



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104193980 B

(45)授权公告日 2018.11.13

(21)申请号 201410374566.0

(22)申请日 2009.05.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104193980 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据
61/052,061 2008.05.09 US

(62)分案原申请数据
200980116520.6 2009.05.06

(73)专利权人 康奈尔大学
地址 美国纽约州

(72)发明人 杰夫·卡奥迪 史考特·艾伦
安藤刚

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

代理人 容春霞

(51)Int.Cl.

C08G 64/34(2006.01)

C08G 64/02(2006.01)

C08G 64/18(2006.01)

(56)对比文件

US 2008/0108499 A1,2008.05.08,

CN 1887934 A,2007.01.03,

CN 101020747 A,2007.08.22,

Hiroshi Sugimoto et al..Recent progress in the synthesis of polymers based on carbon dioxide.《Pure Appl. Chem.》.2006,第78卷(第10期),第1823-1834页.

Eun Kyung Noh et al..Two Components in a Molecule: Highly Efficient and Thermally Robust Catalytic System for CO₂/Epoxide Copolymerization.《JACS》.2007,第129卷第8082-8083页.

审查员 姜方志

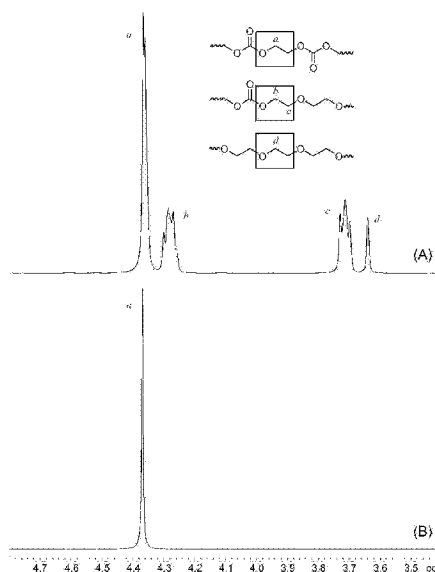
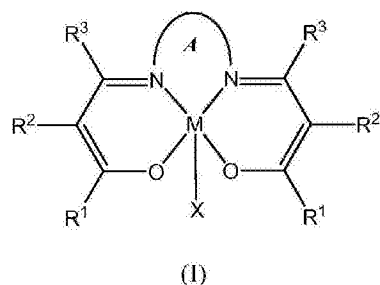
权利要求书12页 说明书71页 附图4页

(54)发明名称

环氧乙烷与二氧化碳的聚合物

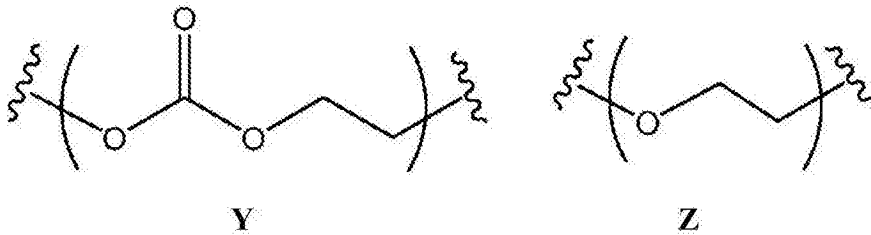
(57)摘要

本发明部分涉及通过环氧乙烷(EO)与二氧化碳(CO₂)在金属络合物存在下反应来合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法。本发明还提供新颖的金属络合物。一方面,所述金属络合物具有式(I),其中R¹、R²、R³、M、X和环A如本文所定义。

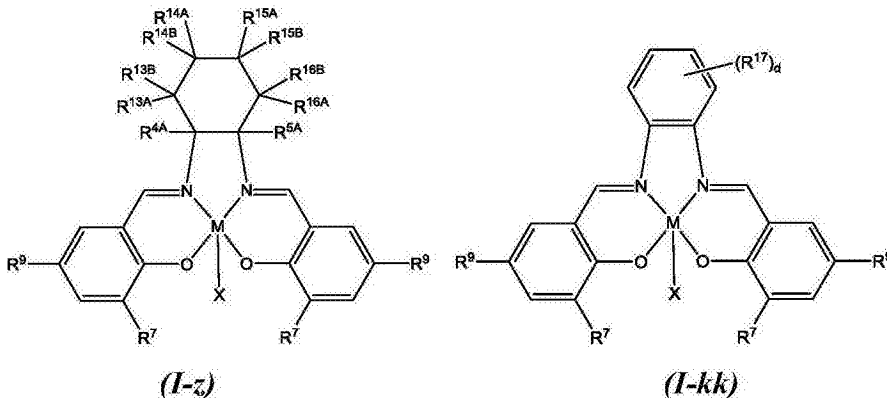


1. 一种合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法,

其中所述聚合物是由Y和任选存在的Z构成,Y的百分含量大于Z的百分含量,且所述聚合物具有大于95%的Y,



所述方法包含使环氧乙烷与二氧化碳在金属络合物存在下反应的步骤,其中所述金属络合物具有式(I-z)或(I-kk):



其中:

M是选自锌、钴、铬、铝、钛、钨或锰的金属;

X不存在或是亲核配位基;

R^7 和 R^9 独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团;

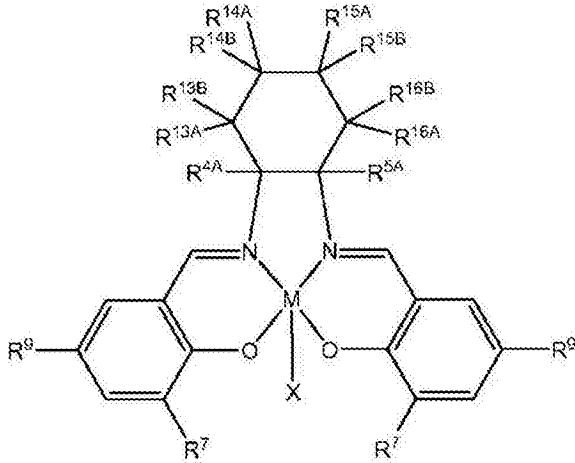
其中 R^7 的A值大于 R^9 的A值;

R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 和 R^{16B} 独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基;和/或,任选 R^{13A} 与 R^{13B} ,和/或 R^{14A} 与 R^{14B} ,和/或 R^{15A} 与 R^{15B} ,和/或 R^{16A} 与 R^{16B} 任选连接形成氧代基(=O)、肟基(=NOR^a)、亚胺基(=NN(R^a)₂)、烯基(=C(R^b)₂)和/或3元到6元螺环,其中R^a和R^b在各情况下独立地为氢或任选经取代的脂肪族基团,其中任选两个R^a基团或两个R^b基团连接形成5元到6元环;

其中 R^{17} 在各情况下独立地选自氢、卤素、-OR^c、-OC(=O)R^c、-OC(=O)OR^c、-OC(=O)N(R^d)₂、-OSO₂R^d、-C(=O)OR^c、-C(=O)N(R^d)₂、-CN、-CNO、-NCO、-N₃、-NO₂、-N(R^d)₂、-N(R^d)C(=O)OR^c、-N(R^d)C(=O)R^c、-N(R^d)SO₂R^d、-SO₂R^d、-SOR^d、-SO₂N(R^d)₂、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,其中R^c在各情况下独立地为任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,且R^d在各情况下独立地为氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基;和/或彼此相邻的两个R¹⁷基团连接形成任选经取代的5元到6元环;且

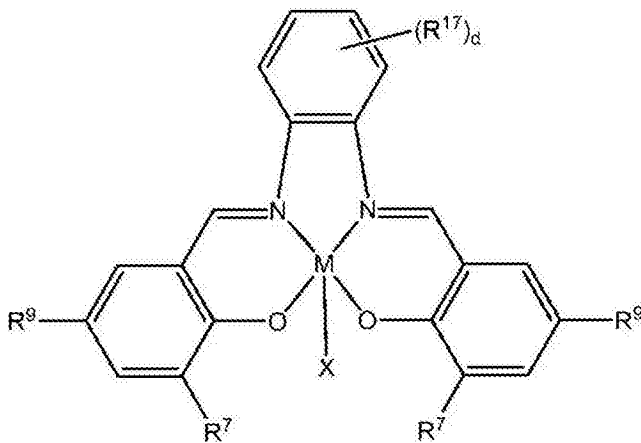
d为0到4。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属络合物具有下式:



(I-z)

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属络合物具有下式:



(I-kk)

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其中

- (a) R^7 是任选经取代的 C_{1-10} 脂肪族基团,或
- (b) R^9 是任选经取代的 C_{1-10} 脂肪族基团,或
- (c) 所述 R^7 的A值大于 2.5kcal/mol 。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中 R^7 是任选经取代的 C_{1-10} 烷基。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中 R^7 选自甲基、三氯甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、新戊基、戊基、三苯甲基、金刚烷基、2,3-二甲基-2-丁基、苯甲基和异丙苯基。

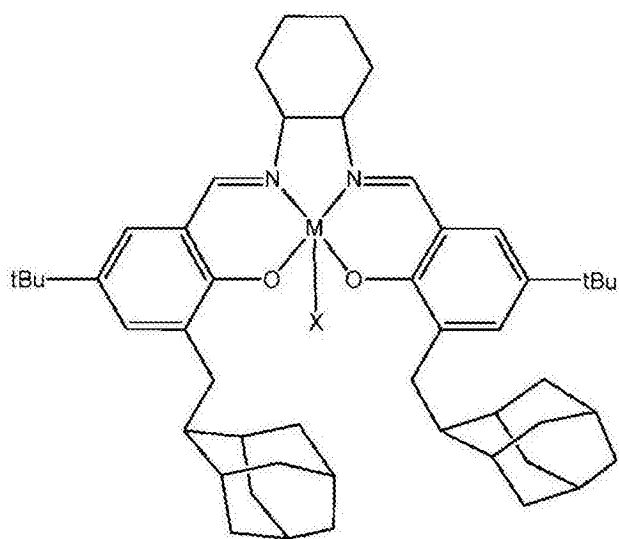
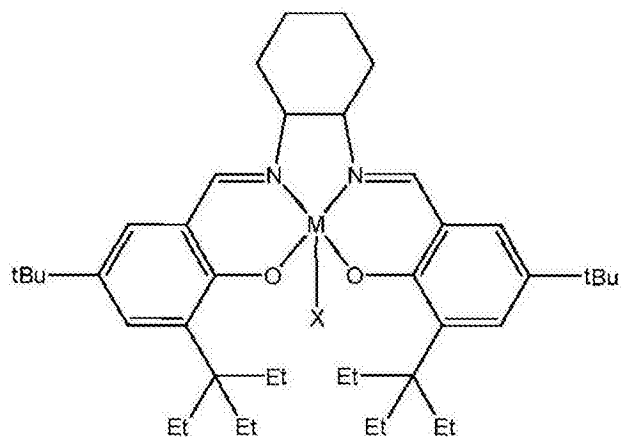
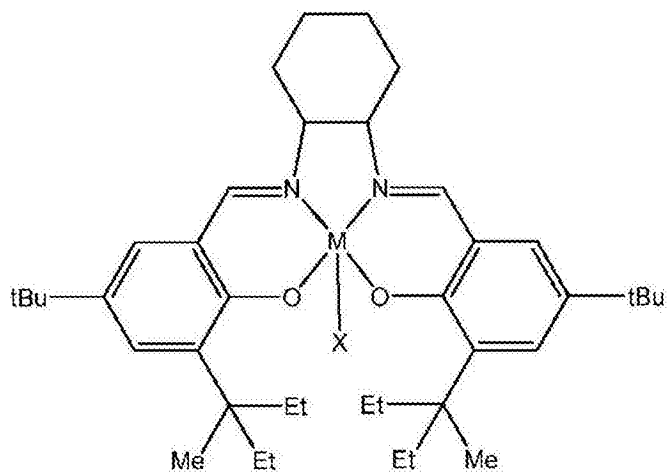
7. 根据权利要求4所述的方法,其中 R^9 是任选经取代的 C_{1-10} 烷基。

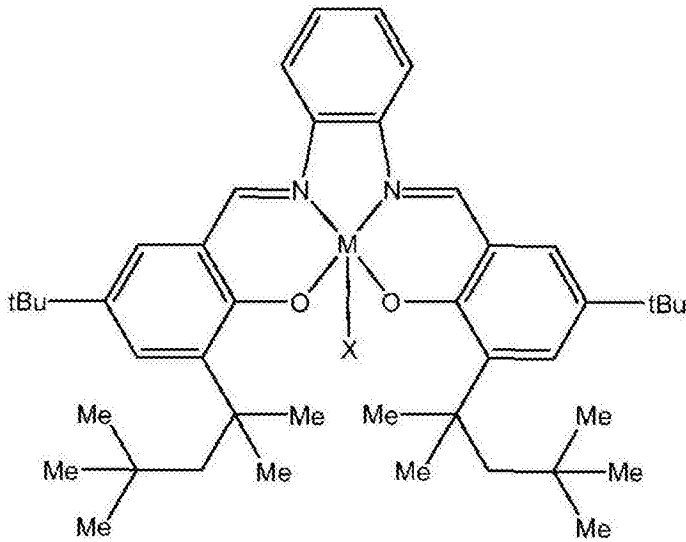
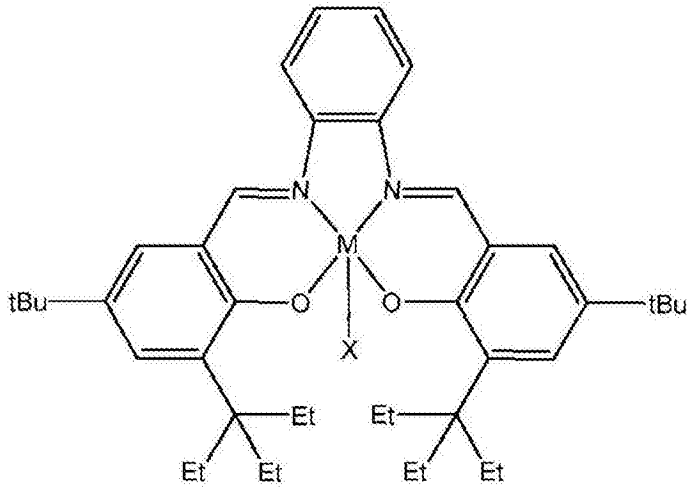
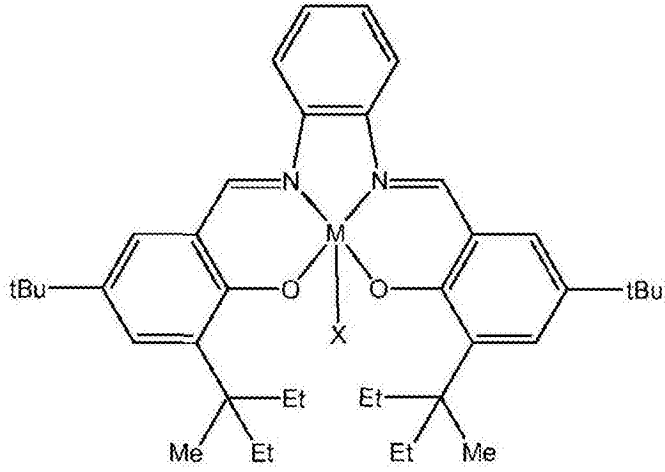
8. 根据权利要求7所述的方法,其中 R^9 选自甲基、三氯甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、新戊基、戊基、三苯甲基、金刚烷基、2,3-二甲基-2-丁基、苯甲基和异丙苯基。

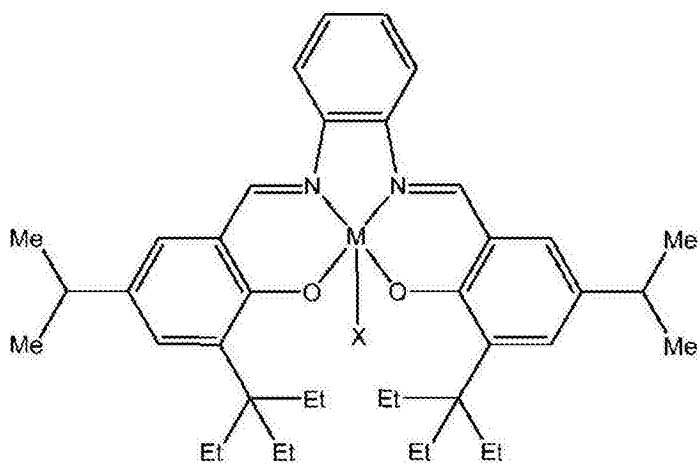
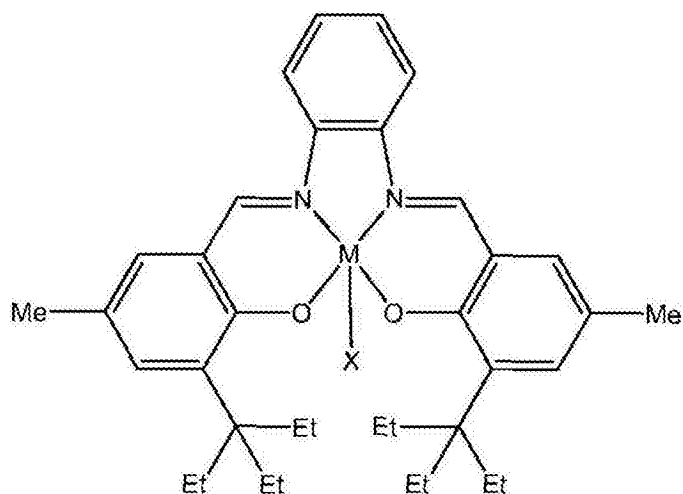
9. 根据权利要求4所述的方法,其中所述 R^7 的A值是所述 R^9 的A值的至少1.5倍。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述 R^7 的A值大于 2.5kcal/mol 。

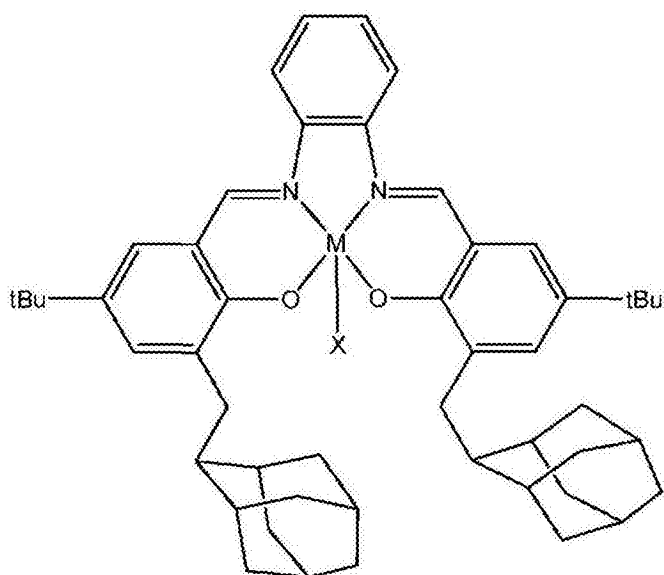
11. 根据权利要求4所述的方法,其中所述 R^9 的A值小于2.5kcal/mol。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属络合物选自以下任一式:







和



。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中M是钴。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中X不存在或是选自以下组成的群组:

$-OR^x$ 、 $-SR^x$ 、 $-O(C=O)R^x$ 、 $-O(C=O)OR^x$ 、 $-O(C=O)N(R^x)_2$ 、 $-N(R^x)(C=O)R^x$ 、 $-NC$ 、 $-CN$ 、卤基、 $-N_3$ 、 $-O(SO_2)R^x$ 和 $-OPR^x_3$,其中各 R^x 独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中X是 $-O(C=O)C_6F_5$ 、 $-O(C=O)C_6H_5$ 、 $-O(C=O)CF_3$ 、 $-O(C=O)CH_3$ 、 $-NC$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-Cl$ 或 $-Br$ 。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中X是 $-O(C=O)C_6F_5$ 。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应进一步包含助催化剂,其中所述助催化剂是盐。

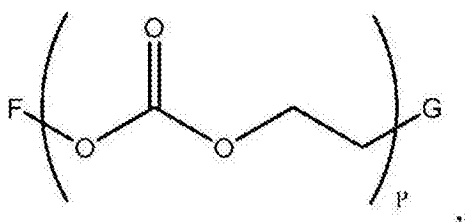
18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述盐是铵盐、磷盐或砷盐。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述铵盐是 $(n-Bu)_4NCl$ 、 $(n-Bu)_4NBr$ 、 $(n-Bu)_4NN_3$ 、双(三苯基正膦亚基)氯化铵($[PPN]Cl$)、 $[PPN]Br$ 或 $[PPN]N_3$ 。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物具有大于99%的Y。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述聚合物是100%的Y和0%的Z。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物具有下式:



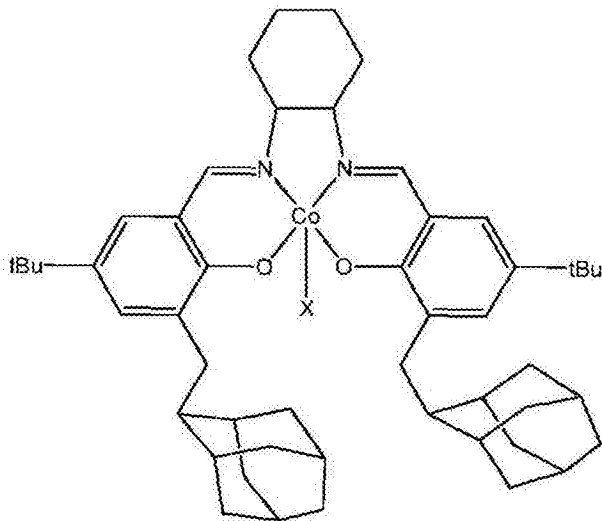
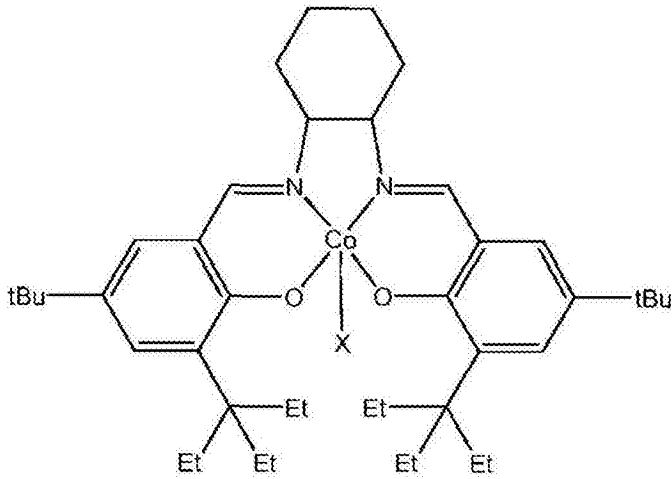
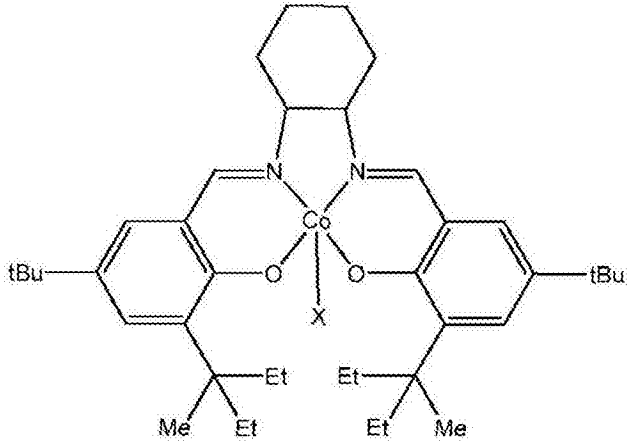
P是介于10到15,000之间且包括15和15,000的整数;且

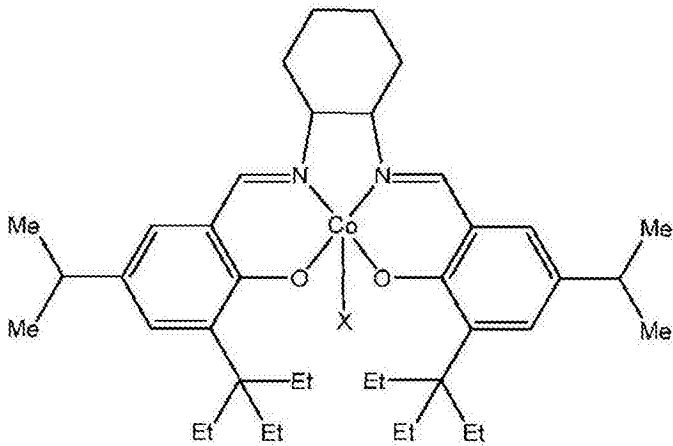
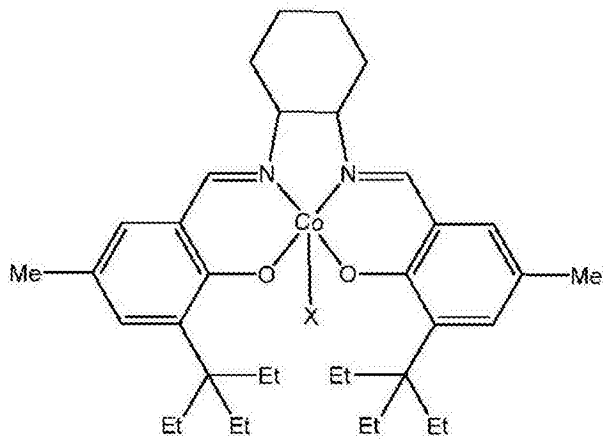
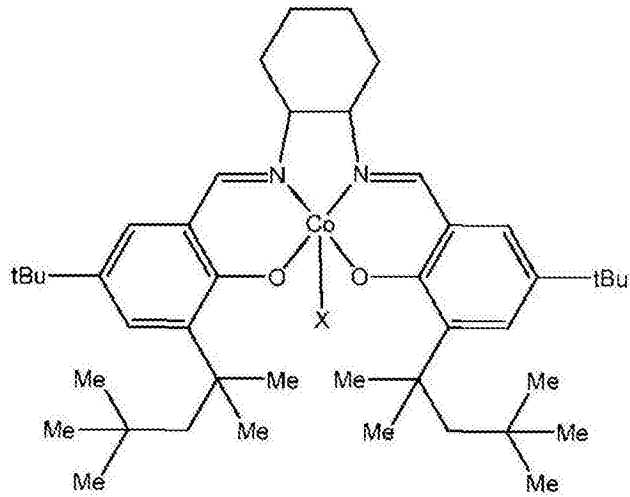
F和G各独立地为适合的封端基团。

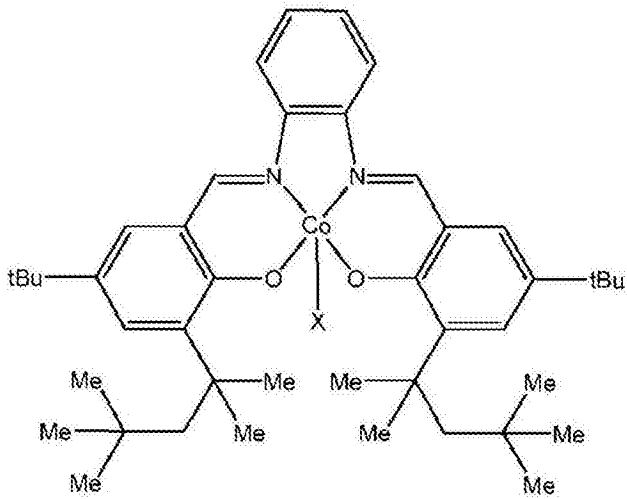
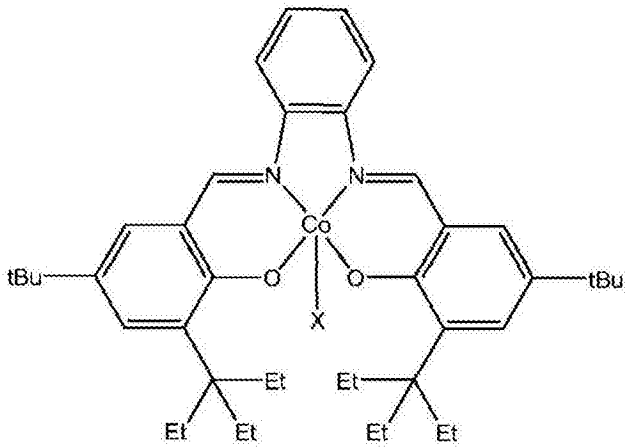
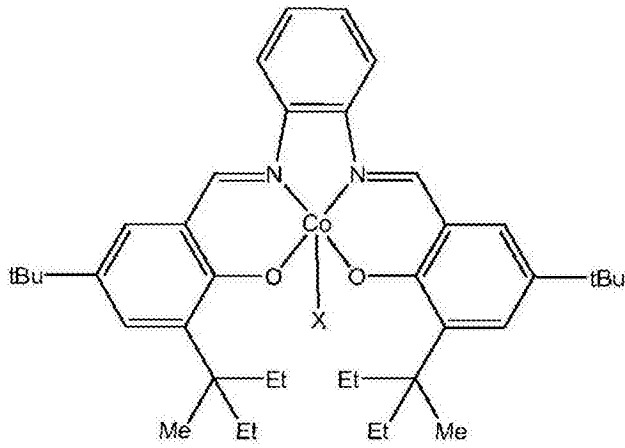
23. 一种合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法,

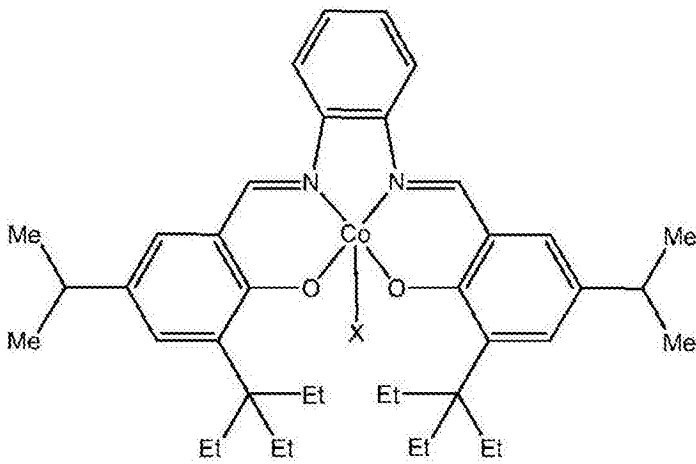
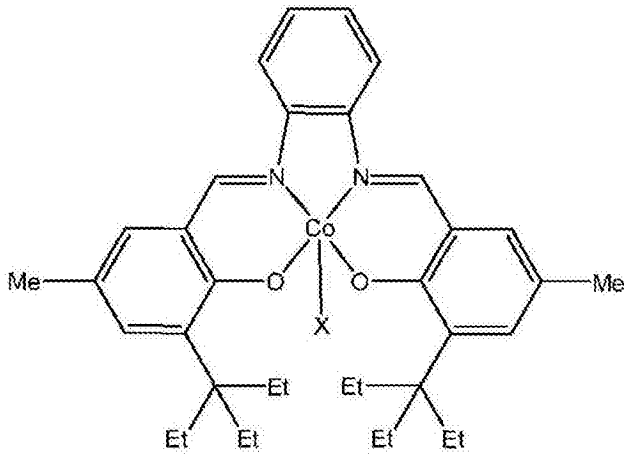
所述方法包含使环氧乙烷与二氧化碳在钴络合物存在下反应的步骤,

其中所述钴络合物是以下任一式:

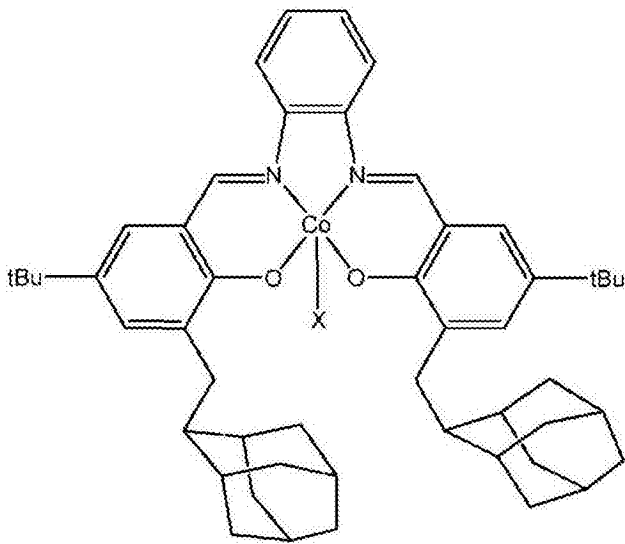




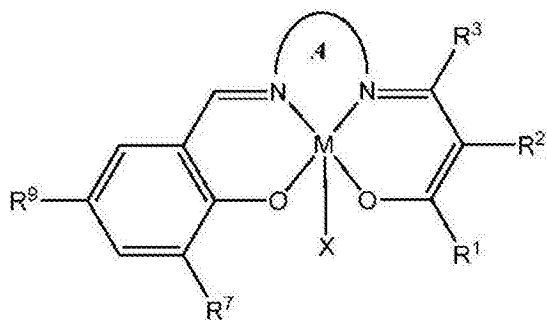




或



其中X不存在或是亲核配位基；且
 其中所述聚合物具有大于95%的碳酸酯键联。
 24. 一种下式的金属络合物，



其中：

M是选自锌、钴、铬、铝、钛、钕或锰的金属；

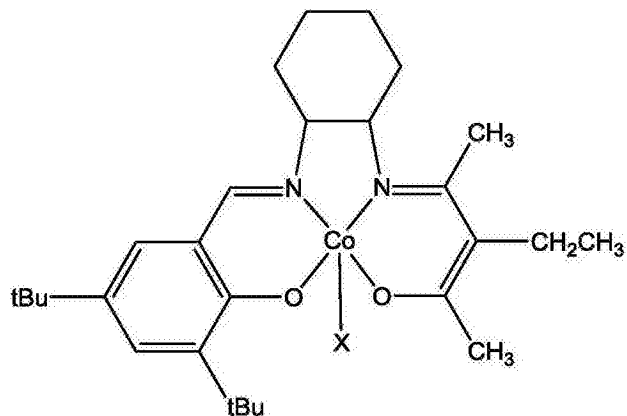
X不存在或是亲核配位基；

R¹、R²、R³独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基；

R⁷和R⁹独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团；且

环A形成任选经取代的环己基或苯基环。

25. 根据权利要求24所述的金属络合物，其中所述络合物为：



环氧乙烷与二氧化碳的聚合物

[0001] 本申请是申请日为2009年5月6日、申请号为200980116520.6、发明名称为“环氧乙烷与二氧化碳的聚合物”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 优先权声明

[0003] 本申请案主张2008年5月9日申请的美国临时专利申请案第61/052,061号的优先权。所述优先权申请案的完整内容以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0004] 本发明关于通过环氧乙烷(EO)与二氧化碳(CO₂)在金属络合物存在下反应来合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法。

背景技术

[0005] 聚(碳酸亚乙酯)(Poly(ethylene carbonate), PEC)是一种气体阻隔性(尤其是对于O₂)较高的具柔性、生物相容性的生物可降解材料。其是经由碳酸亚乙酯(ethylene carbonate, EC)的开环聚合或由环氧乙烷(EO)与CO₂的共聚合反应所制成。EC在高温下由KOH或Sn(OAc)₂起始而发生开环聚合反应,产生聚(环氧乙烷-共-醚碳酸酯)而非PEC。此途径所需的高反应温度会导致在聚合反应期间消去CO₂。1969年,井上(Inoue)首次发现环氧化物与CO₂发生交替共聚合反应,形成聚碳酸酯。此后,开发出了多种用于环氧化物/CO₂共聚合的催化剂系统(参看例如寇特(Coates)和莫尔(Moore),德国应用化学国际版(Angew.Chem.Int.Ed.)2004,43,6618-6639;萨普(Super)和贝克曼(Beckman),聚合物科学趋势(Trends Polym.Sci.)1997,5,236-240;达森伯格(Darensbourg)和霍特坎普(Holtcamp),配位化学评述(Coord.Chem.Rev.)1996,153,155-174)。已经报导了基于Zn、Al或双金属氰化物的各种用于EO/CO₂共聚合的系统;但是,其需要高CO₂压力,而且具有催化活性较低的问题。

发明内容

[0006] 本发明部分提供通过环氧乙烷(EO)与二氧化碳(CO₂)在金属络合物存在下反应来合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法。本发明还提供新颖的金属络合物。具体地说,本发明者发现,N,N'-双(亚水杨基)-1,2-环己二胺(salcy)金属络合物能有效用于此聚合反应,尤其是能有效提供醚含量较低的聚(碳酸亚乙酯)聚合物。

[0007] 一方面,本文所述的金属络合物具有式(I):

University Press), 剑桥 (Cambridge), 1987, 各文献的完整内容都以引用的方式并入本文中。

[0022] 本发明的某些化合物可包含一个或多个不对称中心, 并由此可以各种异构体形式 (例如立体异构体和/或非对映异构体) 存在。因此, 本发明的化合物和其组合物可呈个别对映异构体、非对映异构体或几何异构体的形式, 或可呈立体异构体混合物的形式。在某些实施例中, 本发明化合物是对映纯化合物。在某些其它实施例中, 提供立体异构体或非对映异构体的混合物。

[0023] 此外, 除非另作指示, 否则本文所述的某些化合物可以具有一个或多个可以Z或E异构体形式存在的双键。

[0024] 本发明另外还涵盖呈实质上不含其它异构体的个别异构体形式以及可替代地呈各种异构体的混合物形式 (例如, 立体异构体的外消旋混合物) 的化合物。除上述化合物本身外, 本发明也涵盖这些化合物的医药学上可接受的衍生物以及包含一种或多种化合物的组合物。

[0025] 在某一特定对映异构体优选的情况下, 在一些实施例中可提供实质上不含相对的对映异构体的所述特定对映异构体, 而且其也可称为“光学富集的”。本文使用的“光学富集的 (Optically-enriched)”是指化合物是由明显较大比例的一种对映异构体构成。在某些实施例中, 化合物是由至少约90重量%的优选对映异构体构成。在其它实施例中, 化合物是由至少约95重量%、98重量%或99重量%的优选对映异构体构成。可借助于所属领域技术人员已知的任何方法, 包括手性高压液相色谱 (chiral high pressure liquid chromatography, HPLC) 以及手性盐的形成和结晶, 从外消旋混合物中分离优选对映异构体, 或其可通过不对称合成法制备。参看例如, 杰奎斯 (Jacques) 等人, 对映异构体、外消旋物和拆分 (Enantiomers, Racemates and Resolutions) (威立公司在线出版平台 (Wiley Interscience), 纽约 (New York), 1981); S.H. 威伦 (Wilens, S.H.) 等人, 四面体 (Tetrahedron) 33:2725 (1977); E.L. 艾里尔 (Elieil, E.L.) 碳化合物的立体化学 (Stereochemistry of Carbon Compounds) (麦格劳-希尔公司 (McGraw-Hill), NY, 1962); S.H. 威伦 (Wilens, S.H.) 拆分剂和光学拆分表 (Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions) 第268页 (E.L. 艾里尔 (E.L. Elieil) 编, 圣母大学出版社 (Univ. of Notre Dame Press), 印第安纳州圣母城 (Notre Dame, IN) 1972)。

[0026] 本文使用的术语“卤基”和“卤素”是指选自氟 (氟基, -F)、氯 (氯基, -Cl)、溴 (溴基, -Br) 和碘 (碘基, -I) 的原子。

[0027] 本文使用的术语“脂肪族的”或“脂肪族基团”表示一种烃部分, 其可以是直链 (即, 未分支)、分支状或环状 (包括稠合、桥接和螺-稠合多环), 并且可以完全饱和, 或者可含有一个或多个不饱和单元, 但这些不饱和单元不是芳香族的。除非另作说明, 否则脂肪族基团含有1到12个碳原子。在某些实施例中, 脂肪族基团含有1到8个碳原子。在某些实施例中, 脂肪族基团含有1到6个碳原子。在一些实施例中, 脂肪族基团含有1到5个碳原子, 在一些实施例中, 脂肪族基团含有1到4个碳原子, 在其它实施例中, 脂肪族基团含有1到3个碳原子, 且在其它实施例中, 脂肪族基团含有1到2个碳原子。适合的脂肪族基团包括 (但不限于) 线性或分支状烷基、烯基和炔基, 以及其混合物, 例如 (环烷基) 烷基、(环烯基) 烷基或(环烷基) 烯基。

[0028] 本文使用的术语“不饱和”是指部分具有一个或多个双键或三键。

[0029] 术语“环脂肪族基”、“碳环”或“碳环的”可单独使用或作为较大部分的一部分使用,是指具有3到12个成员的如本文所述的饱和或部分不饱和环状脂肪族单环或双环系统,其中所述脂肪族环系统如上文所定义和本文所描述任选经取代。环脂肪族基团包括(但不限于)环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环庚烯基、环辛基、环辛烯基和环辛二烯基。在一些实施例中,环烷基具有3到6个碳。术语“环脂肪族的”、“碳环”或“碳环的”还包括与一个或多个芳香族或非芳香族环稠合的脂肪族环,例如十氢萘基或四氢萘基,其中连接基团或连接点在脂肪族环上。

[0030] 本文使用的术语“烷基”是指由含有介于1与6个之间个碳原子的脂肪族部分通过去除单个氢原子得到的饱和直链或分支链烃基。除非另作说明,否则烷基含有1到12个碳原子。在某些实施例中,烷基含有1到8个碳原子。在某些实施例中,烷基含有1到6个碳原子。在一些实施例中,烷基含有1到5个碳原子,在一些实施例中,烷基含有1到4个碳原子,在其它实施例中,烷基含有1到3个碳原子,且在其它实施例中,烷基含有1到2个碳原子。烷基的实例包括(但不限于)甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、仲戊基、异戊基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十一烷基、十二烷基等。

[0031] 本文使用的术语“烯基”表示由具有至少一个碳碳双键的直链或分支链脂肪族部分通过去除单个氢原子得到的单价基团。除非另作说明,否则烯基含有2到12个碳原子。在某些实施例中,烯基含有2到8个碳原子。在某些实施例中,烯基含有2到6个碳原子。在一些实施例中,烯基含有2到5个碳原子,在一些实施例中,烯基含有2到4个碳原子,在其它实施例中,烯基含有2到3个碳原子,且在其它实施例中,烯基含有2个碳原子。烯基包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基等。

[0032] 本文使用的术语“炔基”是指由具有至少一个碳碳三键的直链或分支链脂肪族部分通过去除单个氢原子得到的单价基团。除非另作说明,否则炔基含有2到12个碳原子。在某些实施例中,炔基含有2到8个碳原子。在某些实施例中,炔基含有2到6个碳原子。在一些实施例中,炔基含有2到5个碳原子,在一些实施例中,炔基含有2到4个碳原子,在其它实施例中,炔基含有2到3个碳原子,且在其它实施例中,炔基含有2个碳原子。代表性炔基包括(但不限于)乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、1-丙炔基等。

[0033] 术语“芳基”可单独使用,或如“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”中作为较大部分的一部分使用,是指总共具有5到20个环成员的单环和多环系统,其中所述系统中的至少一个环是芳香族环,且其中所述系统中的各环含有3到12个环成员。术语“芳基”可与术语“芳基环”互换使用。在本发明的某些实施例中,“芳基”是指芳香族环系统,其包括(但不限于)苯基、联苯、萘基、蒽基等,其可带有一个或多个取代基。在本文中所使用的术语“芳基”的范围内还包括芳香族环与一个或多个其它环稠合的基团,例如苯并呋喃基、茚满基、邻苯二甲酰亚胺基、萘甲酰亚胺基、菲啶基或四氢萘基等。

[0034] 术语“杂芳基”和“杂芳-”可单独使用,或作为例如“杂芳烷基”或“杂芳烷氧基”等较大部分的一部分使用,是指具有5到14个环原子,优选5、6或9个环原子;环阵列中共享6、10或14个 π 电子;且除碳原子外还具有1到5个杂原子的基团。术语“杂原子”是指氮、氧或硫,并且包括氮或硫的任何氧化形式以及碱性氮的任何季铵化形式。杂芳基包括(不限于)噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、三唑基、四唑基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻唑基、

$C(S)NR^{\circ}_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^{\circ})C(O)OR^{\circ}$; $-N(R^{\circ})N(R^{\circ})C(O)R^{\circ}$; $-N(R^{\circ})N(R^{\circ})C(O)NR^{\circ}_2$; $-N(R^{\circ})N(R^{\circ})C(O)OR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^{\circ}$; $-C(S)R^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^{\circ})_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^{\circ}_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^{\circ}$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^{\circ}$; $-SC(S)SR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^{\circ}_2$; $-C(S)NR^{\circ}_2$; $-C(S)SR^{\circ}$; $-SC(S)SR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^{\circ}_2$; $-C(O)N(OR^{\circ})R^{\circ}$; $-C(O)C(O)R^{\circ}$; $-C(O)CH_2C(O)R^{\circ}$; $-C(NOR^{\circ})R^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^{\circ}$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^{\circ}$; $-S(O)_2NR^{\circ}_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^{\circ}$; $-N(R^{\circ})S(O)_2NR^{\circ}_2$; $-N(R^{\circ})S(O)_2R^{\circ}$; $-N(OR^{\circ})R^{\circ}$; $-C(NH)NR^{\circ}_2$; $-P(O)_2R^{\circ}$; $-P(O)R^{\circ}_2$; $-OP(O)R^{\circ}_2$; $-OP(O)(OR^{\circ})_2$; SiR°_3 ; $-(C_{1-4}$ 直链或分支链亚烷基) $O-N(R^{\circ})_2$; 或 $-(C_{1-4}$ 直链或分支链亚烷基) $C(O)O-N(R^{\circ})_2$, 其中各 R° 可如下文所定义经取代且独立地为氢、 C_{1-6} 脂肪族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环, 或者, 尽管上文给出定义, 但两个独立出现的 R° 与其间的插入原子一起形成具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3元到12元饱和、部分不饱和或芳基单环或多环, 其可如下文所定义经取代。

[0040] R° (或通过将两个独立出现的 R° 与其间的插入原子连在一起所形成的环) 上的适当单价取代基独立地为卤素、 $-(CH_2)_{0-2}R^{\bullet}$ 、 $-(\text{卤基}R^{\bullet})$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OR^{\bullet}$ 、 $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^{\bullet})_2$ 、 $-O(\text{卤基}R^{\bullet})$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^{\bullet}$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^{\bullet}$ 、 $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^{\circ})_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SR^{\bullet}$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NHR^{\bullet}$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NR^{\bullet}_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SiR^{\bullet}_3$ 、 $-OSiR^{\bullet}_3$ 、 $-C(O)SR^{\bullet}$ 、 $-(C_{1-4}$ 直链或分支链亚烷基) $C(O)OR^{\bullet}$ 或 $-SSR^{\bullet}$, 其中各 R^{\bullet} 未经取代, 或在之前具有“卤基”的情况下仅经一个或多个卤素取代, 且其独立地选自 C_{1-4} 脂肪族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环。 R° 的饱和碳原子上的适当二价取代基包括 $=O$ 和 $=S$ 。

[0041] “任选经取代的”基团的饱和碳原子上的适当二价取代基包括以下： $=O$ 、 $=S$ 、 $=NNR^{*}_2$ 、 $=NNHC(O)R^*$ 、 $=NNHC(O)OR^*$ 、 $=NNHS(O)_2R^*$ 、 $=NR^*$ 、 $=NOR^*$ 、 $-O(C(R^{*}_2))_{2-3}O-$ 或 $-S(C(R^{*}_2))_{2-3}S-$, 其中 R^* 在每次独立出现时是选自氢、可如下文所定义经取代的 C_{1-6} 脂肪族基, 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未经取代的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环。与“任选经取代的”基团的邻位可取代碳结合的适当二价取代基包括： $-O(CR^{*}_2)_{2-3}O-$, 其中 R^* 在每次独立出现时是选自氢、可如下文所定义经取代的 C_{1-6} 脂肪族基, 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未经取代的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0042] R^* 的脂肪族基团上的适当取代基包括卤素、 $-R^{\bullet}$ 、 $-(\text{卤基}R^{\bullet})$ 、 $-OH$ 、 $-OR^{\bullet}$ 、 $-O(\text{卤基}R^{\bullet})$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^{\bullet}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{\bullet}$ 、 $-NR^{\bullet}_2$ 或 $-NO_2$, 其中各 R^{\bullet} 未经取代, 或在之前具有“卤基”的情况下仅经一个或多个卤素取代, 且其独立地为 C_{1-4} 脂肪族基、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0043] “任选经取代的”基团的可经取代氮上的适当取代基包括 $-R^{\dagger}$ 、 $-NR^{\dagger}_2$ 、 $-C(O)R^{\dagger}$ 、 $-C(O)OR^{\dagger}$ 、 $-C(O)C(O)R^{\dagger}$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^{\dagger}$ 、 $-S(O)_2R^{\dagger}$ 、 $-S(O)_2NR^{\dagger}_2$ 、 $-C(S)NR^{\dagger}_2$ 、 $-C(NH)NR^{\dagger}_2$ 或 $-N(R^{\dagger})S(O)_2R^{\dagger}$; 其中各 R^{\dagger} 独立地为氢、可如下文所定义经取代的 C_{1-6} 脂肪族基、未经取代的 $-OPh$, 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未经取代的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环, 或者, 尽管上文给出定义, 但两个独立出现的 R^{\dagger} 与其间的插入原子一起形成具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未经取代的3元到12元饱和、部分不饱和或芳

基单环或双环。可取代氮可以经三个 R^{\dagger} 取代基取代以提供带电铵部分 $-N^{\dagger}(R^{\dagger})_3$,其中所述铵部分进一步与适合的平衡离子络合。

[0044] R^{\dagger} 的脂肪族基团上的适当取代基独立地为卤素、 $-R^{\bullet}$ 、 $-(\text{卤基}R^{\bullet})$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^{\bullet}$ 、 $-\text{O}(\text{卤基}R^{\bullet})$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{\bullet}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{\bullet}$ 、 $-\text{NR}_2^{\bullet}$ 或 $-\text{NO}_2$,其中各 R^{\bullet} 未经取代,或在之前具有“卤基”的情况下仅经一个或多个卤素取代,且其独立地为 C_{1-4} 脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$,或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5元到6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0045] 本文使用的术语“互变异构体”包括两种或两种以上可相互转化的化合物,其是由氢原子的至少一种形式迁移(formal migration)和至少一种价态改变(例如,单键变为双键、三键变为单键,或者双键变为单键、单键变为三键)所产生。互变异构体的确切比率视包括温度、溶剂和pH值在内的若干因素而定。互变异构作用(即,提供互变异构对的反应)可由酸或碱催化。例示性互变异构作用包括酮到烯醇、酰胺到酰亚胺、内酰胺到内酰亚胺、烯胺到亚胺以及烯胺到(不同)烯胺的互变异构作用。

[0046] 本文使用的术语“异构体”包括任何和所有几何异构体和立体异构体。举例来说,“异构体”包括顺-和反-异构体、E-和Z-异构体、R-和S-对映异构体、非对映异构体、(D)-异构体、(L)-异构体、其外消旋混合物,和其在本发明范围内的其它混合物。举例来说,在一些实施例中,可提供实质上不含对应的对映异构体的异构体/对映异构体,且其也可称为“光学富集的”。本文使用的“光学富集的”是指化合物是由明显较大比例的一种对映异构体构成。在某些实施例中,本发明化合物是由至少约90重量%的优选对映异构体构成。在其它实施例中,化合物是由至少约95重量%、98重量%或99重量%的优选对映异构体构成。可借助于所属领域技术人员已知的任何方法,包括手性高压液相色谱(chiral high pressure liquid chromatography, HPLC)以及手性盐的形成和结晶,从外消旋混合物中分离优选对映异构体,或其可通过不对称合成法制备。参看例如,杰奎斯(Jacques)等人,对映异构体、外消旋物和拆分(Enantiomers, Racemates and Resolutions)(威立公司在线出版平台(Wiley Interscience), 纽约(New York), 1981); S.H. 威伦(Wilen, S.H.)等人,四面体(Tetrahedron) 33:2725 (1977); E.L. 艾里尔(Eliel, E.L.) 碳化合物的立体化学(Stereochemistry of Carbon Compounds)(麦格劳-希尔公司(McGraw-Hill), NY, 1962); S.H. 威伦(Wilen, S.H.) 拆分剂和光学拆分表(Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions)第268页(E.L. 艾里尔(E.L. Eliel) 编, 圣母大学出版社(Univ. of Notre Dame Press), 印第安纳州圣母城(Notre Dame, IN) 1972)。

[0047] 本文使用的“多晶型物”是指以多于一种结晶形式/结构存在的结晶的本发明化合物。当由于晶体堆积的差异而出现多晶型现象时,其称为堆积多晶型现象(packaging polymorphism)。多晶型现象也可由构象型多晶型现象中相同分子存在不同构象异构体而引起。在假多晶型现象(pseudopolymorphism)中,不同晶体类型是水合作用或溶剂化作用的结果。

附图说明

[0048] 图1A-1B. 结合[PPN]Cl利用催化剂1(图1A)和4(图1B)获得的PEC的 ^1H NMR光谱(300MHz)。

[0049] 图2.PEC和PEO的¹H NMR光谱。

[0050] 图3.由(Salcy)CoOBzF₅所诱导的环氧乙烷(EO)在PPNCl存在下发生的聚合反应。催化活性与PPNCl/Co的比率显著相关。

[0051] 图4A-4B.PEO-b-PEC的TGA(图4A)和DSC(图4B)分析。

具体实施方式

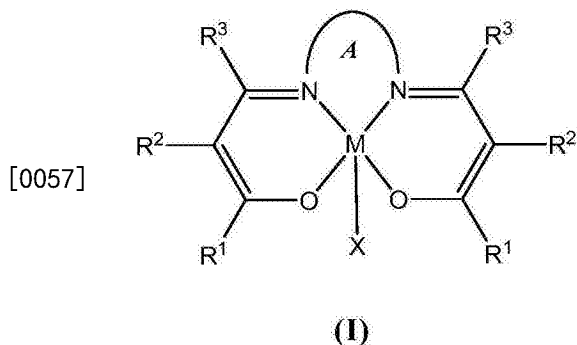
[0052] 如上文大体上描述,本发明提供在金属络合物存在下由环氧乙烷与二氧化碳合成聚(碳酸亚乙酯)组合物的方法。在某些实施例中,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是一种交替聚合物。在某些实施例中,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是聚环氧乙烷与聚碳酸亚乙酯构成的锥形共聚物(tapered co-polymer)。在某些实施例中,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是聚环氧乙烷与聚碳酸亚乙酯构成的嵌段共聚物。

[0053] 从本文提供的描述大体上可以了解,本发明的聚(碳酸亚乙酯)聚合物涵盖聚(碳酸亚乙酯)(PEC),以及包含聚(碳酸亚乙酯)的聚合物,例如聚环氧乙烷-共-聚碳酸亚乙酯。

[0054] 本发明还提供新颖的式(I)金属络合物,下文将予以详细描述。

[0055] I.金属络合物

[0056] 在某些实施例中,所述金属络合物具有式(I):



[0058] 其中:

[0059] M是选自锌、钴、铬、铝、钛、钨和锰的金属;

[0060] X不存在或是亲核配位基;

[0061] R¹、R²和R³在各情况下独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基,或者R¹与R²或R²与R³连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环;且

[0062] 环A形成任选经取代的5元到6元环。

[0063] 在某些实施例中,所述金属是铝。在某些实施例中,所述金属是铬。在某些实施例中,所述金属是锌。在某些实施例中,所述金属是钛。在某些实施例中,所述金属是钨。在某些实施例中,所述金属是锰。在某些实施例中,所述金属是钴。在所述金属是钴的某些实施例中,钴为+3价(即Co(III))。

[0064] 在某些实施例中,所述金属络合物是一种金属催化剂。

[0065] 在某些实施例中,X不存在。然而,在某些实施例中,X是一种亲核配位基。例示性亲核配位基包括(但不限于)-OR^x、-SR^x、-O(C=O)R^x、-O(C=O)OR^x、-O(C=O)N(R^x)₂、-N(R^x)(C=O)R^x、-NC、-CN、卤基(例如-Br、-I、-Cl)、-N₃、-O(SO₂)R^x和-OPR^x₃,其中各R^x独立地选自氢、

任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。

[0066] 在某些实施例中, X是 $-O(C=O)R^x$, 其中 R^x 选自任选经取代的脂肪族基团、氟化脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、氟化芳基和任选经取代的杂芳基。

[0067] 例如, 在某些实施例中, X是 $-O(C=O)R^x$, 其中 R^x 是任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, X是 $-O(C=O)R^x$, 其中 R^x 是任选经取代的烷基和氟烷基。在某些实施例中, X是 $-O(C=O)CH_3$ 或 $-O(C=O)CF_3$ 。

[0068] 此外, 在某些实施例中, X是 $-O(C=O)R^x$, 其中 R^x 是任选经取代的芳基、氟芳基或杂芳基。在某些实施例中, X是 $-O(C=O)R^x$, 其中 R^x 是任选经取代的芳基。在某些实施例中, X是 $-O(C=O)R^x$, 其中 R^x 是任选经取代的苯基。在某些实施例中, X是 $-O(C=O)C_6H_5$ 或 $-O(C=O)C_6F_5$ 。

[0069] 在某些实施例中, X是 $-OR^x$, 其中 R^x 选自任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。

[0070] 例如, 在某些实施例中, X是 $-OR^x$, 其中 R^x 是任选经取代的芳基。在某些实施例中, X是 $-OR^x$, 其中 R^x 是任选经取代的苯基。在某些实施例中, X是 $-OC_6H_5$ 或 $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$ 。

[0071] 在某些实施例中, X是卤基。在某些实施例中, X是 $-Br$ 。在某些实施例中, X是 $-Cl$ 。在某些实施例中, X是 $-I$ 。

[0072] 在某些实施例中, X是 $-O(SO_2)R^x$ 。在某些实施例中, X是 $-OTs$ 。在某些实施例中, X是 $-OSO_2Me$ 。在某些实施例中, X是 $-OSO_2CF_3$ 。

[0073] 在某些实施例中, X是 $-N_3$ 。

[0074] 在某些实施例中, X是 $-NC$ 。

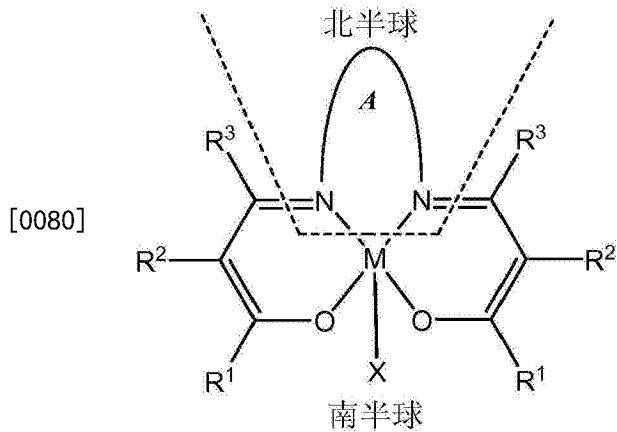
[0075] 在某些实施例中, X是 $-CN$ 。

[0076] 在某些实施例中, 环A形成任选经取代的5元环。在某些实施例中, 环A形成任选经取代的环戊基环。在某些实施例中, 环A形成任选经取代的5元芳基环。

[0077] 在某些实施例中, 环A形成任选经取代的6元环。在某些实施例中, 环A形成任选经取代的环己基环。在某些实施例中, 环A形成任选经取代的6元芳基环。

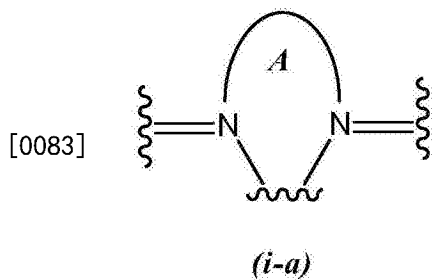
[0078] II. 金属络合物的北半球和南半球 (Northern and Southern Hemisphere of the Metal Complex)

[0079] 式(I)的金属络合物可以视为两部分: 包含亚胺氮原子和环A的北半球, 以及包含金属络合物的剩余部分的南半球。



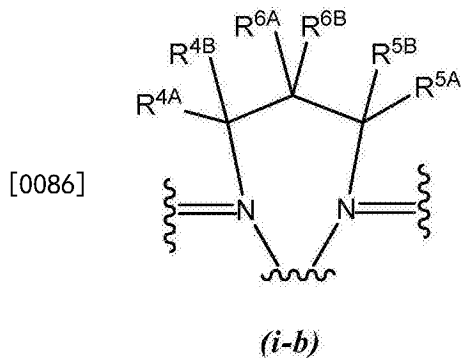
[0081] 北半球

[0082] 从上文大体上可以了解,金属络合物的北半球具有式(i-a):



[0084] 其中环A形成任选经取代的5元到6元环。

[0085] 在某些实施例中,环A形成式(i-b)的任选经取代的6元环:



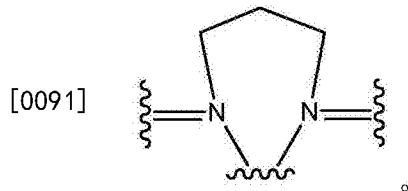
[0087] 其中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 和 R^{6A} 、 R^{6B} 独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,和/或, R^{4A} 与 R^{4B} 和/或 R^{5A} 与 R^{5B} 和/或以及 R^{6A} 与 R^{6B} 任选连接形成氧代基(=O)、肟基(=NOR^a)、亚胺基(=NN(R^a)₂)、烯基(=C(R^b)₂)和/或3元到6元螺环,其中R^a和R^b在各情况下独立地为氢或任选经取代的脂肪族基团,其中任选两个R^a基团或两个R^b基团连接形成3元到6元环。

[0088] 在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 中

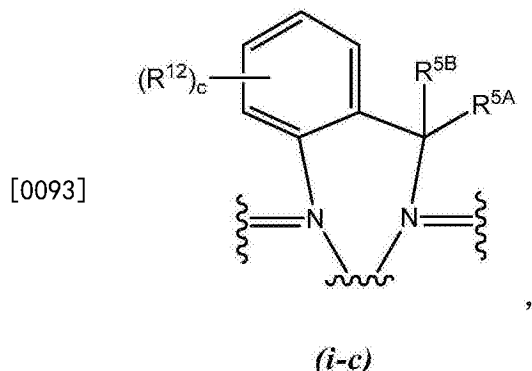
两者或两者以上连接形成一个或多个总共具有3到8个环原子的脂肪族环、杂脂肪族环、芳香族环或杂芳香族环。

[0089] 在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 各为氢。

[0090] 举例来说,在式(i-b) (其中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} 和 R^{6B} 各为氢)的某些实施例中,环A形成下式的6元环:



[0092] 在某些实施例中,环A形成式(i-c)的任选经取代的6元环:



[0094] 其中 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,和/或, R^{5A} 与 R^{5B} 任选连接形成氧代基(=O)、肟基(=NOR^a)、亚胺基(=NN(R^a)₂)、烯基(=C(R^b)₂)和/或3元到6元螺环,其中R^a和R^b在各情况下独立地为氢或任选经取代的脂肪族基团,其中任选两个R^a基团或两个R^b基团连接形成5元到6元环;

[0095] R^{12} 在各情况下选自氢、卤素、-OR^c、-OC(=O)R^c、-OC(=O)OR^c、-OC(=O)N(R^d)₂、-OSO₂R^d、-C(=O)OR^c、-C(=O)N(R^d)₂、-CN、-CNO、-NCO、-N₃、-NO₂、-N(R^d)₂、-N(R^d)C(=O)R^c、-N(R^d)C(=O)OR^c、-N(R^d)SO₂R^d、-SO₂R^d、-SOR^d、-SO₂N(R^d)₂、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,其中R^c在各情况下独立地为任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,且R^d在各情况下独立地为氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基;且

[0096] c为0到4。

[0097] 在某些实施例中, R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。

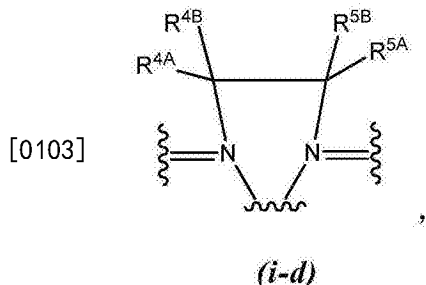
[0098] 然而,在某些实施例中, R^{5A} 和 R^{5B} 各为氢。

[0099] 在某些实施例中,c为0到2。在某些实施例中,c为0到1。在某些实施例中,c为0。在某些实施例中,c为1。

[0100] 在某些实施例中, R^{12} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^{12} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^{12} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^{12} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。

[0101] 然而, 在某些实施例中, R^{12} 在各情况下均为氢。

[0102] 在某些实施例中, 环A形成式 (i-d) 的任选经取代的5元环:



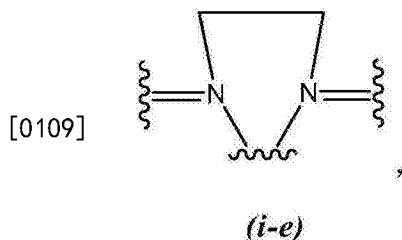
[0104] 其中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基, 和/或, R^{4A} 与 R^{4B} 和/或 R^{5A} 与 R^{5B} 任选连接形成氧代基 ($=O$)、肟基 ($=NOR^a$)、亚胺基 ($=NN(R^a)_2$)、烯基 ($=C(R^b)_2$) 和/或3元到6元螺环, 其中 R^a 和 R^b 在各情况下独立地为氢或任选经取代的脂肪族基团, 其中任选两个 R^a 基团或两个 R^b 基团连接形成5元到6元环。

[0105] 在某些实施例中, 其中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基, 或其中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 中的一者与 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 中的一者任选连接形成3元到7元环。

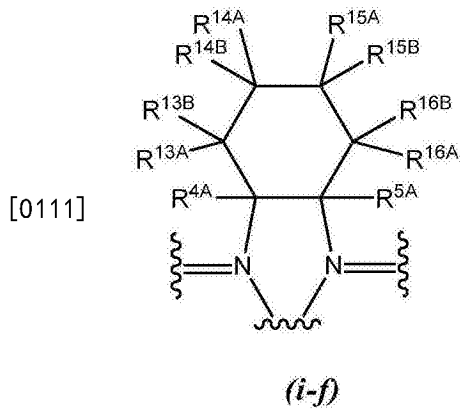
[0106] 在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 中的一者与 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 中的一者任选连接形成3元到6元环。

[0107] 然而, 在某些实施例中, R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 在各情况下都为氢。

[0108] 举例来说, 在式 (i-d) (其中 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 和 R^{5B} 各为氢) 的某些实施例中, 环A形成下式的5元环:



[0110] 在式 (i-d) (其中 R^{4B} 和 R^{5B} 连接形成任选经取代的6元环) 的某些实施例中, 环A形成式 (i-f) 的任选经取代的5元环:

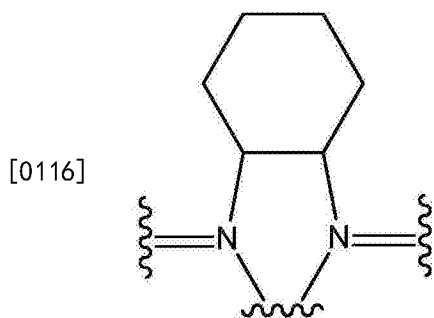


[0112] 其中 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 独立地选自氢、卤素、 $-OR^c$ 、 $-OC(=O)R^c$ 、 $-OC(=O)OR^c$ 、 $-OC(=O)N(R^d)_2$ 、 $-OSO_2R^d$ 、 $-C(=O)OR^c$ 、 $-C(=O)N(R^d)_2$ 、 $-CN$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(R^d)_2$ 、 $-N(R^d)C(=O)OR^c$ 、 $-N(R^d)C(=O)R^c$ 、 $-N(R^d)SO_2R^d$ 、 $-SO_2R^d$ 、 $-SOR^d$ 、 $-SO_2N(R^d)_2$ 、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基；和/或，任选 R^{13A} 与 R^{13B} 和/或 R^{14A} 与 R^{14B} 和/或 R^{15A} 与 R^{15B} 和/或 R^{16A} 与 R^{16B} 任选连接形成氧代基($=O$)、肟基($=NOR^a$)、亚胺基($=NN(R^a)_2$)、烯基($=C(R^b)_2$)和/或3元到6元螺环，其中 R^a 和 R^b 在各情况下独立地为氢或任选经取代的脂肪族基团，其中任选两个 R^a 基团或两个 R^b 基团连接形成3元到6元环。

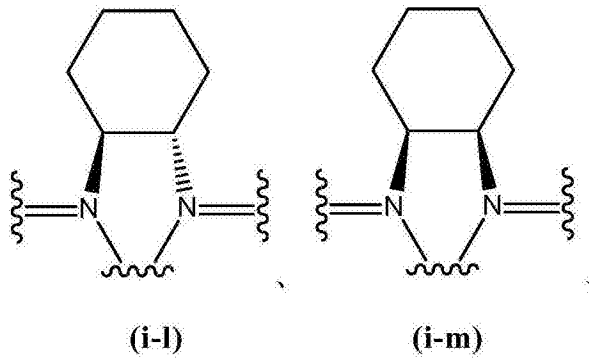
[0113] 在某些实施例中， R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基。在某些实施例中， R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中， R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中， R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中， R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。

[0114] 然而，在某些实施例中， R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 各为氢。

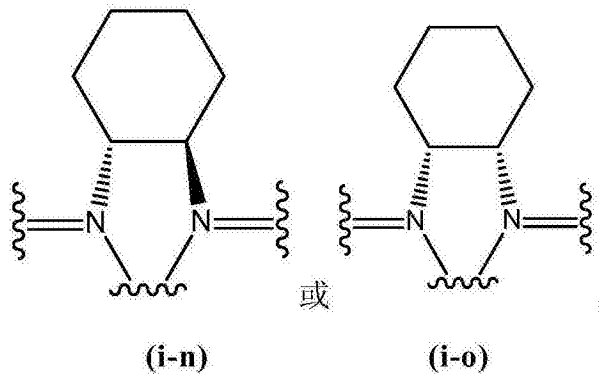
[0115] 举例来说，在式(i-d) (其中 R^{4B} 和 R^{5B} 连接形成任选经取代的6元环且 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 各为氢)的某些实施例中，环A形成式(i-g)的任选经取代的5元环：



[0117] 在式(i-d) (其中 R^{4B} 和 R^{5B} 连接形成任选经取代的6元环)的某些实施例中，环A形成式(i-h)至式(i-k)中任一者的任选经取代的5元环：

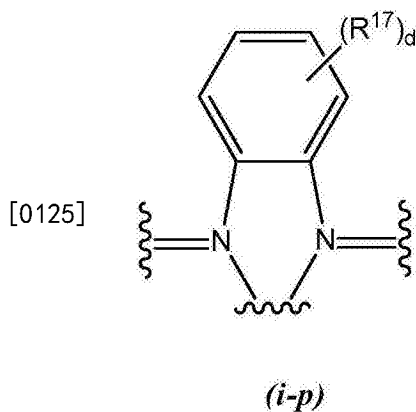


[0122]



[0123] 或其任何混合物。

[0124] 在式 (i-d) (其中 R^{4B} 和 R^{5B} 连接形成任选经取代的6元环)的某些实施例中,环A形成式 (i-p)的任选经取代的5元环:



[0125]

[0126] 其中 R^{17} 在各情况下独立地选自氢、卤素、 $-OR^c$ 、 $-OC(=O)R^c$ 、 $-OC(=O)OR^c$ 、 $-OC(=O)N(R^d)_2$ 、 $-OSO_2R^d$ 、 $-C(=O)OR^c$ 、 $-C(=O)N(R^d)_2$ 、 $-CN$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(R^d)_2$ 、 $-N(R^d)C(=O)OR^c$ 、 $-N(R^d)C(=O)R^c$ 、 $-N(R^d)SO_2R^d$ 、 $-SO_2R^d$ 、 $-SOR^d$ 、 $-SO_2N(R^d)_2$ 、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,其中 R^c 在各情况下独立地为任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基,且 R^d 在各情况下独立地为氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基;和/或彼此相邻的两个 R^{17} 基团连接形成任选经取代的5元到6元环;且

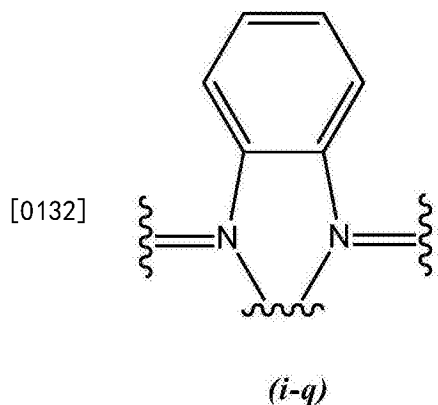
[0127] d 为0到4。

[0128] 在某些实施例中, d 为0到2。在某些实施例中, d 为0到1。在某些实施例中, d 为0。在某些实施例中, d 为1。

[0129] 在某些实施例中, R^{17} 在各情况下独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^{17} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^{17} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^{17} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^{17} 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。

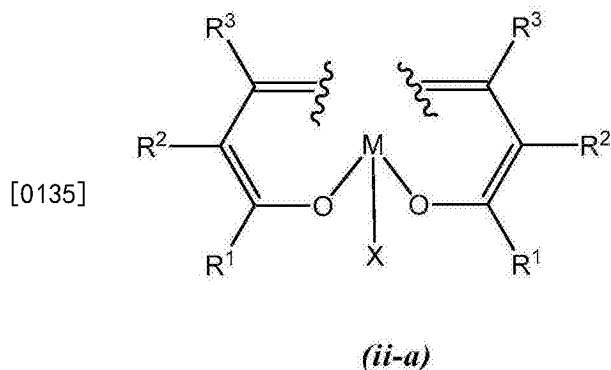
[0130] 然而, 在某些实施例中, R^{17} 在各情况下均为氢。

[0131] 举例来说, 在式 (i-p) (其中 R^{4B} 和 R^{5B} 连接形成任选经取代的6元环) 的某些实施例中, 环A形成式 (i-q) 的任选经取代的5元环:



[0133] 南半球

[0134] 从上文大体上可以了解, 金属络合物的南半球具有式 (ii-a):



[0136] 其中M和X如上文和本文中所定义; 且

[0137] R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢、卤素、 $-OR^c$ 、 $-OC(=O)R^c$ 、 $-OC(=O)OR^c$ 、 $-OC(=O)N(R^d)_2$ 、 $-OSO_2R^d$ 、 $-C(=O)OR^c$ 、 $-C(=O)N(R^d)_2$ 、 $-CN$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(R^d)_2$ 、 $-N(R^d)C(=O)OR^c$ 、 $-N(R^d)C(=O)R^c$ 、 $-N(R^d)SO_2R^d$ 、 $-SO_2R^d$ 、 $-SOR^d$ 、 $-SO_2N(R^d)_2$ 、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基, 和/或任何 R^1 和 R^2 和/或任何 R^2 和 R^3 连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环。

[0138] 在某些实施例中, R^1 是氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为卤素。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为任选经取代的杂芳基。

[0139] 在某些实施例中, R^2 在各情况下是氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为卤素。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为任选经取代的杂芳基。

[0140] 在某些实施例中, R^3 在各情况下是氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为卤素。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为任选经取代的杂芳基。

[0141] 然而, 在某些实施例中, R^1 与 R^2 连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环。在某些实施例中, R^1 与 R^2 连接形成任选经取代的芳基环。在某些实施例中, R^1 与 R^2 连接形成任选经取代的杂芳基环。

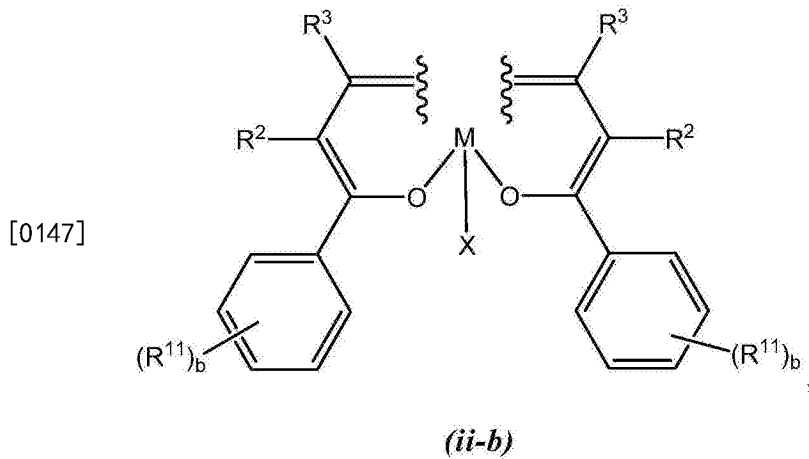
[0142] 在其它实施例中, R^2 与 R^3 连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环。在某些实施例中, R^2 与 R^3 连接形成任选经取代的芳基环。在某些实施例中, R^2 与 R^3 连接形成任选经取代的杂芳基环。

[0143] 在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团, 和/或任何 R^1 和 R^2 和/或任何 R^2 和 R^3 连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环。在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢和/或任何 R^1 和 R^2 连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环。在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢和/或任何 R^2 和 R^3 连接形成任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基环。

[0144] 在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。

[0145] 然而, 在某些实施例中, R^1 、 R^2 和 R^3 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^1 和 R^3 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^2 和 R^3 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^1 和 R^2 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^1 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^2 在各情况下均为氢。在某些实施例中, R^3 在各情况下均为氢。

[0146] 在 R^1 是任选经取代的芳基部分的某些实施例中, 金属络合物的南半球具有式 (ii-b):



[0148] 其中M、X、R²和R³如上文和本文中所定义；

[0149] R¹¹在各情况下独立地选自氢、卤素、-OR^c、-OC(=O)R^c、-OC(=O)OR^c、-OC(=O)N(R^d)₂、-OSO₂R^d、-C(=O)OR^c、-C(=O)N(R^d)₂、-CN、-CNO、-NCO、-N₃、-NO₂、-N(R^d)₂、-N(R^d)C(=O)OR^c、-N(R^d)C(=O)R^c、-N(R^d)SO₂R^d、-SO₂R^d、-SOR^d、-SO₂N(R^d)₂、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基，其中R^c在各情况下独立地为任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基，且R^d在各情况下独立地为氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基；和/或彼此相邻的两个R¹¹基团连接形成任选经取代的5元到6元环；且

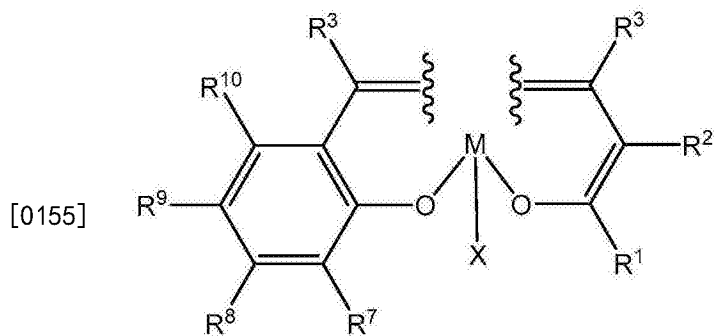
[0150] b为0到5。

[0151] 在某些实施例中，b为0到2。在某些实施例中，b为0到1。在某些实施例中，b为0。在某些实施例中，b为1。

[0152] 在某些实施例中，R¹¹在各情况下独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基，和/或彼此相邻的两个R¹¹基团连接形成任选经取代的5元到6元环。在某些实施例中，R¹¹在各情况下独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中，R¹¹在各情况下独立地选自氢、任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中，R¹¹在各情况下独立地选自氢、任选经取代的芳基。在某些实施例中，R¹¹在各情况下独立地选自氢、任选经取代的杂芳基。

[0153] 然而，在某些实施例中，R¹¹在各情况下均为氢。

[0154] 在一个R¹和R²连接形成任选经取代的芳基环的某些实施例中，金属络合物的南半球具有式(ii-c)：



[0156] 其中M、X、R¹、R²和R³如上文和本文中所定义；且

[0157] R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢、卤素、-OR^c、-OC(=O)R^c、-OC(=O)OR^c、-OC(=O)N(R^d)₂、-OSO₂R^d、-C(=O)OR^c、-C(=O)N(R^d)₂、-CN、-CNO、-NCO、-N₃、-NO₂、-N(R^d)₂、-N(R^d)C(=O)OR^c、-N(R^d)C(=O)R^c、-N(R^d)SO₂R^d、-SO₂R^d、-SOR^d、-SO₂N(R^d)₂、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基，其中R^c在各情况下独立地为任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基，且R^d在各情况下独立地为氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基、任选经取代的杂芳基；和/或选自R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰的彼此相邻的两个基团连接形成任选经取代的5元到6元环。

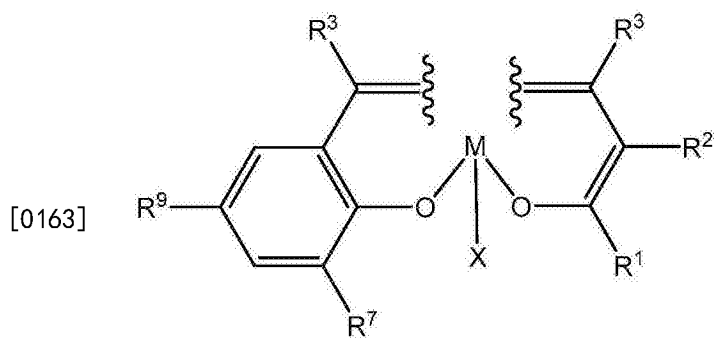
[0158] 在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基，和/或选自R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰的彼此相邻的两个基团连接形成任选经取代的5元到7元环。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的脂肪族基团。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的杂脂肪族基团。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的杂芳基。

[0159] 在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的苯基。

[0160] 在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的C₁₋₁₀脂肪族基团。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和任选经取代的C₁₋₁₀烷基。在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地选自氢和甲基、三氯甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、新戊基、戊基、三苯甲基、金刚烷基、2,3-二甲基-2-丁基(thexyl)、苯甲基和异丙苯基。

[0161] 然而，在某些实施例中，R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰各为氢。在某些实施例中，R⁸和R¹⁰各为氢。在某些实施例中，R⁸是氢。在某些实施例中，R¹⁰是氢。

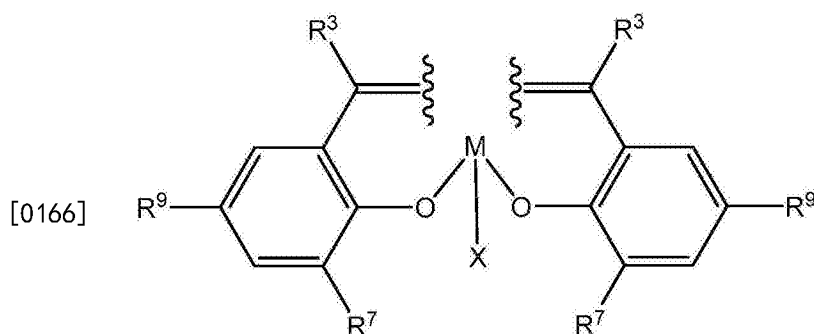
[0162] 举例来说，在式(ii-c) (其中R⁸和R¹⁰都为氢)的某些实施例中，金属络合物的南半球具有式(ii-d)：



(ii-d)

[0164] 其中M、X、R¹、R²、R³、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

[0165] 在式(ii-d) (其中R¹和R²两个基团连接形成任选经取代的芳基环) 的某些实施例中, 金属络合物的南半球具有式(ii-dd):



(ii-dd)

[0167] 其中M、X、R³、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

[0168] 在某些实施例中, R³在每次出现时独立地选自氢、卤素、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。在某些实施例中, R³在每次出现时均为氢。

[0169] 在某些实施例中, R⁷和R⁹在每次出现时独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团、任选经取代的杂脂肪族基团、任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基。

[0170] 在某些实施例中, R⁷和R⁹在每次出现时独立地选自氢、任选经取代的脂肪族基团和任选经取代的芳基。

[0171] 在某些实施例中, R⁷在每次出现时都相同。在某些实施例中, R⁹在每次出现时都相同。在某些实施例中, R⁷在每次出现时都相同且R⁹在每次出现时都相同。在某些实施例中, R⁷和R⁹是不同的。

[0172] 在某些实施例中, R⁷和R⁹在每次出现时独立地选自氢和任选经取代的C₁₋₁₂脂肪族基团。在某些实施例中, R⁷和R⁹在每次出现时独立地选自氢和任选经取代的C₁₋₁₂烷基。在某些实施例中, R⁷和R⁹在每次出现时独立地选自氢、甲基、三氯甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、新戊基、戊基、三苯甲基、金刚烷基、2,3-二甲基-2-丁基、苯甲基和异丙苯基。

[0173] 在一些实施例中, R⁷是氢。在一些实施例中, R⁷是甲基。在一些实施例中, R⁷是三氯甲基。在一些实施例中, R⁷是三氟甲基。在一些实施例中, R⁷是乙基。在一些实施例中, R⁷是正

丙基。在一些实施例中， R^7 是异丙基。在一些实施例中， R^7 是叔丁基。在一些实施例中， R^7 是仲丁基。在一些实施例中， R^7 是异丁基。在一些实施例中， R^7 是正戊基。在一些实施例中， R^7 是新戊基。在一些实施例中， R^7 是戊基。在一些实施例中， R^7 是三苯甲基。在一些实施例中， R^7 是金刚烷基。在一些实施例中， R^7 是2,3-二甲基-2-丁基。在一些实施例中， R^7 是苯甲基。在一些实施例中， R^7 是异丙苯基。

[0174] 在一些实施例中， R^9 是氢。在一些实施例中， R^9 是甲基。在一些实施例中， R^9 是三氯甲基。在一些实施例中， R^9 是三氟甲基。在一些实施例中， R^9 是乙基。在一些实施例中， R^9 是正丙基。在一些实施例中， R^9 是异丙基。在一些实施例中， R^9 是叔丁基。在一些实施例中， R^9 是仲丁基。在一些实施例中， R^9 是异丁基。在一些实施例中， R^9 是正戊基。在一些实施例中， R^9 是新戊基。在一些实施例中， R^9 是戊基。在一些实施例中， R^9 是三苯甲基。在一些实施例中， R^9 是金刚烷基。在一些实施例中， R^9 是2,3-二甲基-2-丁基。在一些实施例中， R^9 是苯甲基。在一些实施例中， R^9 是异丙苯基。

[0175] 在某些实施例中， R^7 和 R^9 在每次出现时独立地选自氢和任选经取代的芳基。在某些实施例中， R^7 和 R^9 在每次出现时独立地选自氢和任选经取代的苯基。

[0176] 不希望受任何理论的束缚，相信 R^7 和 R^9 基团的相对尺寸会影响金属络合物所催化的聚合反应的速率和选择性。在某些实施例中， R^7 和 R^9 的尺寸宜存在差异。在某些实施例中，基团 R^7 大于基团 R^9 。然而，在某些实施例中，基团 R^9 大于基团 R^7 。

[0177] 基团的相对尺寸(例如在本实例中， R^7 对 R^9)可以由针对所述基团所计算的范德华表面(van der Waals surface)和/或分子体积测定。对于单一分子(即，在沿共价键的任何两个原子之间存在路径的分子)，范德华表面是一个封闭表面，且因此，其含有体积。此体积称为分子体积或范德华体积，并且通常以 \AA^3 为单位给出。在计算机上计算分子体积的简单方式是借助于数值积分法(numerical integration)，即用由小方块构成的栅格包围范德华包络线(van der Waals envelope)，并计算中心在分子的范德华包络线内(即，在原子核的范德华半径内)的方块的总数(参看例如怀特利(Whitley)，"范德华表面曲线图和分子形状(Van der Waals surface graphs and molecular shape)"，*数学化学杂志(Journal of Mathematical Chemistry)* (1998) 23:377-397)。

[0178] 基团的相对尺寸也可以由既定基团的"A值"测量。A值是既定基团的有效尺寸的量度。"A值"是指如关于经取代环己烷以及所述取代基的相对轴向-赤道向分布(relative axial-equatorial disposition)所测定的构象能($-G^0$ 值)(参看下文提供的表1，以及埃里尔(Eliel)和维伦(Wilenski)，第11章，题为"环状分子的构型和构象(Configuration and Confirmation of Cyclic Molecules)"，第695-697页，*有机化合物的立体化学(Stereochemistry of Organic Compounds)*，约翰威立父子出版公司(John Wiley & Sons, Inc.)，纽约(New York):1994，以引用的方式并入本文中)。更为详细的列表已由以下汇编：赫斯基(Hirsch)，"构象能列表(Table of Conformational Energies)"，*立体化学热门话题(Top. Stereochem.)* (1967) 1:199；杰森(Jensen)和布希维勒(Bushweller)，"环己烷和环己烯的构象偏好(Conformational Preferences in Cyclohexanes and Cyclohexenes)"，*脂环族化学进展(Adv. Alicycl. Chem.)* (1971) 3:139；以及斯奇耐德(Schnieder)和霍普恩(Hoppen)"环己烷中碳-13核磁共振取代基诱导屏蔽和构象平衡(Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Substituent-induced Shieldings and

Conformational Equilibria in Cyclohexanes)”, 有机化学杂志 (J.Org.Chem.) (1978) 43:3866; 各参考文献的全部内容都以引用的方式并入本文中。

[0179] 表1. 例示性A值

[0180]

基团	-G ⁰ 值	
	kcal/mol	kJ/mol
-H	~0	~0
-D	0.0006	0.025

[0181]

-T	0.011	0.046
-F	0.25-0.42	1.05-1.75
-Cl	0.53-0.64	2.22-2.68
-Br	0.48-0.67	2.01-2.80
-I	0.47-0.61	1.97-2.55
-OtBu	0.75	3.14
-OPh	0.65	2.72
-OC(=O)CH ₃	0.68-0.87	2.85-3.64
-OSi(CH ₃) ₃	0.74	3.10
-NO ₂	1.1	4.8
-P(CH ₃) ₂	1.5-1.6	6.3-6.7
-P(Ph) ₂	1.8	7.5
-C(=O)CH ₃	1.02-1.52	4.27-6.36
-C(=O)OCH ₃	1.2-1.3	5.0-5.4
-C(=O)OCH ₂ CH ₃	1.1-1.2	4.6-5.0
-CN	0.2	0.84
-CCH	0.41-0.52	1.71-2.18
-CHCH ₂	1.49-1.68	6.23-7.0
-CH ₃ (-Me)	1.74	7.28
-CH ₂ CH ₃ (-Et)	1.79	7.49
-CH(CH ₃) ₂ (-iPr)	2.21	9.25
-C(CH ₃) ₃ (-tBu)	4.7-4.9	19.7-20.5
-CH ₂ Ph	1.68	7.03
-Ph	2.8	11.71
-Si(CH ₃) ₃	2.5	10.5
-C ₆ H ₁₁	2.2	9.2
-CF ₃	2.4-2.5	10.0-10.5

[0182] 因此,在某些实施例中,基团R⁷的分子体积大于基团R⁹的分子体积。在某些实施例中,R⁷的分子体积是R⁹的分子体积的至少1.2倍。在某些实施例中,R⁷的分子体积是R⁹的分子体积的至少1.5倍。在某些实施例中,R⁷的分子体积是R⁹的分子体积的至少1.8倍。在某些实施例中,R⁷的分子体积是R⁹的分子体积的至少2倍。在某些实施例中,R⁷的分子体积是R⁹的分子体积的至少2.5倍。在某些实施例中,R⁷的分子体积是R⁹的分子体积的至少3倍。

[0183] 然而,在某些实施例中,基团R⁹的分子体积大于基团R⁷的分子体积。在某些实施例中,R⁹的分子体积是R⁷的分子体积的至少1.2倍。在某些实施例中,R⁹的分子体积是R⁷的分子体积的至少1.5倍。在某些实施例中,R⁹的分子体积是R⁷的分子体积的至少1.8倍。在某些实

施例中, R^9 的分子体积是 R^7 的分子体积的至少2倍。在某些实施例中, R^9 的分子体积是 R^7 的分子体积的至少2.5倍。在某些实施例中, R^9 的分子体积是 R^7 的分子体积的至少3倍。

[0184] 在某些实施例中, R^7 的分子体积大于 R^9 的分子体积。在某些实施例中, R^7 的A值是 R^9 的A值的至少1.2倍。在某些实施例中, R^7 的A值是 R^9 的A值的至少1.5倍。在某些实施例中, R^7 的A值是 R^9 的A值的至少1.8倍。在某些实施例中, R^7 的A值是 R^9 的A值的至少2倍。在某些实施例中, R^7 的A值是 R^9 的A值的至少2.5倍。在某些实施例中, R^7 的A值是 R^9 的A值的至少3倍。

[0185] 然而, 在某些实施例中, R^9 的A值大于 R^7 的A值。在某些实施例中, R^9 的A值是 R^7 的A值的至少1.2倍。在某些实施例中, R^9 的A值是 R^7 的A值的至少1.5倍。在某些实施例中, R^9 的A值是 R^7 的A值的至少1.8倍。在某些实施例中, R^9 的A值是 R^7 的A值的至少2倍。在某些实施例中, R^9 的A值是 R^7 的A值的至少2.5倍。在某些实施例中, R^9 的A值是 R^7 的A值的至少3倍。

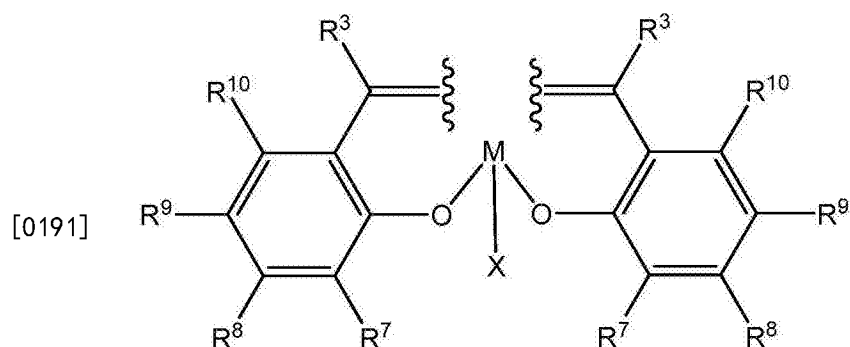
[0186] 在某些实施例中, R^7 的A值大于约2.5kcal/mol。在某些实施例中, R^7 的A值大于约3kcal/mol。在某些实施例中, R^7 的A值大于约3.5kcal/mol。在某些实施例中, R^7 的A值大于约4kcal/mol。

[0187] 在某些实施例中, R^9 的A值大于约2.5kcal/mol。在某些实施例中, R^9 的A值大于约3kcal/mol。在某些实施例中, R^9 的A值大于约3.5kcal/mol。在某些实施例中, R^9 的A值大于约4kcal/mol。

[0188] 在某些实施例中, R^9 的A值介于约0到约2.5kcal/mol之间。在某些实施例中, R^9 的A值介于约0到约3kcal/mol之间。在某些实施例中, R^9 的A值介于约0到约3.5kcal/mol之间。在某些实施例中, R^9 的A值介于约0到约4kcal/mol之间。

[0189] 在某些实施例中, R^7 的A值介于约0到约2.5kcal/mol之间。在某些实施例中, R^7 的A值介于约0到约3kcal/mol之间。在某些实施例中, R^7 的A值介于约0到约3.5kcal/mol之间。在某些实施例中, R^7 的A值介于约0到约4kcal/mol之间。

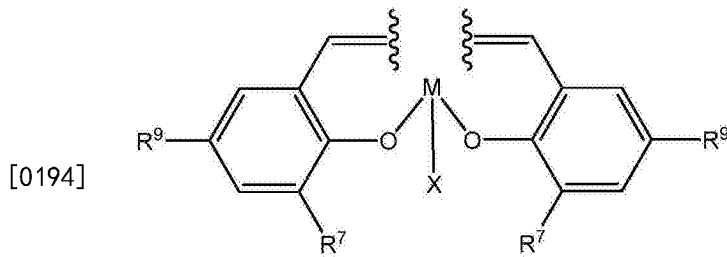
[0190] 在某些实施例中, 金属络合物的南半球具有式(ii-e):



(ii-e)

[0192] 其中M、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 如上文和本文中所定义。

[0193] 在式(ii-e) (其中 R^3 、 R^8 和 R^{10} 都为氢)的某些实施例中, 金属络合物的南半球具有式(ii-f):



(ii-f)

[0195] 其中M、X、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

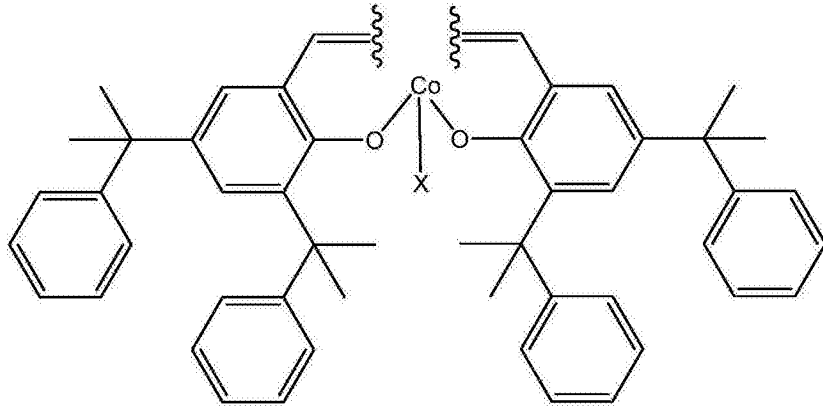
[0196] 在某些实施例中，M是选自钴和铬的金属。在某些实施例中，M是钴。在某些实施例中，M是钴(III)。

[0197] 在某些实施例中，R⁷不为-C(CH₃)₂Ph。在某些实施例中，R⁷不为-[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺。在某些实施例中，R⁷不为-CH(CH₂CH₃)C₆H₅。在某些实施例中，R⁷不为-C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃。在某些实施例中，R⁷不为-CH(C₆H₅)CHCH₂。在某些实施例中，R⁷不为-C(CH₃)₂CH₂CH₃。在某些实施例中，R⁷不为1-甲基-环己基。在某些实施例中，R⁷不为环己基。

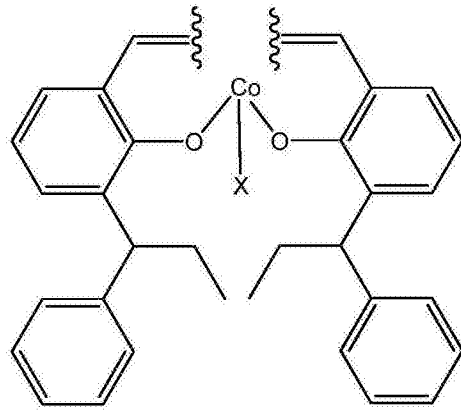
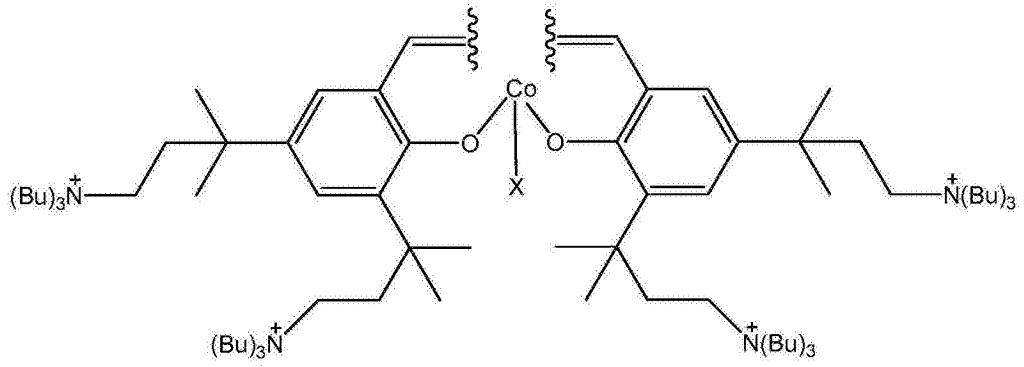
[0198] 在某些实施例中，R⁹不为-C(CH₃)₂C₆H₅。在某些实施例中，R⁹不为-[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺。在某些实施例中，R⁹不为-C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃。在某些实施例中，R⁹不为-C(CH₃)₃。在某些实施例中，R⁹不为-C(CH₃)₂CH₂CH₃。在某些实施例中，R⁹不为-CH₃。在某些实施例中，R⁹不为氢。

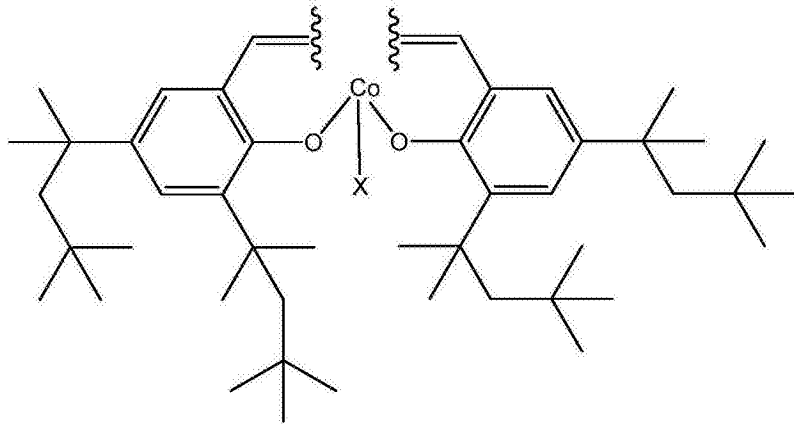
[0199] 在一些实施例中，当R⁷是-C(CH₃)₂Ph时，R⁹不为-C(CH₃)₂Ph。在一些实施例中，当R⁷是-[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺时，R⁹不为-[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺。在一些实施例中，当R⁷是-CH(CH₂CH₃)C₆H₅时，R⁹不为氢。在一些实施例中，当R⁷是-C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃时，R⁹不为-C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃。在一些实施例中，当R⁷是-CH(C₆H₅)CHCH₂时，R⁹不为-C(CH₃)₃。在一些实施例中，当R⁷是-C(CH₃)₂CH₂CH₃时，R⁹不为-C(CH₃)₃。在一些实施例中，当R⁷是-C(CH₃)₂CH₂CH₃时，R⁹不为-C(CH₃)₂CH₂CH₃。在一些实施例中，当R⁷是1-甲基-环己基时，R⁹不为-C(CH₃)₃。在一些实施例中，当R⁷是1-甲基-环己基时，R⁹不为-C(CH₃)₂CH₂CH₃。在一些实施例中，当R⁷是环己基时，R⁹不为-CH₃。

[0200] 在某些实施例中，南半球不是选自：

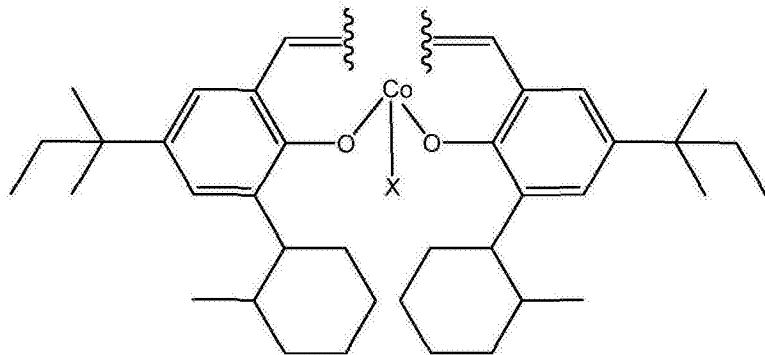
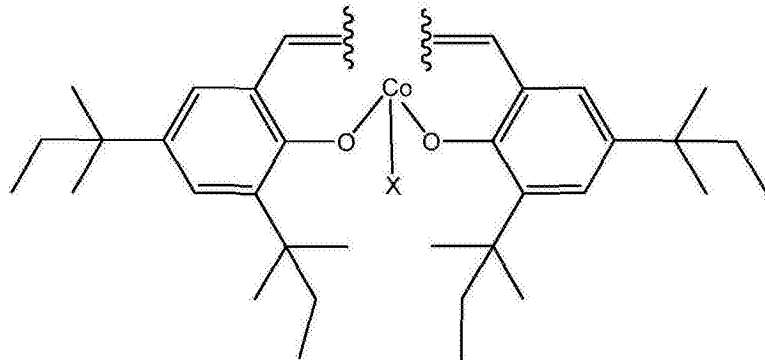
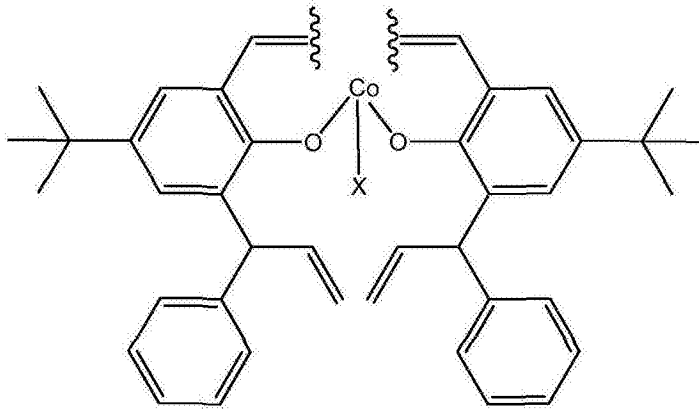


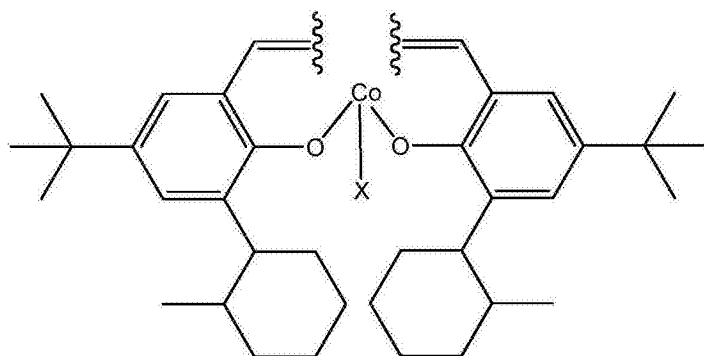
[0201]



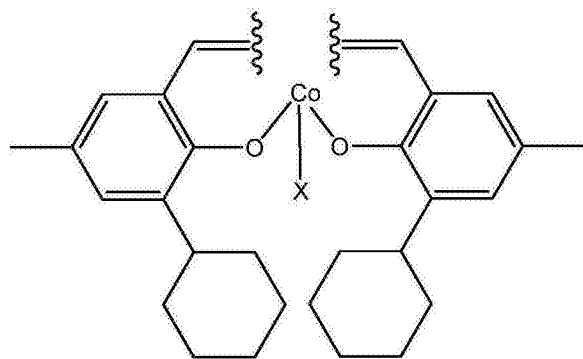
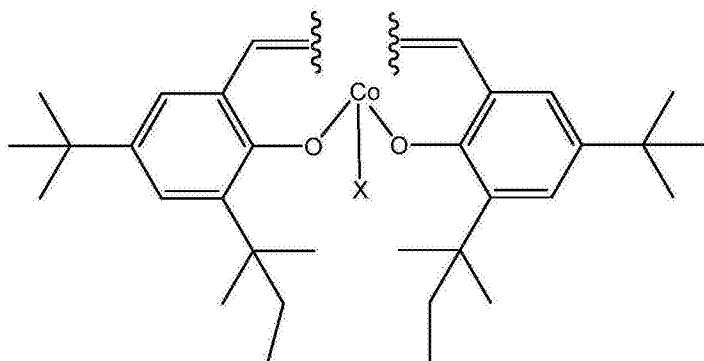


[0202]





[0203]

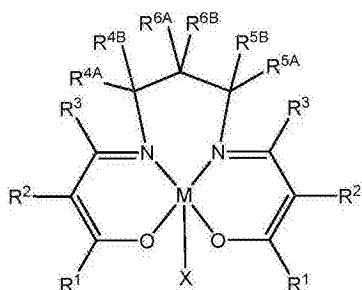


[0204] 其中X如上文和本文中所定义。

[0205] 上式 (i-a) 到 (i-q) 中任一者都可与上式 (ii-a) 到 (ii-f) 中的任一者组合, 以提供新颖的金属络合物。

[0206] 例如, 在某些实施例中, 本发明提供一种式 (I-a) 的金属络合物:

[0207]

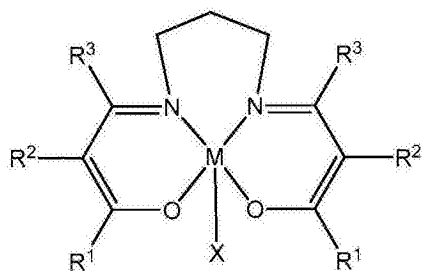


[0208]

(I-a)[0209] 其中M、X、R¹、R²、R³、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、R^{6A}和R^{6B}如上文和本文中所定义。

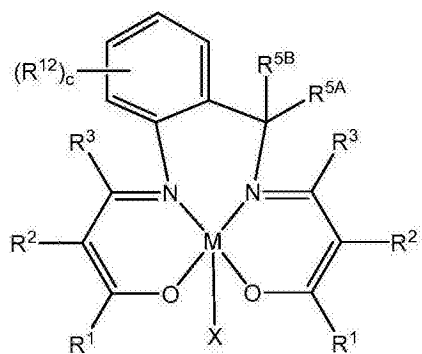
[0210] 在某些实施例中, 本发明提供一种式 (I-b) 的金属络合物:

[0211]

**(I-b)**[0212] 其中M、X、R¹、R²和R³如上文和本文中所定义。

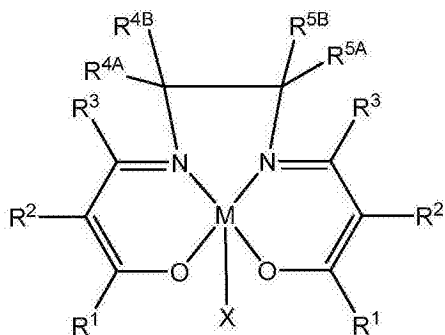
[0213] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-c)的金属络合物:

[0214]

**(I-c)**[0215] 其中M、X、R¹、R²、R³、R^{5A}、R^{5B}、R¹²和c如上文和本文中所定义。

[0216] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-d)的金属络合物:

[0217]

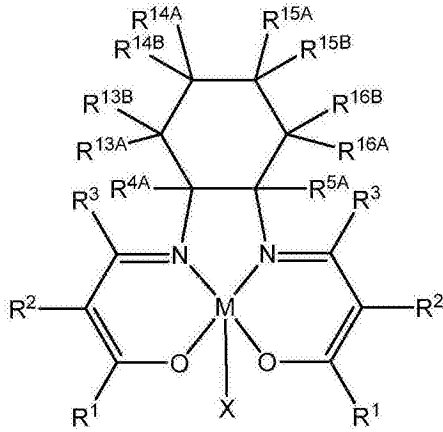
**(I-d)**

[0218]

[0219] 其中M、X、R¹、R²、R³、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}和R^{5B}如上文和本文中所定义。

[0220] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-e)的金属络合物:

[0221]

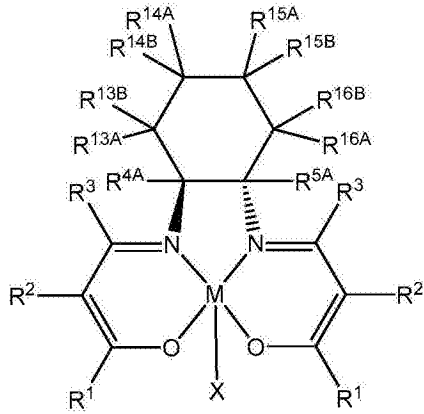


(I-e)

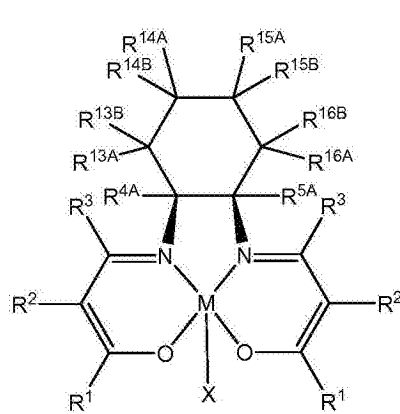
[0222] 其中M、X、R¹、R²、R³、R^{4A}、R^{5A}、R^{13A}、R^{13B}、R^{14A}、R^{14B}、R^{15A}、R^{15B}、R^{16A}、R^{16B}如上文和本文中所定义。

[0223] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-f)到(I-i)中任一者的金属络合物:

[0224]

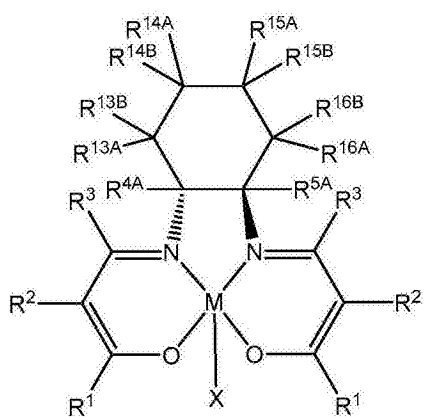


(I-f)

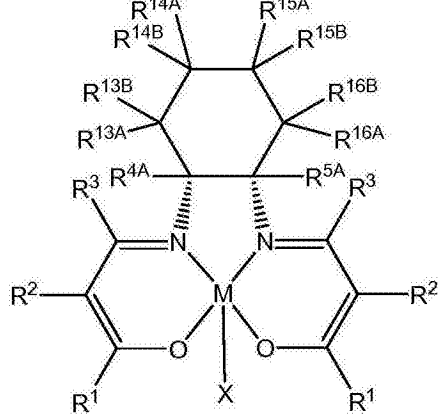


(I-g)

[0225]



(I-h)



(I-i)

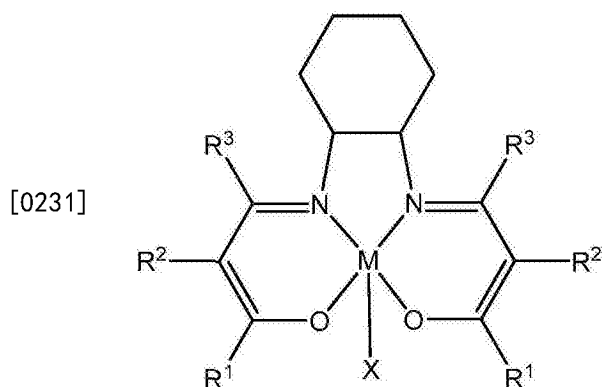
[0226] 或其任何混合物;

[0227] 其中M、X、R¹、R²、R³、R^{4A}、R^{5A}、R^{13A}、R^{13B}、R^{14A}、R^{14B}、R^{15A}、R^{15B}、R^{16A}、R^{16B}如上文和本文中所定义。

[0228] 在某一特定对映异构体优选的情况下, 在一些实施例中可提供实质上不含对映异构体的所述特定对映异构体, 而且其也可称为“光学富集的”。本文使用的“光学富集的”是指化合物是由明显较大比例的一种对映异构体构成。在某些实施例中, 化合物是由至少约90重量%的优选对映异构体构成。在其它实施例中, 化合物是由至少约95重量%、98重量%或99重量%的优选对映异构体构成。

[0229] 因此, 在某些实施例中, 本发明提供一种光学富集的式 (I-f) 到 (I-i) 中任一者的金属络合物。在某些实施例中, 本发明提供一种光学富集的式 (I-f) 的金属络合物。在某些实施例中, 本发明提供一种光学富集的式 (I-g) 的金属络合物。在某些实施例中, 本发明提供一种光学富集的式 (I-h) 的金属络合物。在某些实施例中, 本发明提供一种光学富集的式 (I-i) 的金属络合物。

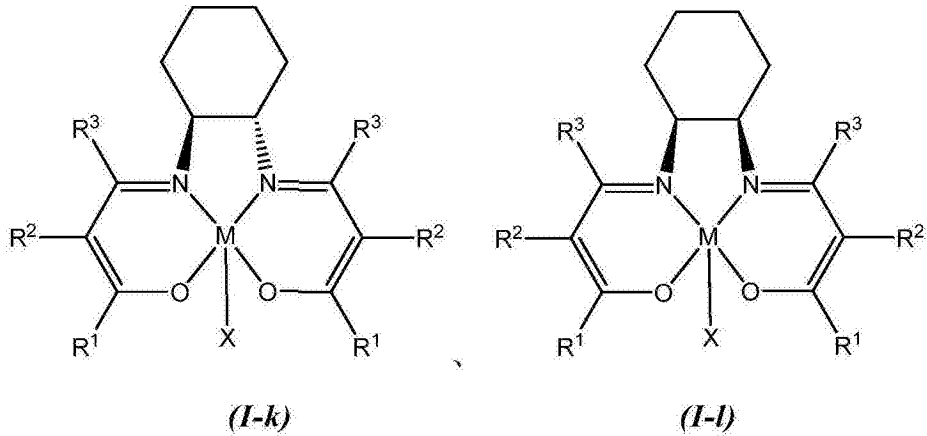
[0230] 在某些实施例中, 本发明提供一种式 (I-j) 的金属络合物:



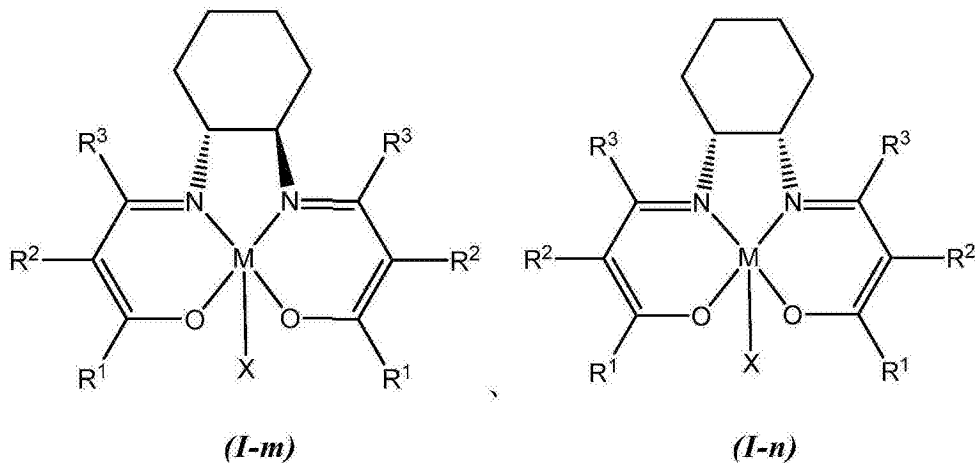
[0232] (I-j)

[0233] 其中M、X、R¹、R²和R³如上文和本文中所定义。

[0234] 在某些实施例中, 本发明提供一种式 (I-k) 到 (I-n) 中任一者的金属络合物:



[0235]

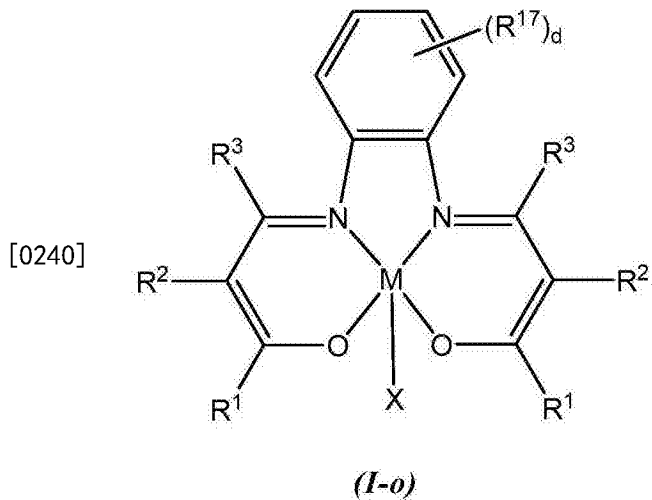


[0236] 或其任何混合物；

[0237] 其中M、X、R¹、R²和R³如上文和本文中所定义。

[0238] 在某些实施例中，本发明提供一种光学富集的式 (I-k) 到 (I-n) 中任一者的金属络合物。在某些实施例中，本发明提供一种光学富集的式 (I-k) 的金属络合物。在某些实施例中，本发明提供一种光学富集的式 (I-l) 的金属络合物。在某些实施例中，本发明提供一种光学富集的式 (I-m) 的金属络合物。在某些实施例中，本发明提供一种光学富集的式 (I-n) 的金属络合物。

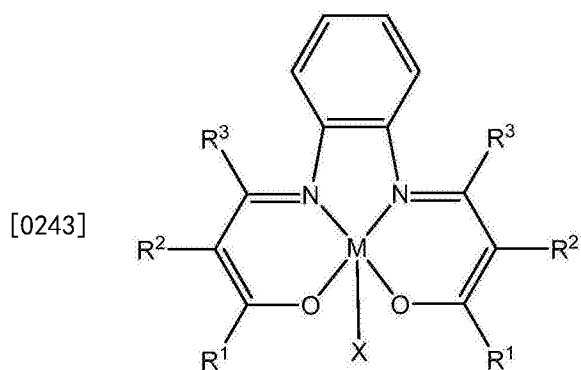
[0239] 在某些实施例中，本发明提供一种式 (I-o) 的金属络合物：



[0240]

[0241] 其中d、M、X、R¹、R²、R³和R¹⁷如上文和本文中所定义。

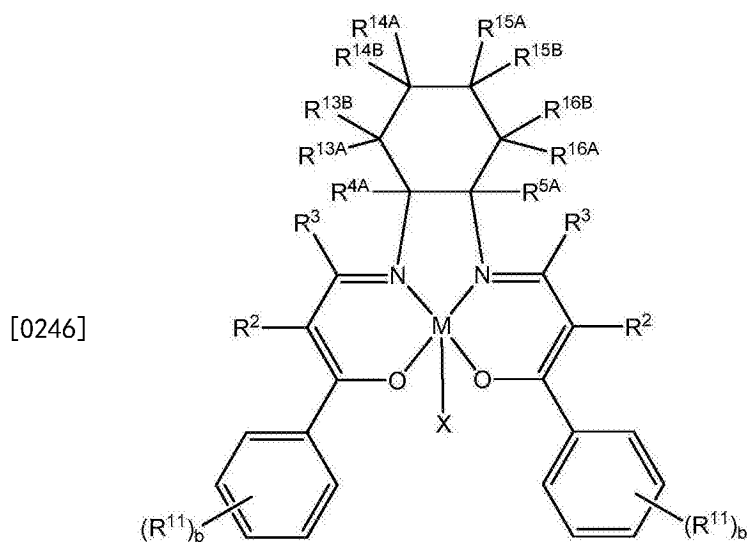
[0242] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-p)的金属络合物：



(I-p)

[0244] 其中d、M、X、R¹、R²和R³如上文和本文中所定义。

[0245] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-q)的金属络合物：

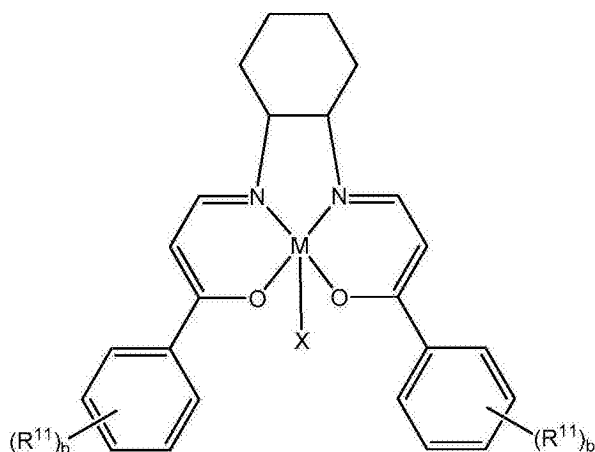


(I-q)

[0247] 其中b、M、X、R¹、R²、R³、R¹¹、R^{4A}、R^{5A}、R^{13A}、R^{13B}、R^{14A}、R^{14B}、R^{15A}、R^{15B}、R^{16A}、R^{16B}如上文和本文中所定义。

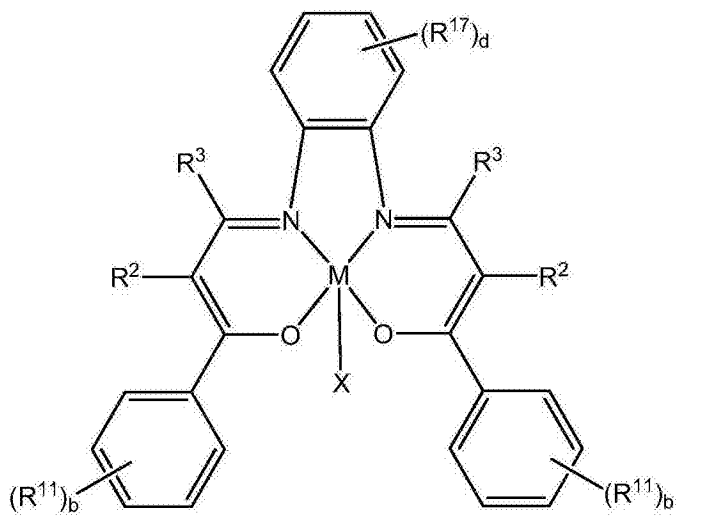
[0248] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-r)的金属络合物：

[0249]

**(I-r)**[0250] 其中 b 、 R^{11} 、 M 和 X 如上文和本文中所定义。

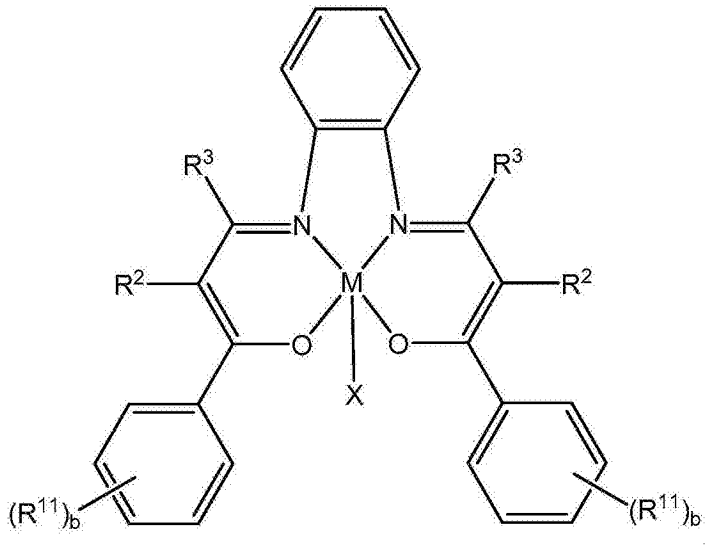
[0251] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-s)的金属络合物:

[0252]

**(I-s)**[0253] 其中 b 、 d 、 M 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 和 R^{17} 如上文和本文中所定义。

[0254] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-t)的金属络合物:

[0255]

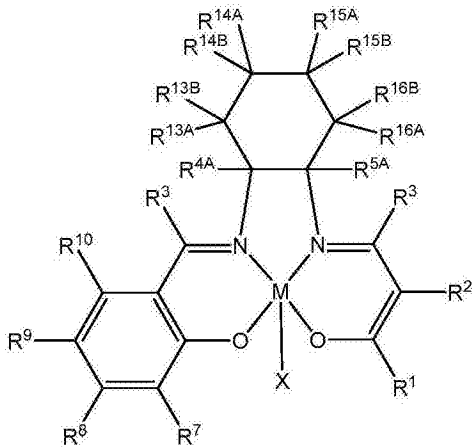


(I-t)

[0256] 其中b、M、X、R¹、R²、R³和R¹¹如上文和本文中所定义。

[0257] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-u)的金属络合物：

[0258]

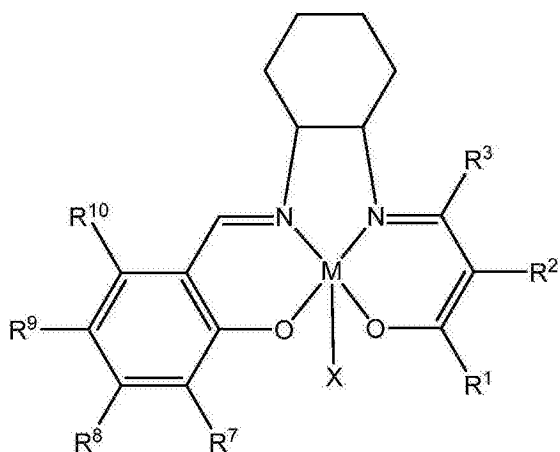


(I-u)

[0259] 其中M、X、R¹、R²、R³、R^{4A}、R^{5A}、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R^{13A}、R^{13B}、R^{14A}、R^{14B}、R^{15A}、R^{15B}、R^{16A}、R^{16B}如上文和本文中所定义。

[0260] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-v)的金属络合物：

[0261]

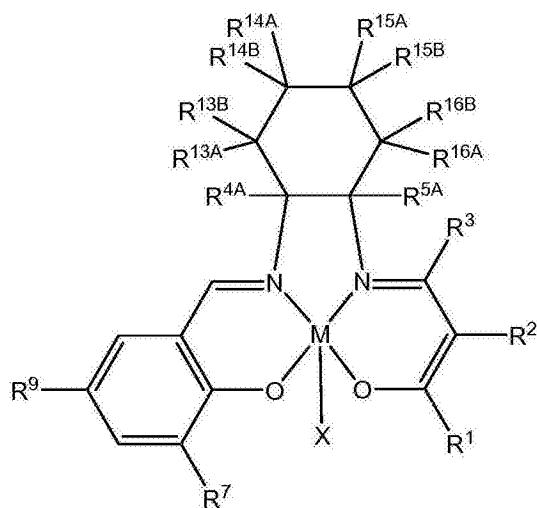


(I-v)

[0262] 其中 M 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 如上文和本文中所定义。

[0263] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-w)的金属络合物:

[0264]

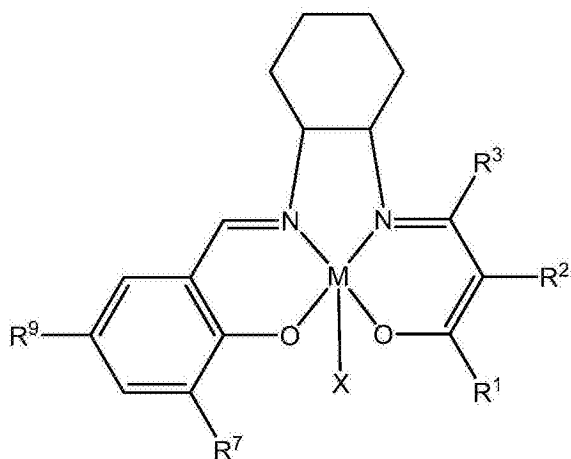


(I-w)

[0265] 其中 M 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^7 、 R^9 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} 、 R^{16B} 如上文和本文中所定义。

[0266] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-x)的金属络合物:

[0267]

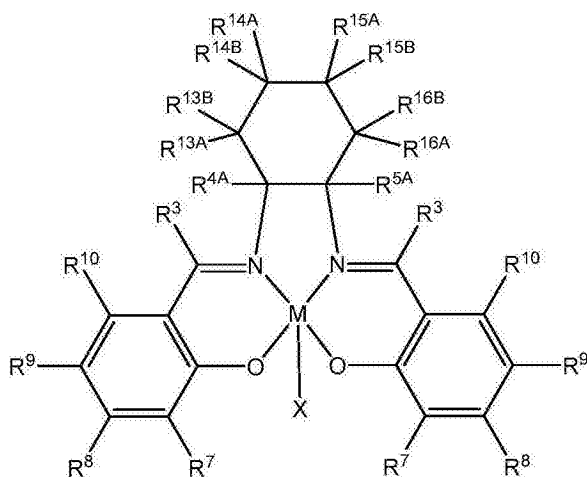


(I-x)

[0268] 其中M、X、R¹、R²、R³、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

[0269] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-y)的金属络合物:

[0270]

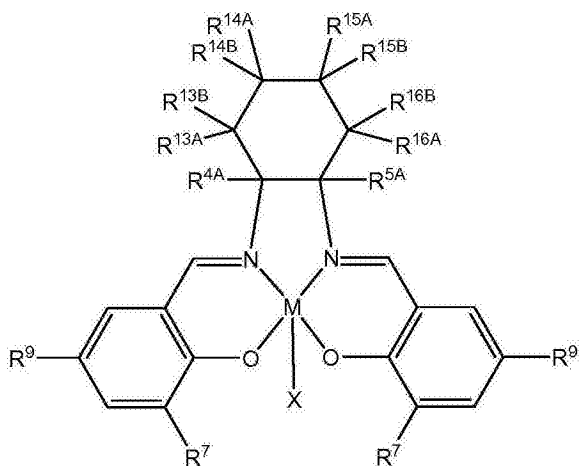


(I-y)

[0271] 其中M、X、R^{4A}、R^{5A}、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R^{13A}、R^{13B}、R^{14A}、R^{14B}、R^{15A}、R^{15B}、R^{16A}、R^{16B}如上文和本文中所定义。

[0272] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-z)的金属络合物:

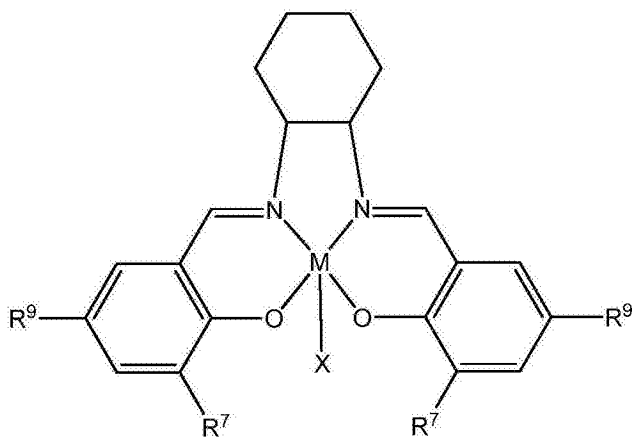
[0273]

**(I-z)**

[0274] 其中M、X、R^{4A}、R^{5A}、R⁷、R⁹、R^{13A}、R^{13B}、R^{14A}、R^{14B}、R^{15A}、R^{15B}、R^{16A}、R^{16B}如上文和本文中所定义。

[0275] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-aa)的金属络合物：

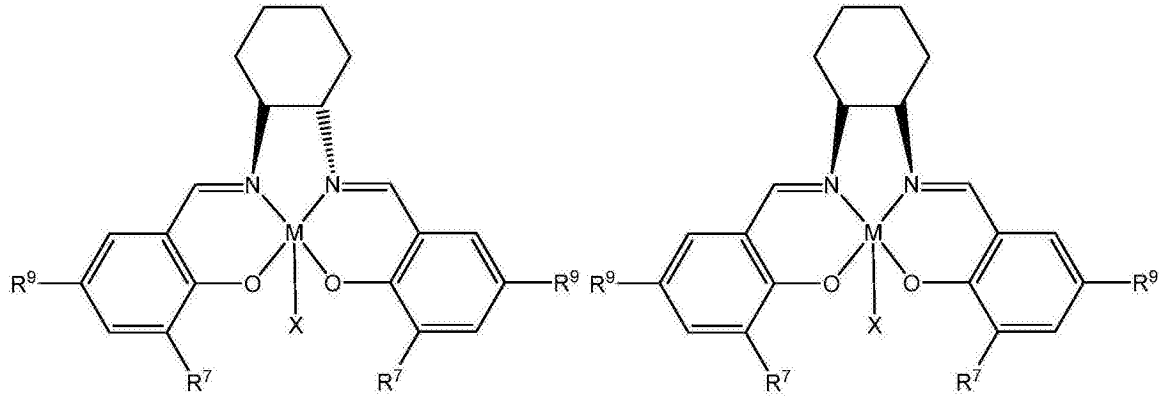
[0276]

**(I-aa)**

[0277] 其中M、X、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

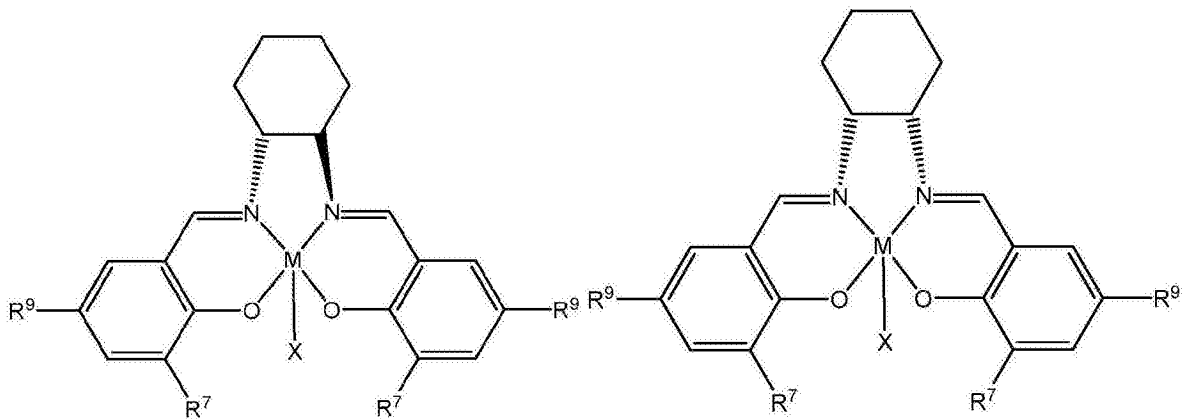
[0278] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-bb)到式(I-ee)的金属络合物：

[0279]



(I-bb)

(I-cc)



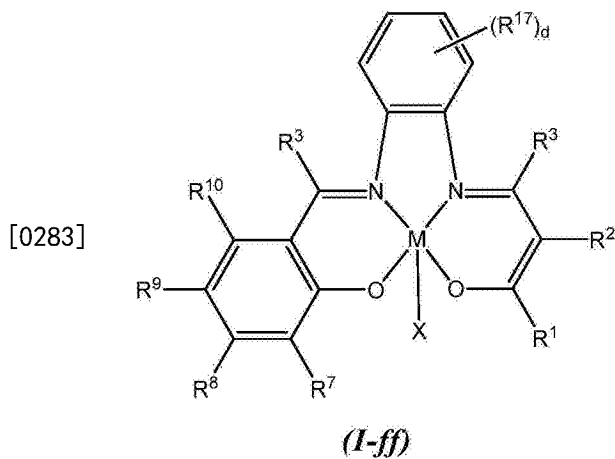
(I-dd)

(I-ee)

[0280] 或其任何混合物。

[0281] 在某些实施例中,本发明提供一种光学富集的式 (I-bb) 到 (I-ee) 中任一者的金属络合物。在某些实施例中,本发明提供一种光学富集的式 (I-bb) 的金属络合物。在某些实施例中,本发明提供一种光学富集的式 (I-cc) 的金属络合物。在某些实施例中,本发明提供一种光学富集的式 (I-dd) 的金属络合物。在某些实施例中,本发明提供一种光学富集的式 (I-ee) 的金属络合物。

[0282] 在某些实施例中,本发明提供一种式 (I-ff) 的金属络合物:

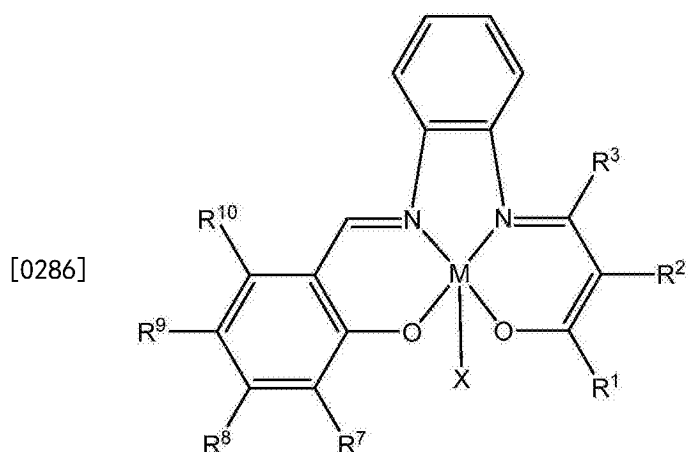


[0283]

(I-ff)

[0284] 其中d、M、X、R¹、R²、R³、R^{4A}、R^{5A}、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹⁷如上文和本文中所定义。

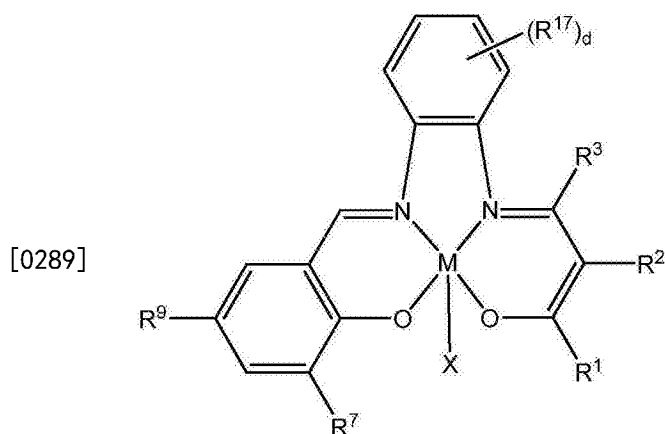
[0285] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-gg)的金属络合物：



(I-gg)

[0287] 其中M、X、R¹、R²、R³、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰如上文和本文中所定义。

[0288] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-hh)的金属络合物：

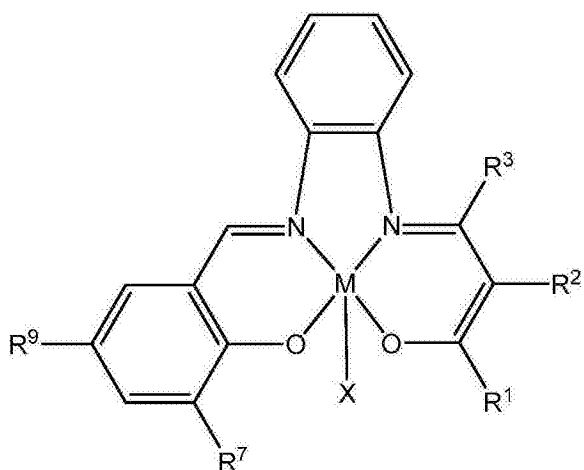


(I-hh)

[0290] 其中d、M、X、R¹、R²、R³、R⁷、R⁹和R¹⁷如上文和本文中所定义。

[0291] 在某些实施例中，本发明提供一种式(I-ii)的金属络合物：

[0292]

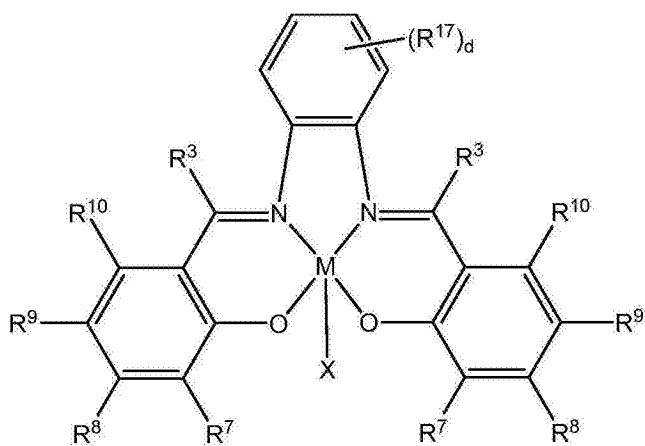


(I-ii)

[0293] 其中M、X、R¹、R²、R³、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

[0294] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-ji)的金属络合物:

[0295]

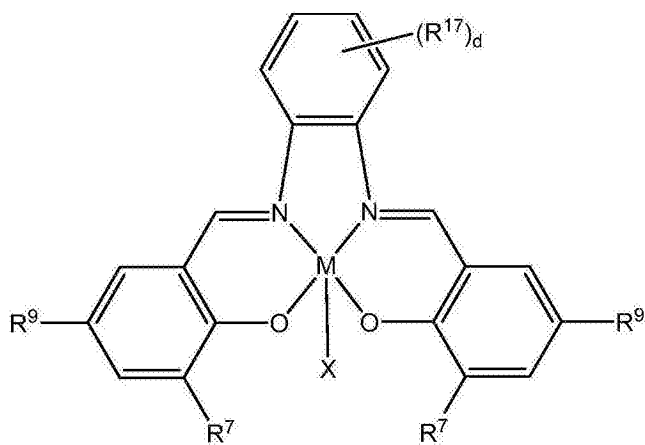


(I-ji)

[0296] 其中d、M、X、R^{4A}、R^{5A}、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹⁷如上文和本文中所定义。

[0297] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-kk)的金属络合物:

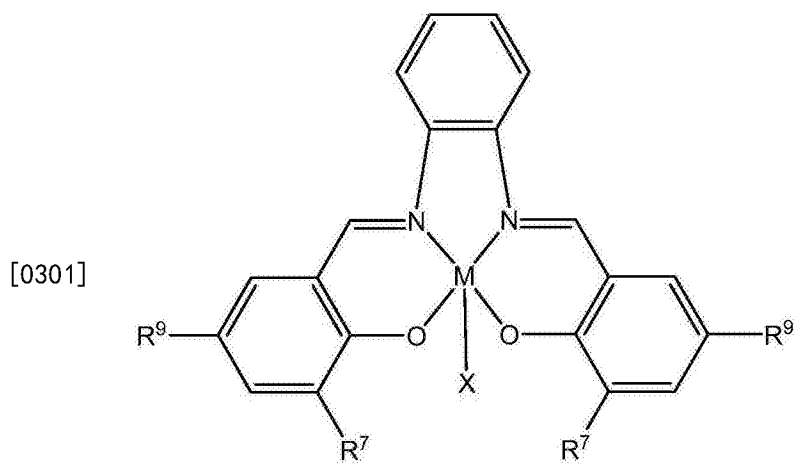
[0298]



(I-kk)

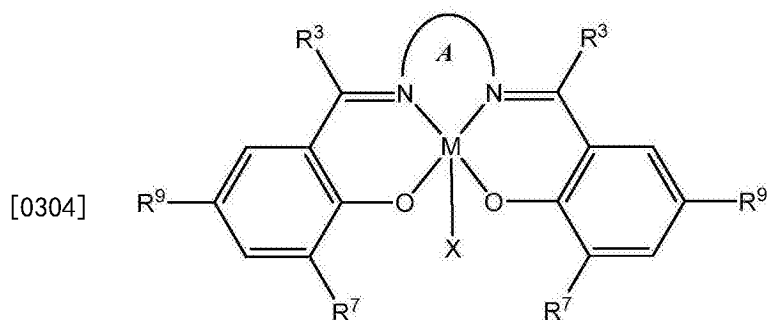
[0299] 其中d、M、X、R⁷、R⁹和R¹⁷如上文和本文中所定义。

[0300] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-11)的金属络合物:



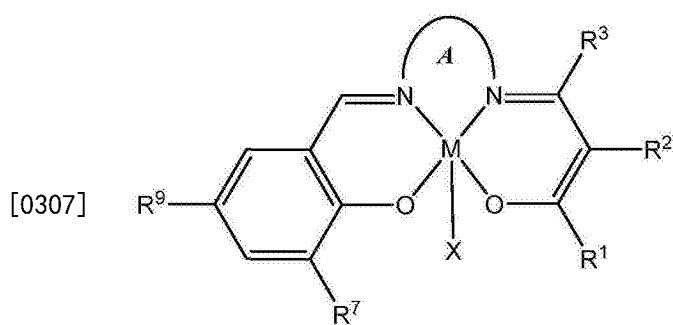
[0302] 其中M、X、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

[0303] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-mm)的金属络合物:



[0305] 其中M、X、环A、R³、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

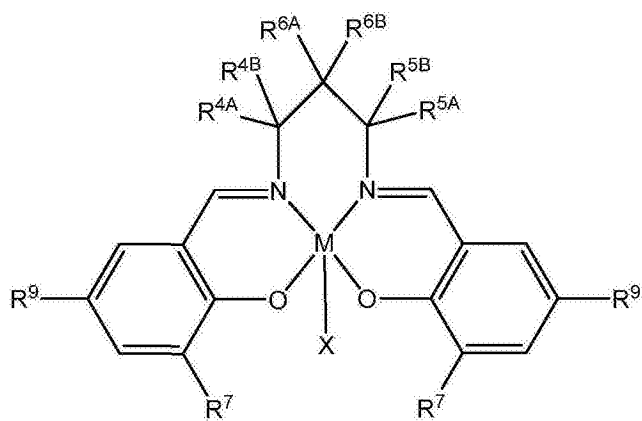
[0306] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-nn)的金属络合物:



[0308] 其中M、X、环A、R¹、R²、R³、R⁷和R⁹如上文和本文中所定义。

[0309] 在某些实施例中,本发明提供一种式(I-oo)的金属络合物:

[0310]

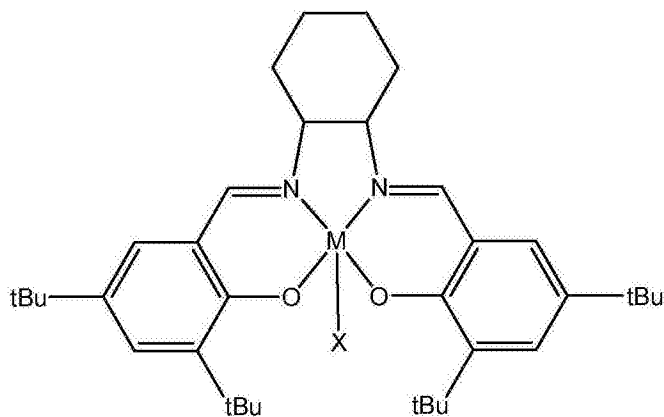


(I-00)

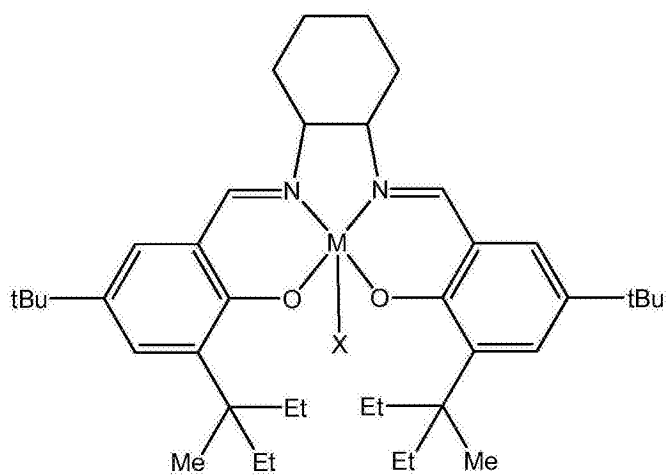
[0311] 其中M、X、R⁷、R⁹、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}和R^{6A}、R^{6B}如上文和本文中所定义。

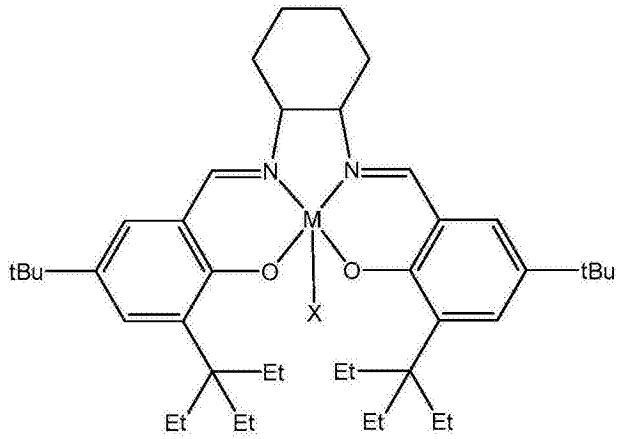
[0312] III. 例示性金属络合物

[0313] 在某些实施例中，金属络合物是选自以下任一者，其中X不存在或是亲核配位基：

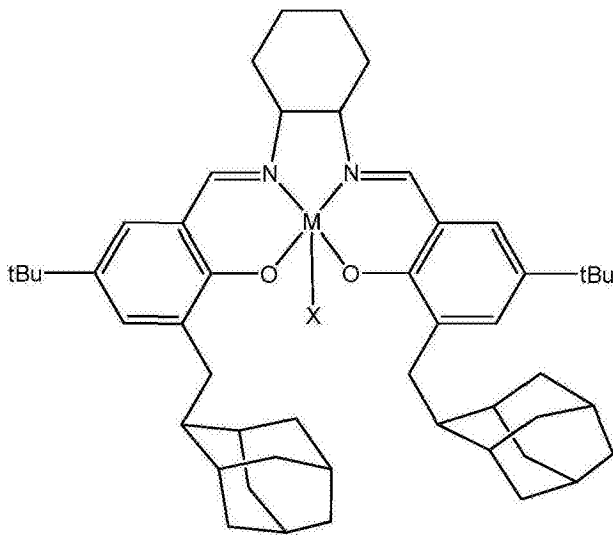
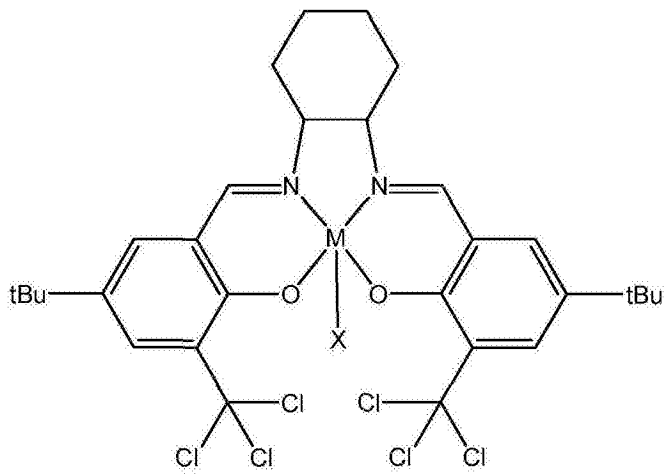


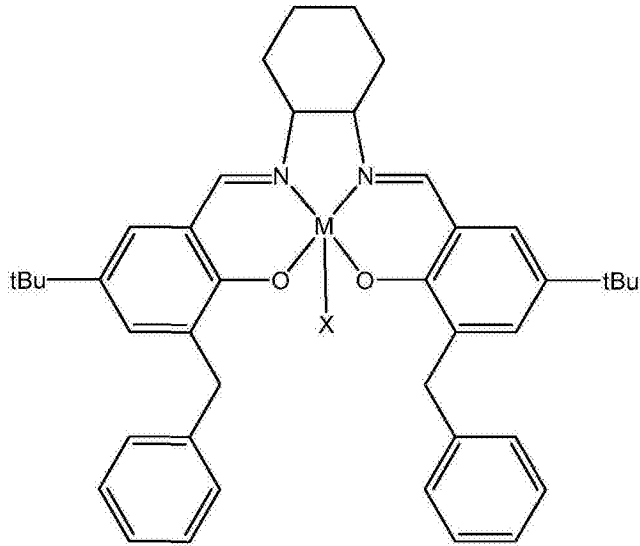
[0314]



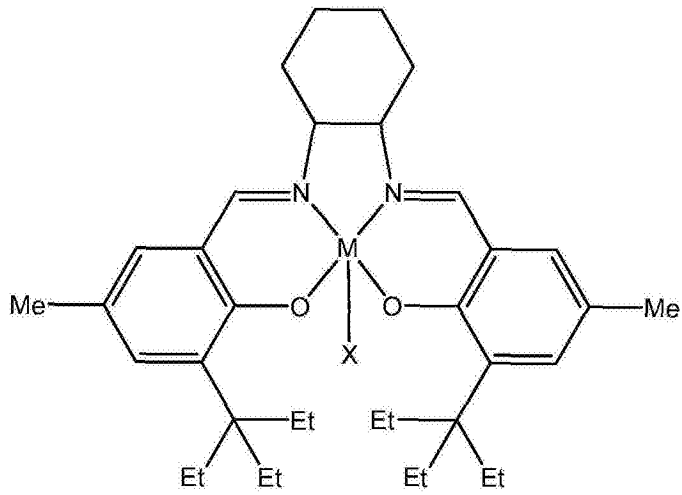
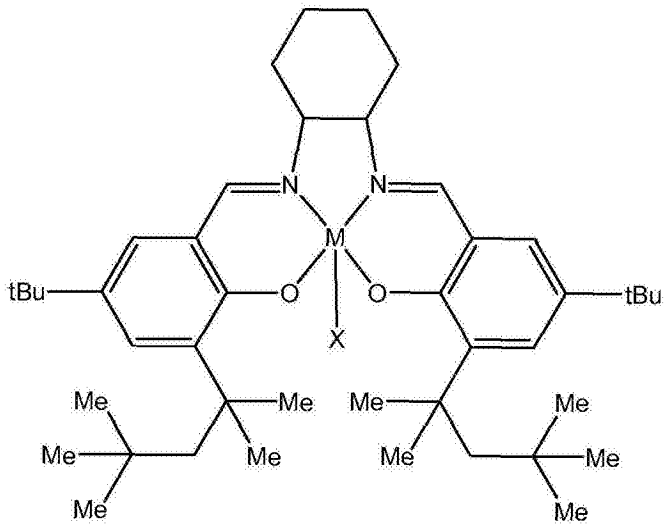


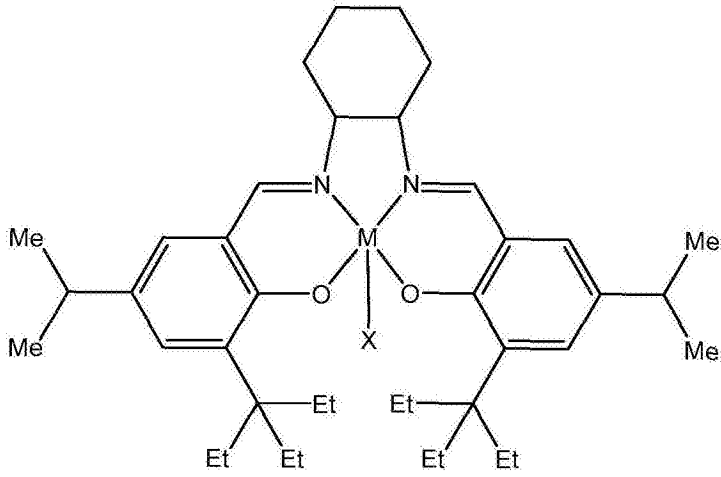
[0315]



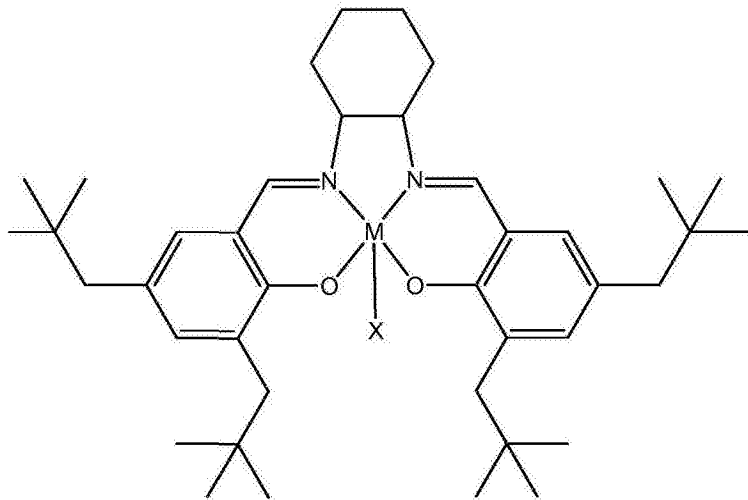
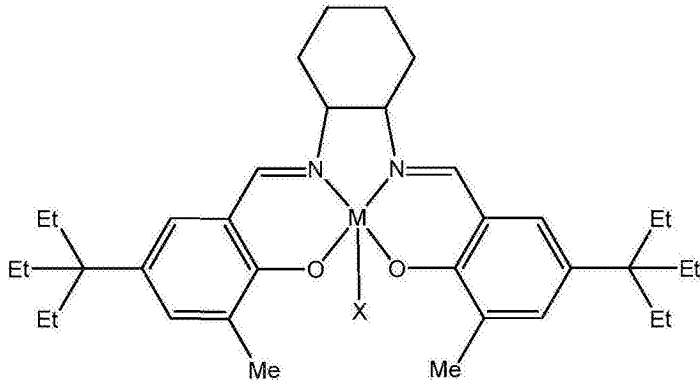


[0316]

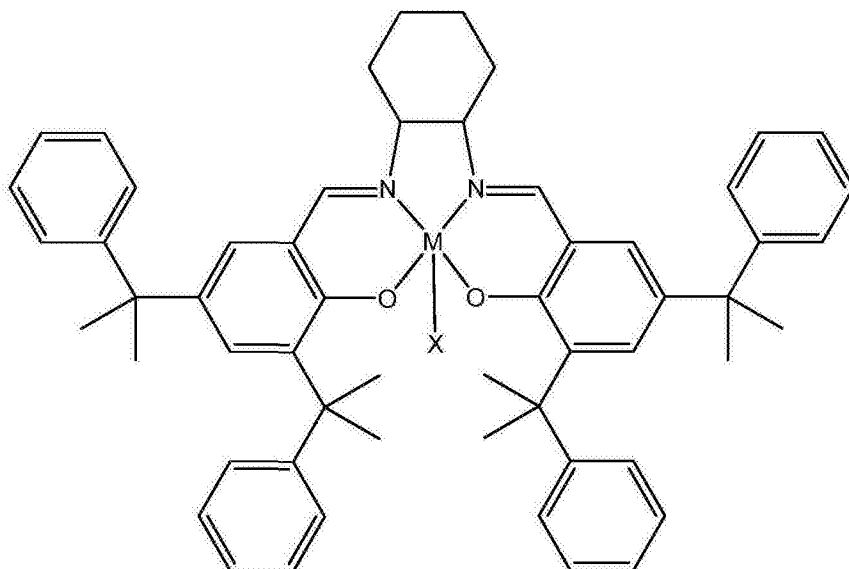




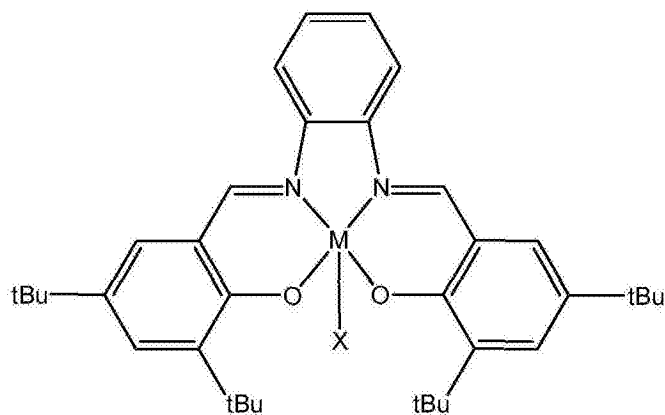
[0317]



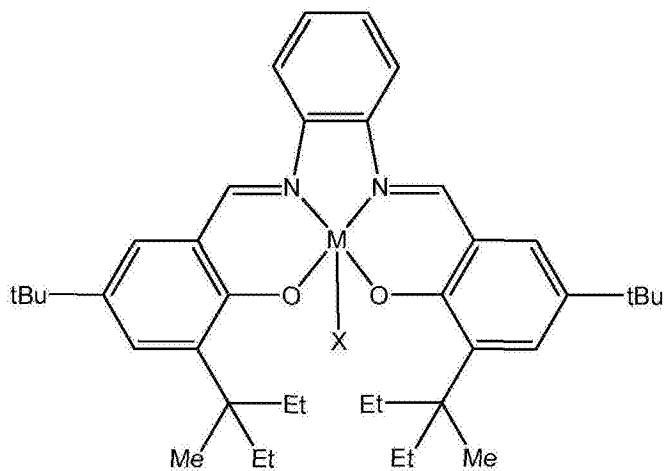
[0318]

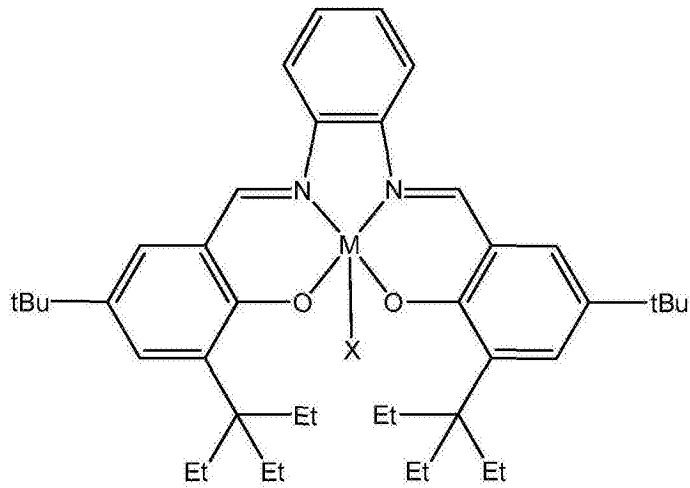


[0319] 在某些实施例中,金属络合物是选自以下任一者,其中X不存在或是亲核配位基:

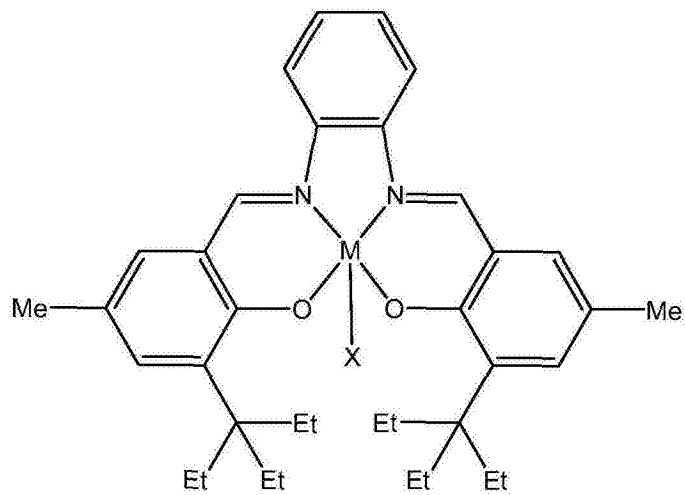
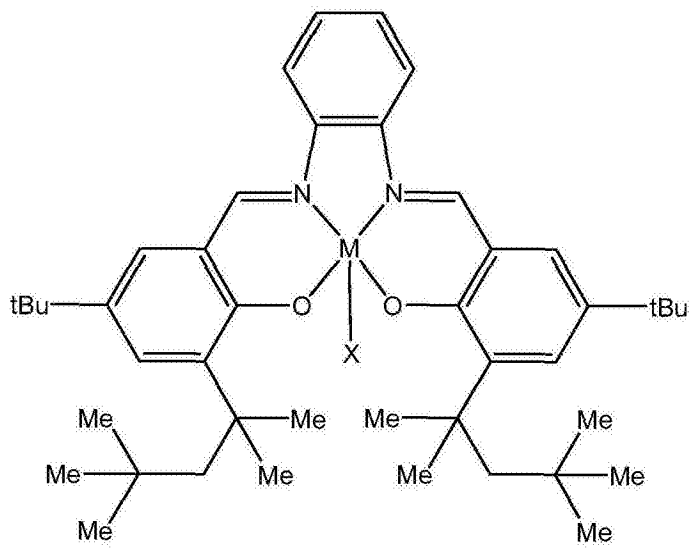


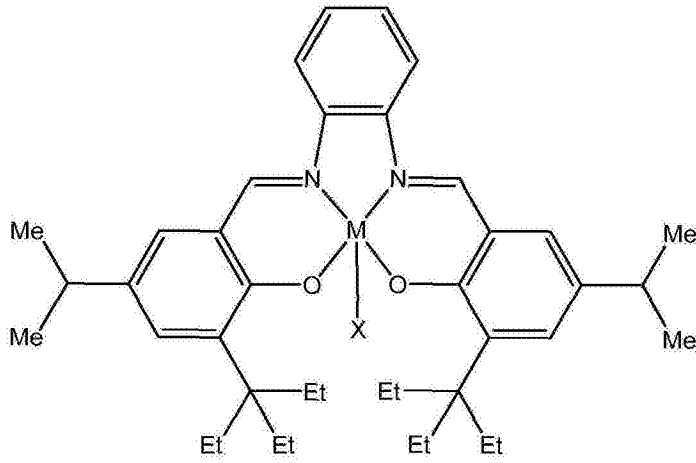
[0320]



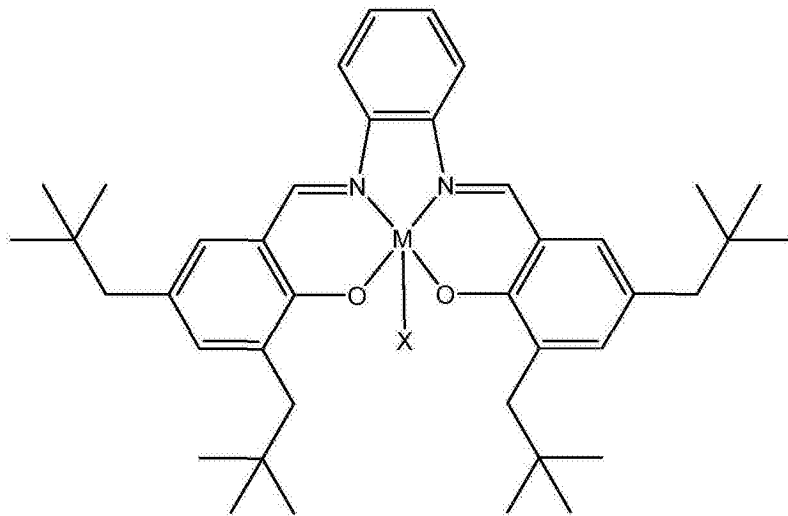
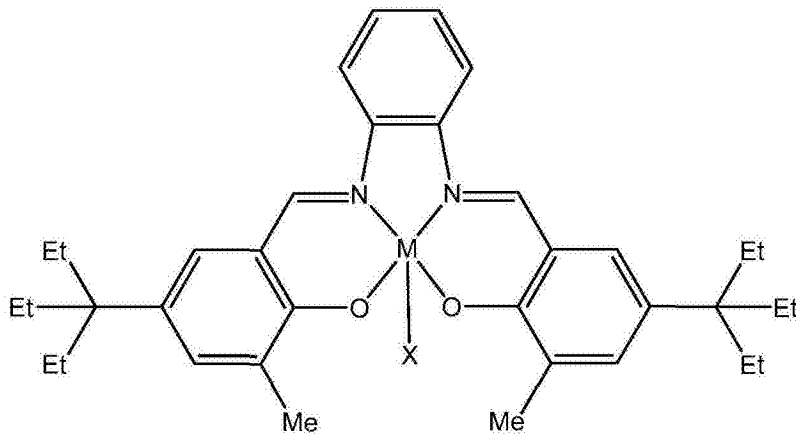


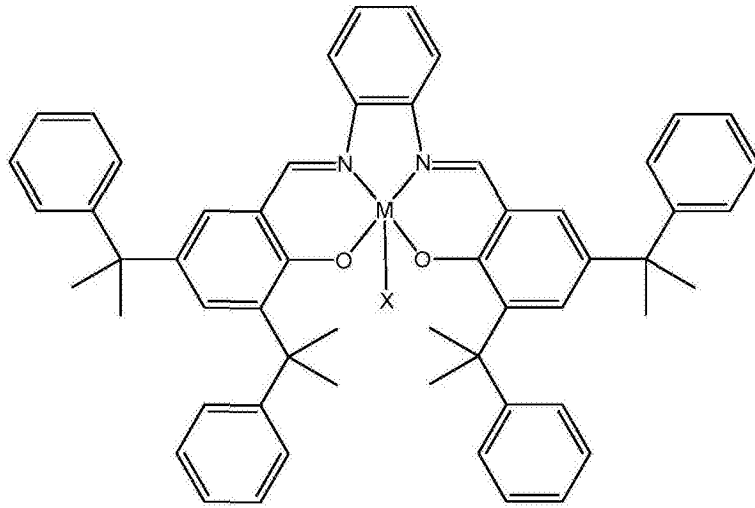
[0321]



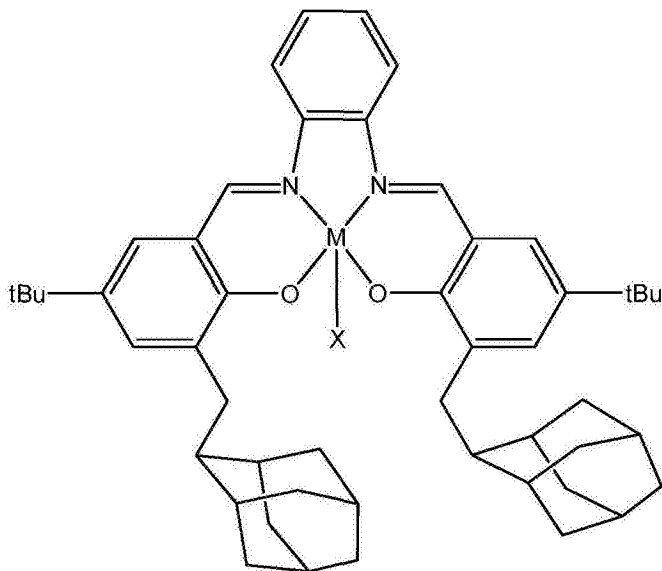
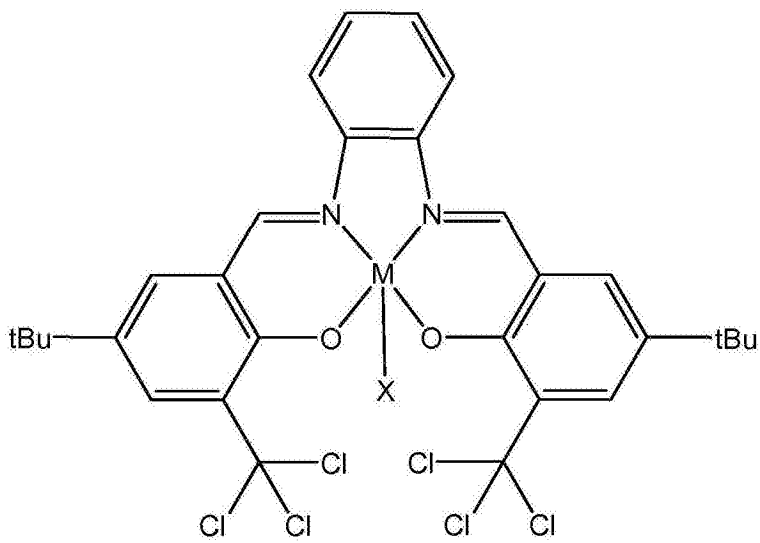


[0322]

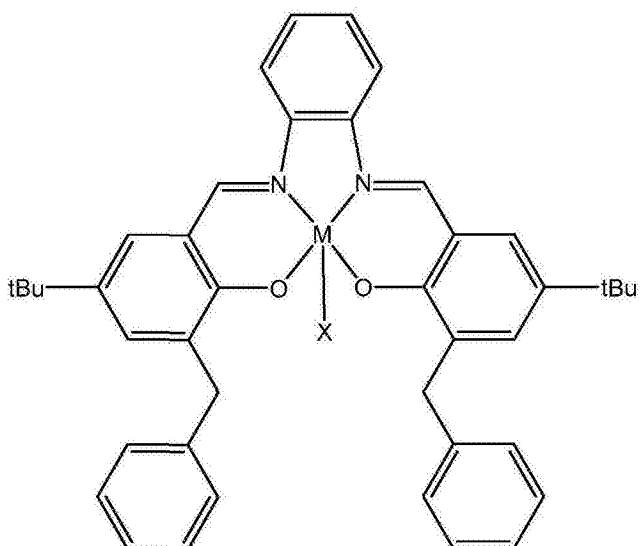




[0323]

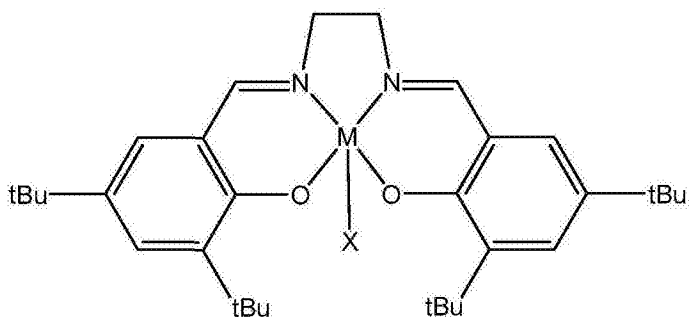


[0324]



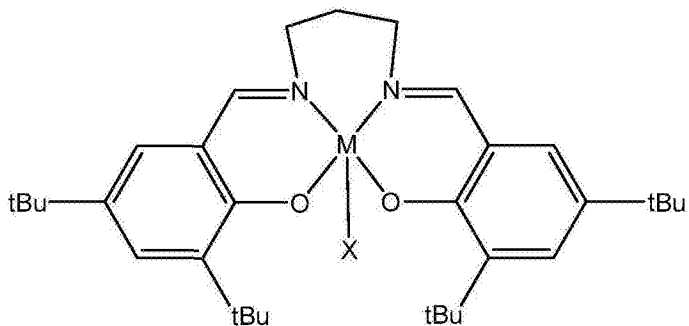
[0325] 在某些实施例中,金属络合物具有以下结构,其中X不存在或是亲核配位基:

[0326]



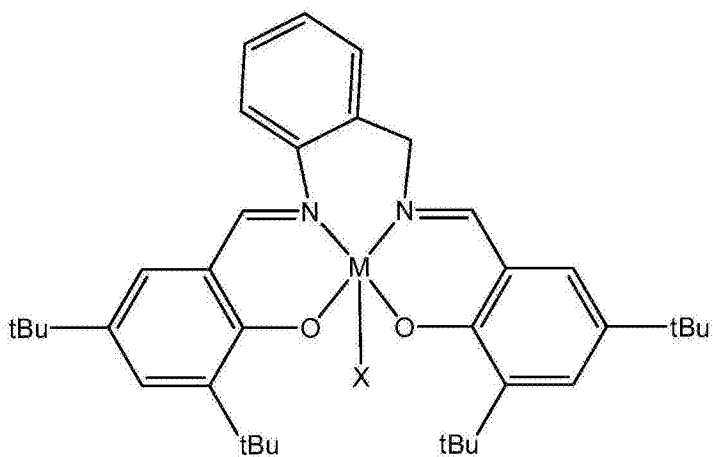
[0327] 在某些实施例中,金属络合物具有以下结构,其中X不存在或是亲核配位基:

[0328]

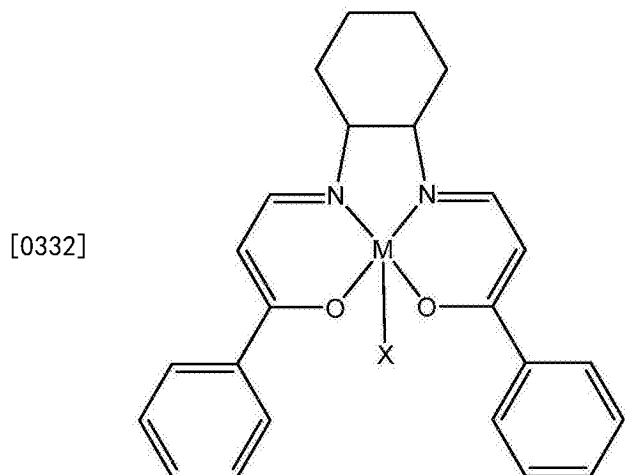


[0329] 在某些实施例中,金属络合物具有以下结构,其中X不存在或是亲核配位基:

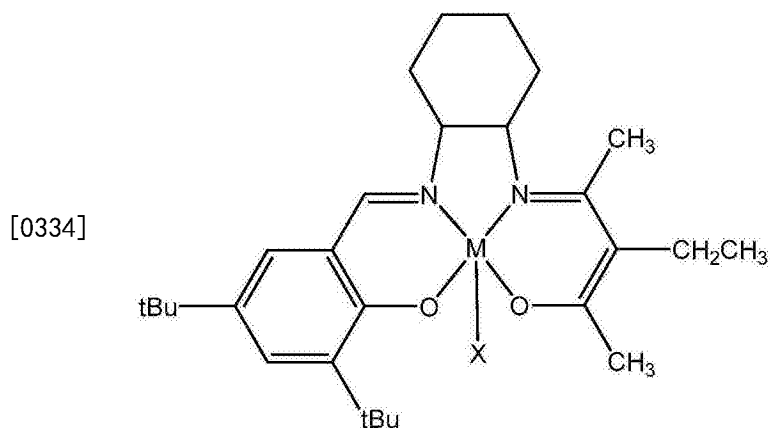
[0330]



[0331] 在某些实施例中,金属络合物具有以下结构,其中X不存在或是亲核配位基:



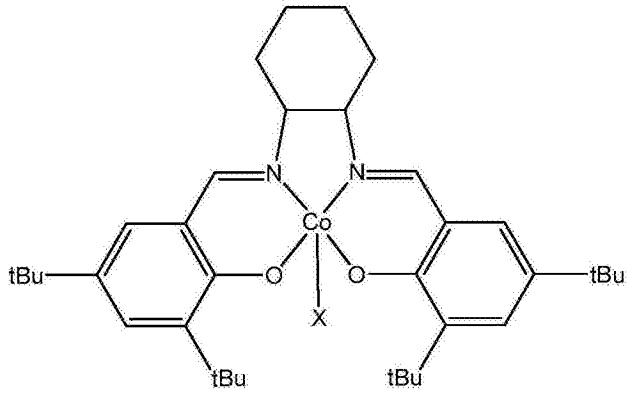
[0333] 在某些实施例中,金属络合物具有以下结构,其中X不存在或是亲核配位基:



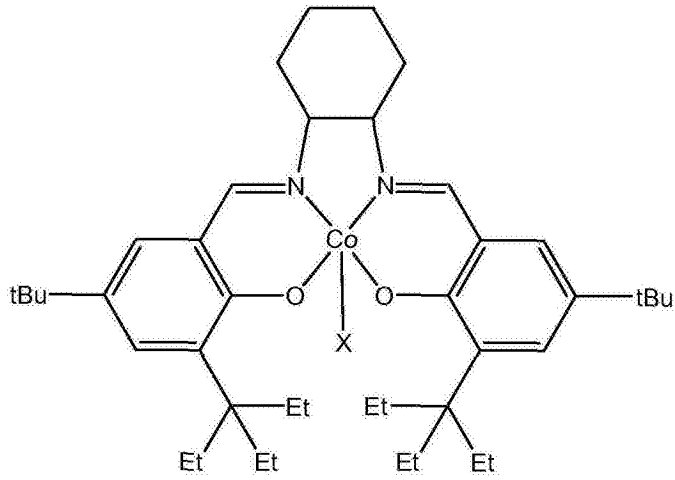
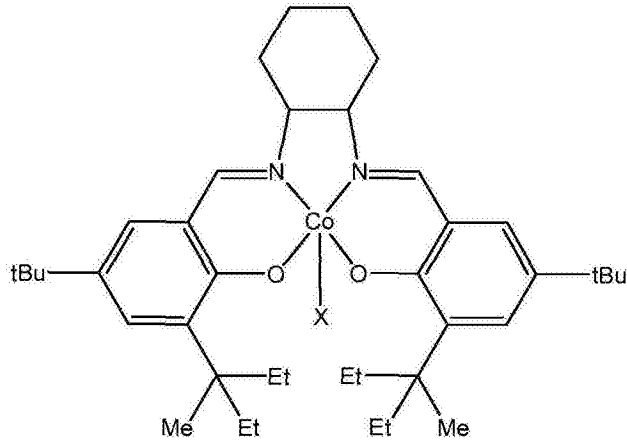
[0335] 在某些实施例中,X不存在。

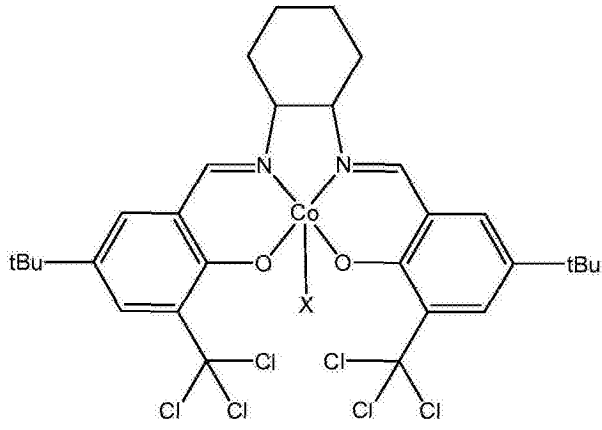
[0336] 在某些实施例中,X是 $-O(C=O)C_6F_5$ (即 $-OBzF_5$)。在某些实施例中,X是 $-OC(=O)CH_3$ 。在某些实施例中,X是 $-OC(=O)CF_3$ 。在某些实施例中,X是 $-NC$ 。在某些实施例中,X是 $-Cl$ 。在某些实施例中,X是 $-Br$ 。在某些实施例中,X是 N_3 。

[0337] 在某些实施例中,金属络合物是选自以下任一结构的钴 (Co) 络合物:

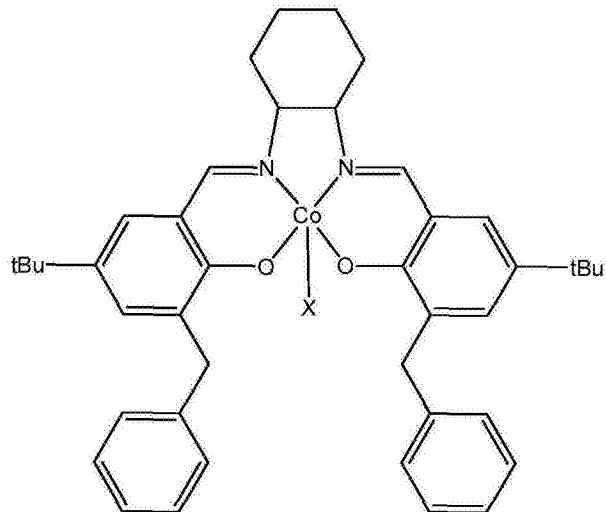
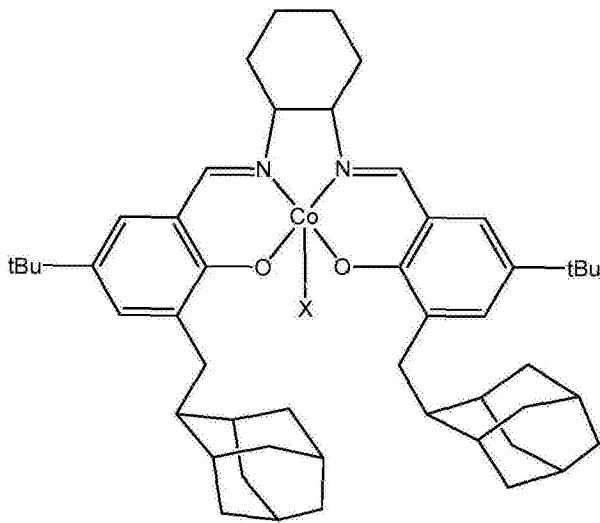


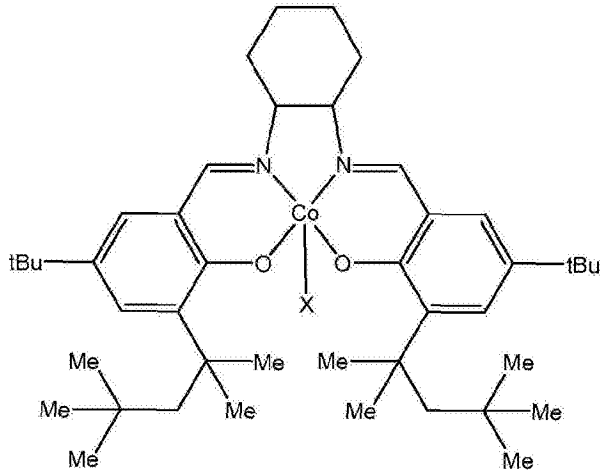
[0338]



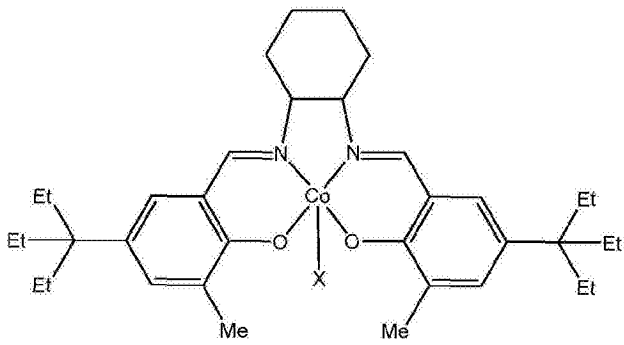
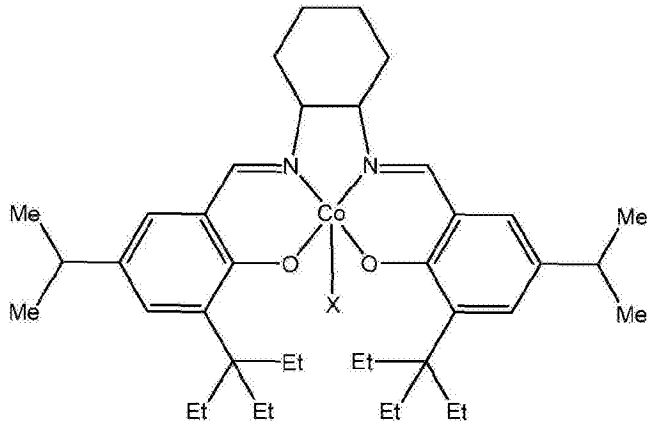
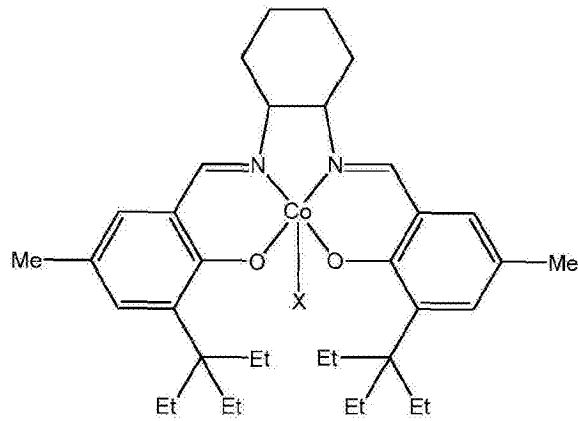


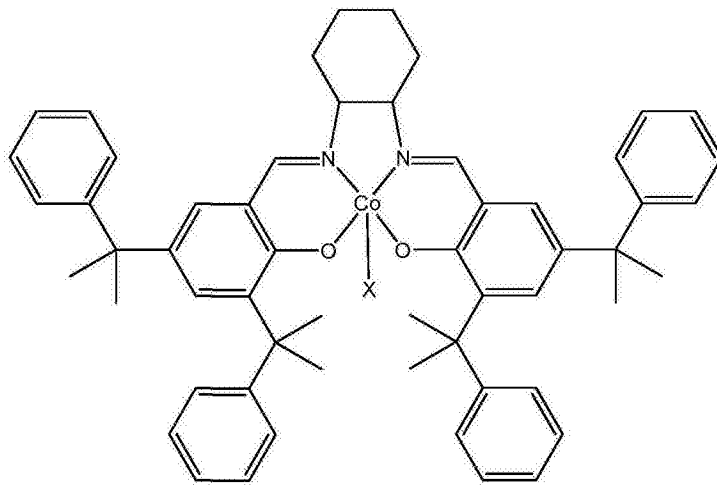
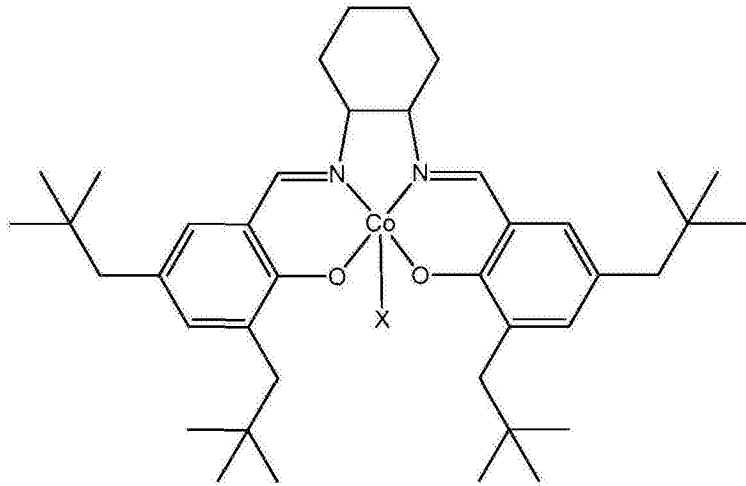
[0339]



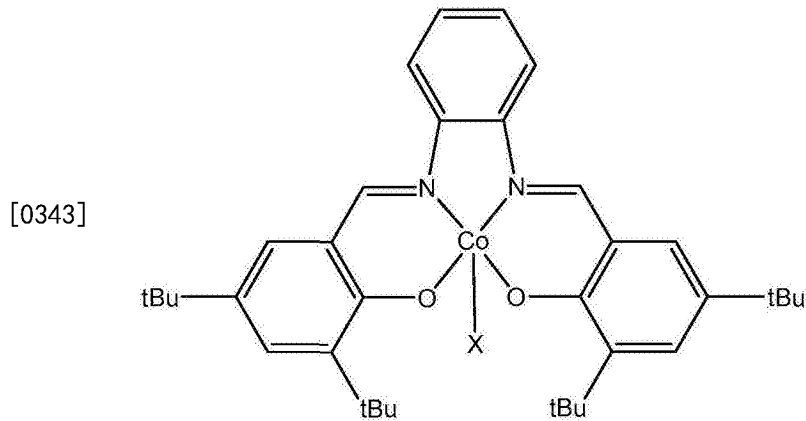


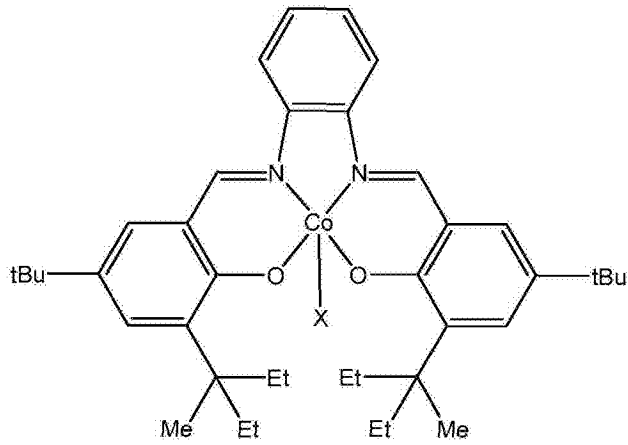
[0340]



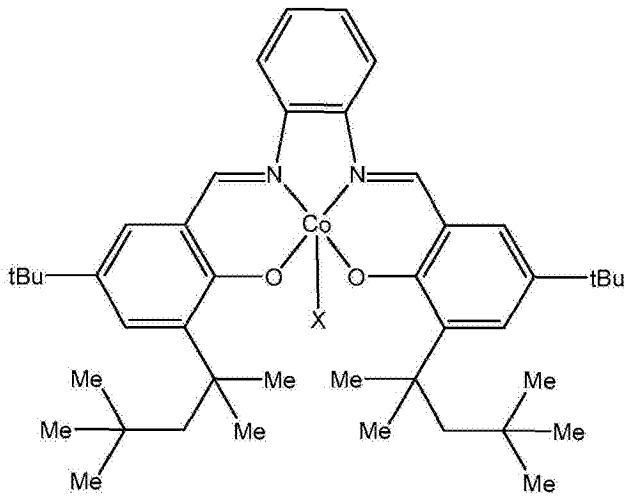
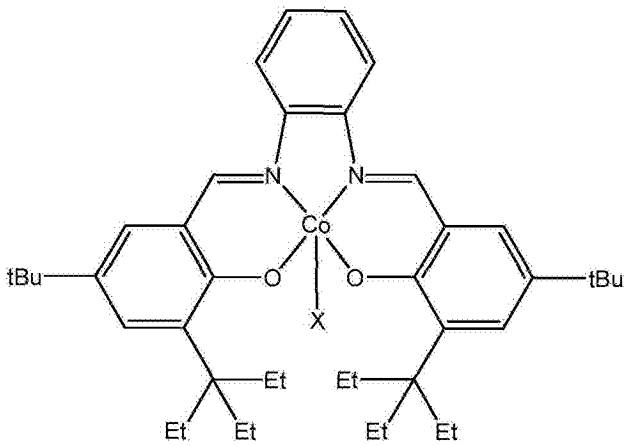


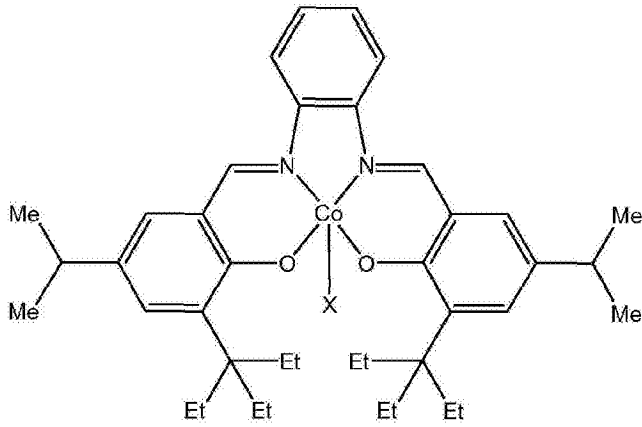
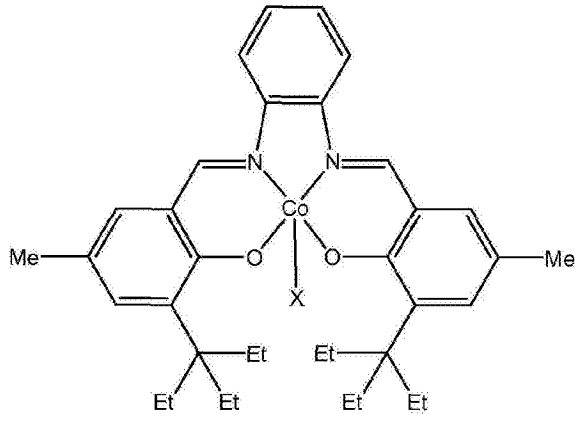
[0342] 在某些实施例中,金属络合物是选自以下任一结构的钴 (Co) 络合物:



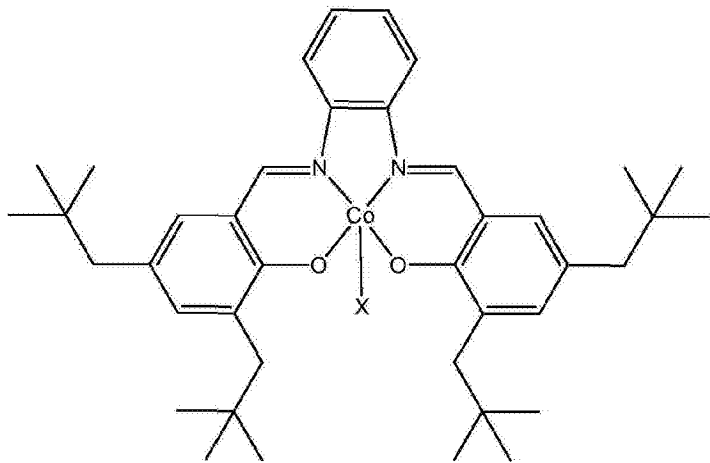
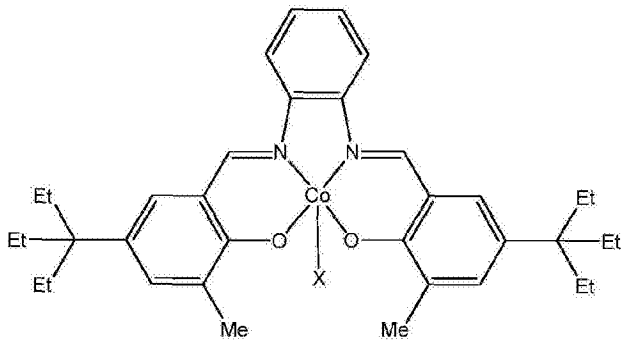


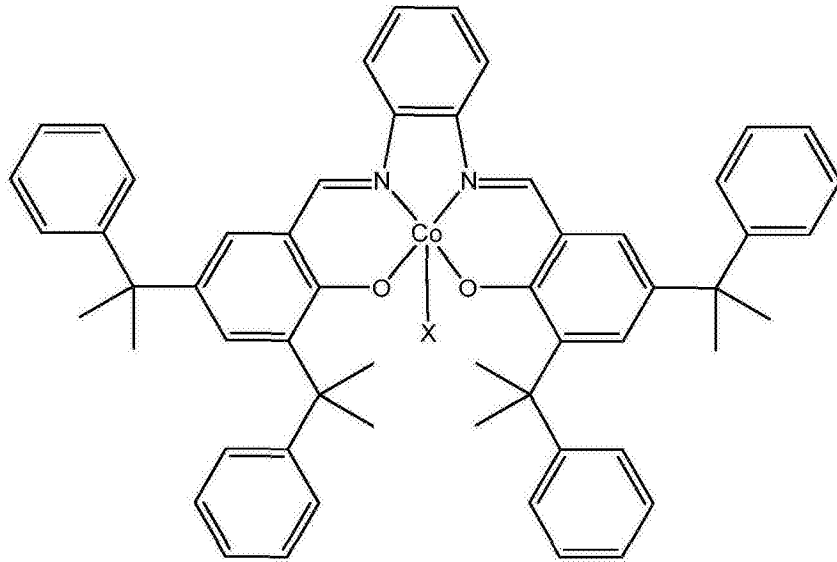
[0344]



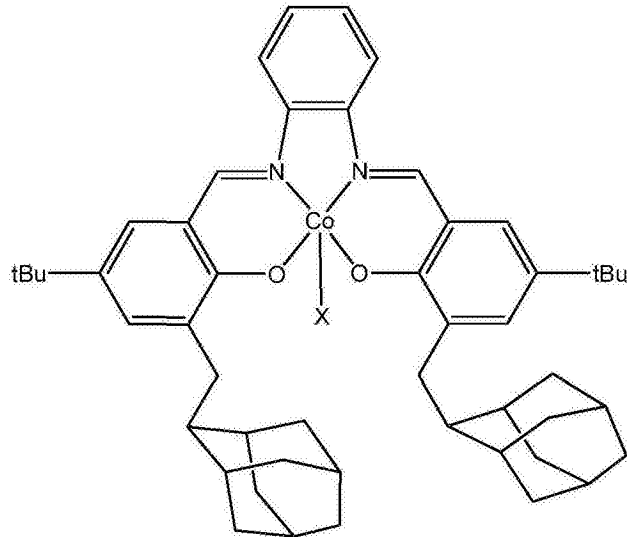
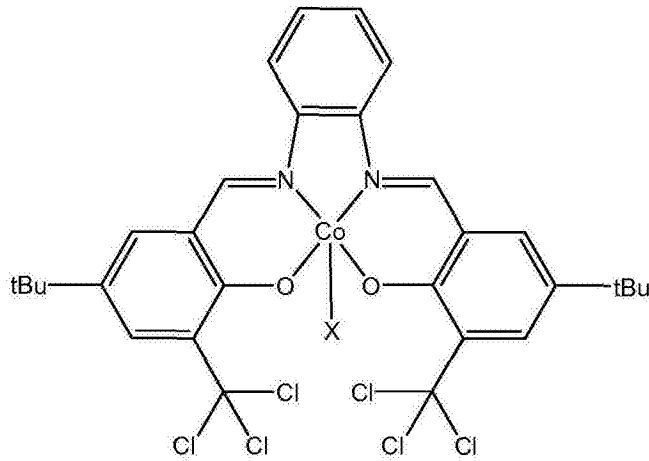


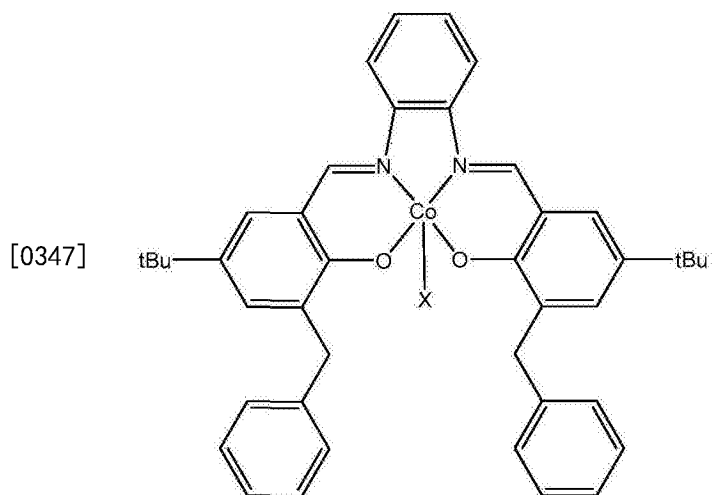
[0345]



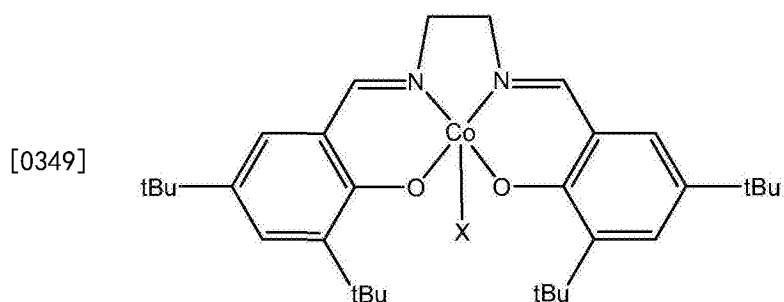


[0346]

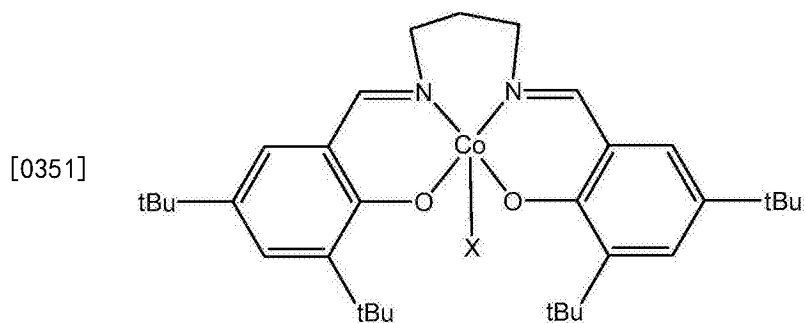




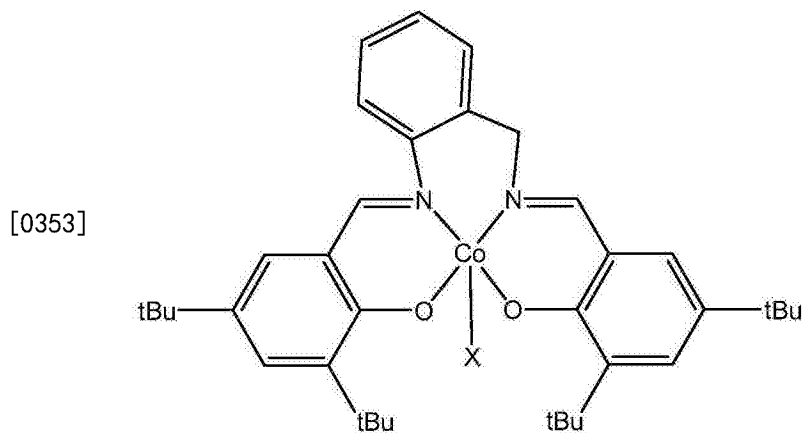
[0348] 在某些实施例中,金属络合物是具有以下结构的钴 (Co) 络合物:



[0350] 在某些实施例中,金属络合物是具有以下结构的钴 (Co) 络合物:

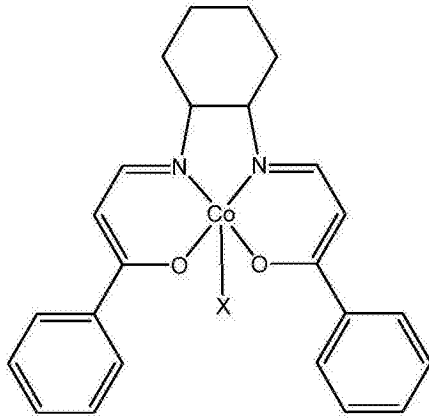


[0352] 在某些实施例中,金属络合物是具有以下结构的钴 (Co) 络合物:



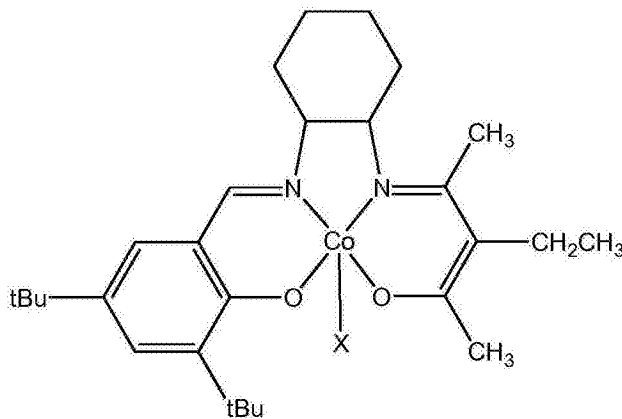
[0354] 在某些实施例中,金属络合物是具有以下结构的钴 (Co) 络合物:

[0355]



[0356] 在某些实施例中,金属络合物是具有以下结构的钴 (Co) 络合物:

[0357]

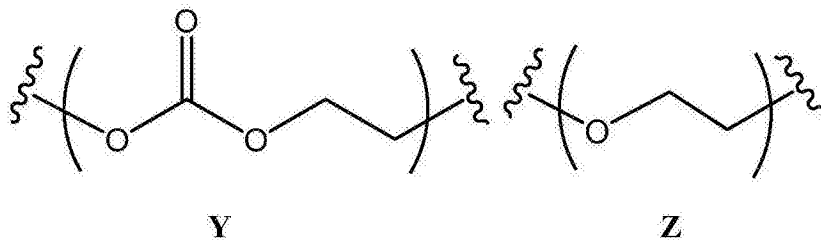


[0358] IV. 制备聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法

[0359] 本发明还提供制备各种聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法。如本文所使用,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是通过环氧乙烷(EO)与二氧化碳(CO₂)在金属络合物存在下发生聚合反应而提供,并且涵盖聚(碳酸亚乙酯)(PEC),以及包含聚(碳酸亚乙酯)的聚合物,例如聚环氧乙烷-共-聚碳酸亚乙酯。

[0360] 举例来说,一方面,本发明提供一种合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法,其中所述聚合物是由Y和任选存在的Z构成,且其中Y的百分含量大于Z的百分含量,

[0361]

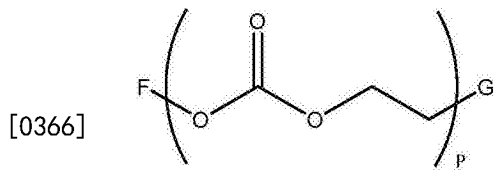


[0362] 所述方法包含使环氧乙烷与二氧化碳在金属络合物存在下反应。

[0363] 在某些实施例中,所述聚合物具有大于约85%的Y。在某些实施例中,所述聚合物具有大于约90%的Y。在某些实施例中,所述聚合物具有大于约95%的Y。在某些实施例中,所述聚合物具有大于约99%的Y。在某些实施例中,所述聚合物实质上都是Y,并且实质上不含Z。

[0364] 在某些实施例中,所述聚合物是环氧乙烷与二氧化碳的交替聚合物(例如,具有规则环氧乙烷和二氧化碳交替单元)。

[0365] 例如,在所述聚合物实质上都是Y,并且实质上不含Z的情况下,所述聚合物是下式的交替聚合物:



(II-a)

[0367] 其中P是介于包括约10与包括约15,000之间的整数,且

[0368] F和G各独立地为适合的封端基团。

[0369] 在某些实施例中,F是氢。在某些实施例中,F是羟基保护基。在某些实施例中,F是酰基。在某些实施例中,F是硅烷基。在某些实施例中,G是X,其中X如上文所述。在某些实施例中,G是羟基。

[0370] 在某些实施例中,P是介于包括约10,000到包括约15,000之间的整数。在某些实施例中,P是介于包括约12,000到包括约15,000之间的整数。

[0371] 在某些实施例中,金属络合物是锌、钴、铬、铝、钛、钨或锰络合物。在某些实施例中,金属络合物是铝络合物。在某些实施例中,金属络合物是铬络合物。在某些实施例中,金属络合物是锌络合物。在某些实施例中,金属络合物是钛络合物。在某些实施例中,金属络合物是钨络合物。在某些实施例中,金属络合物是锰络合物。在某些实施例中,金属络合物是钴络合物。在金属络合物是钴络合物的某些实施例中,钴金属为+3价(即Co(III))。

[0372] 在某些实施例中,金属络合物是上述任何式(I)金属络合物或其子集。

[0373] 另一方面,本发明提供一种合成聚(碳酸亚乙酯)聚合物的方法,所述方法包含以下步骤:在上述任何式(I)金属络合物或其子集的钴络合物存在下,使环氧乙烷与二氧化碳反应,其中M是钴。

[0374] 反应条件

[0375] 在某些实施例中,上述任一方法进一步包含助催化剂。

[0376] 在某些实施例中,助催化剂是路易斯碱(Lewis base)。例示性路易斯碱包括(但不限于):N-甲基咪唑(N-methylimidazole,N-MeIm)、二甲基氨基吡啶(dimethylaminopyridine,DMAP)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane,DABCO)、三乙胺和二异丙基乙胺。

[0377] 在某些实施例中,助催化剂是一种盐。在某些实施例中,助催化剂是铵盐、磷盐或钾盐。在某些实施例中,助催化剂是铵盐。例示性铵盐包括(但不限于):(n-Bu)₄NCl、(n-Bu)₄NBr、(n-Bu)₄NN₃、[PPN]Cl、[PPN]Br和[PPN]N₃、Ph₃PCPh₃]Cl [PPN]O(C=O)R^c(PPN=双(三苯基正磷亚基)铵)。在某些实施例中,助催化剂是磷盐。在某些实施例中,助催化剂是钾盐。

[0378] 在某些实施例中,助催化剂是铵盐双(三苯基正磷亚基)氯化铵([PPN]Cl)。

[0379] 在某些实施例中,盐类助催化剂的阴离子的结构与上述式(I)金属络合物或其子集的配位基X相同,其中X是亲核配位基。例如,在某些实施例中,助催化剂是([PPN]X)或(n-Bu)₄NX。

[0380] 在某些实施例中,上述任一方法包含的环氧乙烷与金属络合物的比率为约500:1

到约500,000:1。在某些实施例中,上述任一方法包含的环氧乙烷与金属络合物的比率为约500:1到约100,000:1。在某些实施例中,上述任一方法包含的环氧乙烷与金属络合物的比率为约500:1到约50,000:1。在某些实施例中,上述任一方法包含的环氧乙烷与金属络合物的比率为约500:1到约5,000:1。在某些实施例中,上述任一方法包含的环氧乙烷与金属络合物的比率为约500:1到约1,000:1。

[0381] 在某些实施例中,上述任一方法包含的环氧乙烷的量介于约0.5M到约20M之间。在某些实施例中,环氧乙烷以介于约0.5M到约2M之间的量存在。在某些实施例中,环氧乙烷以介于约2M到约5M之间的量存在。在某些实施例中,环氧乙烷以介于约5M到约20M之间的量存在。在某些实施例中,环氧乙烷以约20M的量存在。在某些实施例中,液体环氧乙烷包含反应溶剂。

[0382] 在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约800psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约500psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约400psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约300psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约200psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约100psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以介于约30psi到约80psi之间的压力存在。在某些实施例中,CO₂以约30psi的压力存在。在某些实施例中,CO₂以约50psi的压力存在。在某些实施例中,CO₂以约100psi的压力存在。在某些实施例中,CO₂是超临界CO₂。

[0383] 在某些实施例中,上述任一方法包含在介于约0°C到约100°C的温度下进行反应。在某些实施例中,反应是在介于约23°C到约100°C之间的温度下进行。在某些实施例中,反应是在介于约23°C到约80°C之间的温度下进行。在某些实施例中,反应是在介于约23°C到约50°C之间的温度下进行。在某些实施例中,反应是在约23°C的温度下进行。

[0384] 在某些实施例中,上述任一方法的反应步骤不另外包含溶剂。

[0385] 然而,在某些实施例中,上述任一方法的反应步骤进一步包含一种或多种溶剂。在某些实施例中,溶剂是有机溶剂。在某些实施例中,溶剂是有机醚。在某些实施例中,溶剂是芳香族烃。在某些实施例中,溶剂是酮。

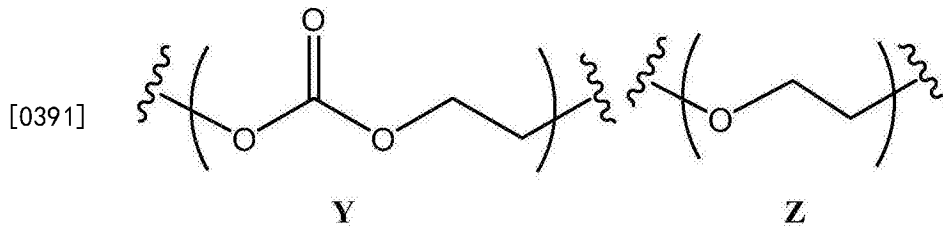
[0386] 在某些实施例中,适合的溶剂包括(但不限于):二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、碳酸亚丙酯、乙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、硝基甲烷、己内酯、1,4-二噁烷和1,3-二噁烷。

[0387] 在某些其它实施例中,适合的溶剂包括(但不限于):乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、环氧丙烷、四氢呋喃、乙二醇二甲醚三乙二醇二甲醚、丙腈、1-硝基丙烷、环己酮。

[0388] 在某些实施例中,上述任一方法的反应步骤产生量少于约20%的碳酸亚乙酯(EC)作为副产物。在某些实施例中,产生量少于约15%的碳酸亚乙酯(EC)作为副产物。在某些实施例中,产生量少于约10%的碳酸亚乙酯(EC)作为副产物。在某些实施例中,产生量少于约5%的碳酸亚乙酯(EC)作为副产物。在某些实施例中,产生量少于约1%的碳酸亚乙酯(EC)作为副产物。在某些实施例中,所述反应不产生任何可检测到的副产物(例如,如借助于¹H-NMR和/或液相色谱法(liquid chromatography,LC)可检测到)。

[0389] 锥形和嵌段共聚物

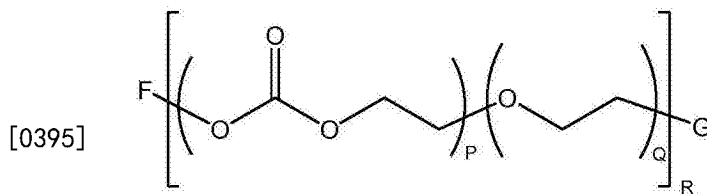
[0390] 从上述内容可以了解,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是单元“Y”与“Z”构成的共聚物:



[0392] 在某些实施例中,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是单元Y与Z构成的锥形共聚物(例如,其中Z的并入量沿既定聚合物链的长度增加或减小):

[0393] 在某些实施例中,聚(碳酸亚乙酯)聚合物是Y与Z的均聚物单元构成的嵌段共聚物;均聚物子单元的联合可能需要中间非重复子单元,称为连接嵌段(junction block)。具有两种或三种不同嵌段的嵌段共聚物分别称为两嵌段共聚物和三嵌段共聚物。

[0394] 在某些实施例中,聚(碳酸亚乙酯)的锥形或嵌段共聚物具有下式:



(II-b)

[0396] 其中P和Q在各情况下独立地为介于包括约10到包括约10,000之间的整数,且其中R是在约1到约20范围内的整数,

[0397] F和G各独立地为适合的封端基团,如上文所述。

[0398] 举例来说,在某些实施例中,本发明提供一种制备聚(碳酸亚乙酯)嵌段共聚物的方法,其包含以下步骤:(i)提供聚环氧乙烷(PEO)聚合物;和(ii)使聚环氧乙烷聚合物与环氧乙烷和二氧化碳在金属络合物存在下反应。在某些实施例中,金属络合物是式(I)的金属络合物,或其任何子集。

[0399] 在某些实施例中,步骤(i)的聚环氧乙烷聚合物是通过使环氧乙烷在金属络合物存在下反应而提供。在某些实施例中,金属络合物是式(I)的金属络合物,或其任何子集。

[0400] 在某些实施例中,可通过在一部分聚合反应过程期间改变或去除CO₂压力,来制备嵌段共聚物组合物。当CO₂压力较低或不存在时,催化剂将产生醚键联度比CO₂压力较高时高的聚合物。因此,在本发明的某些实施例中,聚合反应可以在相对较高的CO₂压力(例如高于100psi、高于约200psi或高于约400psi)下利用上述任何金属络合物引发。这些条件将制备出碳酸酯键联占优势的聚合物。一段时间后,将CO₂压力降低(例如降到小于100psi、小于50psi,或降到大气压)或完全去除。这些条件产生较多醚键并入正在生长的聚合物链中的新嵌段。上述方法可任选重复一次或多次,以构造两嵌段、三嵌段或多嵌段聚合物。此外,在所述方法中可以使用数种不同的CO₂压力水平,以产生具有数种不同嵌段类型的聚合物。在某些实施例中,CO₂压力最初较低,并随后增加。在某些其它实施例中,定期改变CO₂压力。在某些其它实施例中,CO₂压力随时间平稳改变,由此形成锥形聚醚共聚碳酸酯聚合物组合物,或具有锥形共聚物结构的嵌段。

[0401] 例证

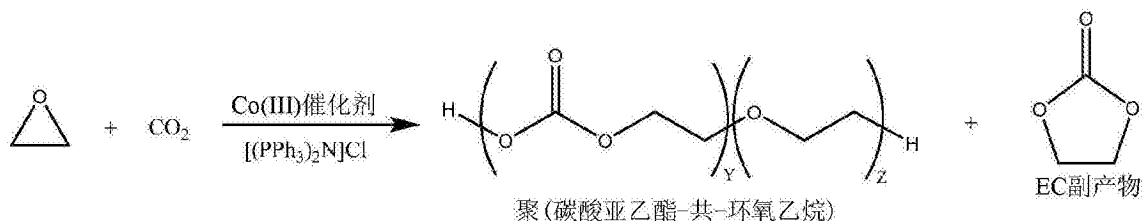
[0402] 实例1.用于环氧乙烷与二氧化碳的交替共聚合反应的高活性钴催化剂

[0403] 本发明者近来发现, (salcy) CoOBzF₅ (salcy=N,N'-双(3,5-二-叔丁基亚水杨基)-1,2-二氨基环己烷; OBzF₅=五氟苯甲酸酯基; 1) 有效地使环氧环己烷 (cyclohexene oxide, CHO) 或环氧丙烷 (propylene oxide, PO) 与CO₂发生共聚合反应。然而, 尚未报导在EO与CO₂共聚合反应中使用1来制备PEC。本文中报导开发出一种高活性Co(salcy) 催化剂, 其用于EO/CO₂在低CO₂压力下的共聚合反应, 以制备具有高碳酸酯百分含量的共聚物。

[0404] 近来使用1与双(三苯基正膦亚基)氯化铵([PPN]Cl)以使PO与CO₂发生共聚合反应取得的成功使我们研究将此催化系统用于EO与CO₂的共聚合反应(方案1和表2)(参看(a) D.R. 莫尔(Moore, D.R.); M. 程(Cheng, M.); E.B. 罗布克夫斯基(Lobkovsky, E.B.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.) 德国应用化学国际版(Angew. Chem. Int. Ed.) 2002, 41, 2599-2602。(b) M. 程(Cheng, M.); D.R. 莫尔(Moore, D.R.); J.J. 雷扎克(Reczek, J.J.); B.M. 查伯瑞恩(Chamberian, B.M.); E.B. 罗布克夫斯基(Lobkovsky, E.B.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.), 美国化学科学杂志(J. Am. Chem. Soc.) 2001, 123, 8738-8749。(c) M. 程(Cheng, M.); E.B. 罗布克夫斯基(Lobkovsky, E.B.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.), 美国化学科学杂志(J. Am. Chem. Soc.), 1998, 120, 11018-11019。(d) S.D. 艾伦(Allen, S.D.); D.R. 莫尔(Moore, D.R.); E.B. 罗布克夫斯基(Lobkovsky, E.B.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.), 美国化学科学杂志(J. Am. Chem. Soc.), 2002, 124, 14284-14285。(e) Z.Q. 秦(Qin, Z.Q.); C.M. 托马斯(Thomas, C.M.); S. 李(Lee, S.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.), 德国应用化学国际版(Angew. Chem. Int. Ed.), 2003, 42, 5484-5487。(f) C.T. 柯汗(Cohen, C.T.); T. 楚(Chu, T.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.), 美国化学科学杂志(J. Am. Chem. Soc.), 2005, 127, 10869-10878。(g) C.T. 柯汗(Cohen, C.T.); G.W. 寇兹(Coates, G.W.), 聚合物科学杂志(J. Polym. Sci), 第A部分: 聚合物化学(Part A: Polym. Chem.) 2006, 44, 5182-5191)。

[0405] 方案1

[0406]



[0407] 表2.

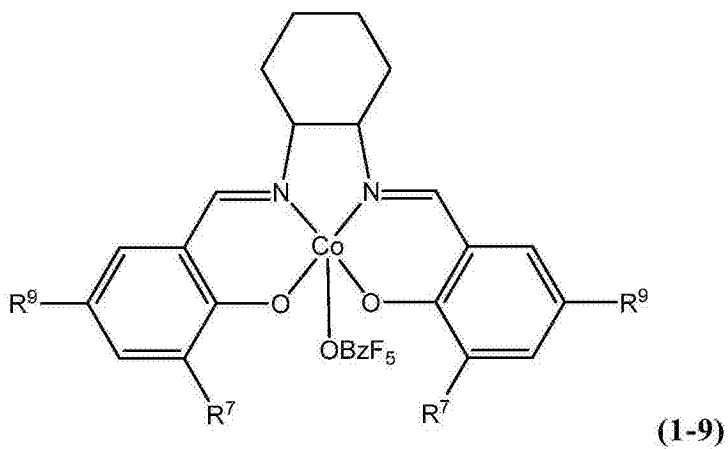
[0408]

Co催化剂	R ⁷	R ⁹
1	t-Bu	t-Bu
2	-C(Me)(Et) ₂	t-Bu
3	-C(Et) ₃	t-Bu
4	-C(Me) ₂ CH ₂ C(Me) ₃	t-Bu
5	-C(Et) ₃	-CH ₃
6	-C(Et) ₃	i-Pr
7	-CH ₃	-C(Et) ₃
8	叔戊基(-CH ₂ C(CH ₃))	叔戊基(-CH ₂ C(CH ₃))

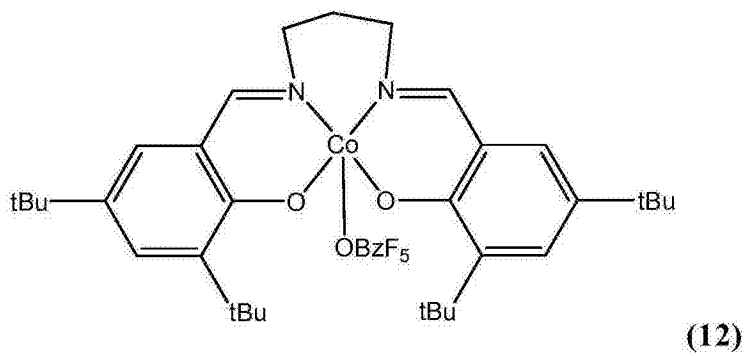
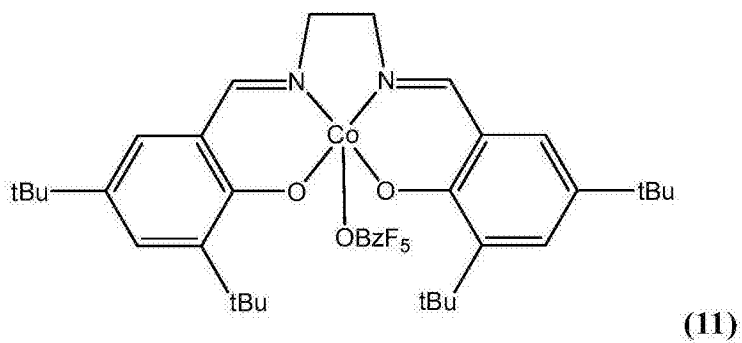
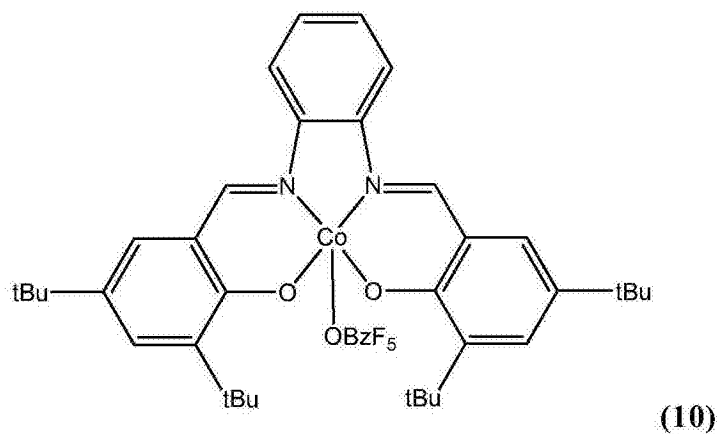
9	异丙苯基 (-C(CH ₃) ₂ Ph)	异丙苯基 (-C(CH ₃) ₂ Ph)
---	---	---

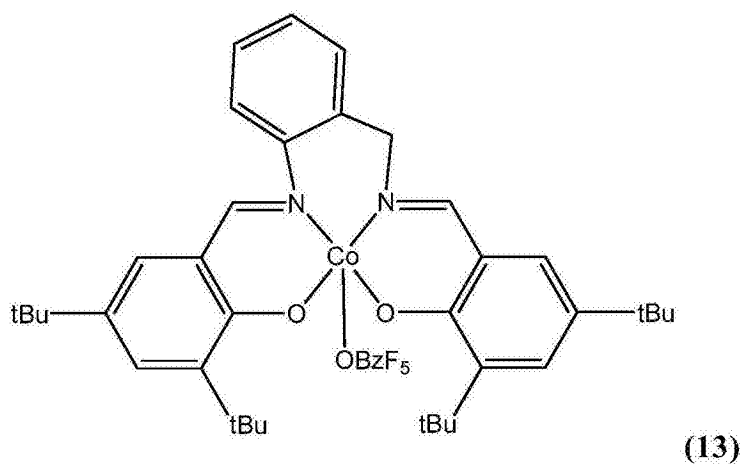
[0409] -OBzF₅O=-O(C=O)C₆F₅

[0410] Co催化剂

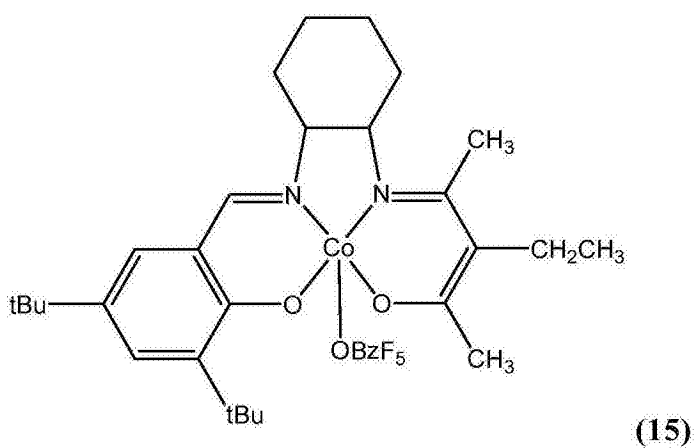
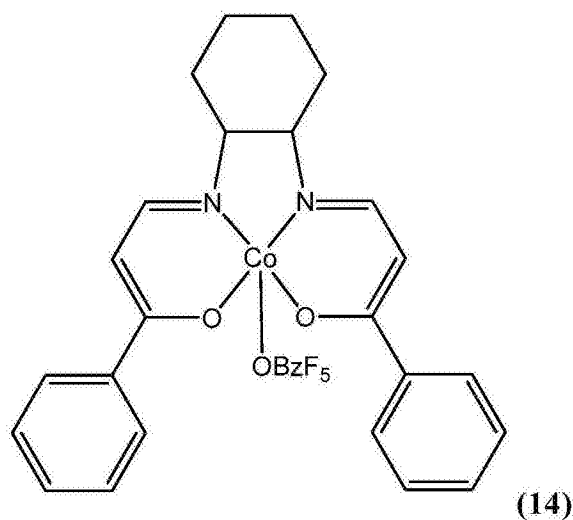


[0411]





[0412]



[0413] 22℃下,在100psi CO₂下,使1/[PPN]Cl与EO反应,整1小时后产生极为粘稠的溶液,表明1/[PPN]Cl对EO/CO₂的共聚合反应具活性。进一步分析产物揭露,已经合成聚(EO-共-EC)(条目1,表3)。

[0414] 利用1/[PPN]Cl制备的聚合物的¹H NMR光谱显示于图1A中。除预期的聚碳酸酯峰(a)外,还观察到对应于醚键联的位移(b、c、d),表明在这些条件下发生的共聚合反应并非完全是交替的。由于醚会不利地影响气体阻隔性,故并入醚成为一个问题。尽管对反应条件进行许多改变,但使用催化剂1,仍不能完全抑制醚并入。

[0415] 表3.EO与CO₂共聚合反应的实验条件和结果^a

[0416]

条目	催化剂	[Co] (mM)	产率 ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)	碳酸酯 ^d (%)	PEC:EC ^e (PEC%)	M_n^f (g/mol)	M_w/M_n^f
1	1	10	47	940	67	83	25,900	1.6
2 ^g	1	10	21	830	85	99	14,100	1.4
3	1	5.0	21	830	89	97	36,700	1.4
4 ^h	1	2.0	16	520	93	>99	34,800	1.5
5 ⁱ	1	5.0	19	760	90	99	24,400	1.3
6 ^j	1	5.0	13	510	89	99	15,700	1.3
7 ^k	1	10	26	170	84	>99	22,800	1.2
8 ^l	1	5.0	46	610	76	99	29,800	1.5
9	2	10	41	820	99	93	28,900	1.3
10	3	10	27	540	>99	95	32,400	1.3
11	4	10	20	400	>99	95	27,100	1.4
12	5	10	13	250	>99	68	28,100	1.4
13	6	10	26	530	>99	86	26,500	1.3
14	7	10	34	680	98	91	26,100	1.4
15	8	10	45	910	97	94	33,700	1.4
16	9	10	22	430	>99	80	26,000	1.4
17	10	10	27	540	92	81	29,400	1.5

[0417] ^a聚合反应在22℃下于纯环氧乙烷(EO); [EO]₀=20M; [Co]₀=[PPN]Cl]₀;以及100psi CO₂中进行1小时。^b假定PEC和EC都存在,利用粗产物质量测定。^c转换频率=mol PEC/mol Co·h。^d由经纯化共聚物的¹H NMR光谱测定。^e由粗产物中PEC和EC的¹H NMR光谱测定。^f借助于在DMF中用PMMA标准品校准的凝胶渗透色谱法测定。^g30分钟。^h3小时。ⁱ P_{CO₂} = 80 psi。^j P_{CO₂} = 50 psi。^k0℃持续3小时。^l[EO]₀=10M于1,4-二噁烷中,持续1.5小时。

[0418] 为了实现完美的交替共聚反应,通过改变配位基取代基,来优化催化剂的结构。通过改变R⁷和/或R⁹制备出数种催化剂(方案1),并针对EO/CO₂共聚反应进行筛选(表3)。催化剂1-10对所述共聚反应具活性,且其活性受取代基R⁷和R⁹影响。在R⁷和R⁹处利用叔丁基(1),共聚反应进行较快,在1小时内得到47%E0转化,且转换频率(TOF)较高(条目1)。1小时后,共聚反应溶液极为粘稠,阻止了CO₂溶解,并有效停止聚合反应。此外,发生反咬(back biting),产生17%碳酸亚乙酯(EC)(条目1)。将反应时间缩短到30分钟,保持粘性较低,由此减少反咬现象,并使碳酸酯的百分含量增加(条目2)。与1相比较,在R¹处带有较大体积取代基的2产生碳酸酯百分含量较高的共聚物,但催化活性略有降低(条目9)。这表明R⁷取代基体积较大显著影响碳酸酯的百分含量。络合物3和4产生近乎完美的交替PEC(条目10和11)。碳酸酯含量遵循1<2<3<4的趋势,而活性趋势为1>2>3>4。这表明,碳酸酯的百分含量随空间体积而增加,而活性降低。

[0419] 也检验改变R⁹的影响。带有甲基的催化剂5提供最为缓慢的聚合反应,TOF为250h⁻¹,但所得共聚物展现极高的碳酸酯百分含量:99.1%(条目12)。络合物6(其中R⁹=i-Pr)显示与络合物3类似的催化活性和类似的碳酸酯百分含量(条目13)。此观察结果表明,取代基R⁹不会显著影响碳酸酯的百分含量,但会影响速率。

[0420] 预期在R⁷处具有较小取代基且在R⁹处具有较大体积取代基的络合物7会显示较高活性且在所得共聚物中具有较低碳酸酯百分含量。所述催化活性相对较高,然而出乎意料

的是,尽管在R⁷处具有较小取代基,但获得98%的碳酸酯百分含量。此结果表明,R⁷和R⁹的取代基较大可改良活性和碳酸酯百分含量。

[0421] 络合物8和9都是由市售经双取代的苯酚快速制备,并且也针对共聚合作用加以评估。催化剂8与1相当,展现910h⁻¹的高TOF,并且得到较高的碳酸酯百分含量:96.8%(条目15)。催化剂9得到430h⁻¹的TOF,比1和8慢。然而,9得到极高的碳酸酯百分含量:99.1%(条目16)。在这三种催化剂中,空间位阻最小的化合物1得到最高活性和最低碳酸酯百分含量,而空间位阻最大的化合物9则得到最低活性,但得到最高的碳酸酯百分含量。这反映了利用化合物1-4所观察到的趋势。

[0422] 发明者也筛选了10,其与1相同,但以苯基主链代替了环己基。利用乙酸酯引发剂,此类似型式的催化剂诱导PO发生立体选择性均聚合反应,得到完美的等规聚(环氧丙烷)。催化活性和碳酸酯键联的含量分别为540h⁻¹和92.1%,活性不如1高,但结构与1极其相似(条目17)。

[0423] 降低1的浓度会使催化活性降低,但也会使碳酸酯键联增加(条目3和4)。此结果表明,共聚物中EO至烷氧化物和碳酸酯末端的插入速率视钴浓度而定,而且插入EO可能涉及催化剂的双金属机制。

[0424] 也通过在室温下,将30到400psi的CO₂充入EO、钴催化剂与助催化剂(PPNC1)的溶液中,进行共聚反应,得到聚(碳酸亚乙酯)(PEC)。催化活性高于其它催化剂,得到约100g聚合物/g催化剂·小时(对于催化剂1)。比较催化剂2、8、9的催化活性(表4)。经证实,催化剂中取代基体积越大,活性越低。

[0425] 表4. 钴催化剂的比较^{a)}

[0426]

催化剂	产率,%	TOF,h ⁻¹	活性,g聚合物/g催化	碳酸酯键联,%
-----	------	---------------------	-------------	---------

[0427]

			剂·小时	
1	44.3	886	95.7	66.0
8	42.2	844	85.3	96.7
9	21.5	430	35.7	99.1
2	38.1	762	77.0	98.9

[0428] a) EO=100mmol,Co催化剂=0.050mmol,PPNC1=0.050mmol,P_{CO₂} = 100 psi,聚合反应时间=1小时。

[0429] 还研究了催化剂浓度(对于催化剂1)对催化活性的影响。如表5所示,催化活性随催化剂1的浓度增加而增加。

[0430] 表5. 催化剂浓度的影响^{a)}

[0431]

[Co 1] ₀ , mM	反应时间, 小时	产率, %	TOF, h ⁻¹	活性, g 聚合物/g 催化剂·小时	碳酸酯键联, %
1.0	2	3.1	310	32.6	93.2
5.0	2.5	37.7	602	64.4	85.2
9.1	1	31.9	708	74.8	71.6
10	1	44.3	886	95.7	66.0

[0432] a) [E0]₀=20M (大体积), [Co]₀=[PPNCl]₀, P_{CO₂} = 100 psi。[0433] 表5表明CO₂压力对催化剂1催化活性的影响。在低压下,所述活性随压力增加而增加。然而,其最大值为约200psi。[0434] 表6.CO₂压力的影响^{a)}

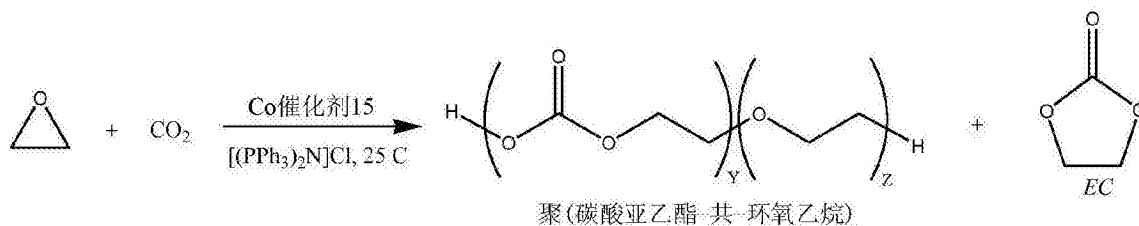
[0435]

P _{CO₂}	反应时间, 小时	产率, %	TOF, h ⁻¹	活性, g 聚合物/g 催化剂·小时	碳酸酯键联, %
50	4	4.1	203	19.9	96.0
100	2	3.1	310	32.6	93.2
200	3	9.1	606	62.9	74.4
400	2	2.8	278	29.2	64.9

[0436] a) [E0]₀=20M (大体积), [Co 1]₀=[PPNCl]₀=1.0mM。[0437] 从¹H NMR分析可知,所得聚合物主要由碳酸酯键联组成,但含有少量的醚键联,这取决于反应条件(催化剂浓度、CO₂压力和反应温度)和催化剂的取代基(参看图1和2)。活性最强的催化剂1具有最少的碳酸酯键联,而活性最弱的催化剂2具有最多的碳酸酯键联。尤其是催化剂2制备出几乎完美的PEC。催化剂浓度对碳酸酯键联的影响也显示于表5中。其表明,碳酸酯键联随催化剂浓度的降低而增加。CO₂压力也影响碳酸酯键联。与预期的相反,如表6中所示,碳酸酯键联随压力增加而减少。

[0438] 也已经发现催化剂15可有效提供聚(碳酸亚乙酯-共-环氧乙烷)聚合物。

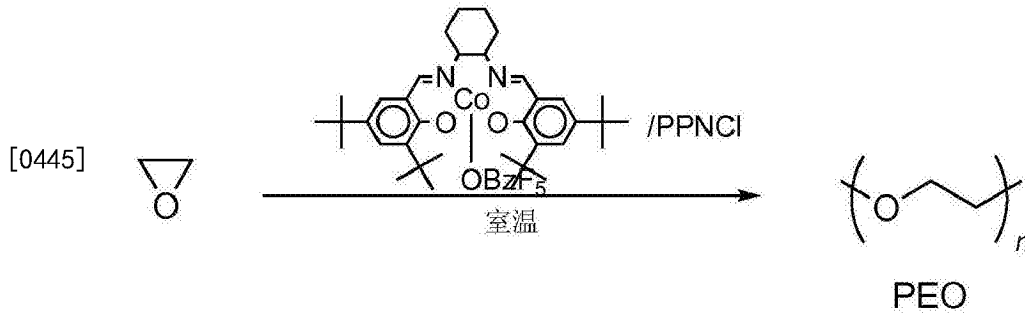
[0439]

[0440] EO:CO:PPNCl=2000:1:1;P_{CO₂}=100psi;3小时;聚合物产率:14%;TOF=92h⁻¹;碳酸酯键联:96%;PEC:EC=93:7。[0441] 总而言之,发明者已经报导了首例钴催化的EO/CO₂共聚合反应。所述聚合反应甚至是在相对较低的压力下也进行得很快。所得共聚物不仅由碳酸酯键联组成,而且还含有醚键联,表明在共聚合反应期间,EO/CO₂的交替共聚合反应和EO的均聚合反应都发生。经由催化剂设计,可以降低醚含量。催化剂3得到高催化活性和碳酸酯含量最高的共聚物,这几乎是完美的交替共聚物。

[0442] 实例2.环氧乙烷的聚合反应(PEO)

[0443] (Salcy)CoOBzF₅诱导环氧乙烷(EO)在PPNC1存在下发生聚合反应。活性与PPNC1/Co比率显著相关(参看表7和图3)。

[0444] 方案2



[0446] 表7. [PPNC1]/[Co]的影响

[0447]

[PPNC1]/[Co]	产物质量, g	产率, %	TOF, h ⁻¹
0.2	0.1535	3.5	836
0.3	0.3252	7.4	1777
0.5	0.2065	4.7	1125
0.7	0.1917	4.4	1044

[0448]

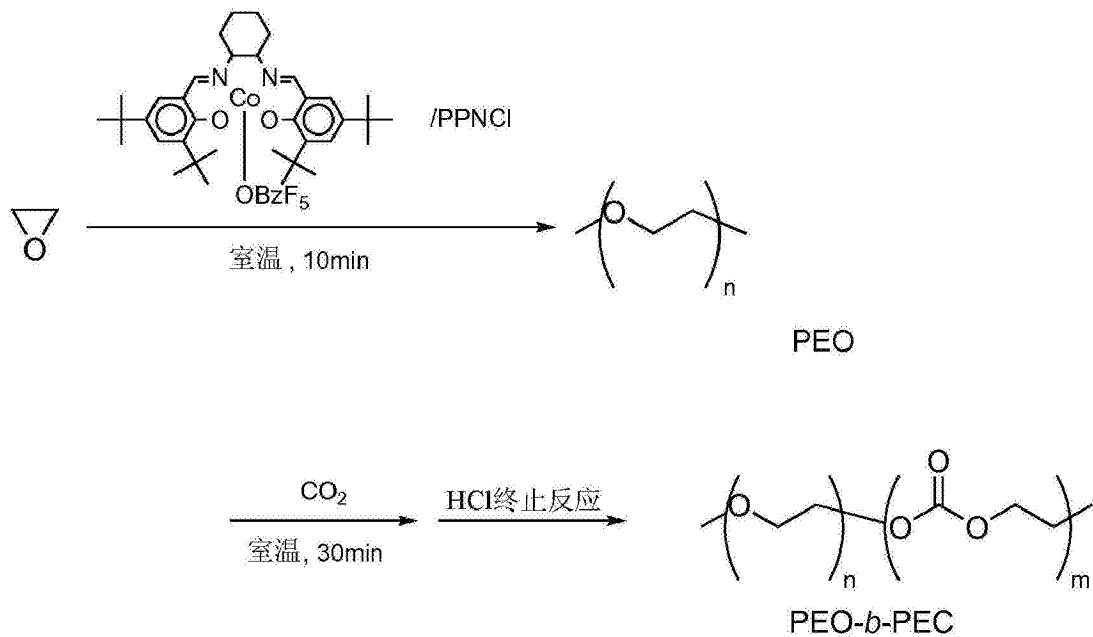
1	0.1030	2.3	561
---	--------	-----	-----

[0449] [EO]₀=20M, [Co]₀=5.0mM, [PPNC1]₀=1.0-5.0mM, 室温, 10分钟。

[0450] 实例3. PEO-b-PEC的嵌段共聚物的合成

[0451] 随后检验一锅式PEO-b-PEC合成法。首先在玻璃高压釜中使PEO聚合, 随后利用CO₂对反应溶液加压, 以进行EO/CO₂共聚合反应。此聚合物是由硬段(PEO)/软段(PEC)组成, 因此认为其具有新功能(参看图4A-4B, 说明PEO-b-PEC的TGA和DSC分析)。

[0452] 方案3



[0454] 其它实施例

[0455] 前文已经描述了本发明的某些非限制性优选实施例。一般技术人员应了解,在不偏离如以下权利要求书所界定的本发明的精神或范围的情况下,可对此描述作出各种改变和修改。

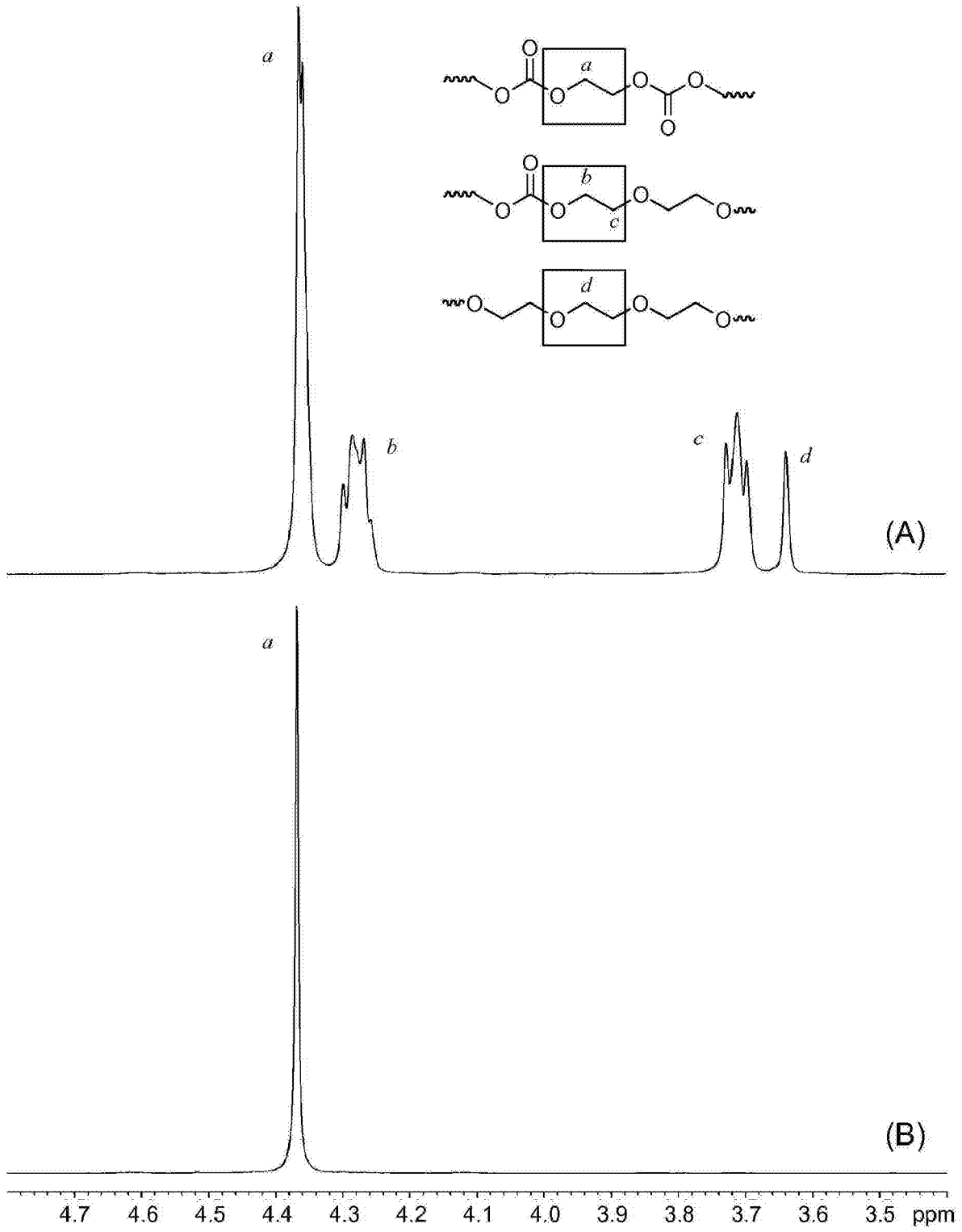


图1

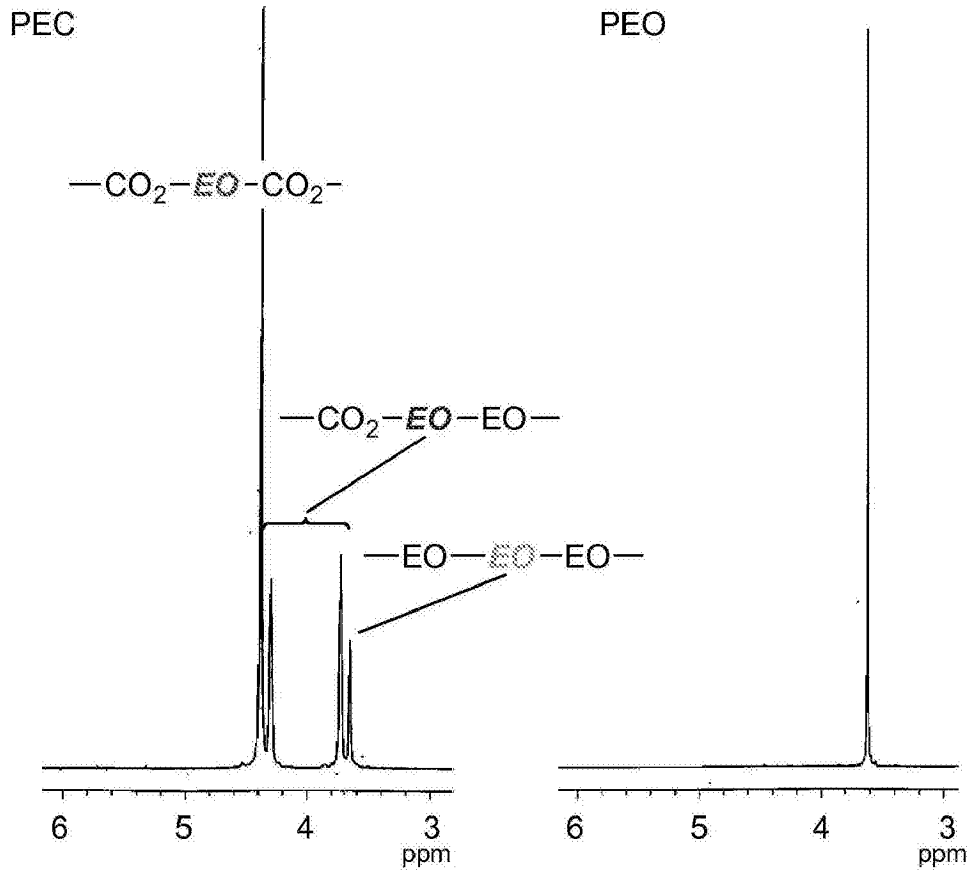
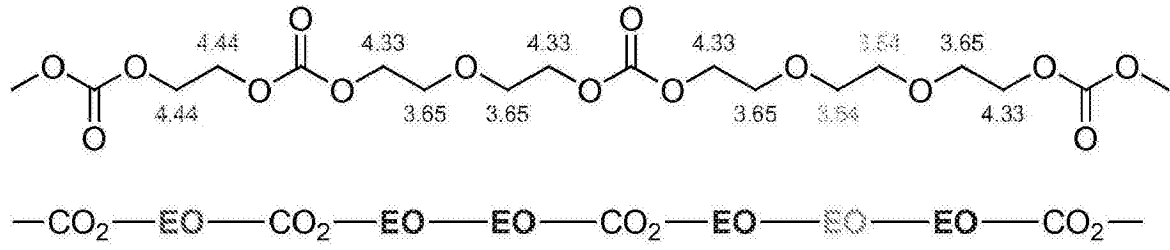


图2

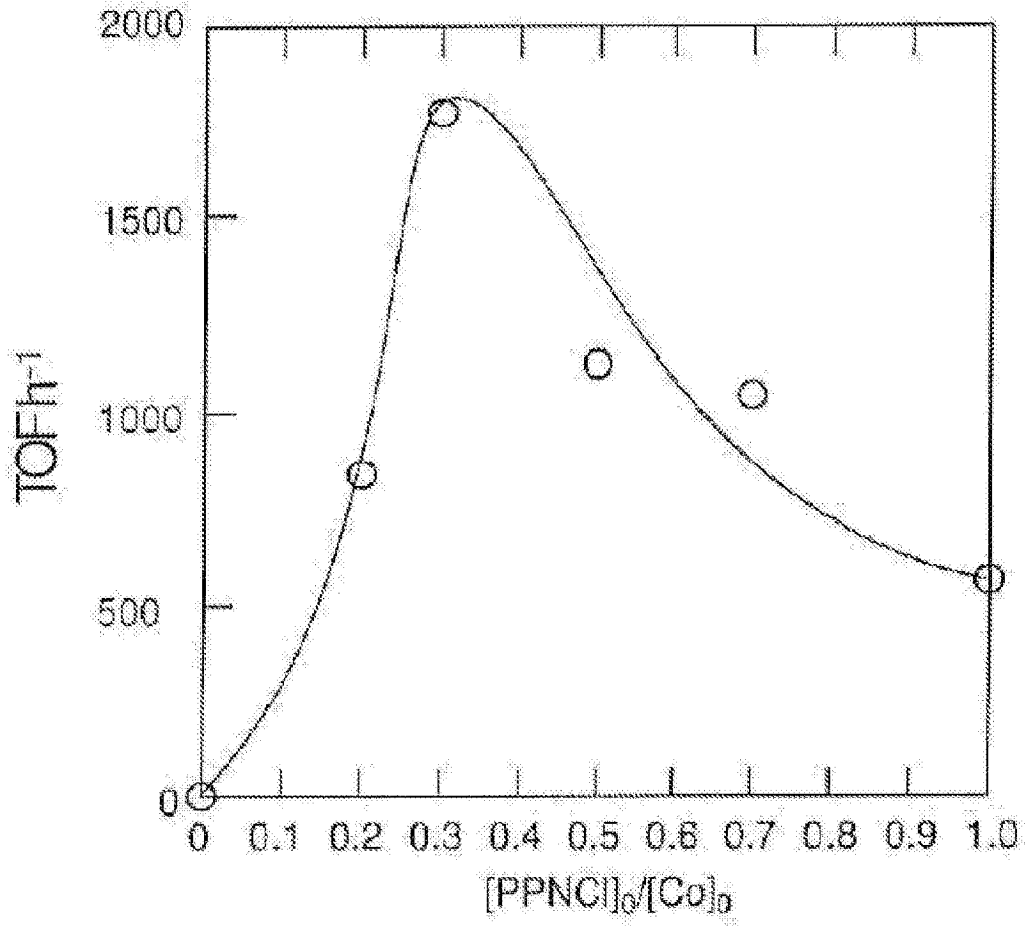
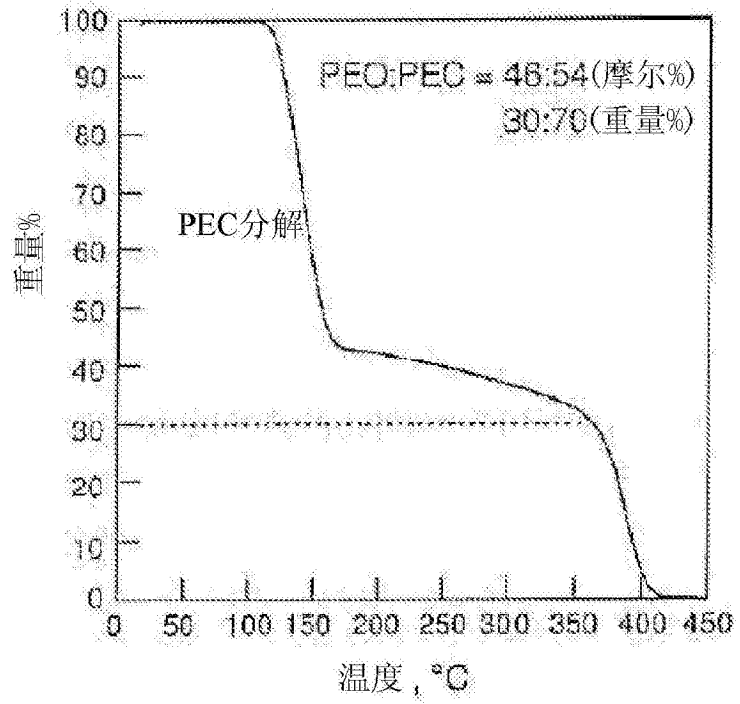


图3

(A)



(B)

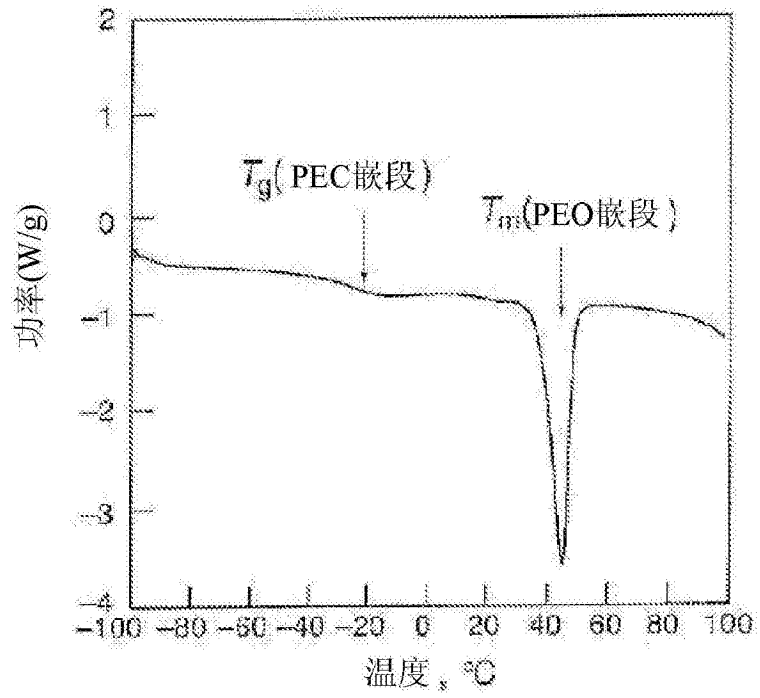


图4