)。一旦消耗完酸酐,催化系统可选择性地聚合剩余的环氧化物和二氧化碳,从而形成第二嵌段,为聚碳酸酯。一旦消耗完二氧化碳单体(或例如通过施加真空移除),丙交酯和/或内酯的开环可继续,以形成第三嵌段,通过利用化合物[Y],连接至金属配合物[M]的部分已从碳酸酯(-OC(O)-R)转化为基团-E-R(优选为-O-R)。应该理解的是,第三嵌段将是聚酯,与第一嵌段不同。环氧化物的摩尔当量的数量加上化合物[Y]的摩尔当量的数量优选大于酸酐的摩尔当量的数量加上二氧化碳的摩尔当量的数量。化合物[Y]优选为环氧化物(其优选与用于形成第一和第二嵌段的环氧化物单体相同)。

[0322] 在一个替换实施例中,第一单体或单体的组合为二氧化碳,第二单体或单体的组合为酸酐,且第三单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯,在这种情况下,单催化体系将通过聚合物二氧化碳和环氧化物,从单体池最初选择性地形成第一嵌段(聚碳酸酯)。一旦消耗完二氧化碳(或者例如通过施加真空移除),催化系统可选择性地聚合剩余的环氧化物和酸酐,从而形成第二嵌段,为聚酯。消耗完酸酐单体之后,然后丙交酯和/或内酯的开环将

继续,以形成第三嵌段,通过利用化合物[Y],连接至金属配合物[M]的部分已从碳酸酯(-OC(O)O-R)转化为基团-E-R(优选为-O-R)。优选地,环氧化物的摩尔当量的数量加上化合物[Y]的摩尔当量的数量大于酸酐的摩尔当量的数量加上二氧化碳的摩尔当量的数量。化合物[Y]优选为环氧化物(其优选与用于形成第一和第二嵌段的环氧化物单体相同)。

[0323] 在另一个替换实施例中,第一单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯,第二单体或单体的组合为二氧化碳,其第三单体或单体的组合为酸酐,在这种情况下,单催化系统将最初使丙交酯和/或内酯开环,以形成聚酯嵌段(第一嵌段)。一旦消耗完丙交酯和/或内酯,单催化系统可聚合环氧化物和二氧化碳,从而形成聚碳酸酯嵌段(第二嵌段)。在消耗完二氧化碳之后(或者例如通过施加真空移除),催化系统可选择地聚合剩余的环氧化物和酸酐,从而形成第三嵌段,该第三嵌段为与第一嵌段不同的聚酯。优选地,环氧化物的摩尔当量的数量大于二氧化碳的摩尔当量的数量。

[0324] 在另一个替换实施例中,第一单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯,第二单体或单体的组合为酸酐,其第三单体或单体的组合为二氧化碳,在这种情况下,单催化系统将最初使丙交酯和/或内酯开环,以形成聚酯嵌段(第一嵌段)。一旦消耗完丙交酯和/或内酯,单催化系统可聚合环氧化物和酸酐,从而形成第二嵌段,该第二嵌段为与第一嵌段不同的聚酯。一旦消耗完酸酐,催化系统可选择地聚合剩余的环氧化物和二氧化碳,从而形成第三嵌段,为聚碳酸酯。

[0325] 在特别优选的实施例中:

[0326] 第一单体或单体的组合为酸酐,且第二单体或单体的组合为二氧化碳;

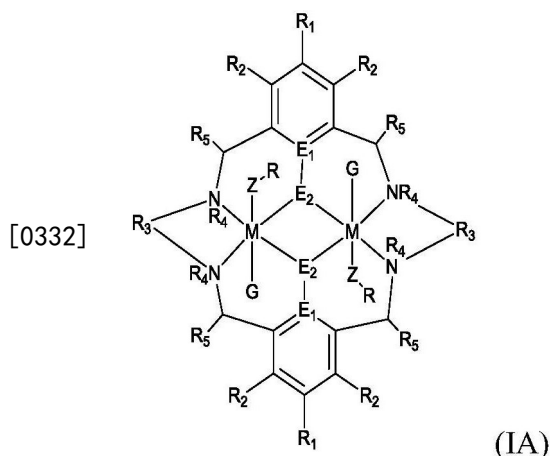
[0327] 第一单体或单体的组合为酸酐,且第二单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯;

[0328] 第一单体或单体的组合为二氧化碳,且第二单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯;

[0329] 第一单体或单体的组合为酸酐,第二单体或单体的组合为二氧化碳,且第三单体或单体的组合为丙交酯和/或内酯。

[0330] 在第二方面的每个上述实施例中,酸酐优选为邻苯二甲酸酐,环氧化物优选为环氧环己烷(cyclohexeneoxide),丙交酯和/或内酯优选为己内酯,化合物[Y]优选为环氧环己烷。进一步地,单催化系统优选包含化学式(IA)的催化剂,优选为 $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ 或 $[L^1Zn_2(OiPr)_2]$ 。

[0331] 根据本发明的第三方面,提供一种用于制备聚酯的方法,包括将内酯和/或丙交酯与具有化学式(IA)的催化剂的催化剂系统接触:



[0333] 其中, R_1 和 R_2 独立地为H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基,或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族;

[0334] R_3 为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任意地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

[0335] R_4 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0336] R_5 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0337] E_1 为C, E_2 为O、S或NH,或者 E_1 为N, E_2 为O;

[0338] R为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;

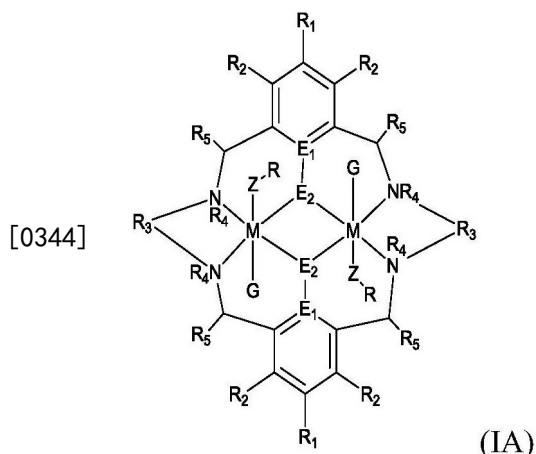
[0339] Z为-E-;

[0340] E为-O-、-S-或 NR^Z ,其中为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0341] 每个G独立地不存在或是中性或阴离子供体配体,该阴离子供体配体为路易斯碱;以及

[0342] M为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或Ti(IV)-(-Z-R)₂。

[0343] 根据本发明的第四方面,本发明提供一种制备聚酯的方法,包括将酸酐和环氧化物与具有化学式(IA)的催化剂的催化剂系统接触:



[0345] 其中, R_1 和 R_2 独立地为H、卤化物、硝基、腈基、亚氨基、氨基、醚基、硅烷基醚基、硫醚基、亚砷基、亚磺酸基或乙炔基,或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族;

[0346] R_3 为任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基、杂亚炔基、亚芳基、杂亚芳基或环亚烷基,其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、杂亚烷基、杂亚烯基和杂亚炔基可任意地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族中断;

[0347] R_4 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0348] R_5 为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳族、杂芳族、烷基杂芳基或烷基芳基;

[0349] E_1 为C, E_2 为O、S或NH,或者 E_1 为N, E_2 为O;

[0350] Z不存在,或者选自 $-E-$ 、 $-EX(E)-$ 或 $-EX(E)E-$;

[0351] X为C或S;

[0352] E为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 NR^Z ,其中为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基或烷基杂芳基;

[0353] R为H,或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、硅烷基或聚合物;和当Z不存在时,R额外的选自卤化物、亚膦酸酯、叠氮化物和硝基;

[0354] 每个G独立地不存在或是中性或阴离子供体配体,该阴离子供体配体为路易斯碱;以及

[0355] M为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或Ti(IV)-(-Z-R)₂。在第一方面中描述的化学式(IA)的配合物的优选实施例同等地应用至第二、第三和第四方面。

[0356] 在第一方面描述的化合物[Y]的优选实施例同等地应用至第二方面。

[0357] 第一、第二、第三和第四方面的方法可在溶剂中进行。用于第一、第二、第三和第四方面的溶剂的例子包括甲苯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、二恶烷、氯苯、二氯甲烷、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯等。

[0358] 在第一、第二、第三和第四方面的每个方法中,催化系统可以包括链转移剂。

[0359] 该链转移剂可以是如W0 2013/034750中所限定的任何链转移剂,该文献的全部内容通过参考引入此处。链转移剂的例子包括水、胺、醇、硫醇、亚磷酸酯和羧酸。

[0360] 链转移剂相对于金属配合物(化学式(I)的催化剂)的摩尔比至少为1:1。例如,链转移剂相对于金属配合物的摩尔比为至少2:1、至少4:1、至少8:1、至少16:1、至少32:1或至少64:1。

[0361] 链转移剂可用于控制通过第一、第二、第三和第四方面的方法制备的聚合物的分子量(M_n)。优选地,聚合物的分子量(M_n)约为1,000g/mol至100,000g/mol。制备的聚合物的分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)测量,例如使用Polymer Labs制造的GPC-60,在混合B柱上使用流速为1ml/min的Polymer Labs制造的洗提液。窄分子量聚苯乙烯标准物可用于校准仪器。

[0362] 链转移剂也可用于形成被羟基封端的、通过第一、第二、第三和第四方面的方法制备的聚合物(即多元醇聚碳酸酯/聚酯)。羟基封端的聚合物可用于制备其他聚合物产品,例如聚氨酯。

[0363] 在第一、第二、第三和第四方面的某些实施例中,在使用根据第一、第二、第三和第四方面的方法之前,可对单体(即环氧化物、酸酐、丙交酯和/或内酯)纯化,例如通过在氢化钙上蒸馏。

[0364] 第一、第二、第三和第四方面的方法可在约0至200℃的温度进行,例如约25至140℃,例如约50至140℃,优选约60至100℃。该方法的持续时间可以高达168小时,优选1至24小时。

[0365] 本发明的第一、第二、第三和第四方面的方法可以在低催化负载下进行,例如用于该方法的催化负载优选为1:1,000-100,000的催化剂:单体,更优选为1:1,000-50,000的催化剂:单体,特别更优选为1:1,1000-10,000,最优选为1:10,000的催化剂:单体。

[0366] 本发明的第一、第二、第三和第四方面的方法可以在气体存在的条件中进行。例如,本发明的方法包括作为反应物的 CO_2 , CO_2 可以单独存在,或者与另一种气体,如氮气组合存在。该方法可以在低压下进行,例如1atm气体(例如1atm CO_2)。但是,该方法也可以在高于1atm的压力下进行,例如40atm气体(例如40atm CO_2)。

[0367] 根据本发明的第五方面,提供一种根据第一、第二、第三或第四方面的方法制得的聚合物。应该理解的是,以上描述的关于化学式(IA)的各优选特征可以组合使用。

附图说明

[0368] 图1为PCL-PCHC形成的ATR-IR分析,展示了相对于时间/min在694,1738和1750 cm^{-1} 处吸收的标准化峰强度;

[0369] 图2为PCHPE-b-PCL和PCHPE嵌段共聚物的GPC曲线,其中曲线a-d分别对应表2中的条目1-4;

[0370] 图3为PCHPE-PCL共聚物的 1H NMR谱图($CDCl_3$,298K),该曲线展示了PCPE和PCL嵌段的形成;

[0371] 图4为通过 $[L^1Zn_2(OAc)_2]/CHO$ 系统分析的PCL均聚物在80℃下 M_n 和 M_w/M_n 对比 ϵ -CL转变mol%的图;

[0372] 图5为 $\ln\{[LA]_0/[LA]_t\}$ 对比时间的曲线,展示了由 $[L^1Mg_2OAc_2]/CHO$ 系统引发的

(cat/CHO/LA=1/10/100, 100℃), 具有对丙交酯浓度一阶依赖的聚合物反应动力学;

[0373] 图6为PCL-PCHC共聚物的¹H NMR谱图 (CDCl₃, 298K), 该曲线展示了PCHC和PCL嵌段的形成;

[0374] 图7为邻苯二甲酸酐 (PA)、环氧环己烷 (CHO) 和二氧化碳之间的“一锅法”反应的ATR-IR分析;

[0375] 图8为利用L¹Zn₂(OAc)₂的三聚反应的¹H NMR谱图, 该谱图展示了在PCHC形成之前, PA已完全消耗;

[0376] 图9为展示ε-CL存在时, PCHC的形成, 而PCL (4.00ppm) 或醚键 (3.45ppm) 没有形成的¹H NMR的谱图 (CDCl₃, 298K);

[0377] 图10为邻苯二甲酸酐 (PA)、环氧环己烷 (CHO) 和己内酯 (ε-CL) 之间的“一锅法”反应的ATR-IR分析;

[0378] 图11为展示在CHO存在时, PCL的形成, 而CHO (在3.45ppm处没有(聚)醚键) 没有聚合的¹H NMR的谱图 (CDCl₃, 298K);

[0379] 图12为展示PCHC-PCL形成的分析的SEC堆叠图, “PCHC”曲线展示了4h后取出的等分试样的分析, 这展示了10%CHO转化率及M_n 530g/mol的PCHC的形成, 在此刻, 移除CO₂, 导致ε-CL ROP, 2h之后, 取出第二部分溶液, 展示了ε-CL的>99%的转化率, 以及M_n 2350g/mol的PCHC-PCL的形成;

[0380] 图13为红外共振强度的变化曲线, 其中PCHC-PCL通过以下形成: 1) 通过CHO/CO₂的ROCOP, 2) 移除CO₂, 和3) CL的ROP;

[0381] 图14为SEC曲线, 展示了如表14, 条目1中描述的PCHC和纯化的PCL-PCHC-PCL的分子量分布;

[0382] 图15为展示粗的PCL-PCHC-PCL和纯化的PCL-PCHC-PCL中的碳酸酯含量的¹H NMR谱图;

[0383] 图16为展示表14的条目2中描述的PCHC和粗的PCL-PCHC-PCL的分子量分布的SEC曲线;

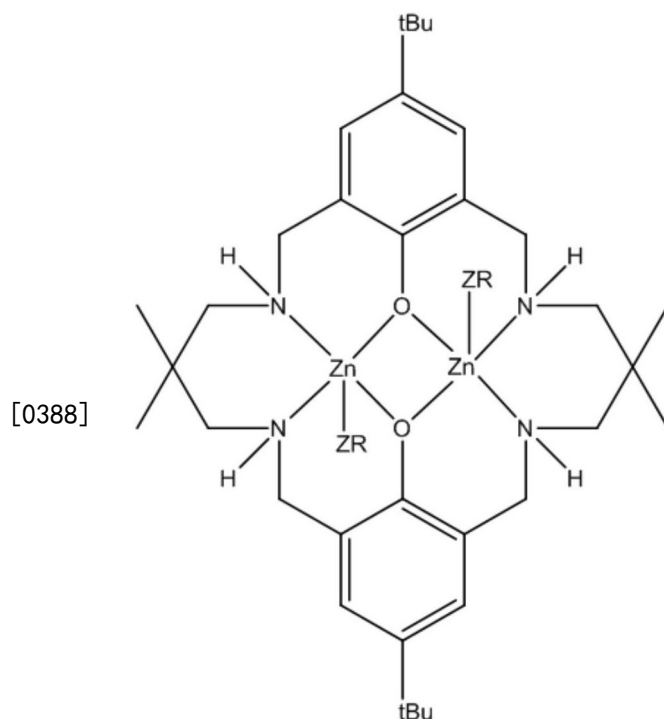
[0384] 图17为不存在乙二醇的纯的CHO中得到的PCL的MALDI TOF质谱;

[0385] 图18为在存在乙二醇的甲苯中得到的PCL的MALDI TOF质谱。

具体实施方式

[0386] 实施例1: 内酯的开环聚合与酸酐和环氧化物的共聚合

[0387] 此前的研究表明配合物1为一种优良的催化剂, 该催化剂用于共聚合二氧化碳和环氧环己烷 (CHO) 以产生聚(环亚己基碳酸酯) (PCHC), 具有碳酸酯重复单元的高保真性 (>95%)。可选择配合物2作为预催化剂, 通过苯基取代基和质子反应物之间的反应由此制备各种不同的催化剂。例如, 配合物2与iPrOH之间的原位反应产生二-锌二-异丙氧基配合物, 释放出苯。



ZR = OAc = 配合物1

ZR = Ph = 配合物2

[0389] 配合物2能共聚合CHO/CO₂,产生PCHC,其具有1当量的TON和TOF(分别约为400、20),共聚物中>99%碳酸酯键。共聚反应也非常高效,产生98%的聚合物,仅仅2%的环己烯碳酸酯副产物。

[0390] 催化剂2与四当量的iPrOH结合是一种优良的催化剂系统,该催化剂系统用于己内酯(ϵ -CL)的开环聚合物(ROP),制备具有高TON(460)/TOF(2300h⁻¹)的聚(己内酯),其中配合物2与iPrOH原位反应形成[L¹Zn₂(OⁱPr)₂]。

[0391] PCL具有30,000g/mol的Mn。

[0392] 相比,当只使用 ϵ -CL,或与异丙醇结合使用时,己内酯的ROP根本不使用催化剂1。进一步地,2/ⁱPrOH和 ϵ -CL起始系统向1bar压力的CO₂的暴露完全损坏了催化剂,并防止任何ROP发生。

[0393] 因此,可以看出对于 ϵ -CL ROP,烷氧基可引发聚合,而碳酸酯基和羧酸酯基不能。

[0394] 配合物1和2都是用于共聚合CHO和邻苯二甲酸酐(PA)的有效的催化剂,产生聚酯聚(环亚己基邻苯二甲酸)酯(PCHPE),具有高的TON(1000)/TOF(50h⁻¹)和高比例的酯链键(>99%)。

[0395] 表1:用于聚酯和聚碳酸酯的形成的催化剂1和2的性能

单体	催化剂	时间 (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

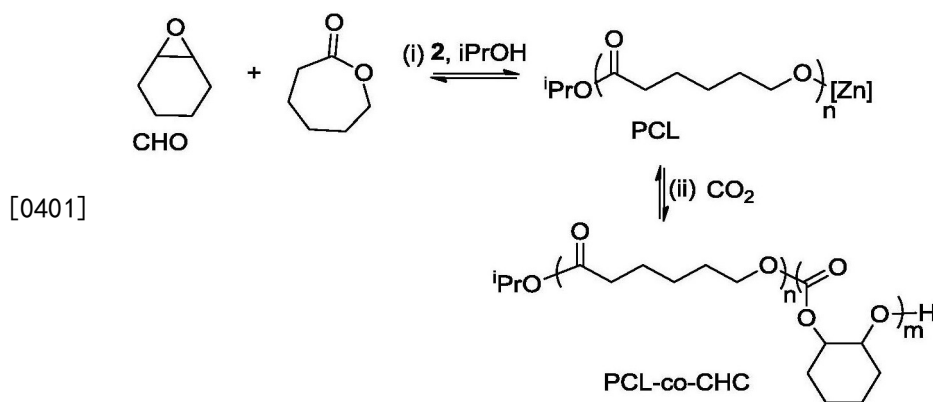
[0396]

[0397] a) 转化数 (TON) = 消耗的单体的摩尔数/添加的催化剂的摩尔数, 其中通过粗的聚合物的¹H NMR谱图中观察到的%转化率来确定消耗的单体的摩尔数; b) 转化频率 (TOF) = TON/时间 (h); c) 通过尺寸排阻色谱法测定, 由窄分子量聚苯乙烯标准物校准 (见ESI); d) 在80℃, 1bar CO₂压力, 在纯的CHO中的0.1mole%催化剂的条件下进行聚合; e) 在80℃, 0.2mole%催化剂, 在纯的ε-CL中的0.8mole% iPrOH (4eq.) 的条件下进行聚合; f) 在100℃, 在1:9的邻苯二甲酸酐:环氧环己烷的混合物中0.1mole%的催化剂的条件下进行聚合; g) 基于PA的转化率。

[0398] PCHPE具有4000g/mol的M_n, 和窄的PDI (1.33)。

[0399] 实施例2: 通过顺序添加单体制备聚(己内酯-共-环亚己基碳酸酯)嵌段共聚物

[0400] 配合物2 (如实施例中所列) 与4当量的iPrOH的反应产生具有烷氧基锌增殖物质的催化剂。使溶解于CHO的ε-CL暴露于该催化系统, 导致PCL的形成。120分钟之后, 将1bar压力的CO₂添加至聚合系统。



[0402] 方案5: 嵌段聚(己内酯-共-环亚己基碳酸酯) PCL-共-PCHC的合成。反应物和条件: i) 0.1mol% 2, 0.4mol% iPrOH在纯的ε-CL:CHO, 1:9, 80℃, 2h. ii) 1bar CO₂压力, 20h。

[0403] 图1展示了聚合反应的ATR-IR分析。最初, 聚合ε-CL; 这可从在694和1750cm⁻¹ (图1) 由于ε-CL而急剧降低的吸收强度观察到。ε-CL的完全消耗仅需20分钟。在120分钟之后 (> 5半衰期), 向聚合系统中加热1bar压力的CO₂。如在1750和1738cm⁻¹信号强度的增加所观察的, ATR-IR分析表明聚碳酸酯的立即形成。

[0404] 在24h之后聚合停止, 通过GPC得到的仅有的产物为聚(己内酯-共-环亚己基碳酸酯) PCL-共-PCHC。形成的碳酸酯嵌段的TON和TOF分别为460和23h⁻¹, 碳酸酯嵌段表现出非常高的碳酸酯重复单元的保真度 (>99%)。

[0405] 嵌段共聚物具有的M_n为5170g/mol, PDI = 1.27。对¹H NMR谱图中PCHC对比PCL嵌段的积分的分析表明大致组成为3:1, PCHC:PCL, 这与根据化学计量学预测的组成 (3.5:1) 很好地匹配。

[0406] 实施例3: 通过顺序添加单体制备聚(己内酯-共-环亚己基碳酸酯)嵌段共聚物

[0407] 将环氧环己烷 (2.2mL, 21.5mmol)、ε-己内酯 (277μL, 2.5mmol) 和配合物1 (20mg, 25.0μmol) 添加至施兰克管中。将试管在N₂中, 353K下加热1h, 然后脱气, 并添加1bar的CO₂。将试管加热20h。通过¹H NMR光谱分析粗产物的样品, 以确定转化率和选择性。在真空下去除任何未反应的单体, 得到白色粉末状产物。M_n = 4,810, PDI = 1.28。

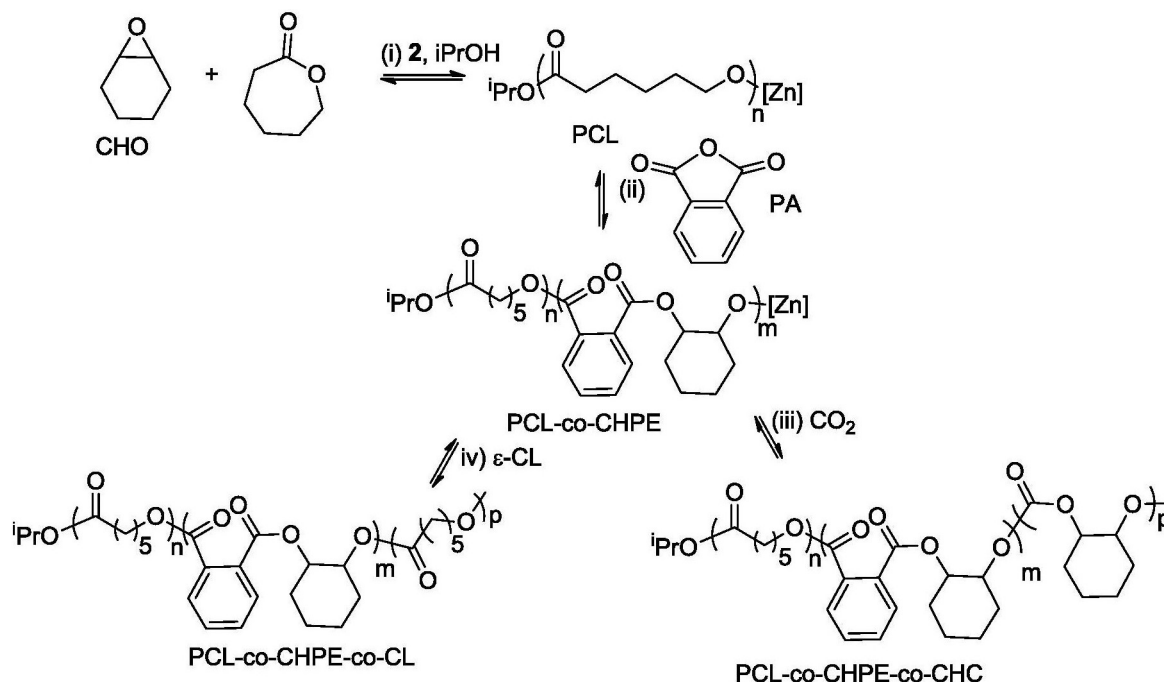
[0408] 实施例4: 二嵌段和三嵌段共聚物的制备

[0409] 从实施例2中可以看出,在CHO存在时,催化剂2可选择地聚合 ϵ -CL,以产生具有良好控制的 M_n 的PCL。120分钟之后,从聚合中取出的溶液,表明 ϵ -CL单体的完全消耗,以及 M_n 6950g/mol (PDI:1.51)的PCL的形成。

[0410] 烷氧基锌聚合物链末端可进一步与50当量的邻苯二甲酸酐(对比800当量的CHO)反应,生成嵌段共聚酯(PCL-CHPE)。400分钟之后从反应混合物中取出的溶液明了PA的完全消耗已经发生,产生 M_n 7360g/mol (PDI:1.62)的二嵌段共聚物。使用过量的CHO确保生长的聚合物链末端为烷氧基锌物质(对比如果施加过量的PA,将形成羧酸锌)。烷氧基锌物质与另外200当量的 ϵ -CL反应,产生ABA型三嵌段共聚酯(PCL-PCHPE-PCL)。该三嵌段共聚酯具有 M_n 12680g/mol (PDI:1.70)。

[0411] 通过使 ϵ -CL与催化剂2/iPrOH催化剂系统在CHO中反应,以制备溶解于CHO中的烷氧基锌链封端的PCL,来制备ABC型嵌段共聚酯碳酸酯。然后PCL与50当量的PA反应,烷氧基锌物质引发CHO与PA的共聚合。因为CHO过量存在,反应进行,以完全消耗PA,通过烷氧基锌物质终止生长的聚合物链。然后该二嵌段聚合物暴露于1bar压力的二氧化碳中,然后二氧化碳和CHO的共聚合进行,以形成ABC型共聚物,PCL-PCHPE-PCHC。

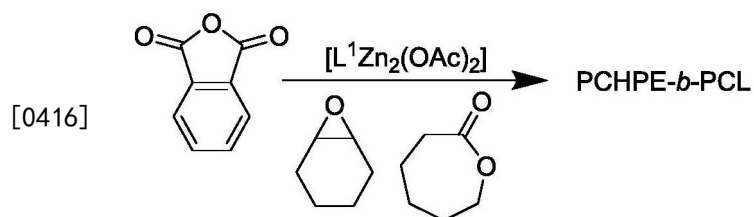
[0412]



[0413] 方案6:展示了各种嵌段共聚物的合成,这些嵌段共聚物包括PCL-共-CHPE、PCL-共-CHPE-共-CL (ABA) 和PCL-共-CHPE-共-CHC (ABC)。反应物和条件:(i) 在纯的 ϵ -CL:CHO 1:4中的0.1mol%催化剂2 (0.4mol% iPrOH), 100°C; (ii) 50当量的PA, 100°C; (iii) 1bar CO_2 , 100°C, (iv) 200当量的 ϵ -CL, 100°C。

[0414] 实施例5:利用配合物1制备二嵌段

[0415] 将配合物1 (10.0mg, 1.25×10^{-2} mmol), 邻苯二甲酸酐 (37.0mg, 0.25mmol) 和 ϵ -CL (210.0 μ L, 1.88mmol) 在 N_2 保护下溶解于装有搅拌棒的螺旋瓶中的CHO (505.0 μ L, 5.00mmol) 中。然后将混合物加热至100°C,并在惰性环境下反应2h。 $[Zinc\ cat.]/[CHO]/[PA]/[\epsilon-CL]$ 的相对摩尔比如表2所示。利用冷MeOH沉淀所得到的嵌段共聚物。



[0417] 方案7:利用混合单体原料的PCHPE-b-PCL的合成路径

[0418] 表2:由CHO、PA和 ϵ -CL的混合单体原料合成PCHPE-b-PCL

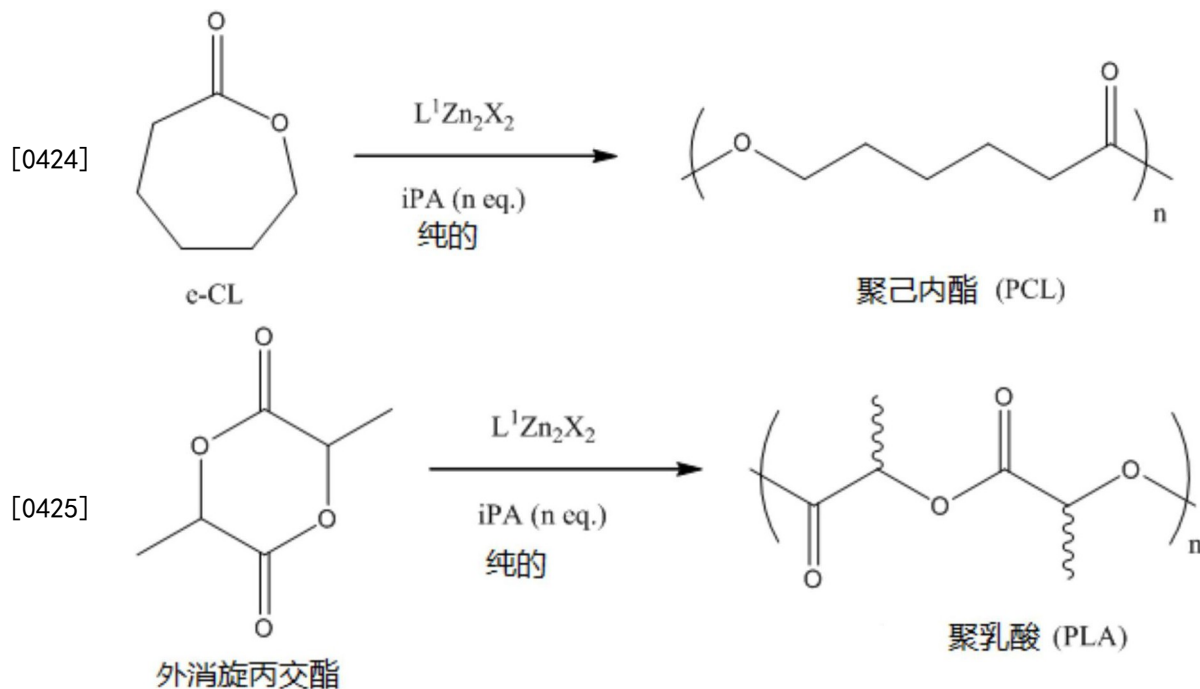
条目	[催化 剂]/[CHO]/[PA]/[ϵ -CL]	PA 的 TOF (h ⁻¹)	M_n (kDa)	M_w/M_n
1	1/500/20/100	~ 13	12.2	1.42
2	1/500/20/150	~ 13	15.8	1.43
3	1/500/20/200	~ 13	18.7	1.57
4	1/500/10/150	~ 10	22.5	1.46
5	1/500/40/150	~ 14	28.0	1.52
			3.9	1.03

[0420] 图2展示了PCHPE-b-PCL和PCHPE嵌段的GPC曲线。曲线a-d分别对应表2中的条目1-4。

[0421] 图3展示了PCHPE-PCL共聚物的¹H NMR谱图 (CDCl₃, 298K)。该曲线表明PCHPE和PCL嵌段的形成。

[0422] 实施例6:环酯的开环

[0423] 以下反应表明利用本发明的催化剂进行的丙交酯和内酯的开环。



[0426] 表3:通过环酯的ROP形成的聚酯

X	单体	催化剂 / <i>i</i> PA/M	T	时间	转化率 _a	Mn ^b	PDI ^b	
			(°C)	(h)	(%)	(g.mol ⁻¹)		
[0427]	OAc	ε-CL	1/4/500	80	2h30	0	-	-
	OAc	<i>rac</i> -LA	1/4/500	80	24h	0	-	-
	C ₆ H ₅	ε-CL ^c	1/4/500	80	< 10mn	91.7	29970	1.47
	C ₆ H ₅	ε-CL	1/4/500	r.t.	23h ^e	>99	41480	1.40
	C ₆ H ₅	<i>rac</i> -LA ^d	1/4/200	80	15h ^e	>99	12585	1.30
	C ₆ H ₅	<i>rac</i> -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

[0428] 反应条件: [M]₀=1M, DCM作为溶剂; a) 由¹H NMR光谱确定; b) 由具有聚苯乙烯标准物的GPC确定; c) 纯的, ε-CL作为溶剂; d) 甲苯作为溶剂; e) 非优化的时间。

[0429] 实施例7: 通过配合物1/环氧化物系统引发的环酯的开环

[0430] 以下反应说明了在环氧化物存在下, 利用本发明的催化剂的丙交酯和内酯的开环。

[0431] i. 通过配合物1/环氧化物系统引发的ε-CL的受控的聚合

[0432] 将环氧环己烷 (2.55mL, 25mmol)、ε-己内酯 (0.831mL, 7.5mmol) 和L¹Zn₂OAc₂ (10mg, 0.0125mmol) 添加至施兰克管中。如表4中所描述的, 将试管在80℃加热。在真空下移除未反应的单体。

[0433] 表4: 通过环酯的ROP形成的聚酯

	时间	转化率 ^a	Mn ^b	PDI ^b
	(min)	(%)	(g.mol ⁻¹)	
[0434]	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

[0435] 反应条件:混合的单体作为溶剂,80℃,L¹Zn₂(OAc)₂作为催化剂,cat/CH₀/eCL=1/2000/600;^a通过¹H NMR光谱确定单体的转化率;^b通过GPC在THF中确定实验M_n,利用聚苯乙烯标准物及PLA的时间校准因子0.54确定绝对分子量。

[0436] 图4展示了M_n和M_w/M_n对比通过[L¹Zn₂(OAc)₂]/CH₀系统在80℃分析的PCL均聚物的ε-CL转化率的mol%。

[0437] ii.用于ε-CL ROP的催化剂/环氧化物的转化率

[0438] 将L¹Zn₂OAc₂(15mg,0.0188mmol)、环氧环己烷、ε-己内酯和甲苯添加至施兰克管中(cat/CH₀/ε-CL的摩尔比如表5所示)。如表5所示,将试管在80℃加热。在真空下,移除未反应的单体。

[0439] 表5:由催化剂/环氧化物系统引发的eCL聚合

[0440]

催化剂	催化剂 /CHO/eCL	温度(°C)	浓度	时间 (h)	转化率 ^a (%)	M_n^b (g/mol)	PDI ^d
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/0/100	80	1M	5	0	-	-
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/5/100	80	1M	5	88	11500	1.41
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/10/100	80	1M	5	86	10500	1.25
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/20/100	80	1M	5	88	8300	1.36
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/50/100	80	1M	5	87	7300	1.31
L ¹ Mg ₂ OAc ₂	1/10/100	80	1M	5	100	8150	1.25
L ¹ Mg ₂ OAc ₂	1/20/100	80	1M	5	100	6300	1.66
L ¹ Mg ₂ OAc ₂	1/50/100	80	1M	5	93	4500	1.41

[0441] ^a通过¹H NMR光谱确定单体的转化率;^b通过GPC在THF中确定实验M_n,利用聚苯乙烯标准物及eCL的时间校准因子0.56确定绝对分子量;^c由关系式[eCL]/[cat.]x conv x 114/2计算M_n值(假设每个催化剂形成两个聚合物链);^d M_w/M_n; ^e通过关系式[eCL]/[cat.]x conv x 114计算M_n值。

[0442] iii.由催化剂/环氧化物系统引发的外消旋丙交酯的聚合

[0443] 将L¹Zn₂OAc₂ (15mg, 0.0188mmol)、环氧环己烷、外消旋丙交酯和甲苯添加至施兰克管中(cat/CHO/ε-CL的摩尔比如表6所示)。如表6所示,将试管在80℃加热。在真空下,移除未反应的单体。

[0444] 表6:由催化剂/环氧化物系统引发的外消旋丙交酯的聚合

[0445]

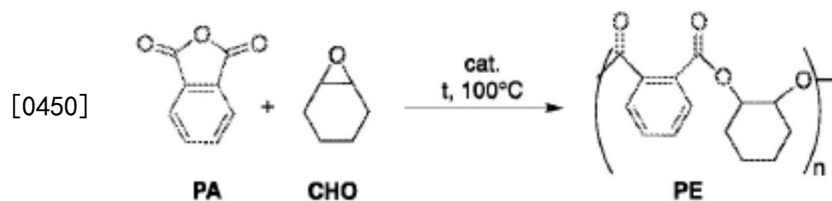
催化剂	催化剂 /CHO/LA	温度 (°C)	浓度	时间 (h)	转化率 ^a (%)	M_n^b (g/mol)	PDI ^d
$L^1Zn_2OAc_2$	1/10/100	80	1M	5	31	3700	1.26
$L^1Zn_2OAc_2$	1/10/100	100	1M	5	97	4100	2.07
$L^1Zn_2OAc_2$	1/0/100	100	1M	5	0	-	-
$L^1Zn_2OAc_2$	1/1/100	100	1M	5	3.4	210	1.21
$L^1Zn_2OAc_2$	1/2/100	100	1M	5	25	1150	1.20
$L^1Zn_2OAc_2$	1/5/100	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

[0446] ^a通过¹H NMR光谱确定单体的转化率;^b通过GPC在THF中确定实验 M_n ,利用聚苯乙烯标准物及LA的时间校准因子0.58确定绝对分子量;^c M_w/M_n 。

[0447] 图5描述了 $\ln\{[LA]_0/[LA]_t\}$ 对比时间的曲线,展示了由 $L^1Mg_2OAc_2$ /CHO系统引发的($cat/CHO/LA=1/10/100, 100^\circ C$),具有对丙交酯浓度一阶依赖的聚合物反应动力学。

[0448] 实施例8:黄氧化物和酸酐的共聚合

[0449] 以下反应说明了使用本发明的催化剂的环氧化物和酸酐的共聚合。



[0451] 表7:通过CHO/酸酐共聚合的聚酯的合成

[0452]

催化剂	CHO/酸酐 (当量/当量)	溶剂	T (°C)	时间 (h)	转化率 (%) ^a _b	% 聚酯 ^b	Mn ^c (g/mol)	PDI ^c
L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂	CHO / MA 100 / 100	甲苯 [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	甲苯 [M] ₀ = 1.25 M	100	22	27	90	5100, 2000	1.07 1.07
L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂	CHO / PA 800 / 100	纯的	100	20 ^d	>99 ^e	>99	4000	1.33
L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂	CHO / PA 800 / 100	纯的	100	6	52	88		
L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂	CHO / PA 100 / 100	甲苯 [M] ₀ = 2.5M	100	22	19	83	2570	1.20
L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂	CHO / PA 800 / 100	纯的	100	1	97 ^e	>99	12670, 5470	

[0453] a) 通过¹H NMR光谱确定; b) 评估CHO的消耗; c) 通过GPC, 利用聚苯乙烯标准物确定; d) 非优化的时间; e) 评估PA消耗。

[0454] 表8: 通过环氧苯乙烯(SO)/酸酐共聚合的聚酯的合成

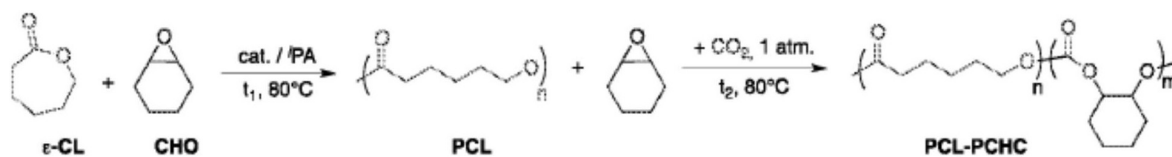
催化剂	SO/酸酐 (当量/当量)	时间 (h)	转化率 (%) ^a , b	% 聚合物 ^b	Mn ^c (g/mol)	PDI ^c
[0455] $L^1Zn_2(OAc)_2$	SO / MA 200 / 200	16 ^d	>95	81	3400	1.90
	SO / MA 500 / 500	6 ^e	>95	74	2980	1.51
	SO / PA 200 / 200	22 ^d	>95	77	2340	1.49

[0456] 反应条件:在甲苯中反应,100℃,[M]₀=2.5M,a)通过¹H NMR光谱确定;b)评估SO的消耗;c)通过GPC,利用聚苯乙烯标准物确定;d)非优化的时间;e)由ATR-IR监测。

[0457] 实施例9:聚酯-聚碳酸酯嵌段聚合物的合成

[0458] PCL-PCHC

[0459]



[0460] 表9:通过共聚合步骤的PCL-PCHC

	ϵ -CL / CHO	催化 剂 (当 量)	Co-cat (当 量)	t_1 (h)	ϵ -CL 转化率 (%) ^a	t_2 (h)	CHO 转化 率(%) ^a	TON	TOF (h ⁻¹)
[0461]	500 / 500	2	iPA (4 当 量)	0.5	94	20	23.2	115	5.8
	100 / 900	2	iPA (4 当 量)	3	94	16	34.4	310	19.4
	100 / 900	2	iPA (4 当 量)	2	93	16	66.5	698	37.4
	100 / 900	2	iPA (4 当 量)	2	-	20	51.3	461	23.1
	100 / 900	1	-	1	>99	21	53	477	22.7

[0462] 反应条件:在iPA(4当量)存在下的L¹Zn₂Ph₂(1当量),80℃,理想时间,纯的(作为溶剂的单体混合物)。a)通过¹H NMR光谱确定。

[0463] 图6为PCL-PCHC共聚物的¹H NMR谱图(CDC1₃,298K)。该曲线展示了当由催化剂1(表9,条目5)引发时,PCHC和PCL的形成。

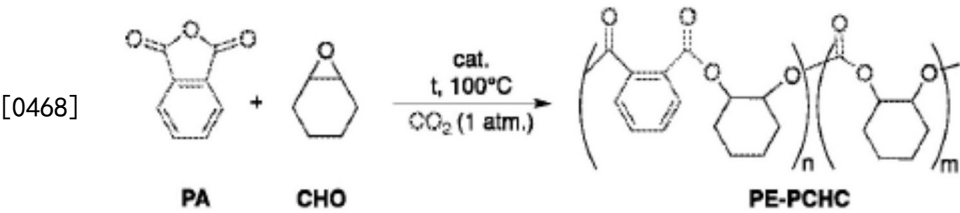
[0464] 表10:PCL-b-PCHC嵌段共聚物的表征

[0465]

E-CL / CHO	Mn ^a			Mn ^a		
	(g.mol ⁻¹)	PDI ^a	% 聚碳酸酯 ^b	(g.mol ⁻¹)	PDI ^a	% 聚碳酸酯 ^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			

[0466] a)通过GPC,利用聚苯乙烯标准物确定,b)通过比较PCL和PCHC信号,由¹H NMR光谱确定。

[0467] PE-PCHC (“一锅法”过程)



[0469] 表11:通过一锅法聚合过程得到的聚酯-聚碳酸酯嵌段共聚物

[0470]

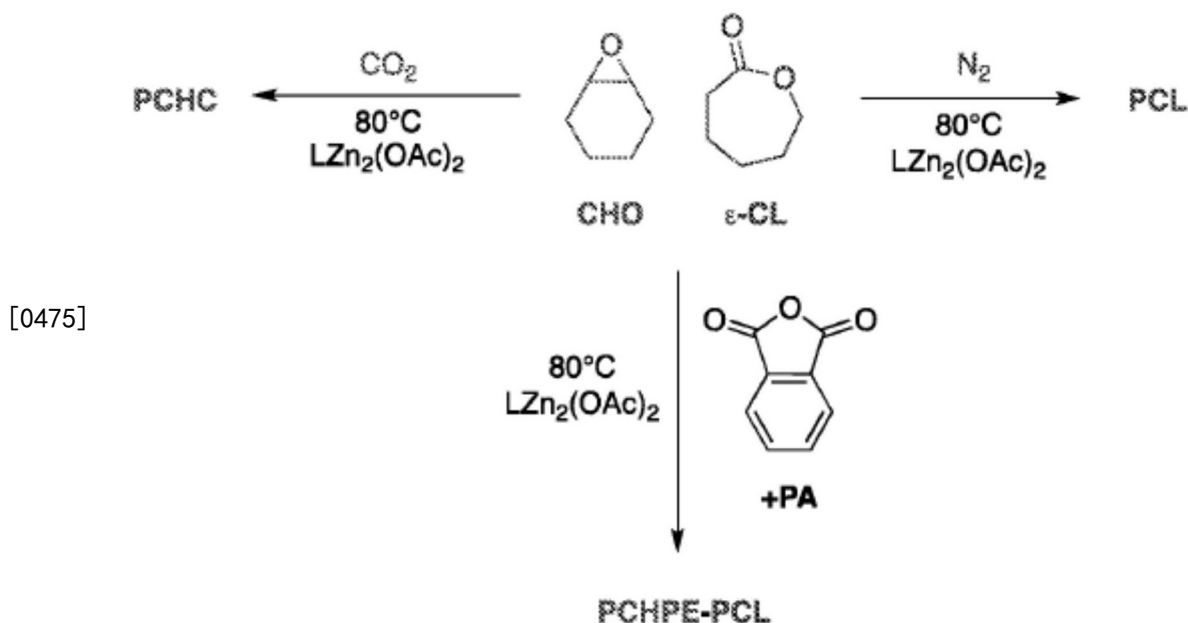
$\epsilon\text{-CL} /$ CHO (当量)	t (h)	CHO 的转化率 (%) ^a	% 聚合物 ^a	% 聚碳酸酯 ^a	TON	TOF (h ⁻¹)	Mn ^b	PDI ^b
100 / 900	21.8	15	81	75	134	6.1	3965	1.33
200 / 2000	22.2	18	91	96	362	16.5	4290	1.12

[0471] 反应条件: $L^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$ (1当量), 1atm CO_2 , 100°C, 理想时间, 纯的 (CHO作为溶剂)。
a) 由 ^1H NMR光谱确定, b) 通过GPC, 利用聚苯乙烯标准物确定。

[0472] 通过ATR-IR光谱监测表11中的第二反应 (见图7)。图7展示了当制备聚酯第一嵌段时, 消耗酸酐。一旦所有的酸酐单体消耗完, 聚酯的形成终止, 聚碳酸酯第二嵌段的形成开始。

[0473] 图8为利用配合物 $L^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$ 的三聚合反应的 ^1H NMR谱图。反应条件: 1:100:800. 催化剂: PA:CHO, 100°C, 1bar的 CO_2 。谱图展示了在PCHC形成之前, 已完全消耗完PA。因此, 在4h之后的等分试样测量表明PA的几乎完全的消耗 (由 ^1H NMR谱图) 以及没有形成PCHC。在反应的最后 (24h), 等分试样测量表明PCHC形成。

[0474] 实施例9: 由环氧化物、二氧化碳、酸酐和内酯单体制备聚合物



[0476] 表12:通过一锅法聚合过程获得的聚酯、聚碳酸酯和聚碳酸酯-聚酯嵌段共聚物

CHO	$\epsilon\text{-CL}$	CO_2	PA	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	转化率 (%)	Mn (g/mol)	PDI
-----	----------------------	---------------	----	---------------------------	----------	------------	---------------	-----

[0477]

900	100	1 atm.	-	80	15h	12.4	1040	1.08
400	200	-	50	100	10h	全部	8140	2.00
20	200	-	-	80	2h	全部	21040	1.41

[0478] 在 $\epsilon\text{-CL}$ 存在时PCHC的形成:将环氧环己烷(1.1mL, 10.75mmol)、 ϵ -己内酯(138.6 μL , 1.2mmol)和 $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ (10mg, 0.012mmol)添加至施兰克管中。将试管脱气,并加入 CO_2 ,在室温下搅拌30分钟。然后在 CO_2 气氛(1atm)中,将试管在 80°C 加热15h。在真空下,移除未反应的单体($\text{Mn}=1040\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.08$)。

[0479] 图9为 ^1H NMR谱图(CDCl_3 , 298K),展示了在 $\epsilon\text{-CL}$ 存在时,PCHC的形成,以及未形成PCL(4.00ppm)或醚键(3.45ppm)(表12,条目1)。

[0480] PCHPE-PCL的形成:将环氧环己烷(1mL, 10.0mmol)、 ϵ -己内酯(554 μL , 5.0mmol)、邻苯二甲酸酐(185.2mg, 0.625mmol)和 $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ (20mg, 0.025mmol)添加至施兰克管中。将试管在 100°C 加热并搅拌10h(由ATR-IR监控)。在真空下,移除未反应的单体($\text{Mn}=8140\text{g/mol}$, $\text{PDI}=2.00$)。

[0481] 图10展示了PCHPE-PCL形成的ATR-IR曲线。该附图展示了当聚酯嵌段形成时,酸酐被消耗。当所有的酸酐消耗完,发生内酯的开环。

[0482] PCL的形成(在10mol%的CHO存在时):将环氧环己烷(25 μL , 0.25mmol)、 ϵ -己内酯(277 μL , 2.5mmol)和 $\text{L}^1\text{Zn}_2\text{OAc}_2$ (10mg, 0.0125mmol)添加至施兰克管中。将试管在 80°C 加热并搅拌2h。在真空下,移除未反应的单体($\text{Mn}=21040\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.41$)。

[0483] 图11为 ^1H NMR谱图(CDCl_3 , 298K),展示了在CHO存在时,PCL的形成,而没有CHO的聚

合(在3.45ppm没有(聚)醚键)。

[0484] 实施例10:通过顺序添加单体制备聚(环亚己基碳酸酯-共己内酯)嵌段共聚物

[0485] A) 将环氧环己烷(2.3mL, 22.5mmol)、 ϵ -己内酯(277 μ L, 2.5mmol)和1(40mg, 50.0 μ mol)添加至施兰克管中。在298K将试管脱气,并加入CO₂。将试管在CO₂气氛中,298K保持几分钟,然后将试管加热至353K,同时连续反应搅拌,保持3.5h。然后通过15分钟内的6个真空-氮气循环从反应中去除CO₂。将试管在353K保持3h。通过¹H NMR谱图分析粗产物的样品,以确定转化率和选择性。在真空下去除未反应的单体,得到油性白蜡状产物。 $M_n=3,490\text{g/mol}$, $PDI=1.48$ 。

[0486] B) 将环氧环己烷(2.3mL, 22.5mmol)、 ϵ -己内酯(277 μ L, 2.5mmol)和1(40mg, 50.0 μ mol)添加至施兰克管中。在298K将试管脱气,并加入CO₂。将试管在CO₂气氛中,298K保持几分钟,然后将试管加热至353K,同时连续反应搅拌,保持4h。然后通过15分钟内的6个真空-氮气循环从反应中去除CO₂。将试管在353K保持2h。通过¹H NMR谱图分析粗产物的样品,以确定转化率和选择性。在真空下去除未反应的单体,得到油性白蜡状产物。 $M_n=2,349\text{g/mol}$, $PDI=1.49$ 。

[0487] 图12为展示根据实施例10-B描述的条件形成的PCHC-PCL的分析的SEC堆叠图。“PCHC”曲线展示了4h后取出的溶液的分析,这展示了10%CHO转化率及 $M_n=530\text{g/mol}$ 的PCHC的形成,在此刻,移除CO₂,导致CL ROP, 2h之后,取出第二部分溶液,展示了CL的>99%的转化率,以及 $M_n=2350\text{g/mol}$ 的PCHC-PCL的形成;

[0488] 图13为红外共振强度的变化曲线,其中PCHC-PCL通过以下形成:1)通过CHO/CO₂的ROCOP(开环共聚),2)移除CO₂,和3)CL的ROP。

[0489] 实施例9:使用各种环氧化物作为用于PCL制备的转换试剂(switch reagent)

[0490] 将LZn₂(OAc)₂(1当量)、 ϵ -己内酯(200当量)和环氧化物(800当量)添加至施兰克管中。

[0491] 将混合物加热至80℃,保持3h。3h之后,取NMR溶液,以确定转化率,通过真空去除过量的环氧化物。用甲醇从THF中沉淀出聚合物。

[0492] 表13:由催化剂/环氧化物系统^a引发的 ϵ -CL的开环聚合

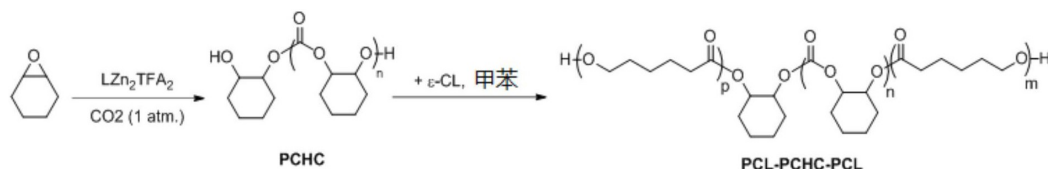
[0493]

催化剂/环氧化物 /ε-CL	环氧化物	溶剂	转化率 ^a (%)	Mn ^b (g/mol)	PDI ^b
1/800/200	SO	纯的 ^c	99	5336	1.28
1/800/200	VCHO	纯的 ^c	90	9486	1.4
1/10/100	SO	甲苯 [ε-CL] = 1 M	99	21040	1.6
1/10/100	VCHO	甲苯 [ε-CL] = 1 M	90	13470	1.5

[0494] a) 反应条件: 80 °C, 3h; b) 由 ¹H NMR 谱图确定; c) 由用聚苯乙烯标准物校准的 GPC; c) 混合的环氧化物作为溶剂, VCHO = 4-乙烯基环氧环己烷; SO = 环氧苯乙烯。

[0495] 实施例10: 三嵌段 PCL-PCHC-PCL 的形成

[0496]



[0497] 将 $\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{TFA})_2$ 和 CH0 添加至施兰克管中。在将环氧环己烷在 1 atm 的 CO_2 中, 80 °C 下, 放置 16h 之前, 对其进行脱气。去除二氧化碳, 并用氮气取代。添加甲苯, 并使其溶解于 PCHC 中, 然后加入理想量的 ϵ -己内酯。一旦反应完成, 通过真空去除溶剂, 并添加过量的甲醇将聚合物从 THF 中沉淀出。

[0498] 表14: 三嵌段 PCL-PCHC-PCL 的形成

[0499]

条目	CHO (eq.)	ϵ -CL (eq.)	[ϵ -CL] ^a	转化率 ^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)

[0500] 反应条件: i) $L^1Zn_2(TFA)_2$, 18h, 1atm CO_2 , 80°C; ii) 添加甲苯和 ϵ -CL, 3h, N_2 ; a) ϵ -CL在甲苯中的转化率; b) 由 1H NMR谱图确定; c) 由利用聚苯乙烯标准物校准的GPC确定; d) 纯化之前的粗聚合物; e) 纯化之后THF/甲醇。TFA=三氟乙酸乙酯($OCOCF_3$)。

[0501] 图14展示了SEC曲线, 展示了如表14, 条目1中描述的PCHC和纯化的PCL-PCHC-PCL的分子量分布。

[0502] 图15为展示粗的PCL-PCHC-PCL和纯化的PCL-PCHC-PCL中的碳酸酯含量的 1H NMR谱图。与嵌段共聚物的形成一致的相对强度(碳酸酯含量)没有明显区别。

[0503] 图16为展示表14的条目2中描述的PCHC和粗的PCL-PCHC-PCL的分子量分布的SEC曲线。

[0504] 实施例11: 在链转移剂(CTA)存在时的 ϵ -CL的聚合

[0505] 在乙二醇(EG)存在时, CHO作为溶剂时的 ϵ -CL的聚合: 将催化剂、环氧环己烷(1000当量)、 ϵ -己内酯(200当量)和乙二醇(10当量)添加至施兰克管中。将混合物加热至80°C, 保持2h, 然后通过真空去除过量的环氧环己烷。用甲醇从THF中沉淀出聚合物。

[0506] 在乙二醇(EG)存在时, 甲苯作为溶剂时的 ϵ -CL的聚合: 将催化剂、环氧环己烷(40当量)、 ϵ -己内酯(400当量)和乙二醇(30当量)添加至施兰克管中。将混合物加热至80°C, 保持2h, 然后通过真空去除过量的环氧环己烷。用甲醇从THF中沉淀出聚合物。

[0507] 表15: 在CTA存在时 ϵ -CL的聚合

条目	ϵ -CL (当量)	CHO (当量)	EG (当量)	$[\epsilon\text{-CL}]^a$ (mol/L)	转化率 _b (%)	$M_{n(\text{exp})}^c$	PDI ^c
P10	100	1000	-	-	100	2779	1.36
[0508] 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

[0509] 反应条件:80℃,2h;a) ϵ -CL在甲苯中的浓度;b) 由¹H NMR谱图确定;d) 由利用聚苯乙烯标准物校准的GPC确定。

[0510] 图17为不存在乙二醇的纯的CHO中得到的PCL的MALDI TOF质谱(表15,P10)。用 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{K}]^+ = [(114.07)_n + 116.16 + 39.1]^+$ 计算多元醇系列。

[0511] 图18为在存在乙二醇的甲苯中得到的PCL的MALDI TOF质谱(表15,P29);用 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + \text{K}]^+ = [(114.07)_n + 63.04 + 39.1]^+$ 计算方形系列;用 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{K}]^+ = [(114.07)_n + 116.16 + 39.1]^+$ 计算圆形系列。

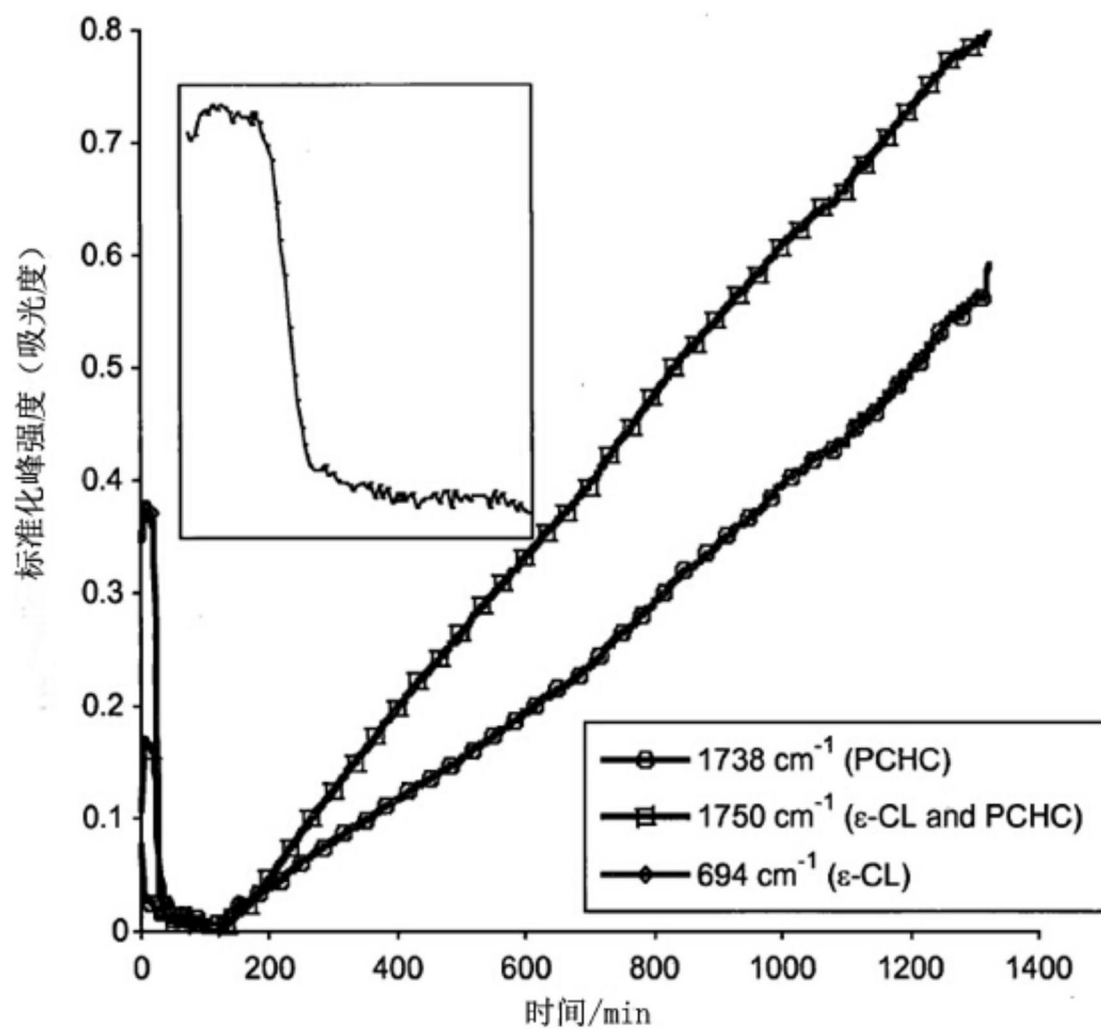


图1

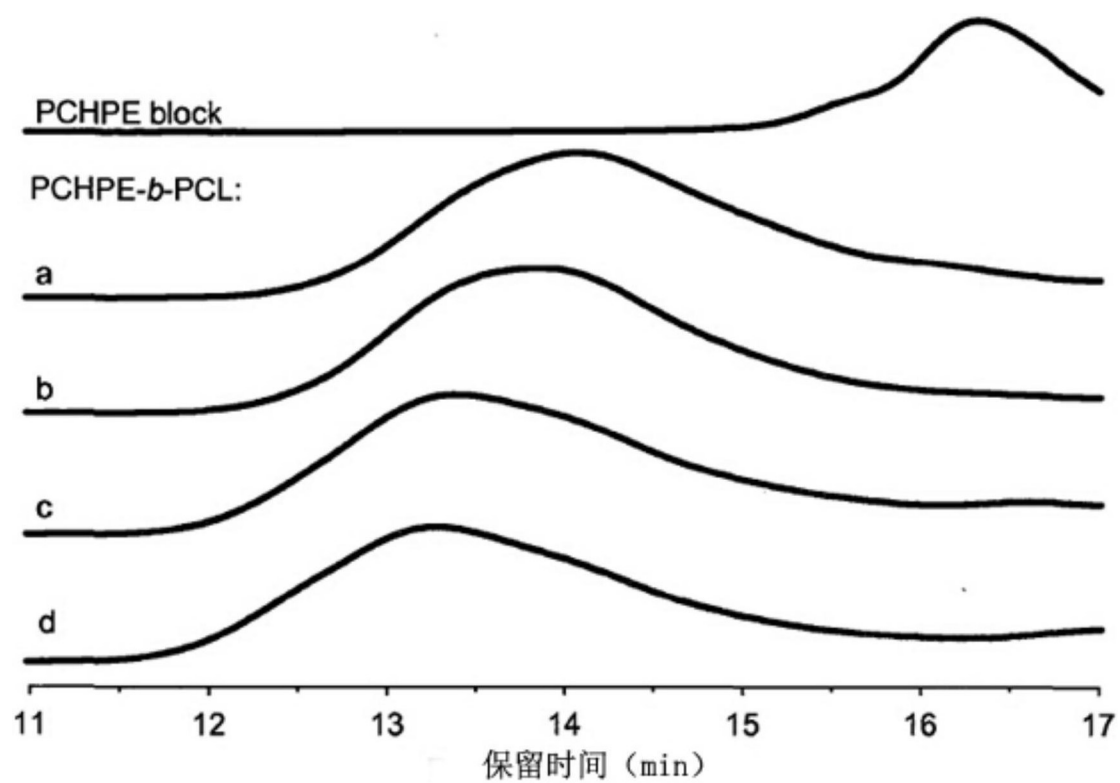


图2

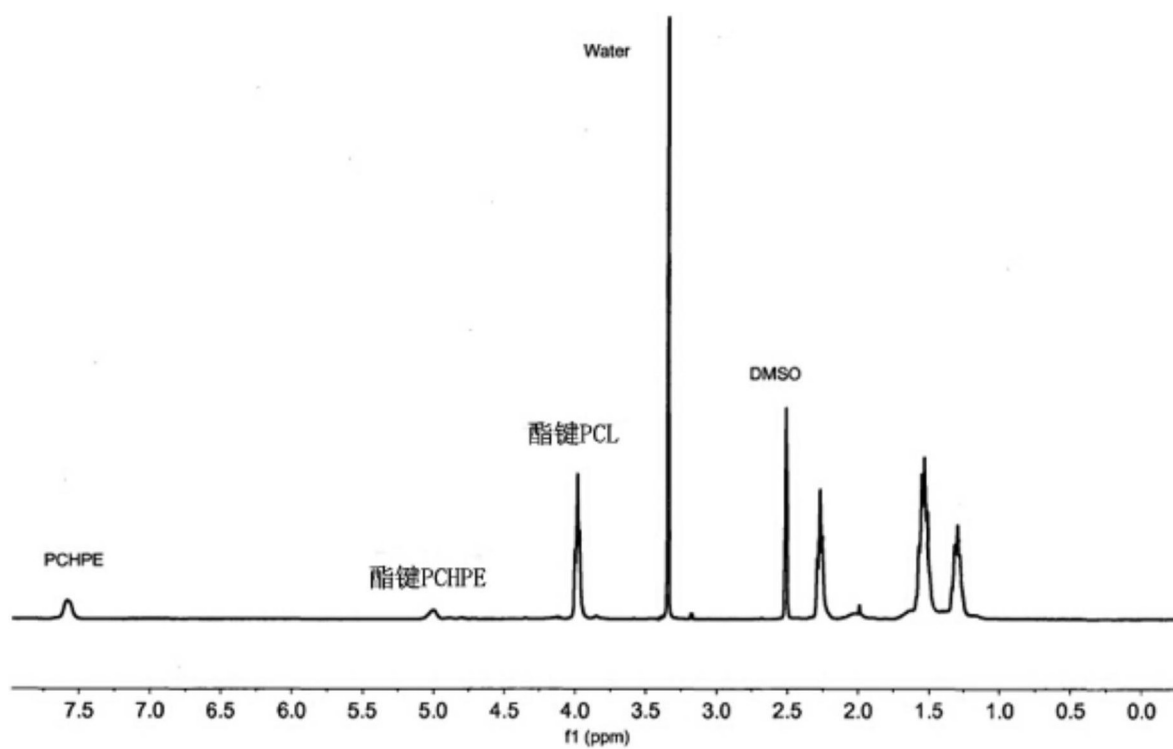


图3

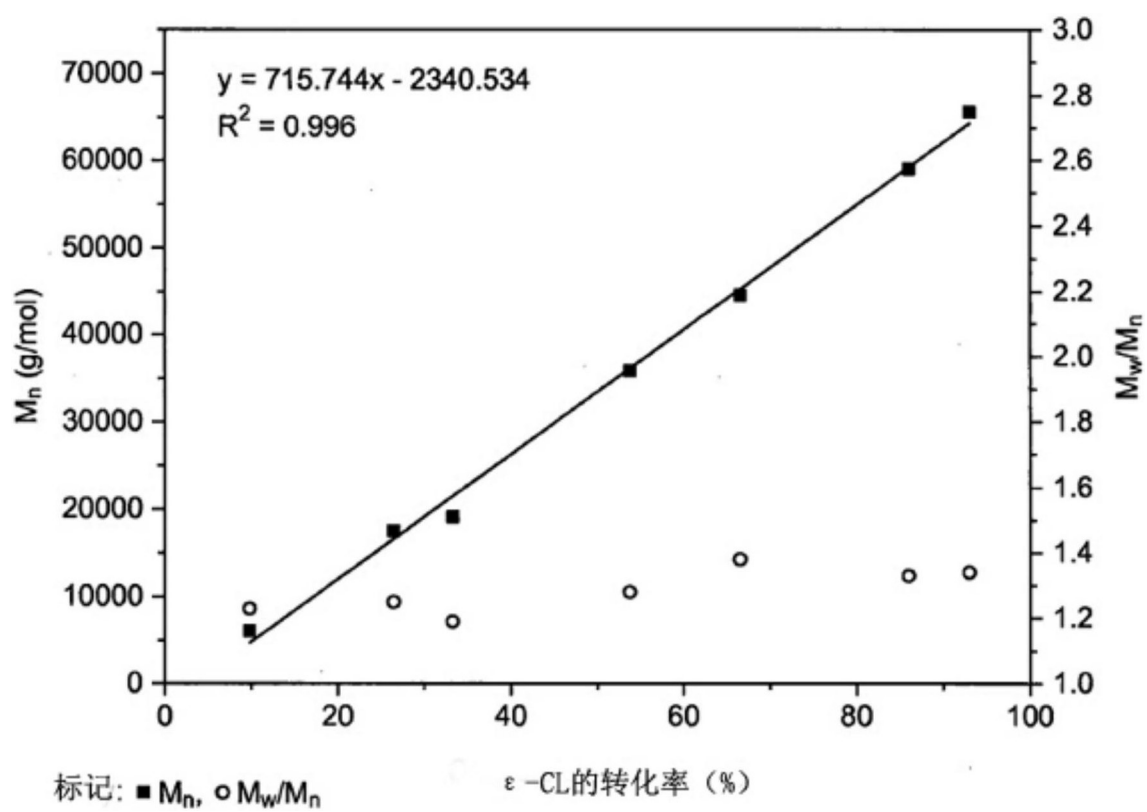


图4

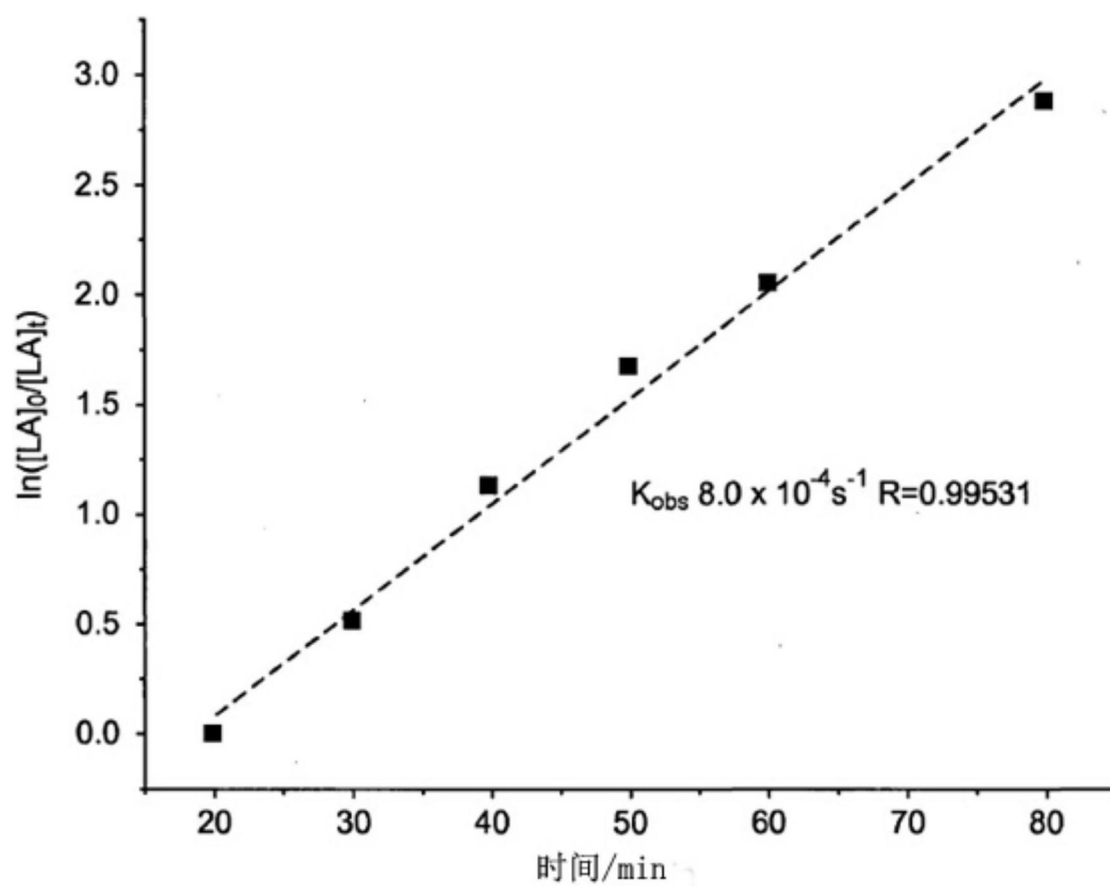


图5

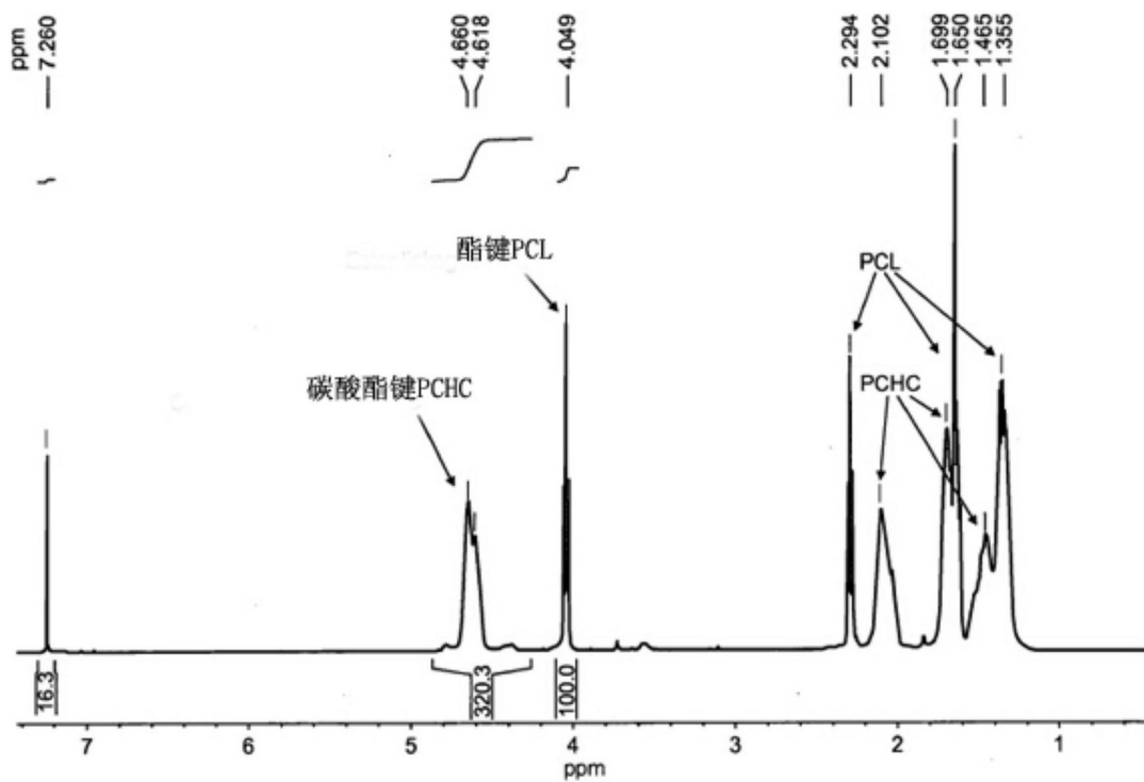


图6

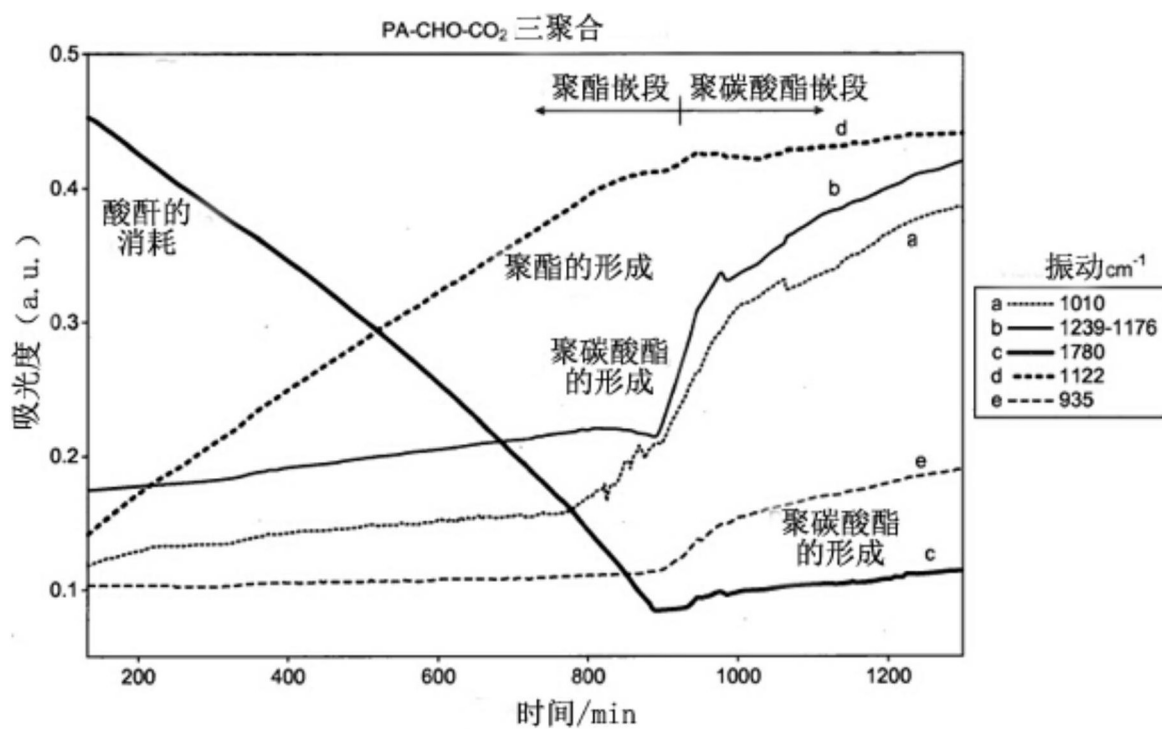


图7

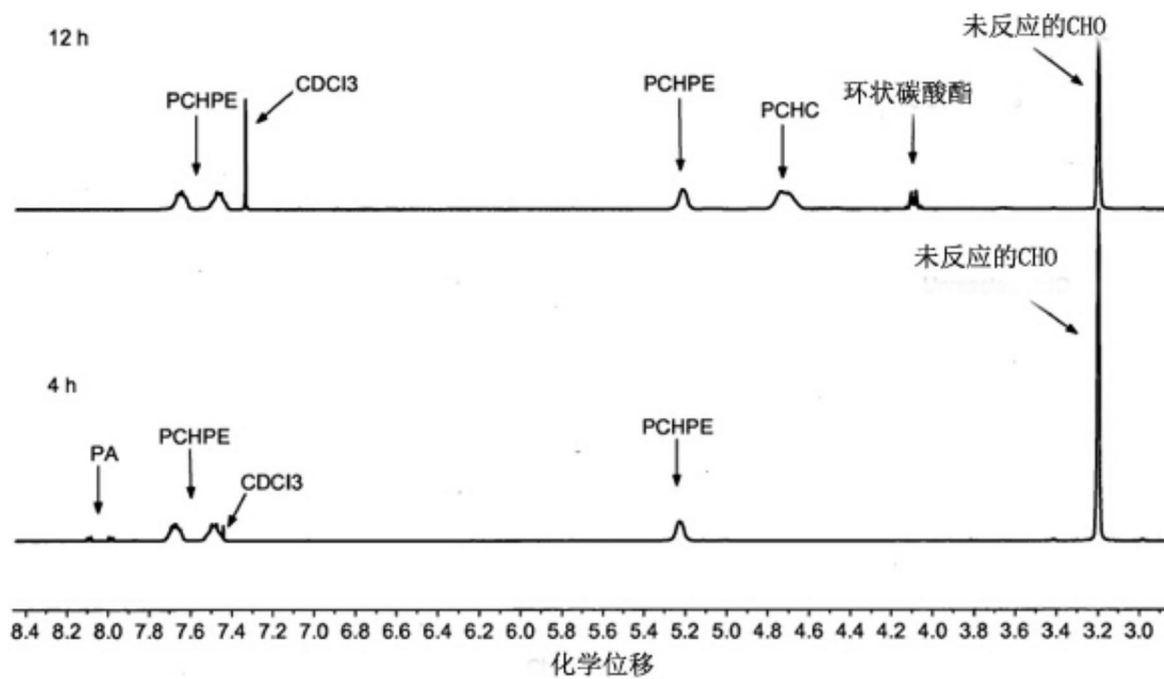


图8

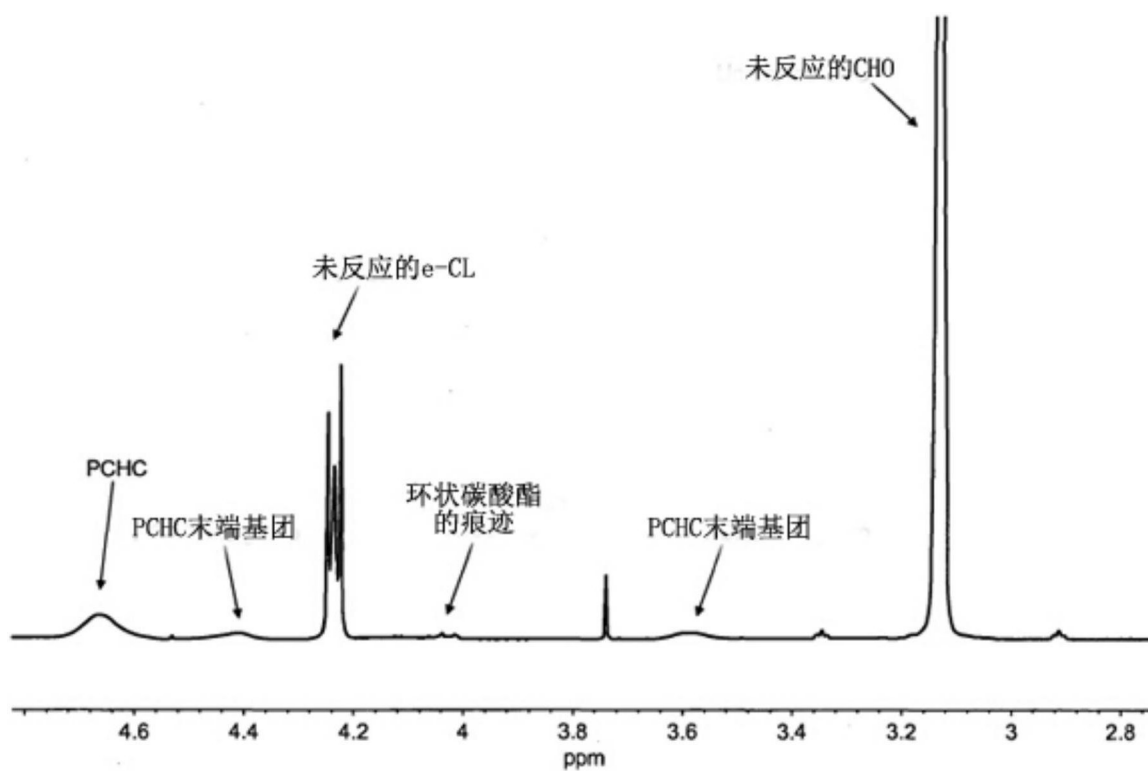


图9

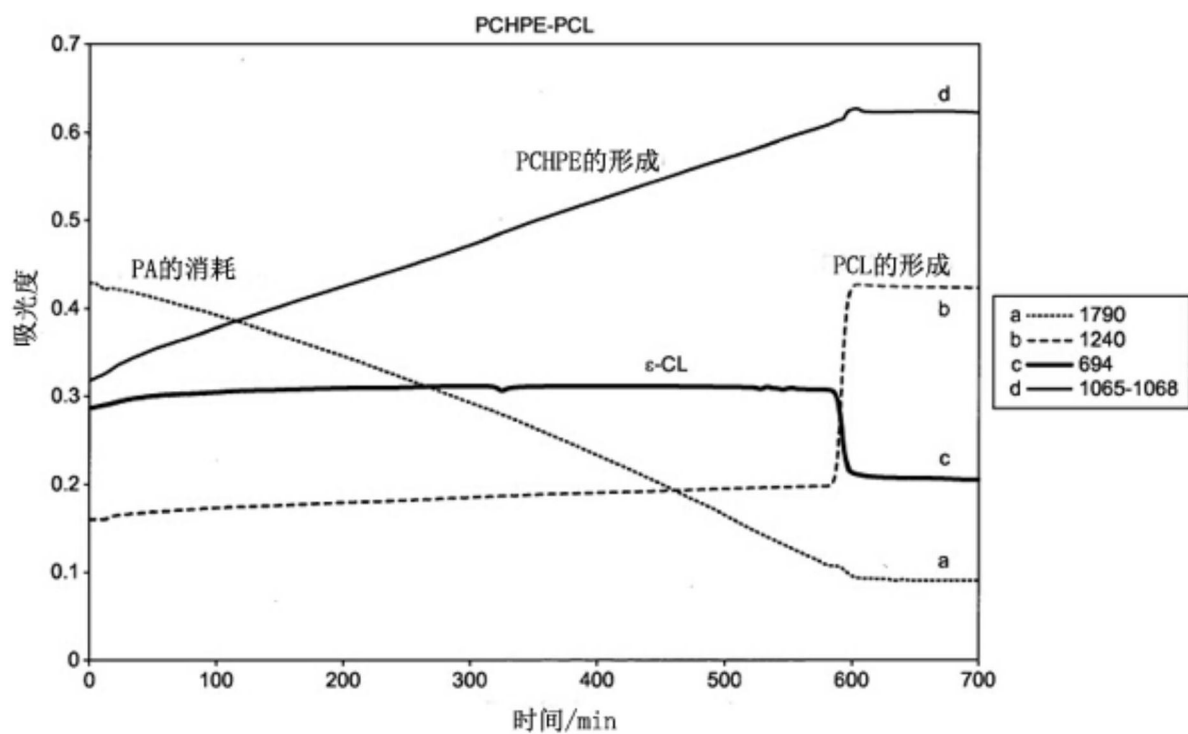


图10

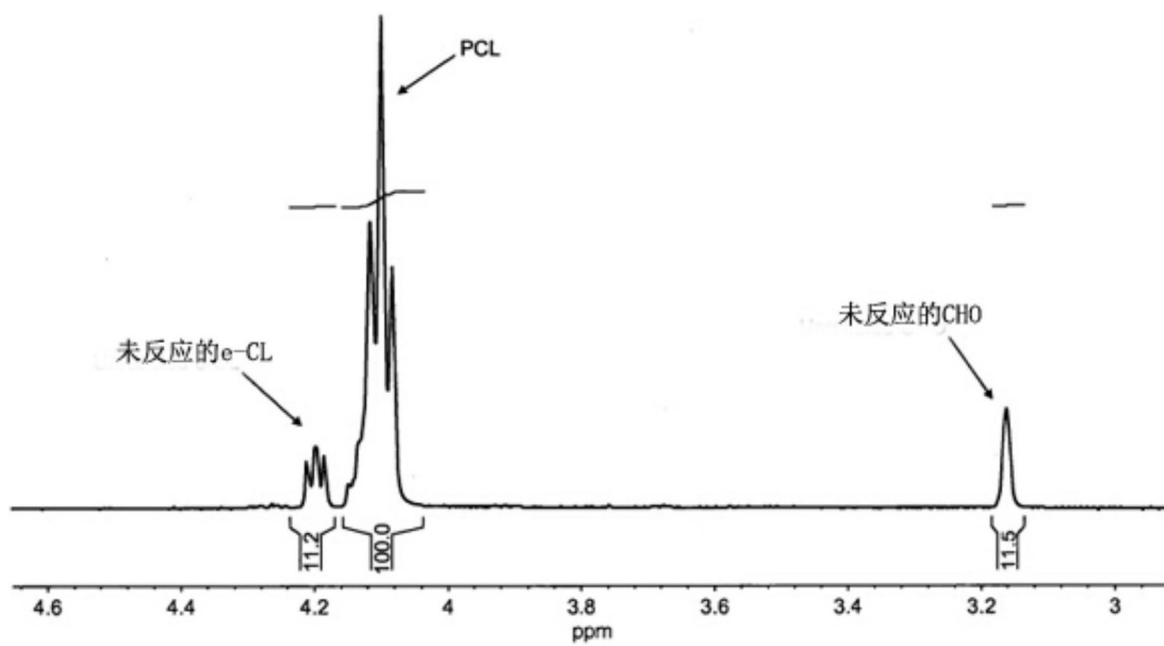


图11

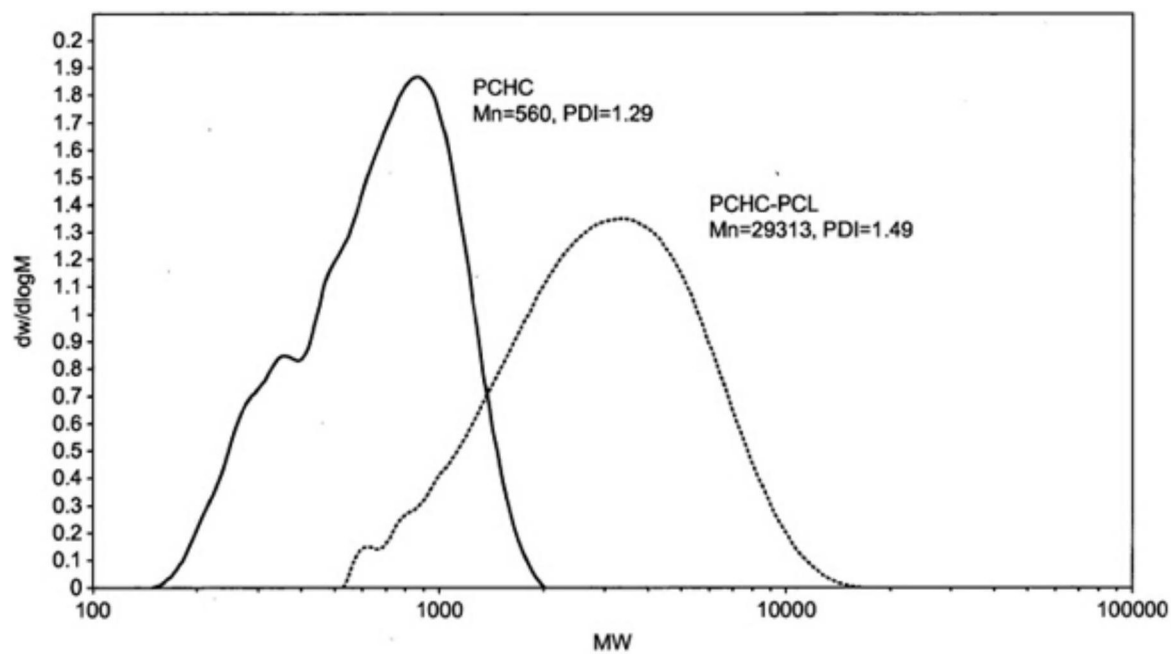


图12

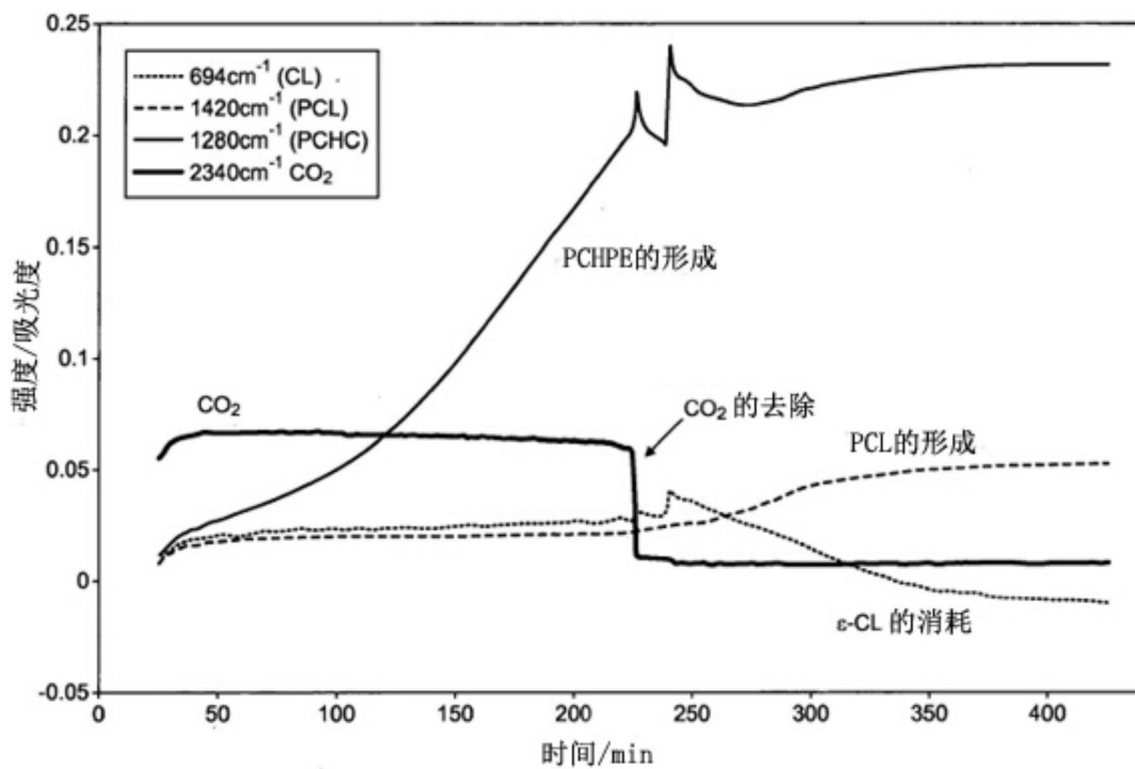


图13

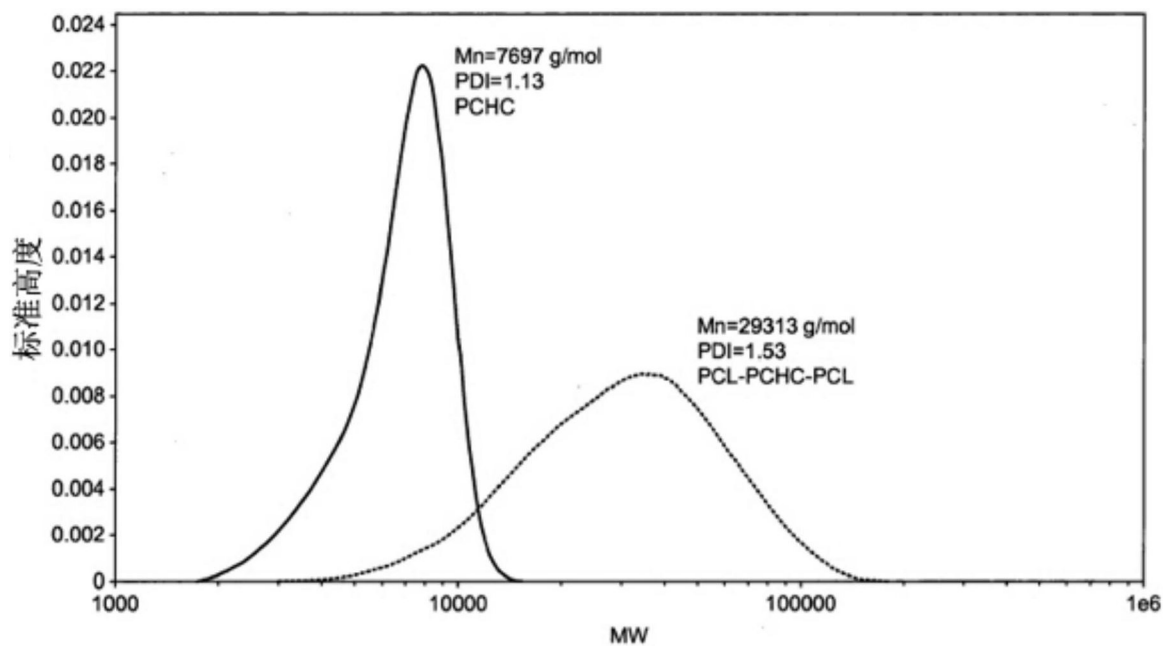


图14

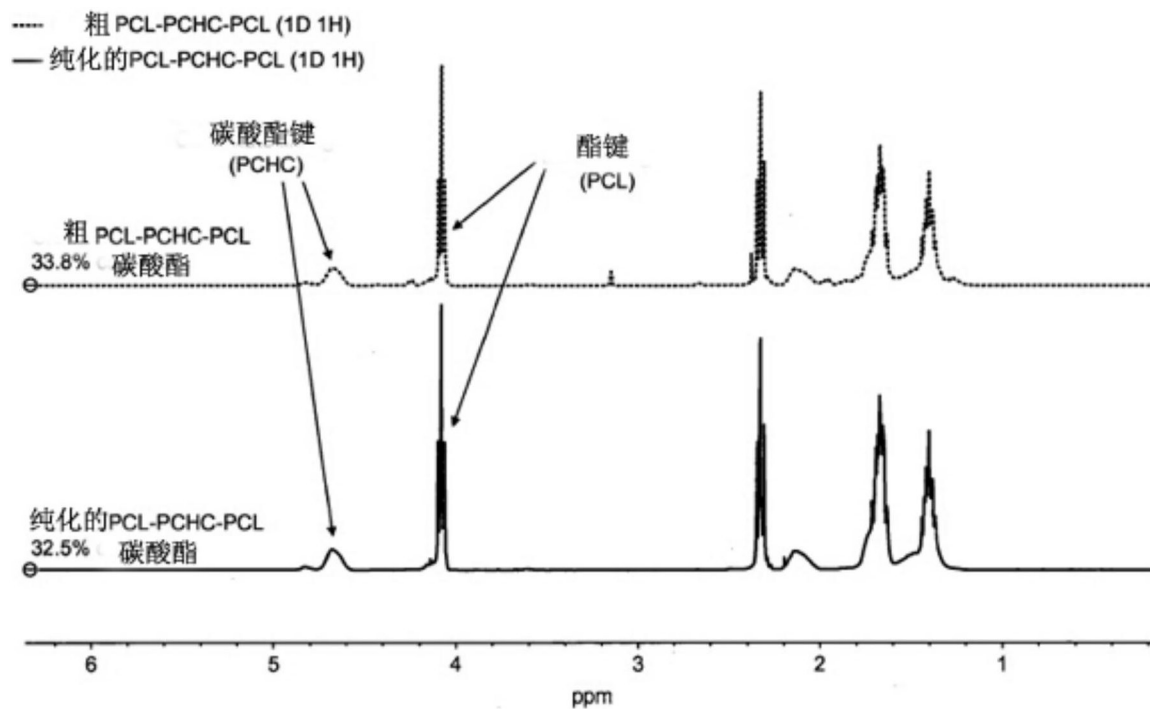


图15

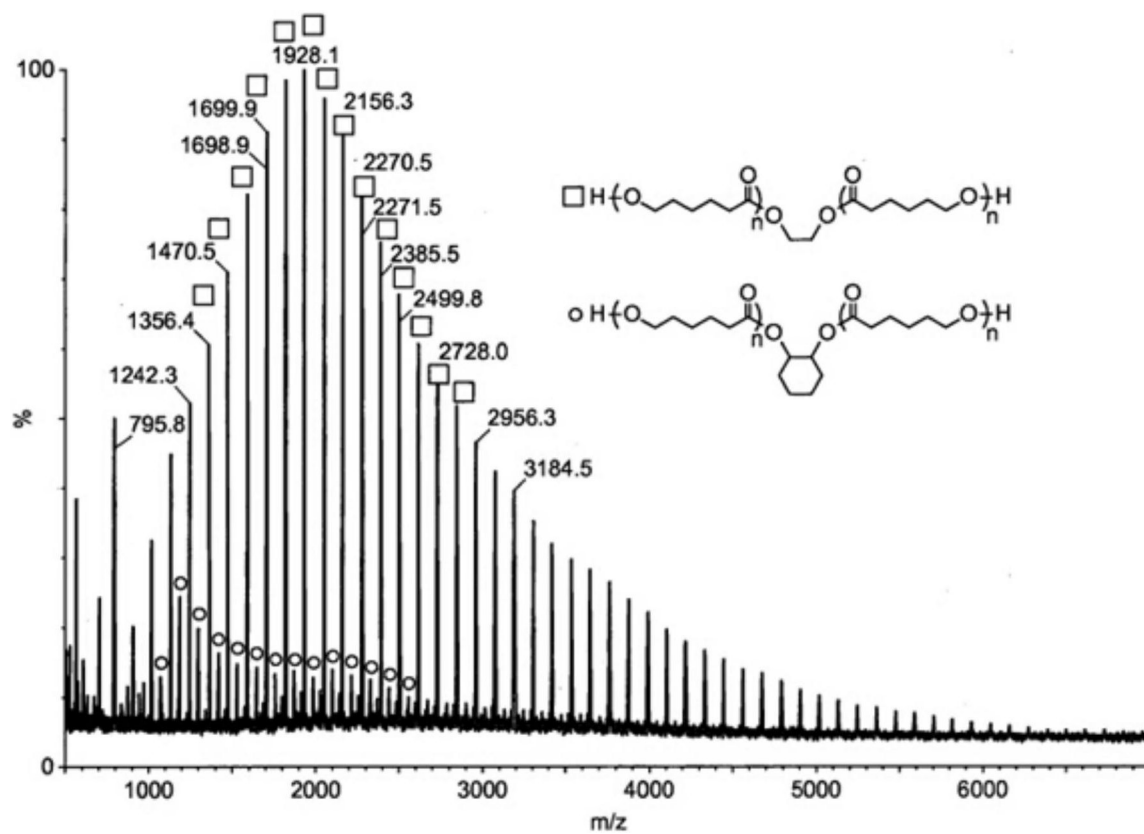


图18

Abstract

The present invention provides methods for producing block copolymers, either by the sequential addition of monomers, or using a "one-pot" method. The invention also relates to novel methods for producing polyesters by ring opening lactides and/or lactones and by copolymerising anhydrides and epoxides.