



(10) **DE 11 2011 100 578 B4** 2022.09.22

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2011 100 578.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2011/056778**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2011/135046**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.04.2011**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.11.2011**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **31.01.2013**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **22.09.2022**

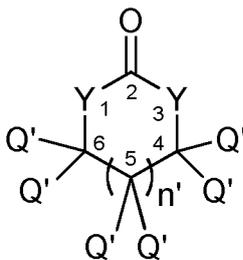
(51) Int Cl.: **C07D 317/36** (2006.01)
C07D 319/04 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

<p>(30) Unionspriorität: 12/770,877 30.04.2010 US</p> <p>(73) Patentinhaber: Central Glass Co., Ltd., Ube, Yamaguchi, JP; International Business Machines Corporation, Armonk, N.Y., US</p> <p>(74) Vertreter: Richardt Patentanwälte PartG mbB, 65185 Wiesbaden, DE</p> <p>(72) Erfinder: Sanders, Daniel Paul, San Jose, Calif., US; Hedrick, James Lupton, San Jose, Calif., US; Yasumoto, Manabu, San Jose, Calif., US; Fujiwara, Masaki, San Jose, California, US</p>	<p>(56) Ermittelte Stand der Technik:</p> <table><tr><td>DE</td><td>695 07 297</td><td>T2</td></tr><tr><td>WO</td><td>2005/ 110 013</td><td>A2</td></tr></table> <p>Jansen, J. F. G. A. et al.: Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization. In: Macromolecules, 2003, 36, S. 3861 - 3873</p> <p>Kühling, S. et al.: Synthesis of poly(2-ethyl-2-hydroxymethyltrimethylene carbonate). In: Makromol. Chem. 192, Seite 1193 - 1205 (1991)</p> <p>Pratt, R. C. et al.: Tagging alcohols with cyclic carbonate: a versatile equivalent of (meth) acrylate for ring-opening polymerization. In: Chem. Commun., 2008, Seite 114 - 116</p> <p>Rodicki, G.: Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. In: Progress in Polymer Science, Vol. 25, 2000, No. 2, S. 259 - 342. - ISSN 0079-6700</p>	DE	695 07 297	T2	WO	2005/ 110 013	A2
DE	695 07 297	T2					
WO	2005/ 110 013	A2					

(54) Bezeichnung: **Cyclische Carbonylverbindung mit anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppen, Herstellung davon und Polymere davon**

(57) Hauptanspruch: Verbindung, umfassend:
eine erste cyclische Carbonylverbindung der allgemeinen Formel (2):



(2);

n' 0 oder 1 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die mit 4 und 6 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind,
jede Q'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten Q'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und wobei eine der Q'-Gruppen eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

wobei jedes Y ein zweiwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-,

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft allgemein cyclische Carbonylverbindungen für die Ringöffnungspolymerisation und Verfahren zur Herstellung davon. Ferner betrifft die Offenbarung die Herstellung von Polymeren davon, die weiter umgesetzt werden können, um funktionalisierte Polymermaterialien zu bilden.

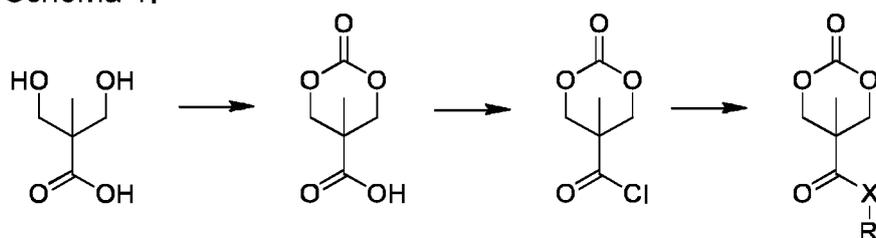
HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Im Allgemeinen ist die Strukturvielfalt cyclischer Carbonylverbindungen für die Ringöffnungspolymerisation (ROP) wesentlich kleiner als die Anzahl der Verbindungen, die für die kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP) zur Verfügung stehen. Mit zunehmender Leistungsfähigkeit und einfacher Benutzbarkeit von Organokatalysatoren wird aber eine größere Vielfalt von ROP-Verbindungen für die Herstellung von Polymer-Mikrostrukturen, die für ROP-Verfahren spezifisch sind, gewünscht.

[0003] Erste Versuche zur Verwendung substituierter Lactone als Monomere für die ROP wurden durch die Empfindlichkeit der Organokatalysatoren gegen die sterische Masse der Substituentengruppen, insbesondere solche an der alpha-Position, erschwert. Da die alpha-Position cyclischer Ester die einzige für eine allgemeine Substitutionsreaktion geeignete Stelle ist, lieferte dieser Ansatz nur eine beschränkte Anzahl brauchbarer Verbindungen. Die Beobachtung, dass Trimethylencarbonat (TMC) mit Organokatalysatoren wie Thioharnstoff/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (TU/DBU) oder 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD) wirkungsvoll polymerisiert wird, war aus zwei Gründen ermutigend: zum einen, weil TMC-artige Verbindungen aus leicht erhältlichen 1,3-Diolen erhalten werden können, und zum anderen, weil die 1,3-Diole so gewählt werden können, dass sie nur an der 2-Position, die in dem cyclischen Carbonat zu der 5-Position wird, an der der Substituent die Ringöffnungspolymerisation sterisch nicht stört, Substituenten tragen.

[0004] Einige cyclische Carbonatverbindungen wurden bereits früher durch konventionellere anionische oder organometallische ROP-Verfahren hergestellt und polymerisiert. Durch sehr sperrige Substituenten (beispielsweise 2,2-Diphenyl) an dem 1,3-Diol kann die Ringöffnung des entsprechenden cyclischen Carbonats thermodynamisch ungünstig werden. Daher konzentrierten sich die Versuche auf Verbindungen auf der Basis von 2,2-Bis(methylol)propionsäure (bisMPA), einer gebräuchlichen Baueinheit biokompatibler Dendriemere. So wurden aus bisMPA cyclische Carbonatverbindungen mit verschiedenen an das Carboxylat gebundenen funktionellen Gruppen hergestellt (Pratt et al. Chem Comm. 2008, 114-116), Schema 1,

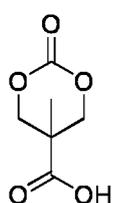
Schema 1.



bisMPA

wobei X O, NH, NR' oder S ist und R' und R allgemein Gruppen darstellen, die 1 bis 30 Kohlenstoffe umfassen. Die Gruppe -COXR kann beispielsweise einen Ester, ein Amid oder einen Thioester darstellen, der/das von der bisMPA-Carbonsäure abgeleitet ist.

[0005] Die cyclische Carbonsäureverbindung MTCOH,

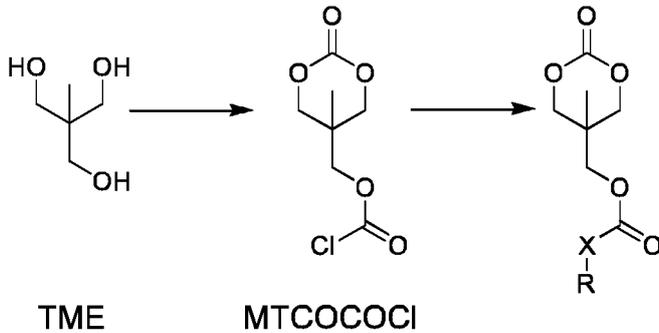


(MTCOH),

bietet hohe Vielseitigkeit bei der Herstellung funktionalisierter Carbonatverbindungen für die ROP, ähnlich wie (Meth)acrylsäure für die CRP. So ergibt die Umsetzung eines Alkohols oder Amins mit (Meth)acrylsäure (oder (Meth)acryloylchlorid) eine (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidverbindung für die CRP. Ähnlich kann die Umsetzung eines beliebigen Alkohols oder Amins mit MTCOH (oder seinem Säurechlorid) eine cyclische Carbonat- oder cyclische Carbonatamidverbindung für die ROP ergeben.

[0006] In der Literatur werden aber nur wenige cyclische Esterverbindungen mit anhängenden Carbonat- oder Carbamatgruppen beschrieben. Beispielsweise kann das cyclische Carbonat MTCOCOCI, das eine anhängende Chlorformiatgruppe trägt, aus Tris(hydroxymethyl)ethan (TME) synthetisiert werden (Schema 2).

Schema 2.

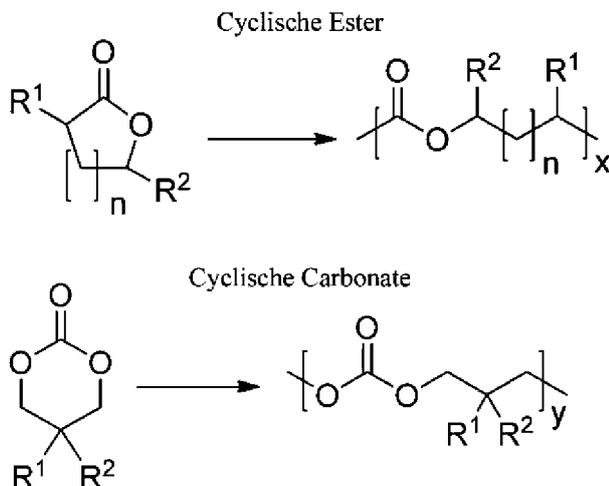


[0007] Die weitere Substitution des Acylchlorids kann funktionalisierte Carbonatverbindungen liefern; das Chlorformiat-Intermediat weist aber die bekannten Nachteile von Säurechloriden auf (Wasserempfindlichkeit, Freisetzung von korrosivem Chlorwasserstoffgas, Probleme bei Transport und Lagerung). Außerdem ist dieser Syntheseweg arbeits- und rohstoffintensiv, er benötigt erhebliche Mengen an Lösungsmittel und Reagenzien und er ist nicht umweltfreundlich.

[0008] Somit besteht anhaltender Bedarf an verbesserten Verfahren für die Synthese cyclischer Esterverbindungen mit anhängenden Carbonat- oder Carbamatgruppen.

[0009] Bioabbaubare Polymere sind für die Verwendung bei vielfältigen Anwendungen von Interesse, einschließlich Arzneimittelabgabe und Zieltherapeutika, Bildgebungsmittel und Gewebe-Engineering. Die beiden gängigsten Ansätze für die Synthese bioabbaubarer Polymere sind die Ringöffnungspolymerisation (ROP) cyclischer Ester (beispielsweise von Lactonen) und cyclischer Carbonate, um Polyester bzw. Polycarbonate zu ergeben, siehe Schema 3,

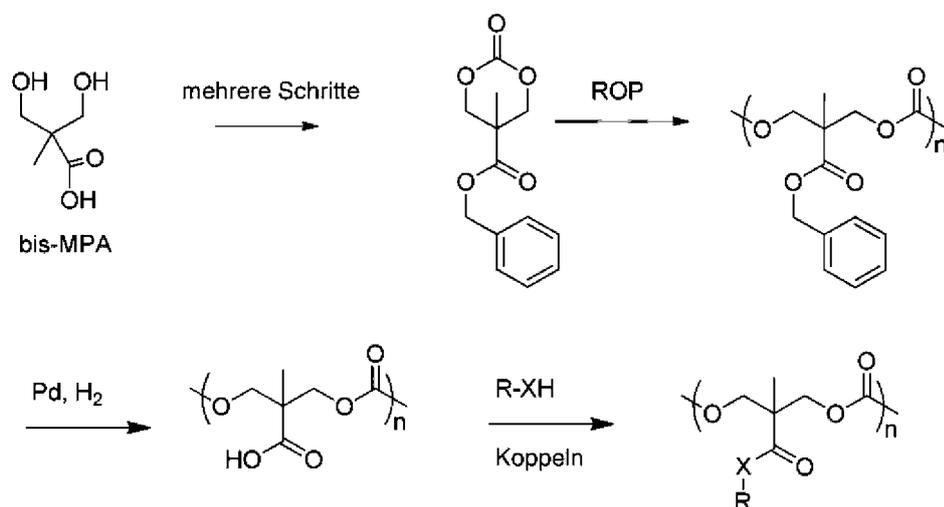
Schema 3.



wobei R^1 und R^2 allgemein Wasserstoff oder einen kurzkettingen einwertigen Kohlenwasserstoff-Substituenten darstellen und n 1 bis 5 ist. Als Klasse von bioabbaubaren Polymeren weisen Polycarbonate allgemein wesentlich höhere Bioabbauraten im menschlichen Körper als Polyester auf.

[0010] Polymere auf MTCOH-Basis wurden weithin und mit vielfältigen Seitenkettengruppen beschrieben. Diesen Polymeren können Seitenkettengruppen vor der Polymerisation über die Synthese eines funktionalisierten Monomers einverleibt werden. Alternativ dazu können cyclische Carbonatmonomere auf der Basis einer geschützten Variante von MTC-OH (am häufigsten der dargestellte Benzylester) polymerisiert werden, die gewünschten Substituentengruppen werden später über Postpolymerisations-Modifizierung an das Polymer angefügt (wie in Schema 4 dargestellt). Das Verfahren der Postpolymerisations-Modifizierung umfasst typischerweise das Entfernen von Schutzgruppen, gefolgt von Anfügen einer neuen Substituentengruppe an die Carbonsäuregruppe über die Bildung einer Esterverknüpfung, einer Amidverknüpfung oder dergleichen.

Schema 4.



[0011] Als Folge der im Fachgebiet bekannten Beschränkungen sind aber nur wenige Polymere bekannt, die über Seitenketten-Carbonat- Carbamat- und andere derartige Verknüpfungen gebundene Substituentengruppen tragen. Es besteht Bedarf an einem vielseitigeren und geradlinigeren Ansatz für die Herstellung von ROP-Polymeren mit funktionalisierten Seitenkettengruppen, insbesondere an Polycarbonaten, die reaktionsfähige Carbonat-Seitenkettengruppen tragen. Die reaktionsfähigen Seitenkettengruppen sollten die direkte Funktionalisierung des ROP-Polymers ermöglichen.

[0012] Die Veröffentlichung „Tagging alcohols with cyclic carbonate: a versatile equivalent of (meth)-acrylate for ring-opening polymerization“ betrifft eine Entwicklung eines allgemeinen Syntheseweges zum Einbau eines breiten Spektrums funktioneller Gruppen in cyclische Carbonatmonomere. Diese Monomere können unter milden Ein-Topf-Bedingungen polymerisiert werden, um statistische oder Block-Copolymere herzustellen. Die Veröffentlichung ferner betrifft ein Verfahren zur vollständigen Entschützung und Derivatisierung von polaren Seitengruppen zu vervollständigen, sobald diese in Polymere eingebaut sind (Pratt, R. C. et al.: Tagging alcohols with cyclic carbonate: a versatile equivalent of (meth)-acrylate for ring-opening polymerization. In: Chem. Commun., 2008, S. 114 - 116).

[0013] Die Veröffentlichung „Synthesis of poly(2-ethyl-2-hydroxymethyltrimethylene carbonate)“ betrifft eine Synthese von Poly(2-ethyl-2-hydroxymethyltrimethylencarbonat). 2-Ethyl-2-hydroxymethyltrimethylencarbonat (5-Ethyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxan-2-on) (1) wird mit Trimethylsilylchlorid, Benzylchlorformiat und Phenylisocyanat behandelt, um die entsprechenden 5,5-disubstituierten 1,3-Dioxan-2-one 2, 3 und 4 zu erhalten. Diese Monomere werden anionischen ringöffnenden Polymerisationsreaktionen mit Lithiumalkoholaten als Initiatoren unterzogen. Die erhaltenen Polymere weisen in der Regel eine lineare Struktur auf; unter speziellen Bedingungen werden leicht verzweigte Polymere erhalten. Poly(2) und Poly(3) werden polymeranalogen Reaktionen - Hydrolyse und Hydrierung - unterworfen, durch die die Schutzgruppen entfernt werden und Poly(1) entsteht. Die Hydroxylgruppen in Poly(1) sind anfällig für eine polymeranaloge Reaktion. Poly(4), das durch Reaktion von Poly(1) mit Phenylisocyanat erhalten wurde, war identisch mit Poly(4), das durch Ringöffnungspolymerisation des entsprechenden Monomers 4 erhalten wurde. Alle diese neuen Monomere wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Die Polymere werden im Hinblick auf ihre Primärstruktur, ihr Molekulargewicht und ihre Molekulargewichtsverteilung analysiert. Die thermischen Eigenschaften einiger der Polymere werden in der Veröffentlichung diskutiert (Kühling, S. et al.: Synthesis of poly(2-ethyl-2-hydroxymethyltrimethylene carbonate). In: akromol. Chem. 192, S. 1193 - 1205 (1991)).

[0014] Druckschrift WO 2005/110 013 A2 betrifft ein Verfahren zur Abgabe einer oder mehrerer Immunreaktionsmodifikator (IRM)-Verbindungen an ein Gewebe in einem Subjekt. Das Verfahren umfasst eine Verabreichung eines IRM-Präparats an ein Subjekt, wobei das IRM-Präparat einen löslichen IRM-Polymer-Komplex umfasst, der eine oder mehrere an ein Polymer gebundene IRM-Verbindungen umfasst.

[0015] Die Veröffentlichung „Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers“ betrifft einen Mechanismus von einer kationischen, anionischen Polymerisation sowie Koordinations- und Enzym-polymerisation von aliphatischen zyklischen Carbonaten und Spiroorthocarbonaten als Monomere zur Herstellung von Polymeren, beispielsweise bioabbaubaren Polymeren. Die Veröffentlichung beschreibt eine Vielzahl von Syntheserouten mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen, wie Kohlendioxid, aliphatische oder aromatische Ester von Carbonsäuren und Phosgenderivaten. Eine Vielzahl von Monomeren für Polymerisationsreaktionen und Vielzahl Katalysatoren werden angegeben. Beispielsweise wird die Polymerisation von zyklischen 5-, 6- und 7-gliedrigen Carbonaten mittels Ringsöffnungspolymerisation in Gegenwart von Basen, Lewis-Säuren, Enzymen und Koordinationskatalysten beschrieben, insbesondere anionische Polymerisationsreaktionen und Koordinationspolymerisationen von 6-gliedrigen zyklischen Carbonaten und Ringsöffnung. Unter anderem wird eine Ringöffnungsreaktion beschrieben, bei der in einer anionischen, metallfreien Initiation ein zyklisches Carbonat ohne irgendwelche funktionellen Gruppen (geschützt oder ungeschützt) zu einer Reaktion mit einem quartenären Ammoniumalkoholat unter Ringöffnung gebracht. Des Weiteren werden zyklische Carbonate mit ihren thermischen Eigenschaften mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Resten R1 und R2 beschrieben, wobei R2 neben vielen Möglichkeiten ein Phenylcarbamoyl-Rest sein kann. Eine Reaktion eines derartigen zyklischen Carbonats wird auch beschrieben (Rodicki, G.: Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. In: Progress in Polymer Science, Vol. 25, 2000, No. 2, S. 259 - 342. - ISSN 0079-6700).

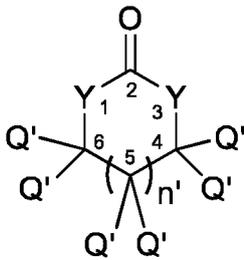
[0016] Die Veröffentlichung „Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers“ betrifft einen Mechanismus von einer kationischen, anionischen Polymerisation sowie Koordinations- und Enzym-polymerisation von aliphatischen zyklischen Carbonaten und Spiroorthocarbonaten als Monomere zur Herstellung von Polymeren, beispielsweise bioabbaubaren Polymeren. Die Veröffentlichung beschreibt eine Vielzahl von Syntheserouten mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen, wie Kohlendioxid, aliphatische oder aromatische Ester von Carbonsäuren und Phosgenderivaten. Eine Vielzahl von Monomeren für Polymerisationsreaktionen und Vielzahl Katalysatoren werden angegeben. Beispielsweise wird die Polymerisation von zyklischen 5-, 6- und 7-gliedrigen Carbonaten mittels Ringsöffnungspolymerisation in Gegenwart von Basen, Lewis-Säuren, Enzymen und Koordinationskatalysten beschrieben, insbesondere anionische Polymerisationsreaktionen und Koordinationspolymerisationen von 6-gliedrigen zyklischen Carbonaten und Ringsöffnung. Unter anderem wird eine Ringöffnungsreaktion beschrieben, bei der in einer anionischen, metallfreien Initiation ein zyklisches Carbonat ohne irgendwelche funktionellen Gruppen (geschützt oder ungeschützt) zu einer Reaktion mit einem quartenären Ammoniumalkoholat unter Ringöffnung gebracht. Des Weiteren werden zyklische Carbonate mit ihren thermischen Eigenschaften mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Resten R1 und R2 beschrieben, wobei R2 neben vielen Möglichkeiten ein Phenylcarbamoyl-Rest sein kann. Eine Reaktion eines derartigen zyklischen Carbonats wird auch beschrieben (Rodicki, G.: Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. In: Progress in Polymer Science, Vol. 25, 2000, No. 2, S. 259 - 342. - ISSN 0079-6700).

[0017] Die Veröffentlichung „Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization“ bezieht sich auf eine Untersuchung über die Wirkung der Molekularstruktur auf die photoinitierte Polymerisation von Acrylaten wurde durchgeführt. Zunächst konzentrierte sich die Forschung auf die Wirkung von Wasserstoffbrückenbindungen, und es wurde festgestellt, dass die Vororganisation über Wasserstoffbrückenbindungen die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) erhöht. Diese durch Wasserstoffbrückenbindungen erleichterte Vororganisation wirkte sich auch auf die Taktizität des entstehenden Polymers aus. Als nächstes wurde die Auswirkung der Polarität, dargestellt durch das berechnete Dipolmoment (μ_{calc}) eines bestimmten Monomers, untersucht. Es wurde eine direkte lineare Korrelation zwischen R_p und dem berechneten Boltzmann-gemittelten Dipolmoment (μ_{calc}) festgestellt. Die R_p - μ_{calc} Korrelation gilt für reine Monomere, Monomermischungen und sogar für Mischungen von Monomeren mit inerten Lösungsmitteln. Diese Korrelation ermöglicht das rationelle Design von Monomeren mit der gewünschten Reaktivität. Darüber hinaus deutet diese Untersuchung darauf hin, dass der Ausbreitungsschritt der Polymerisation durch Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst wird, während das Dipolmoment die Abbruchgeschwindigkeitskonstante beeinflusst. Diese beiden mechanistischen Erklärungen können als komplementäre Faktoren betrachtet werden, die die Geschwindigkeit der Acrylatpolymerisation beeinflussen (Jansen, J. F. G. A. et al.: Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization. In: Macromolecules, 2003, 36, S. 3861 - 3873).

[0018] Druckschrift DE 695 07 297 T2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Amiden durch Umsetzung von Ester-funktionalisierten Kohlenwasserstoffpolymeren mit Aminen mit mindestens einer reaktiven primären Amingruppe bei gleichzeitiger Entfernung der Hydroxyverbindung, die während der Amidbildung freigesetzt wird. Die nach dem Verfahren hergestellten polymeren Amide sind brauchbar als Additive in Brennstoffen und Schmierölen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

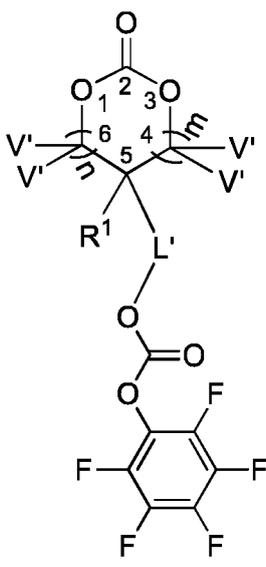
[0019] Demgemäß wird eine Zusammensetzung offenbart, umfassend: eine erste cyclische Carbonylverbindung der allgemeinen Formel (2):



(2);

wobei jedes Y ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -S-, -N(H)- und -N(Q''), wobei jede Q''-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten Q''-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, n' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die mit 4 und 6 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, jede Q'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, der Pentafluorphenylcarbonatgruppe, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten Q'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und wobei eine oder mehrere der Q'- und/oder Q''-Gruppen eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

[0020] Ferner wird eine Zusammensetzung offenbart, umfassend: eine erste cyclische Carbonatverbindung der allgemeinen Formel (5):



(5);

wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und m+n kleiner oder gleich 11 ist, R¹ ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe

bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, der Pentafluorphenylcarbonatgruppe (-OCO₂C₆F₅), Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten V'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe.

[0021] Es wird ein Verfahren offenbart, umfassend: Bilden eines ersten Gemischs, umfassend Bis(pentafluorphenyl)carbonat, einen Katalysator, ein optionales Lösungsmittel und eine Vorläuferverbindung, wobei die Vorläuferverbindung i) zwei oder mehr Kohlenstoffe, vorzugsweise drei oder mehr Kohlenstoffe, ii) eine erste Hydroxygruppe, die fähig ist, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat ein Pentafluorphenylcarbonat zu bilden, und iii) zwei nucleophile Gruppen, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen und Thiolen, wobei die beiden nucleophilen Gruppen fähig sind, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat eine cyclische Carbonylgruppe zu bilden, umfasst; Rühren des ersten Gemischs, um so eine erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend i) eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe und ii) eine cyclische Carbonyleinheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Carbonaten, cyclischen Harnstoffen, cyclischen Carbamaten, cyclischen Thiocarbamaten, cyclischen Thiocarbonaten und cyclischen Dithiocarbonaten, zu bilden.

[0022] Ein weiteres Verfahren umfasst: Rühren eines ersten Gemischs, umfassend i) eine Vorläuferverbindung, umfassend zwei oder mehr Kohlenstoffe und drei oder mehr Hydroxygruppen, ii) Bis(pentafluorphenyl)carbonat und iii) einen Katalysator, um so eine erste cyclische Carbonatverbindung, umfassend eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe, zu bilden.

[0023] Noch ein weiteres Verfahren umfasst: Bilden eines Gemischs, umfassend i) eine erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend eine cyclische Carbonyleinheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Carbonaten, cyclischen Harnstoffen, cyclischen Carbamaten, cyclischen Thiocarbamaten, cyclischen Thiocarbonaten und cyclischen Dithiocarbonaten, und eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe, ii) ein Nucleophil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen und Thiolen, iii) einen optionalen Katalysator und iv) ein optionales Lösungsmittel; Rühren des Gemischs, um so eine zweite cyclische Carbonylverbindung und Pentafluorphenol-Nebenprodukt zu bilden, wobei die zweite cyclische Carbonylverbindung eine zweite funktionelle Gruppe umfasst, gebildet durch eine Umsetzung der anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe mit dem Nucleophil, wobei die zweite funktionelle Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten.

[0024] Ein noch weiteres Verfahren umfasst: Rühren eines ersten Gemischs, umfassend einen Katalysator, einen Initiator, einen optionalen Beschleuniger, ein optionales Lösungsmittel und eine erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe, um so durch Ringöffnungspolymerisation der ersten cyclischen Carbonylverbindung ein ROP-Polymer zu bilden, wobei das ROP-Polymer ein von dem Initiator abgeleitetes Kettenfragment und eine erste Polymerkette umfasst; wobei i) das Kettenfragment ein erstes Rückgrat-Heteroatom umfasst, wobei das erste Rückgrat-Heteroatom an eine erste Endeinheit der ersten Polymerkette gebunden ist, wobei das erste Rückgrat-Heteroatom ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ii) die erste Polymerkette eine zweite Endeinheit umfasst, umfassend eine nucleophile Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Hydroxygruppe, primären Amingruppen, sekundären Amingruppen und der Thiolgruppe, und iii) die erste Polymerkette eine erste Wiederholungseinheit umfasst, wobei die erste Wiederholungseinheit a) eine funktionelle Rückgratgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Harnstoffen, Carbamaten, Thiocarbamaten, Thiocarbonat und Dithiocarbonat, und b) einen tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoff umfasst, wobei der tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff an eine erste Seitenkette gebunden ist, umfassend eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe.

[0025] Ferner wird ein bioabbaubares Polymer offenbart, umfassend: ein Kettenfragment; und eine erste Polymerkette; wobei i) das Kettenfragment ein erstes Rückgrat-Heteroatom umfasst, wobei das erste Rückgrat-Heteroatom an eine erste Endeinheit der ersten Polymerkette gebunden ist, wobei das erste Rückgrat-Heteroatom ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ii) die erste Polymerkette eine zweite Endeinheit umfasst, umfassend eine nucleophile Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Hydroxygruppe, primären Amingruppen, sekundären Amingruppen und der Thiolgruppe, und iii) die erste Polymerkette eine erste Wiederholungseinheit umfasst, wobei die erste Wiederholungseinheit a) eine funktionelle Rückgratgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Harnstoffen, Carbamaten, Thiocarbamaten, Thiocarbonat und Dithiocarbonat, und b) einen tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoff umfasst, wobei der tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff an eine erste Seitenkette gebunden ist, umfassend eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe.

[0026] Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung cyclische Carbonylverbindungen für die Ringöffnungspolymerisation und Verfahren zur Herstellung davon, insbesondere cyclische Carbonatverbindungen mit einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe. Ferner betrifft die Erfindung die Herstellung von Polymeren mit anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppen, die weiter umgesetzt werden können, um funktionalisierte Polymermaterialien zu bilden.

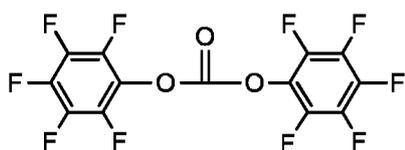
[0027] Die vorstehend beschriebenen und andere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden von Fachmann anhand der nachstehenden ausführlichen Beschreibung, der Zeichnungen und der anhängenden Ansprüche gewürdigt und verstanden werden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0028] Es werden cyclische Carbonylverbindungen offenbart, umfassend eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe und eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus cyclischem Carbonat, cyclischem Carbamat, cyclischem Harnstoff, cyclischem Thiocarbonat, cyclischem Thiocarbamat, cyclischem Dithiocarbonat und Kombinationen davon. Ferner wird ein einfaches einstufiges Verfahren (Verfahren 1) zum Herstellen einer cyclischen Carbonylverbindung mit einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe, die hierin als die erste cyclische Carbonylverbindung bezeichnet wird, beschrieben. Ferner wird ein Verfahren (Verfahren 2) zum Herstellen einer zweiten cyclischen Carbonylverbindung durch Umsetzen der anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe der ersten cyclischen Carbonylverbindung mit einem Alkohol, Amin oder Thiol, um ein anderes Carbonat, ein Carbamat bzw. ein Thiocarbonat zu bilden, ohne die cyclische Carbonyleinheit der ersten cyclischen Carbonylverbindung zu verändern, beschrieben. Die beschriebenen Verfahren sind alle mild, weisen eine hohe Ausbeute auf und sind umweltfreundlicher als Verfahren, die Reagenzien wie Phosgen oder intermediäre Säurechloride umfassen. Die erste und die zweite Carbonylverbindung sind potenziell fähig, durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) bioabbaubare Polymere zu bilden, insbesondere Polycarbonate mit spezifischen anhängenden Funktionalitäten und Eigenschaften.

[0029] Der Begriff „bioabbaubar“ wird von der American Society for Testing and Materials als Abbau definiert, der von biologischer Aktivität verursacht wird, insbesondere durch enzymatische Wirkung, und zu einer wesentlichen Veränderung der chemischen Struktur des Materials führt. Für hierin genannte Zwecke ist ein Material bioabbaubar, wenn es innerhalb von 180 Tagen 60 % Bioabbau gemäß ASTM D6400 erfährt.

[0030] Die erste cyclische Carbonylverbindung mit einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe wird durch Umsetzung von Bis(pentafluorphenyl)carbonat:

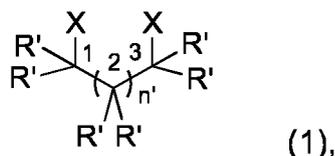


(PFC)

mit einer Vorläuferverbindung hergestellt. Die Vorläuferverbindung umfasst zwei oder mehr Kohlenstoffe, vorzugsweise drei oder mehr Kohlenstoffe, und drei oder mehr nucleophile Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Thiolen und Aminen. Eine der drei oder mehr nucleophilen Gruppen ist eine Hydroxygruppe, die sich mit PFC umsetzt, um eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe zu bilden. Diese Hydroxygruppe wird hierin als „Pentafluorphenylcarbonat-bildende Hydroxygruppe“ bezeichnet. Zwei der drei oder mehr nucleophilen Gruppen der Vorläuferverbindung setzen sich mit PFC um, um eine

cyclische Carbonylgruppe zu bilden, und werden als „cyclisches-Carbonyl-bildende nucleophile Gruppen“ bezeichnet.

[0031] Die Vorläuferverbindungen weisen die allgemeine Formel (1) auf:



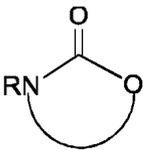
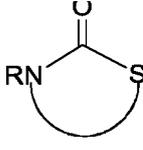
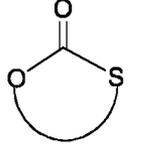
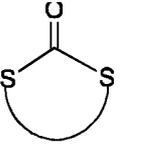
wobei die X-Gruppen gemeinsam cyclisches-Carbonyl-bildende nucleophile Gruppen sind, wobei jedes X unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -OH, -SH, -NH₂ und -NHR", wobei jede R"-Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten R"-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, n' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die an jede X-Gruppe gebundenen, mit 1 und 3 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, jede R'-Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, Halogenen, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten R'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, und wenigstens eine der vorstehend genannten R'- und/oder R"-Gruppen eine Pentafluorphenylcarbonat-bildende Hydroxygruppe umfasst.

[0032] Die R'- und R"-Gruppen können ferner unabhängig einen cycloaliphatischen Ring, einen aromatischen Ring und/oder ein Heteroatom, wie z.B. Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, umfassen. Bei einer Ausführungsform sind die X-Gruppen der Vorläuferverbindung Hydroxygruppen, die fähig sind, bei einer Umsetzung mit PFC ein cyclisches Carbonat zu bilden.

[0033] Nicht-beschränkende Beispiele von cyclisches-Carbonyl-bildenden Einheiten umfassen 1,2-Ethandiolgruppen, 1,3-Propandiolgruppen, 1,4-Butandiolgruppen, 1,2-Ethandiamingruppen, 1,3-Propandiamingruppen, 1,4-Butandiamingruppen, 2-Aminoethanolgruppen, 3-Amino-1-propanolgruppen, 4-Amino-1-butanolgruppen, 2-Mercaptoethanolgruppen, 3-Mercapto-1-propanolgruppen, 1-Mercapto-2-propanolgruppen, 4-Mercapto-1-butanolgruppen, Cysteamingruppen, 1,2-Ethandithiolgruppen und 1,3-Propandithiolgruppen. Cyclische Carbonylgruppen, die von den vorstehend genannten Einheiten bei einer Umsetzung mit PFC gebildet werden, umfassen cyclische Carbonate von jedem der vorstehend genannten Dirole, cyclische Harnstoffe von jedem der vorstehend genannten Diamine, cyclische Carbamate von jedem der vorstehend genannten Aminoalkohole, cyclische Thiocarbonate von jedem der vorstehend genannten Mercaptoalkohole, cyclische Thiocarbamate von jedem der vorstehend genannten Aminothiolen und cyclische Dithiocarbonate von jedem der vorstehend genannten Dithiole. Diese funktionellen Gruppen werden in Tabelle 1 aufgeführt.

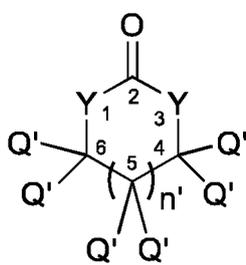
Tabelle 1.

Cyclisches Carbonat	
Cyclischer Harnstoff	

Cyclisches Carbamat	
Cyclisches Thiocarbamat	
Cyclisches Thiocarbonat	
Cyclisches Dithiocarbonat	

[0034] Die erste cyclische Carbonylverbindung umfasst eine cyclische Carbonyleinheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Carbonaten, cyclischen Carbamaten, cyclischen Harnstoffen, cyclischen Thiocarbonaten, cyclischen Thiocarbamaten, cyclischen Dithiocarbonaten und Kombinationen davon, gebildet durch Umsetzung der beiden X-Gruppen mit PFC. Die erste cyclische Carbonylverbindung umfasst ferner eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe (d.h. die Einheit $-\text{OCO}_2\text{C}_6\text{F}_5$), abgeleitet von einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe einer R'- und/oder R"-Gruppe.

[0035] Die ersten cyclischen Carbonylverbindungen werden durch die allgemeine Formel (2) dargestellt,



(2),

wobei Y ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{H})-$ und $-\text{N}(\text{Q}'')-$, wobei jede Q''-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten Q''-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe (d.h. $-\text{OCO}_2\text{C}_6\text{F}_5$), $n'0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, wobei, wenn $n'0$ ist, die mit 4 und 6 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, jede Q'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, der Pentafluorphenylcarbonatgruppe, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten Q'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und wobei eine oder mehrere der Q'- und/oder Q''-Gruppen eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

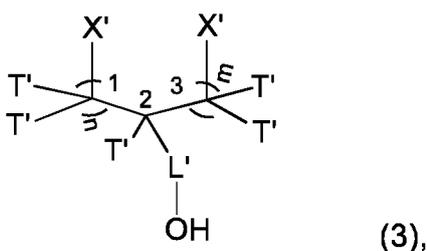
[0036] Die Y-Gruppen in Formel (2) sind von den X-Gruppen der Formel (1) abgeleitet. Bei einer Ausführungsform ist jedes Y in Formel (2) $-\text{O}-$ und die erste cyclische Carbonylverbindung umfasst eine cyclische

Carbonatgruppe. Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst die erste cyclische Carbonylverbindung eine einzige anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe.

[0037] Die cyclische Carbonylgruppe und die anhängende Pentafluorphenylcarbonat-Einheit werden unter Verwendung von PFC und eines geeigneten Katalysators in einem einzigen Schritt aus der Vorläuferverbindung gebildet. PFC ist weniger toxisch als andere Reagenzien (beispielsweise Phosgen) für die Herstellung cyclischer Carbonatverbindungen. PFC ist bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff, der weniger wasserempfindlich ist als Phosgen und leicht gelagert, transportiert und gehandhabt werden kann. PFC benötigt keine aufwändigen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen. Ferner ist das Pentafluorphenol-Nebenprodukt der Cyclisierungsreaktion weniger flüchtig, weniger sauer und weniger korrosiv als Salzsäure. Diese Vorteile verringern die Kosten und die Komplexität der Reaktionen und erweitern den Umfang der Ausgangsmaterialien potenziell auf Verbindungen, die säureempfindliche Gruppen enthalten. Ferner kann das Pentafluorphenol-Nebenprodukt der Cyclisierungsreaktion leicht zu PFC regeneriert werden.

[0038] Isomerenreine Vorläuferverbindungen, die einen an einen asymmetrischen Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff aufweisen, können in eine cyclische Carbonylverbindung, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst, umgewandelt werden, ohne wesentliche Racemisierung zu erfahren. Die Veresterungsbedingungen sind wirksam, um einen Enantiomerenüberschuss von 80 % oder mehr zu erzielen, insbesondere 90 %. Bei einer Ausführungsform umfasst die cyclische Carbonylverbindung einen asymmetrischen Kohlenstoff als (R)-Isomer in einem Enantiomerenüberschuss von 80 % oder mehr, insbesondere mehr als 90 %. Bei einer anderen Ausführungsform umfasst die cyclische Carbonylverbindung einen asymmetrischen Kohlenstoff als (S)-Isomer in einem Enantiomerenüberschuss von 80 % oder mehr, insbesondere mehr als 90 %.

[0039] Spezifischere Vorläuferverbindungen werden durch die allgemeine Formel (3) dargestellt,

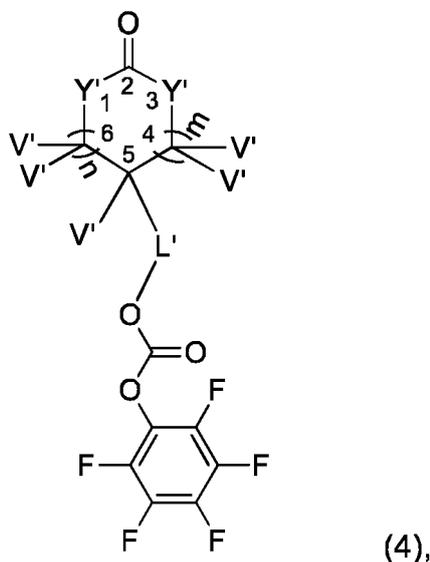


wobei die X'-Gruppen gemeinsam cyclisches-Carbonyl-bildende nucleophile Gruppen sind, m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und m + n eine ganze Zahl kleiner oder gleich 11 ist, jedes X' ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -OH, -SH, -NH₂ und -NHT", wobei jedes T" ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten T"-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, jedes T' ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten T'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe.

[0040] Die T'- und T"-Gruppen können ferner unabhängig einen cycloaliphatischen Ring, einen aromatischen Ring und/oder ein Heteroatom, wie z.B. Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, umfassen. Bei einer Ausführungsform umfasst keine der T'- oder T"-Gruppen eine Pentafluorphenylcarbonat-bildende Hydroxygruppe. Bei einer weiteren Ausführungsform ist die an den in Formel (3) als 2 gekennzeichneten Kohlenstoff gebun-

dene T'-Gruppe Ethyl oder Methyl und alle anderen T'-Gruppen sind Wasserstoff. Bei einer weiteren Ausführungsform ist die an den in Formel (3) als 2 gekennzeichneten Kohlenstoff gebundene T'-Gruppe Ethyl oder Methyl, der in Formel (3) als 2 gekennzeichneten Kohlenstoff ist ein asymmetrisches Zentrum und die Vorläuferverbindung umfasst das (R)- oder (S)-Isomer in einem Enantiomerenüberschuss von mehr als 80 %.

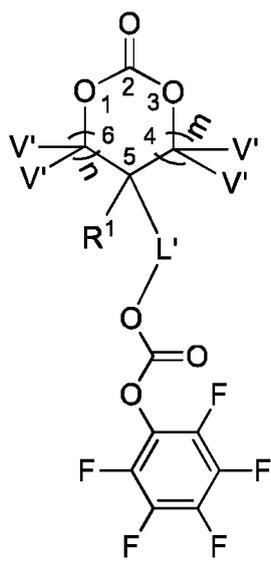
[0041] Die entsprechenden ersten cyclischen Carbonylverbindungen, die von den Vorläuferverbindungen der Formel (3) gebildet werden, weisen die allgemeine Formel (4) auf,



wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und m+n eine ganze Zahl kleiner oder gleich 11 ist, jedes Y' ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -S-, -N(H)- und -N(V'')-, wobei jede V''-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten V''-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe (-OCO₂C₆F₅), jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, der Pentafluorphenylcarbonatgruppe, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten V'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe.

[0042] Bei einer Ausführungsform umfasst keine V'-Gruppe und keine V''-Gruppe eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe. Bei einer weiteren Ausführungsform ist die an den in Formel (4) als 5 gekennzeichneten Kohlenstoff gebundene V'-Gruppe Ethyl oder Methyl und alle anderen V'-Gruppen sind Wasserstoff. Bei einer Ausführungsform ist die an den in Formel (4) als 5 gekennzeichneten Kohlenstoff gebundene V'-Gruppe Ethyl oder Methyl, der in Formel (4) als 5 gekennzeichneten Kohlenstoff ist ein asymmetrisches Zentrum und die cyclische Carbonylverbindung umfasst das (R)- oder (S)-Isomer in einem Enantiomerenüberschuss von mehr als 80 %. Bei einer weiteren Ausführungsform ist jedes Y' -O- und das V' an der in Formel (4) als 5 gekennzeichneten Position ist ein einwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe.

[0043] Noch spezifischere erste cyclische Carbonylverbindungen sind cyclische Carbonate mit der allgemeinen Formel (5),

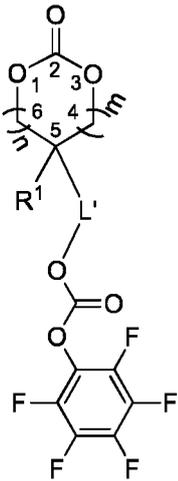


wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und m+n kleiner oder gleich 11 ist, R¹ ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, der Pentafluorphenylcarbonatgruppe (-OCO₂C₆F₅), Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten V'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe.

[0044] R¹ und L' können zusammen einen ersten Ring, umfassend 3 bis 10 Kohlenstoffe, bilden. Jedes V' kann unabhängig einen zweiten Ring mit einer anderen V'-Gruppe, mit R¹, mit L' oder Kombinationen davon bilden, wobei der zweite Ring 3 bis 10 Kohlenstoffe umfasst.

[0045] Bei einer Ausführungsform umfasst die cyclische Carbonatverbindung der Formel (5) eine einzige Pentafluorphenylcarbonatgruppe. Bei einer weiteren Ausführungsform ist jedes V' Wasserstoff. Bei einer weiteren Ausführungsform sind m und n 1 und ist R¹ eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, umfassend 1 bis 10 Kohlenstoffe. Bei einer weiteren Ausführungsform ist R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec-Butyl (2-Methylpropyl), t-Butyl (1,1-Dimethylethyl), n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, iso-Pentyl und neo-Pentyl.

[0046] Sogar noch spezifischere erste cyclische Carbonylverbindungen werden durch die allgemeine Formel (6) dargestellt,



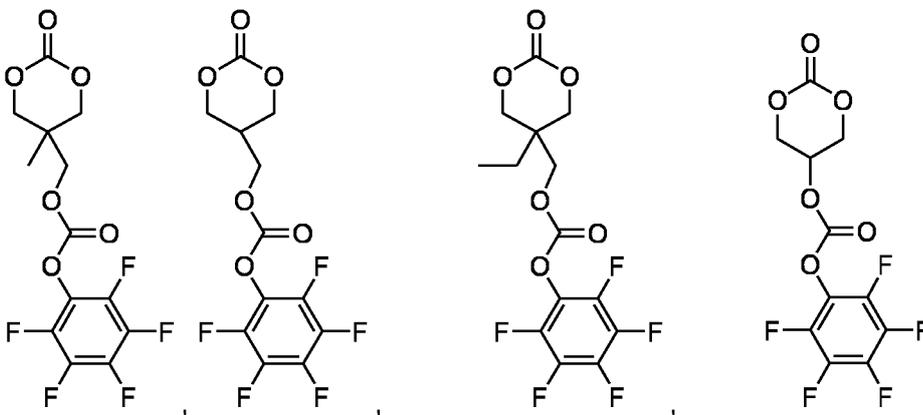
(6),

wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und $m+n$ kleiner oder gleich 11 ist, R^1 ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe.

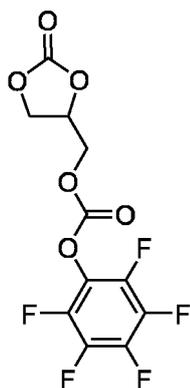
[0047] R^1 und L' können zusammen einen ersten Ring, umfassend 3 bis 10 Kohlenstoffe, bilden. Jedes V' kann unabhängig einen zweiten Ring mit einer anderen V' -Gruppe, mit R^1 , mit L' oder Kombinationen davon bilden, wobei der zweite Ring 3 bis 10 Kohlenstoffe umfasst.

[0048] Bei einer Ausführungsform sind m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können. Bei einer weiteren Ausführungsform sind m und n jeweils gleich 1 und R^1 ist eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, umfassend 1 bis 10 Kohlenstoffe. Beispiele von R^1 -Gruppen umfassen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec-Butyl (2-Methylpropyl), t-Butyl (1,1-Dimethylethyl), n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, iso-Pentyl und neo-Pentyl.

[0049] Bei einer Ausführungsform ist die erste cyclische Carbonatverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



und



Verfahren 1. Herstellung der ersten cyclischen Carbonylverbindung

[0050] Ein Verfahren (Verfahren 1) zum Herstellen einer ersten cyclischen Carbonylverbindung, die eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe trägt, umfasst das Bilden eines ersten Gemischs, umfassend Bis(pentafluorphenyl)carbonat, einen Katalysator, ein optionales Lösungsmittel und eine Vorläuferverbindung, wobei die Vorläuferverbindung i) zwei oder mehr Kohlenstoffe, vorzugsweise drei oder mehr Kohlenstoffe, ii) eine erste Hydroxygruppe, die fähig ist, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat ein Pentafluorphenylcarbonat zu bilden, und iii) zwei nucleophile Gruppen (beispielsweise die X-Gruppen in Formel (1) oder die X'-Gruppen in Formel (3)), unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen und Thiolen, wobei die beiden nucleophilen Gruppen fähig sind, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat eine cyclische Carbonylgruppe zu bilden, umfasst. Das erste Gemisch wird bei einer Temperatur gerührt, die wirksam ist, um eine erste cyclische Carbonylverbindung zu bilden. Die erste cyclische Carbonylverbindung umfasst i) eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe und ii) eine cyclische Carbonyleinheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Carbonaten, cyclischen Harnstoffen, cyclischen Carbamaten, cyclischen Thiocarbamaten, cyclischen Thiocarbonaten und cyclischen Dithiocarbonaten.

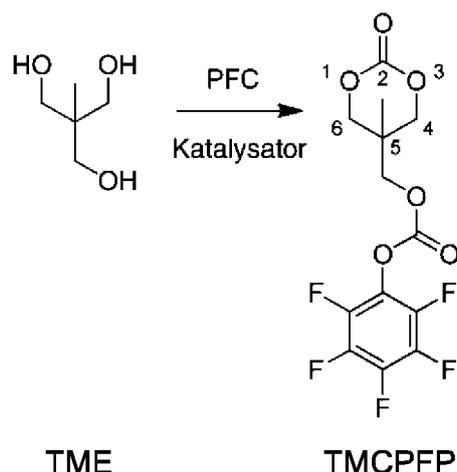
[0051] Die Bildung der cyclischen Carbonyleinheit und des anhängenden Pentafluorphenylcarbonats kann in einem einzigen Verfahrensschritt unter milden Bedingungen erfolgen.

[0052] Die Vorläuferverbindung kann mehr als eine Pentafluorphenylcarbonat-bildende Hydroxygruppe und mehr als zwei nucleophile Gruppen, die fähig sind, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat eine cyclische Carbonylgruppe zu bilden, umfassen. Folglich kann das erste cyclische Monomer mehr als eine cyclische Carbonyleinheit und mehr als eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfassen. Bei einer Ausführungsform umfasst die erste cyclische Carbonylverbindung eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe. Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst die erste cyclische Carbonylverbindung eine cyclische Carbonyleinheit.

[0053] Bei einer spezifischen Ausführungsform umfasst ein Verfahren das Rühren eines ersten Gemischs, umfassend i) eine Vorläuferverbindung, umfassend zwei oder mehr Kohlenstoffe, vorzugsweise drei oder mehr Kohlenstoffe, und drei oder mehr Hydroxygruppen, ii) Bis(pentafluorphenyl)carbonat und iii) einen Katalysator, um so eine erste cyclische Carbonatverbindung, umfassend eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe, zu bilden.

[0054] Als nichtbeschränkendes Beispiel wird die Herstellung der cyclischen Carbonatverbindung TMCPFP in Schema 5 dargestellt. TMCPFP wird durch Umsetzung der bioverträglichen Vorläuferverbindung Tris(hydroxymethyl)ethan (TME), auch als 1,1,1-Trimethyloethan bekannt, mit PFC hergestellt.

Schema 5.



[0055] Der Kohlenstoff 5 des Rings ist an eine anhängende Methylenpentafluorphenylcarbonatgruppe (d.h. $-\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}_6\text{F}_5$) und eine anhängende Methylgruppe gebunden. Die Umsetzung kann unter Verwendung von etwa 2 bis etwa 2,5 Moläquivalenten PFC, spezifischer 2,2 bis 2,3 Moläquivalente, pro Mol Tris(hydroxymethyl)ethan durchgeführt werden. Im Allgemeinen entstehen als Nebenprodukt 3 mol Pentafluorphenol (nicht gezeigt) pro 2 mol an verwendetem PFC. Jedes theoretische Mol an Pentafluorphenol-Nebenprodukt kann in einer Ausbeute von 90 % bis 100 % zum Regenerieren zu PFC rückgewonnen werden. Bei einer Ausführungsform wird die theoretische Menge an Pentafluorphenol-Nebenprodukt quantitativ zum Regenerieren zu PFC rückgewonnen. TMCPFP ist ein weißes, kristallines Pulver, das leicht gehandhabt, manipuliert, gelagert und transportiert werden kann.

[0056] Die Verwendung von PFC vermeidet das mehrstufige Verfahren unter Verwendung von Schutzgruppen/Schutzgruppenentfernungs-Reaktionen, vermeidet die Verwendung von kostspieligen und/oder gefährlichen Reagenzien und vermeidet die mehrfachen, abfallreichen Aufarbeitungen bei den Synthesewegen zu cyclischen Carbonatverbindungen im Stand der Technik. Durch die Verringerung von Abfall, Vermeiden gefährlicher Reagenzien und die Verwendung regenerierbarer Materialien verbessert das Verfahren die Umwelt-Gesamtverträglichkeit des Verfahrens zum Herstellen funktionalisierter cyclischer Carbonatverbindungen.

[0057] Beispiele von Vorläuferverbindungen für die Herstellung cyclischer Carbonate, die eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe tragen, umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, Triole, wie z.B. 1,1,1-Trimethylolethan (TME), 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,2,3-Propantriol, 2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propandiol, Butan-1,2,3-triol, Butan-1,2,4-triol, 1,1,1-Trimethylolbutan; 1,1,1-Trimethylolpentan; 1,2,5-Pentantriol, 1,1,1-Trimethylolhexan, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,6-Hexantriol, Cyclohexan-1,2,3-triol, Cyclohexan-1,2,4-triol, Cyclohexan-1,3,5-triol, 2,5-Dimethyl-1,2,6-hexantriol, 1,1,1-Trimethylolheptan, 1,2,3-Heptantriol, 4,5-Dideoxy-d-erythropent-4-enitol, 3,5,5-Trimethyl-2,2-dihydroxymethylhexan-1-ol. Beispiele von Vorläuferverbindungen, die mehr als drei Hydroxygruppen umfassen, umfassen Erythritol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Ditrithylolpropan, Diglycerol und Ditrithylolethan.

[0058] Ein weiteres Problem bei der Herstellung von cyclischen Carbonylmonomeren, beispielsweise von cyclischen Carbonaten aus 1,3-Diolen, ist das Erzielen eines selektiven Ringschlusses ohne Polymerisation, was von der Nucleophilität der Abgangsgruppe und dem verwendeten Katalysator abhängt. Günstigerweise ist das Pentafluorphenol-Nebenprodukt ein schwaches Nucleophil und löst keine Polymerisation aus. Bei einer Ausführungsform erzeugt die cyclisches-Carbonyl-bildende Umsetzung mit PFC mehr als 0 bis weniger als 2,0 Gew.-% eines von der Vorläuferverbindung abgeleiteten Polymer-Nebenprodukts bezogen auf das Gewicht der Vorläuferverbindung. Bei einer weiteren Ausführungsform erzeugt die cyclisches-Carbonyl-bildende Umsetzung kein nachweisbares Polymer-Nebenprodukt.

[0059] Das erste Gemisch umfasst einen Katalysator, der geeignet gewählt ist, um die nucleophilen funktionellen Hydroxygruppen zu aktivieren, nicht aber die elektrophile PFC-Carbonylgruppe. Beispiele von Katalysatoren umfassen tertiäre Amine, beispielsweise 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, das auch als PROTON SPONGE bezeichnet wird, eine Handelsmarke von Sigma-Aldrich. Weitere Katalysatoren umfassen Haloge-

nidsalze von Gruppe-I-Elementen, insbesondere von Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Caesium (Cs) oder Francium (Fr). Bei einer Ausführungsform ist der Katalysator Caesiumfluorid (CsF).

[0060] Der Katalysator kann in einer Menge von 0,02 bis 1,00 mol pro mol der Vorläuferverbindung vorhanden sein, insbesondere 0,05 bis 0,50 mol pro mol der Vorläuferverbindung, besonders 0,15 bis 0,25 mol pro mol der Vorläuferverbindung.

[0061] Das erste Gemisch umfasst gegebenenfalls ein Lösungsmittel, wie z.B. Tetrahydrofuran, Acetonitril (viele andere Lösungsmittel können ebenfalls verwendet werden) oder Kombinationen davon. Wenn ein Lösungsmittel vorhanden ist, kann die Konzentration an Vorläuferverbindung in dem Lösungsmittel von etwa 0,01 bis etwa 10 mol pro Liter betragen, typischer etwa 0,02 bis 0,8 mol pro Liter, insbesondere 0,1 bis 0,6 mol pro Liter, höchst besonders 0,15 bis 0,25 mol pro Liter. Bei einer Ausführungsform besteht das Reaktionsgemisch aus der Vorläuferverbindung, PFC, einem Katalysator und einem Lösungsmittel. Bei einer Ausführungsform ist das Lösungsmittel wasserfrei.

[0062] Das erste Gemisch wird bei einer Temperatur gerührt, die geeignet ist, um die Vorläuferverbindung in eine erste cyclische Carbonylverbindung umzuwandeln. Die Temperatur kann von -20 °C bis 100 °C, 0 °C bis 80 °C, 10 °C bis 50 °C oder insbesondere Umgebungs- oder Raumtemperatur, typischerweise 17 °C bis 30 °C, betragen. Gegebenenfalls wird das Reaktionsgemisch unter einer inerten Atmosphäre gerührt. Bei einer Ausführungsform ist die Temperatur Umgebungstemperatur. Eine leichte Anfangsexotherme während des Mischens der Reagenzien, die zur Entstehung unerwünschter dimerer Carbonat-Nebenprodukte führen kann, ist sorgfältig zu vermeiden.

[0063] Das Rühren des ersten Gemischs kann über einen Zeitraum von 1 Stunde bis 120 Stunden, 5 Stunden bis 48 Stunden, insbesondere 12 Stunden bis 36 Stunden, durchgeführt werden. Bei einer Ausführungsform wird das Rühren 15 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0064] Das zweite Gemisch umfasst die erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend die anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und Pentafluorphenol-Nebenprodukt. Das erste cyclische Carbonylmonomer kann unter Verwendung jedes bekannten Reinigungsverfahrens isoliert werden, einschließlich Destillation, Chromatographie, Extraktion, Präzipitation und Rekristallisation. Bei einer Ausführungsform wird die erste cyclische Carbonylverbindung durch selektive Präzipitation des Pentafluorphenol-Nebenprodukts oder des ersten cyclischen Carbonylmonomers aus dem zweiten Gemisch gereinigt. Bei einer Variante umfasst das Reaktionsgemisch bei der selektiven Präzipitation ein erstes Lösungsmittel, worin die Vorläuferverbindung, PFC, das erste cyclische Carbonylmonomer und das Pentafluorphenol-Nebenprodukt hochlöslich sind. Nach Abschluss der Umsetzung zur Bildung der ersten cyclischen Carbonylverbindung wird das erste Lösungsmittel entfernt, beispielsweise durch Vakuumdestillation, gefolgt von Zugeben eines zweiten Lösungsmittels, das geeignet gewählt ist, um das Pentafluorphenol-Nebenprodukt oder die erste cyclische Carbonylverbindung selektiv zu präzipitieren. Bei einer weiteren Variante kann das erste Lösungsmittel gewählt werden, um die Präzipitation der ersten cyclischen Carbonylverbindung oder des Pentafluorphenol-Nebenprodukts aus dem zweiten Gemisch bei Ablauf der Umsetzung zu bewirken. Bei noch einer weiteren Variante wird die erste cyclische Carbonylverbindung nach dem Entfernen des Pentafluorphenol-Nebenprodukts durch Rekristallisation weiter gereinigt.

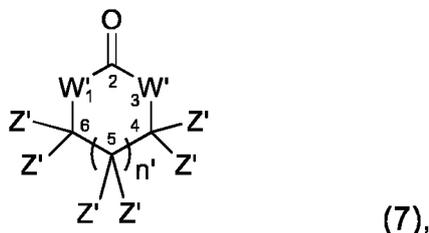
[0065] Das Verfahren (Verfahren 1) kann ferner den Schritt des Rückgewinnens des Pentafluorphenol-Nebenprodukts zur Regeneration umfassen. Die Ausbeute an rückgewonnenem Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus dem zweiten Gemisch beträgt etwa 80 % bis 100 %, insbesondere 90 % bis 100 %, bezogen auf die theoretische Menge an gebildetem Pentafluorphenol-Nebenprodukt. Insbesondere kann das Pentafluorphenol-Nebenprodukt quantitativ zur Regeneration zu PFC rückgewonnen werden.

Verfahren 2. Funktionalisierung der ersten cyclischen Carbonylverbindung

[0066] Ferner wird ein mildes Verfahren (Verfahren 2) zum Herstellen einer zweiten cyclischen Carbonylverbindung aus der ersten cyclischen Carbonylverbindung durch selektives Umsetzen der ersten cyclischen Carbonylverbindung mit einem Nucleophil, wie z.B. einem Alkohol, Amin oder Thiol, ohne Verändern der cyclischen Carbonyleinheit der ersten cyclischen Carbonylverbindung, um so eine zweite cyclische Carbonylverbindung und Pentafluorphenol-Nebenprodukt zu bilden, offenbart. Bei dieser Umsetzung wird die anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe in eine zweite funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, umgewandelt. Die zweite funktionelle Gruppe kann 1 bis 10.000 Kohlenstoffe umfassen. Bei der Her-

stellung der zweiten cyclischen Carbonylverbindung kann bei schwächeren Nucleophilen, wie z.B. Alkoholen, ein optionaler Katalysator verwendet werden. Für die Umsetzung einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe mit stärkeren Nucleophilen (beispielsweise primären Aminen) ist im Allgemeinen kein Katalysator erforderlich. Bei einer Ausführungsform umfasst die zweite cyclische Carbonylverbindung keine Pentafluorphenylcarbonatgruppen.

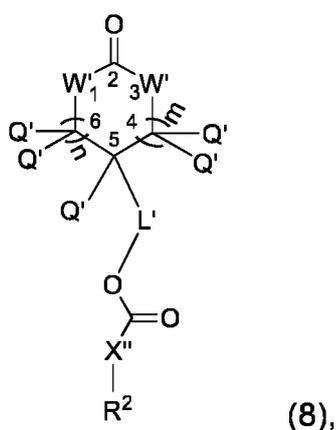
[0067] Die zweiten cyclischen Carbonylverbindungen können die allgemeine Formel (7) aufweisen,



wobei n' 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die mit 4 und 6 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, jedes W' ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-O-$, $-S-$, $-N(H)-$ und $-N(W'')$, wobei jede W'' -Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten W'' -Gruppen, substituiert mit einer zweiten funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, jede Z' -Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer zweiten funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, Halogenen, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten Z' -Gruppen, substituiert mit einer zweiten funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten.

[0068] Bei einer Ausführungsform umfasst die zweite cyclische Carbonylverbindung keine Pentafluorphenylestergruppe (d.h. $-CO_2PF_5$) und keine Pentafluorphenylcarbonatgruppe (d.h. $-OCO_2PF_5$).

[0069] Eine spezifischere zweite cyclische Carbonylverbindung weist die allgemeine Formel (8) auf:

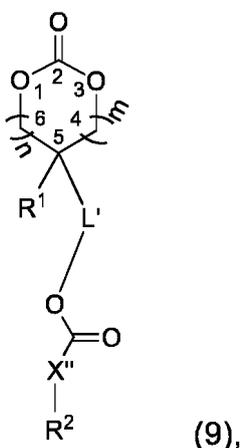


wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und $m+n$ eine ganze Zahl von 1 bis 11 ist, jedes W' unabhängig einen zweiwertigen Rest darstellt, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O , S , NH und NW'' , wobei jede W'' -Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen,

umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Arylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und den vorstehend genannten W"-Gruppen, substituiert mit einer zweiten funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, jede Q'-Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer zweiten funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, Halogenen, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Alkoxygruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und beliebige der vorstehend genannten Q'-Gruppen, substituiert mit einer zweiten funktionellen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, jedes X" ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -S-, -N(H)- und -N(R³)-, jedes R² und R³ unabhängig ein einwertiger Rest ist, umfassend 1 bis 10.000 Kohlenstoffe, und die zweite cyclische Carbonylverbindung keine Pentafluorphenylestergruppe und keine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

[0070] Bei einer Ausführungsform ist jedes W' -O- (d.h. die zweite cyclische Carbonylverbindung ist ein cyclisches Carbonat). Bei einer weiteren Ausführungsform ist die an den Kohlenstoff 5 von Formel (8) gebundene Q'-Gruppe Ethyl oder Methyl und alle anderen Q'-Gruppen sind Wasserstoff. Bei einer weiteren Ausführungsform ist der Kohlenstoff 5 von Formel (8) ein asymmetrisches Zentrum und die cyclische Carbonylverbindung umfasst das (R)- oder (S)-Isomer in einem Enantiomerenüberschuss von mehr als 80 %.

[0071] Sogar noch spezifischere, von dem ersten cyclischen Carbonylmonomer abgeleitete cyclische Carbonylverbindungen sind cyclische Carbonate der allgemeinen Formel (9),



wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 11 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können und m+n eine ganze Zahl von 1 bis 11 ist, L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkengruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Alkingruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Arylgruppen, umfassend 6 bis 30 Kohlenstoffe, Estergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Amidgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Thioestergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Harnstoffgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, Carbamatgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und Ethergruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, R¹ ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe; jedes X" ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -S-, -N(H)- und -N(R³)-; und jedes R² und R³ unabhängig ein einwertiger Rest ist, umfassend 1 bis 10.000 Kohlenstoffe; und die

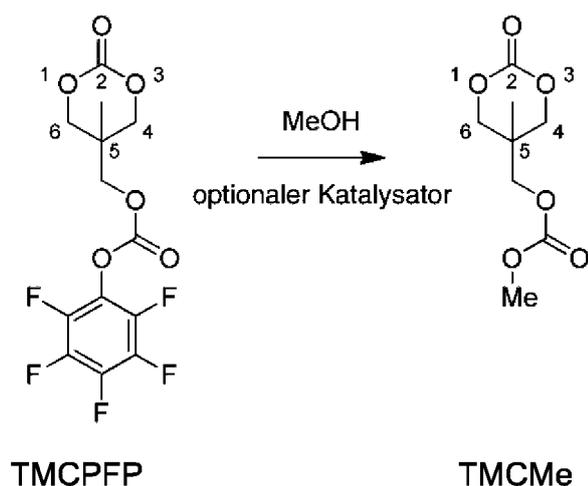
zweite cyclische Carbonylverbindung keine Pentafluorphenylestergruppe und keine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

[0072] Die Umsetzung zur Herstellung der zweiten funktionellen Gruppe erfolgt ohne Brechen der cyclischen Carbonyleinheit, insbesondere der cyclischen Carbonateinheit, der ersten cyclischen Carbonylverbindung. Das Nebenprodukt der Umlagerungsreaktion, Pentafluorphenol, kann rückgewonnen und regeneriert werden, typischerweise mit hoher Ausbeute. Die zweiten cyclischen Carbonatverbindungen sind potenziell fähig, durch ROP-Verfahren ROP-Polycarbonate und andere Polymere zu bilden. Die ROP-Polymere können aufgrund der breiten Vielfalt von verfügbaren Materialien für die anhängende -X"-R²-Gruppe in Formel (7), Formel (8) und Formel (9) spezifische anhängende Funktionalitäten und Eigenschaften aufweisen.

[0073] Das Verfahren (Verfahren 2) zum Herstellen einer zweiten cyclischen Carbonylverbindung umfasst das Rühren eines Gemischs, umfassend die erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe; ein optionales Lösungsmittel; einen optionalen Katalysator; und ein Nucleophil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen und Thiolen, um so ein zweites cyclisches Carbonylmonomer und Pentafluorphenol-Nebenprodukt zu erhalten, wobei das zweite cyclische Carbonylmonomer eine zweite funktionelle Gruppe umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten und Thiocarbonaten, gebildet durch eine Umsetzung der Pentafluorphenylcarbonatgruppe mit dem Nucleophil.

[0074] Als Beispiel kann TMCPFP gemäß Schema 6 in das entsprechende Methylcarbonat TMCMc umgewandelt werden.

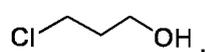
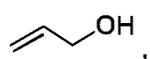
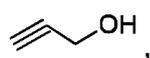
Schema 6.



Nichtbeschränkende Beispiele anderer Alkohole, die fähig sind, sich mit dem Pentafluorphenylcarbonat des ersten cyclischen Monomers umzusetzen, ohne die cyclische Carbonylgruppe zu verändern, umfassen:

i-PrOH,

C₆H₅CH₂OH,

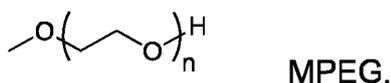


[0077] Im Allgemeinen entspricht die Wirksamkeit der Substitutionsreaktionen der Nucleophilität der Nucleophile. So sind stärkere Nucleophile, wie z.B. primäre Amine, wirkungsvoller als schwächere Nucleophile, wie z.B. primäre Alkohole. Als weiteres Beispiel können primäre und sekundäre Alkohole bei einer Umsetzung mit der anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe wirkungsvollere Nucleophile als sterisch behinderte Alkohole, wie z.B. tert-Butanol, sein.

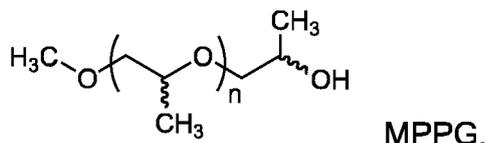
[0078] Das Nucleophil, umfassend den Alkohol, das Amin, das Thiol oder Kombinationen davon, kann an größere Strukturen gebunden werden, einschließlich Oligomere, Polymere, Biomakromoleküle, Partikel und funktionalisierte Oberflächen. Polymere Strukturen umfassen ohne Beschränkung lineare, verzweigte, hyperverzweigte, cyclische, dendritische, blockartige, gepfropfte, sternförmige und andere bekannte Polymerstrukturen. Biomakromoleküle umfassen ohne Beschränkung Proteine, DNA, RNA, Lipide, Phospholipide. Die Partikel können Abmessungen im Bereich von weniger als 1 Nanometer bis zu hunderten Mikrometer Durchmesser kreisförmiger Querschnitte aufweisen. Große Partikel umfassen ohne Beschränkung Siliciumoxid, Aluminiumoxid und polymere Harze, wie z.B. die gewöhnlich in der Chromatographie verwendeten, und funktionalisierte Polymerkügelchen, wie z.B. die gewöhnlich für die Festphasensynthese verwendeten. Nanopartikel umfassen ohne Beschränkung sowohl organische als auch anorganische Nanopartikel, einschließlich der mit Liganden oder stabilisierenden Polymeren funktionalisierten. Organische Nanopartikel können ohne Beschränkung vernetzte polymere Nanopartikel, Dendrimere und Sternpolymere umfassen. Anorganische Nanopartikel umfassen ohne Beschränkung metallische Nanopartikel (beispielsweise Gold, Silber, andere Übergangsmetalle und Metalle von Gruppe 13 bis Gruppe 16 des Periodensystems), Oxid-Nanopartikel (beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Hafniumoxid, Zirkoniumoxid, Zinkoxid), Nitrid-Nanopartikel (beispielsweise Titanitrid, Galliumnitrid), Sulfid-Nanopartikel (beispielsweise Zinksulfid), halbleitende Nanopartikel (beispielsweise Cadmiumselenid). Funktionalisierte Oberflächen umfassen ohne Beschränkung Oberflächen, die mit selbstorganisierten Monoschichten funktionalisiert sind.

[0079] Das Nucleophil bei Verfahren 2 kann ein polymerer Alkohol sein. Der polymere Alkohol kann von 4 bis 10.000 Kohlenstoffe umfassen. Bei einem Beispiel ist das Nucleophil ein Polyetheralkohol und die Pentafluorphenylcarbonatgruppe der ersten cyclischen Carbonylverbindung setzt sich mit dem Polyetheralkohol um, um ein zweites cyclisches-Carbonyl-enthaltendes Material zu bilden, umfassend ein anhängendes Carbonat, das an eine hydrophile Polyetherkette gebunden ist.

[0080] Beispiele von polymeren Alkoholen umfassen ohne Beschränkung Polyetheralkohole, wie z.B. Polyethylenglycol (PEG), und endständig monosubstituiertes Polyethylenglycol, wie z.B. endständig Monomethyl-substituiertes Polyethylenglycol (MPEG):



[0081] Andere polymere Alkohole umfassen Polypropylenglycol (PPG) und endständig monosubstituierte Derivate davon, wie z.B. endständig Monomethyl-substituiertes Polypropylenglycol (MPPG):



[0082] Weitere polymere Alkohole umfassen Poly(alkylenglycole) der nachstehend beschriebenen Formeln (12), (13) und (14).

[0083] Im Allgemeinen wird das erste Gemisch (Verfahren 2) bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, insbesondere -20 °C bis 50 °C, besonders -10 °C bis 30 °C, gerührt, um die zweite cyclische Carbonylverbindung zu bilden. Bei einer Ausführungsform wird das Rühren zum Umwandeln des Pentafluorphenylcarbonats in ein anderes Carbonat, Carbamat oder Thiocarbonat bei Umgebungstemperatur (hierin 17 °C bis 30 °C) durchgeführt. Das erste Gemisch wird über einen Zeitraum von etwa 1 Stunde bis etwa 48 Stunden, insbesondere etwa 20 bis 30 Stunden, bei der Reaktionstemperatur gerührt. Bei einer Ausführungsform sind die erste cyclische Carbonylverbindung und die zweite cyclische Carbonylverbindung jeweils ein cyclisches Carbonat.

[0084] Im Allgemeinen werden bei der Substitutionsreaktion 1,2 bis 1,5 Äquivalente des Nucleophils bezogen auf das Pentafluorphenylcarbonat verwendet. Wenn ein hoher Überschuss an Nucleophil verwendet wird (beispielsweise mehr als 4 Äquivalente), kann als Nebenreaktion Ringöffnung des cyclischen Carbonats auftreten.

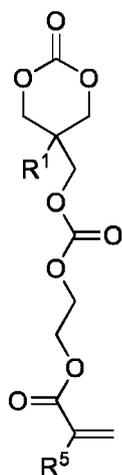
[0085] Typischerweise wird bei Verfahren 2 ein Lösungsmittel verwendet, wenn auch ein Lösungsmittel nicht erforderlich ist. Abhängig von dem Lösungsmittel kann das Pentafluorphenol-Nebenprodukt in manchen Fällen direkt bei seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch präzipitieren. Die zweite cyclische Carbonylverbindung kann unter Verwendung jedes bekannten Reinigungsverfahrens, einschließlich Destillation, Chromatographie, Extraktion, Präzipitation und Rekristallisation, isoliert werden. Im Allgemeinen wird das zweite Gemisch aber unter Unterdruck konzentriert und der erhaltene Rückstand wird mit einem zweiten Lösungsmittel behandelt, worin das Pentafluorphenol-Nebenprodukt unlöslich ist, wie z.B. Methylenchlorid. Das Pentafluorphenol-Nebenprodukt kann anschließend filtriert und zum Regenerieren zu PFC gewonnen werden. Bei einer Ausführungsform werden 90 % bis 100 % des theoretischen Pentafluorphenol-Nebenprodukts zum Regenerieren zu PFC rückgewonnen. Bei einer Variante kann die hergestellte zweite cyclische Carbonatverbindung durch Waschen des organischen Filtrats mit einer Base, wie z.B. einer Natriumbicarbonatlösung, Trocknen des Filtrats mit einem Trocknungsmittel, wie z.B. Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat, und Abdampfen des zweiten Lösungsmittels unter Unterdruck isoliert werden. Bei einer weiteren Variante wird die zweite cyclische Carbonylverbindung durch Säulenchromatographie oder Rekristallisation weiter gereinigt. Auf diese Weise kann die zweite cyclische Carbonylverbindung mit einer Ausbeute von etwa 50 % bis etwa 100 %, insbesondere etwa 70 % bis 100 %, besonders etwa 80 % bis 100 %, erhalten werden.

[0086] Der optionale Katalysator bei Verfahren 2 kann ausgewählt werden aus typischen Katalysatoren für Umesterungen, Umwandlungen von Carbonaten zu Carbamaten oder die Umwandlung von Carbonaten zu Thiocarbonaten. Sie umfassen organische Katalysatoren und anorganische Katalysatoren, insbesondere die vorstehend beschriebenen Katalysatoren, höchst besonders Caesiumfluorid. Bei Verwendung bei Verfahren 2 kann der Katalysator in einer Menge von 0,02 bis 1,00 mol pro mol der ersten cyclischen Carbonylverbindung vorhanden sein, insbesondere 0,05 bis 0,50 mol pro mol der ersten cyclischen Carbonylverbindung, besonders 0,15 bis 0,25 mol pro mol der ersten cyclischen Carbonylverbindung.

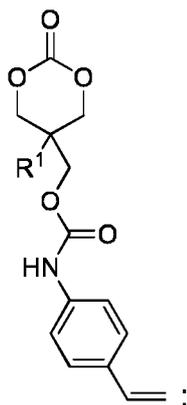
[0087] Bei einer weiteren Ausführungsform werden Verfahren 1 und Verfahren 2 schrittweise in einem einzigen Reaktionsgefäß ohne Zwischenschritt zum Isolieren der ersten cyclischen Carbonylverbindung durchgeführt.

[0088] Die vorstehend beschriebenen Verfahren bieten ein kontrolliertes Verfahren zum Einführen eines weiten Bereichs an Funktionalitäten und Konnektivitäten in cyclische Carbonylverbindungen für die Ringöffnungspolymerisation. Wie vorstehend angemerkt, können die cyclischen Carbonylverbindungen (erste und/oder zweite cyclische Carbonylverbindung) in isomerenreiner Form oder als racemische Gemische hergestellt werden.

[0089] Spezifischere zweite cyclische Carbonylverbindungen umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, folgende cyclische Carbonatverbindungen:



und



wobei R^1 ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe, und R^5 ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen, Alkylgruppen, umfassend 1 bis 20 Kohlenstoffe, fluorierten Alkylgruppen, umfassend 1 bis 20 Kohlenstoffe, und Acetoxygruppen.

Verfahren 3. Ringöffnungspolymerisation

[0090] Ferner werden ROP-Polymere offenbart, die durch nucleophile Ringöffnungspolymerisation der vorstehend beschriebenen ersten und zweiten cyclischen Carbonylverbindungen erhalten sind. Das ROP-Polymer umfasst ein Kettenfragment, das von dem nucleophilen Initiator für die ROP-Polymerisation abgeleitet ist, und eine erste Polymerkette, die an das Kettenfragment gebunden ist. Das Kettenfragment wird hierin auch als Initiatorfragment bezeichnet. Das Initiatorfragment umfasst wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff- und oder Schwefel-Rückgrat-Heteroatom, das ein Rest der entsprechenden nucleophilen Alkohol-, Amin- oder Thiol-Initiatorgruppe des ROP-Initiators ist. Das Rückgrat-Heteroatom ist an die erste Endeinheit der ersten Polymerkette, die daran wächst, gebunden. Wenn gewünscht, kann eine zweite Endeinheit der ersten Polymerkette eine lebende Endeinheit sein, die fähig ist, eine weitere Ringöffnungspolymerisation zu initiieren. Eine lebende zweite Endeinheit umfasst eine nucleophile Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Hydroxygruppe, primären Aminen, sekundären Aminen und der Thiolgruppe. Alternativ dazu kann die zweite Endeinheit wie nachstehend beschrieben endständig derivatisiert sein, um dem ROP-Polymer Stabilität zu verleihen.

[0091] Es ist zu beachten, dass das Initiatorfragment eine andere Struktur als die erste Endeinheit jeder daran gebundenen ROP-Polymerkette aufweist.

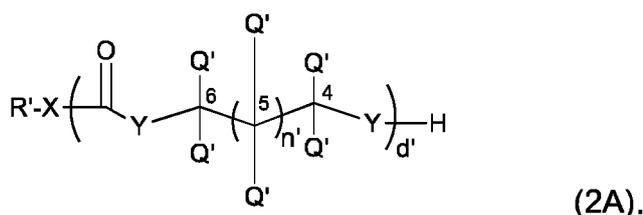
[0092] Der ROP-Initiator kann eine oder mehrere unabhängig ausgewählte nucleophile Alkohol-, Amin- oder Thiol-Initiatorgruppen umfassen. Jede nucleophile Initiatorgruppe kann potenziell eine Ringöffnungspolymerisation initiieren. Entsprechend umfasst das Initiatorfragment wenigstens ein Rückgrat-Heteroatom, das von einer nucleophilen Initiatorgruppe abgeleitet ist. Jedes der Rückgrat-Heteroatome, die von einer nucleophilen Initiatorgruppe abgeleitet sind, ist an eine daran wachsende ROP-Polymerkette gebunden. Somit kann ein Initiator, der n nucleophile Initiatorgruppen umfasst, potenziell die Entstehung von n unabhängigen ROP-Polymerketten initiieren, wobei n eine ganze Zahl gleich oder größer als 1 ist. Als nichtbeschränkendes Beispiel kann ein dinucleophiler Initiator, der zwei Hydroxygruppen umfasst, an jeder Hydroxygruppe eine Ringöffnungspolymerisation initiieren. Das Produkt-ROP-Polymer umfasst ein Initiatorfragment, das durch die beiden Rückgrat-Sauerstoffe, die von den Initiator-Hydroxygruppen abgeleitet sind, an zwei ROP-Polymerketten gebunden ist.

[0093] Das ROP-Polymer umfasst wenigstens eine ROP-Polymerkette, die als die erste Polymerkette bezeichnet wird. Die erste Polymerkette kann ein Homopolymer, ein Zufalls-Copolymer, ein Blockcopolymer oder eine Kombination der vorstehend genannten Polymertypen umfassen. Die erste Polymerkette umfasst eine erste Wiederholungseinheit, umfassend eine funktionelle Rückgratgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Harnstoff, Carbamat, Thiocarbamat, Thiocarbonat und Dithiocarbonat. Die erste Wiederholungseinheit umfasst ferner einen tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoff. Bei einer Ausführungsform ist der tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff an eine erste Seitenkette gebunden, die ein anhängendes Pentafuorphenylcarbonat umfasst. Bei einer weiteren Ausführungsform ist der tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff

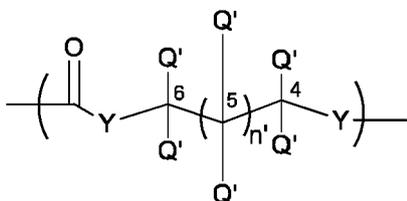
an eine erste Seitenkette gebunden, die ein anhängendes Pentafluorphenylcarbonat umfasst, und an eine zweite Seitenkette, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogenen und Alkylgruppen, umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffe (beispielsweise die in den Formeln (5) und (6) beschriebene R¹-Gruppe).

[0094] Bei den folgenden nichtbeschränkenden Beispielen ist R'-XH ein monofunktionaler nucleophiler Initiator für die Ringöffnungspolymerisation. R'-XH umfasst eine einwertige Initiatorgruppe -XH, wobei X eine zweiwertige Gruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -NH-, -NR"- und -S-. Die Struktur von R' oder R" unterliegt keiner Beschränkung, mit der Maßgabe, dass die Ringöffnungspolymerisation ein brauchbares ROP-Polymer ergibt.

[0095] Wenn es aus einer ersten cyclischen Carbonylverbindung gebildet ist, umfasst das ROP-Polymer eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe und wird hierin als das erste ROP-Polymer bezeichnet. Als Beispiel liefert die nucleophile Ringöffnungspolymerisation eines ersten cyclischen Carbonylmonomers der Formel (2), initiiert durch R'-XH, ein erstes ROP-Polymer der Formel (2A), das eine erste Polymerkette und ein Initiatorfragment R'-X- umfasst.

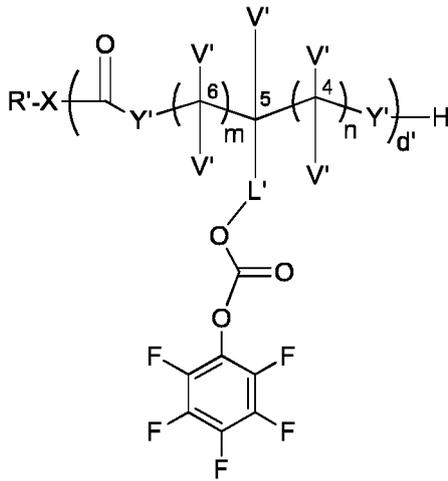


[0096] Das Initiatorfragment R'-X- ist über das Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Heteroatom der X-Gruppe an das Carbonyl der ersten Endeinheit der ersten Polymerkette gebunden. Eine zweite Endeinheit der ersten Polymerkette ist eine lebende Endeinheit (d.h. -Y-H in Formel (2A)), wobei -Y-H eine nucleophile Gruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Hydroxygruppe, primären Amingruppen, sekundären Amingruppen und der Thiolgruppe. Y, Q' und n' sind wie vorstehend für Formel (2) definiert; somit umfasst wenigstens eine der Q'-Gruppen und/oder Q"-Gruppen (der Y-Gruppen) eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe (-OCO₂C₆F₅). Der Index d' ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.000. Die Wiederholungseinheit

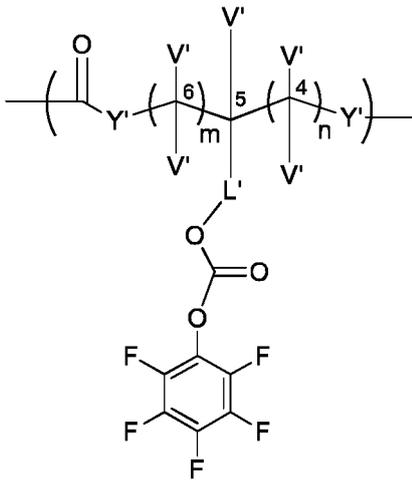


umfasst eine funktionelle Rückgratgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Harnstoffen, Carbamaten, Thiocarbamaten, Thiocarbonat und Dithiocarbonat, die durch die unabhängige Wahl jeder Y-Gruppe bestimmt ist. Die erste Wiederholungseinheit umfasst ferner tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoffe, die mit 4, 5 und 6 gekennzeichnet sind. Jeder dieser Rückgrat-Kohlenstoffe kann mit einer unabhängigen ersten Q'-Seitenkettengruppe verknüpft sein, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfassen kann. Ferner kann jeder dieser tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoffe mit einer wie vorstehend für Formel (2) definierten, optionalen unabhängigen zweiten Q'-Seitenkettengruppe verknüpft sein.

[0097] Bei einem weiteren Beispiel liefert die nucleophile Ringöffnungspolymerisation eines ersten cyclischen Carbonylmonomers der Formel (4), initiiert durch R'-XH, ein erstes ROP-Polymer der Formel (4A), das eine erste Polymerkette und ein Initiatorfragment R'-X- umfasst:

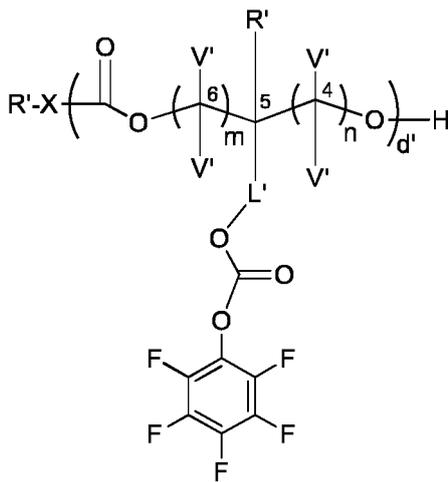


[0098] Wie vorstehend ist das Initiatorfragment R'-X- über das Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Heteroatom der X-Gruppe an das Carbonyl der ersten Endeinheit der ersten Polymerkette gebunden. Y', L', V', n und m sind wie vorstehend für Formel (4) definiert. Der Index d' ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.000. Die Wiederholungseinheit

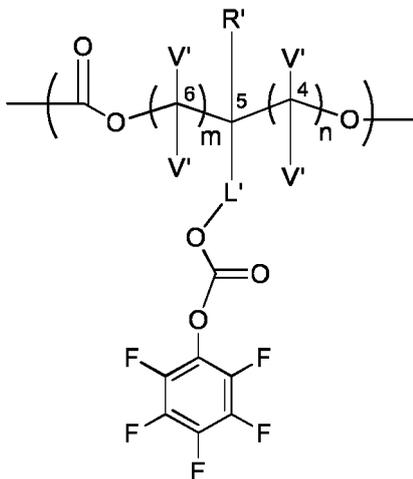


umfasst eine funktionelle Rückgratgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, Harnstoffen, Carbamaten, Thiocarbamaten, Thiocarbonat und Dithiocarbonat, die durch die unabhängige Wahl jeder Y'-Gruppe bestimmt ist. Der als 5 gekennzeichnete tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff ist mit einer ersten Seitenkette verknüpft, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst. Der als 5 gekennzeichnete tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff kann gegebenenfalls mit einer wie vorstehend für Formel (4) definierten unabhängigen zweiten V'-Seitenkettengruppe verknüpft sein.

[0099] Bei einem weiteren Beispiel liefert die nucleophile Ringöffnungspolymerisation eines ersten cyclischen Carbonylmonomers der Formel (5), initiiert durch R'-XH, eine Polycarbonatkette der Formel (5A), die eine erste Polymerkette, umfassend ein Polycarbonat-Rückgrat, und ein Initiatorfragment R'-X- umfasst:

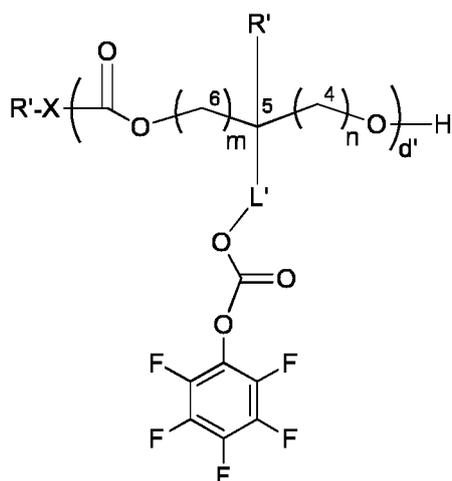


[0100] Das Initiatorfragment R'-X- ist über das Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Heteroatom der X-Gruppe an das Carbonyl der ersten Endeinheit der ersten Polycarbonatkette gebunden. R', L', V', m und n sind wie vorstehend für Formel (5) definiert. Der Index d' ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.000. Die Wiederholungseinheit

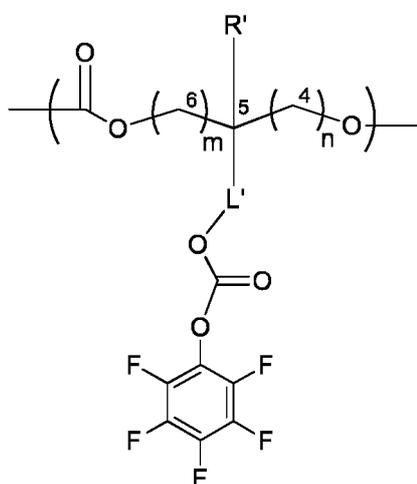


umfasst eine Rückgrat-Carbonatgruppe. Der als 5 gekennzeichnete tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff ist mit einer ersten Seitenkette verknüpft, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst, und mit einer wie vorstehend für Formel (5) definierten zweiten Seitenkette R'. Die als 4 und 6 gekennzeichneten tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoffe können mit wie vorstehend mit Formel (5) beschriebenen unabhängigen ersten und zweiten V'-Seitenkettengruppen verknüpft sein.

[0101] Bei einem weiteren Beispiel liefert die nucleophile Ringöffnungspolymerisation eines ersten cyclischen Carbonylmonomers der Formel (6), initiiert durch R'-XH, ein ROP-Polycarbonat der Formel (6A), das eine erste Polycarbonatkette und ein Initiatorfragment R'-X- umfasst:



[0102] Das Initiatorfragment R'-X- ist über das Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Heteroatom der X-Gruppe an das Carbonyl der Endeinheit der Polymerkette gebunden. R¹, L', m und n sind wie vorstehend für Formel (6) definiert. Der Index d' ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.000. Die Wiederholungseinheit



umfasst eine Rückgrat-Carbonatgruppe. Der als 5 gekennzeichnete tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff ist mit einer ersten Seitenkette verknüpft, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst, und mit einer wie vorstehend für Formel (6) definierten zweiten Seitenkette R'.

[0103] Das ROP-Polymer kann zwei oder mehr verknüpfte Polymerketten umfassen. Ferner kann jede Polymerkette ein Homopolymer einer entsprechenden ersten Wiederholungseinheit oder ein Copolymer, umfassend eine zweite Wiederholungseinheit, sein, wobei die zweite Wiederholungseinheit eine zweite funktionelle Rückgratgruppe umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ester, Carbonat, Harnstoff, Carbamat, Thiocarbamat, Thiocarbonat und Dithiocarbonat, die von einem cyclischen Carbonyl-Comonomer abgeleitet ist. Die erste Polymerkette kann ein Zufallscopolymer oder ein Blockcopolymer sein, das die erste und die zweite Wiederholungseinheit umfasst.

[0104] Ähnliche Betrachtungen treffen auch auf ROP-Polymere zu, die aus einer zweiten cyclischen Carbonylverbindung hergestellt sind, mit der Ausnahme, dass die ROP-Polymerkette keine Pentafluorphenylcarbonatgruppe oder Pentafluorphenylestergruppe umfasst. Stattdessen umfasst das ROP-Polymer eine Wiederholungseinheit, umfassend eine Seitenkette, umfassend eine Carbonatgruppe, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden ist, eine Carbamatgruppe oder eine Thiocarbonatgruppe, die von der anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe des ersten cyclischen Carbonylmonomers abgeleitet ist.

[0105] Die erste und/oder zweite cyclische Carbonylverbindung kann eine Ringöffnungspolymerisation (ROP) erfahren, um bioabbaubare Polymere mit verschiedenen Taktizitäten zu bilden. Es können ataktische,

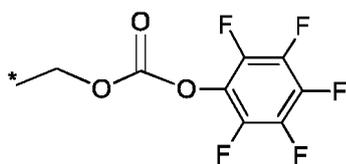
syndiotaktische und isotaktische Formen der Polymere hergestellt werden, die von dem/den cyclischen Monomer(en), ihrer Isomerenreinheit und den Polymerisationsbedingungen abhängen.

[0106] Die Ringöffnungspolymerisation (ROP) der ersten cyclischen Carbonylverbindung kann mit wesentlicher Erhaltung der anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe in dem Produkt-ROP-Polymer, das auch als das erste ROP-Polymer bezeichnet wird, erfolgen. Das erste ROP-Polymer umfasst wenigstens eine Wiederholungseinheit, umfassend eine Seitenkette, die eine reaktionsfähige Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst. Das erste ROP-Polymer umfasst ferner ein Rückgratsegment, das von der Ringöffnung der ersten cyclischen Carbonylverbindung abgeleitet ist, wobei das Rückgratsegment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonaten, Polycarbamaten, Polyharnstoffen, Polythiocarbamaten, Polythiocarbonaten und Polydithiocarbonaten. Das erste ROP-Polymer kann ferner ein Polyester-Rückgratsegment umfassen, wenn bei der Ringöffnungspolymerisation ein cyclisches Ester(Lacton)-Comonomer verwendet wird. Alle diese Wiederholungsstrukturen werden in Tabelle 2 gezeigt. Die R-Gruppe in Tabelle 2 ist ein Rückgratfragment, das von den Kohlenstoffen des Rings, der die cyclische Carbonylgruppe enthält, gebildet wird.

Tabelle 2.

Polyester	$\left(\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{O-R} \right)_n$
Polycarbonat	$\left(\text{---} \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{O-R} \right)_n$
Polyharnstoff	$\left(\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{N-R} \right)_n$
Polycarbat	$\left(\overset{\text{R}'}{\text{N}} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{O-R} \right)_n$
Polythiocarbat	$\left(\overset{\text{R}'}{\text{N}} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{S-R} \right)_n$
Polythiocarbonat	$\left(\text{---} \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{S-R} \right)_n$
Polydithiocarbonat	$\left(\text{---} \text{S} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{---} \text{S-R} \right)_n$

[0107] Das Verfahren (Verfahren 3) umfasst das Bilden eines ersten Gemischs, umfassend die erste cyclische Carbonylverbindung, die eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst, einen Katalysator, einen Initiator, einen Beschleuniger und ein optionales Lösungsmittel. Das erste Gemisch wird mit optionalem Erhitzen gerührt, um die Ringöffnungspolymerisation der ersten cyclischen Carbonylverbindung zu bewirken, um so ein zweites Gemisch zu bilden, das ein bioabbaubares ROP-Polymer enthält, wobei die anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe erhalten bleibt. Das ROP-Polymer umfasst eine erste Polymerkette, wobei die erste Polymerkette eine erste Wiederholungseinheit umfasst, wobei die erste Wiederholungseinheit eine Seitenkette umfasst, die eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst. Bei einer spezifischen Ausführungsform weist die Seitenkette die Struktur

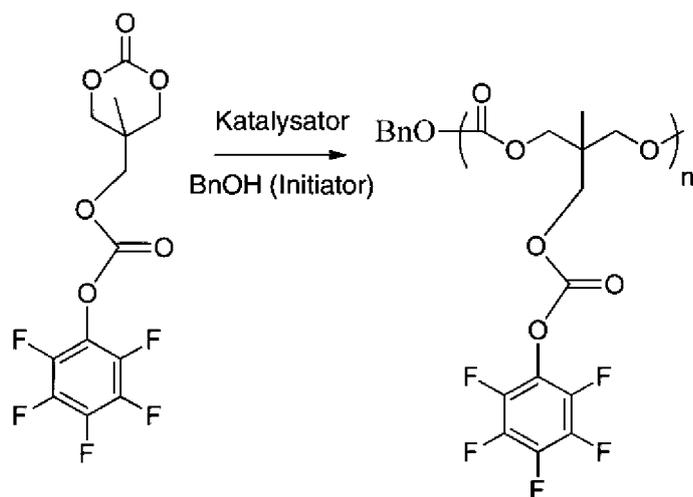


auf, wobei die mit einem Sternchen gekennzeichnete Bindung mit einem Rückgrat-Kohlenstoff des bioabbaubaren ersten ROP-Polymers verknüpft ist. Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst die erste Wiederholungseinheit des ersten ROP-Polymers einen tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoff, wobei der tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff mit i) einer ersten Seitenkette, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst, und ii) einer zweiten Seitenkettengruppe, die einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest umfasst, verknüpft ist. Der einwertige Kohlenwasserstoffrest kann 1 bis 30 Kohlenstoffe umfassen. Spezifischer ist der monovalente Kohlenwasserstoffrest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Pentyl.

[0108] Bei einer Ausführungsform behält das Polymer wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 75 %, besonders wenigstens 90 % der Pentafluorphenylcarbonatgruppen, bezogen auf die von den ersten cyclischen Carbonylverbindungen abgeleiteten Wiederholungseinheiten.

[0109] Als nichtbeschränkendes Beispiel erfährt TMCPFP eine Ringöffnungspolymerisation in Gegenwart eines geeigneten Katalysators und des nucleophilen Initiators Benzylalkohol, um ein erstes ROP-Polymer, ein Polycarbonat (Schema 7), zu bilden, wobei BnO ein Initiatorfragment ist.

Schema 7.



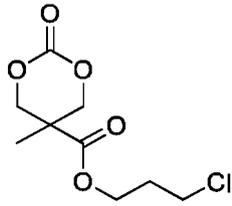
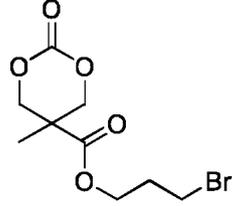
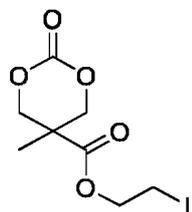
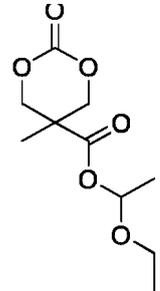
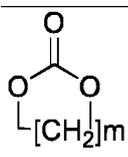
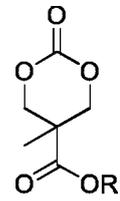
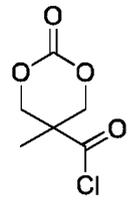
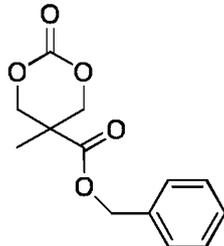
TMCPFP

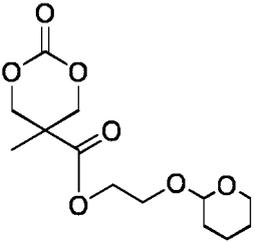
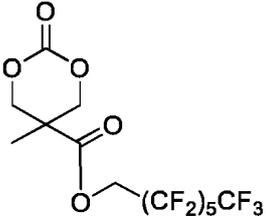
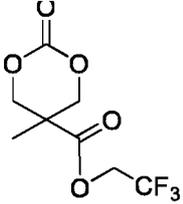
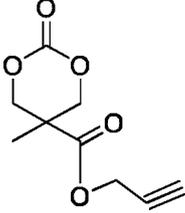
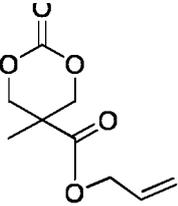
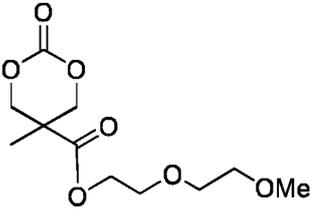
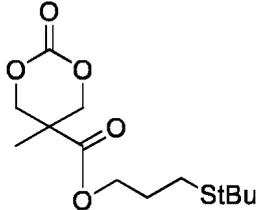
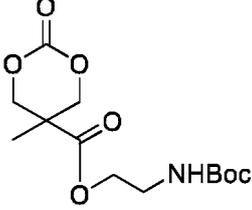
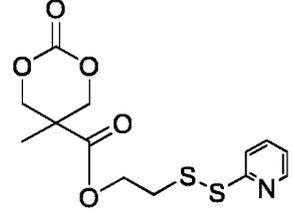
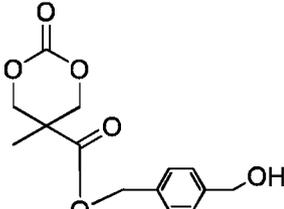
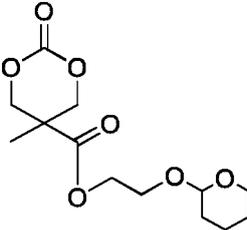
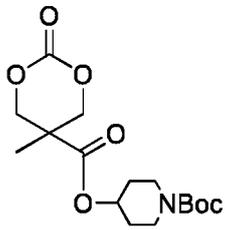
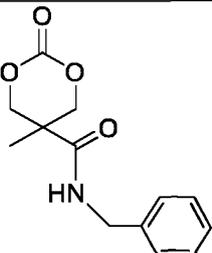
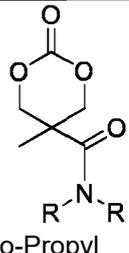
BnOH-[P(TMCPFP)]

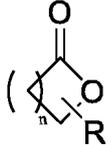
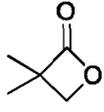
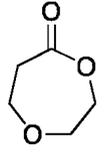
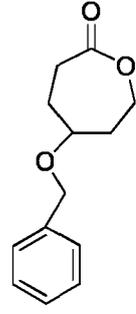
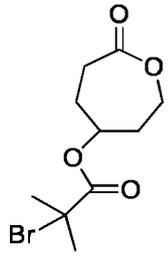
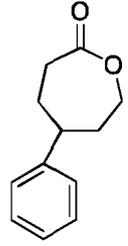
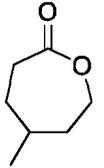
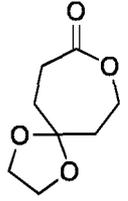
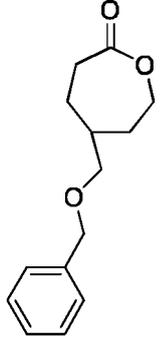
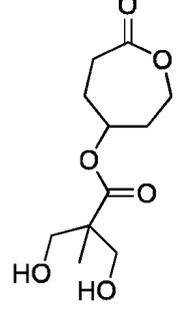
[0110] Bei dem hierin für ROP-Polymere verwendeten Bezeichnungsschema I-[P(Monomer 1, Monomer 2, usw.)]_w ist „I“ der Initiator, „[P()]“ bezeichnet eine Polymerkette, die durch Ringöffnungspolymerisation von einer oder mehreren cyclischen Carbonylverbindungen, die in den Klammern aufgeführt werden, gebildet ist, und w ist die Anzahl von nucleophilen Initiatorgruppen des Initiators. Wenn der Initiator beispielsweise Benzylalkohol ist, ist das Initiatorfragment eine Benzyloxygruppe (BnO) und der Name des ROP-Homopolymers ist BnOH-[P(TMCPFP)]. Das ROP-Polymer kann unter milden Bedingungen hergestellt werden, um ein hohes Molekulargewicht und eine niedrige Polydispersität zu erzielen. Ferner kann das ROP-Polymer im Wesentlichen keine Metallverunreinigung aufweisen, wenn es mit einem Organokatalysator hergestellt ist. Die breite Nutzbarkeit und leichte Herstellbarkeit der ersten cyclischen Carbonylverbindungen (und ihrer entsprechenden ROP-Polymere) macht diese Monomere erheblich nützlicher als ähnliche Verbindungen, die eine Acylchloridgruppe oder eine Succinimidylestergruppe umfassen. Das wirkungsvolle Verfahren zur Herstellung von ROP-Polymeren mit einer aktiven Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe stellt einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Herstellung funktionalisierter ROP-Polymere dar.

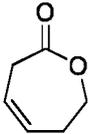
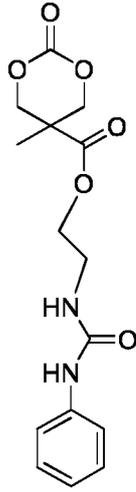
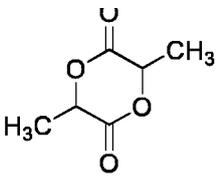
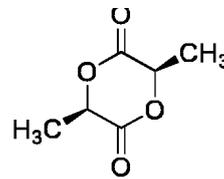
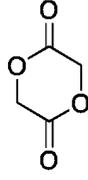
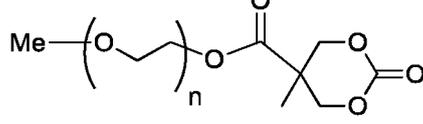
[0111] Das erste Gemisch kann Comonomere umfassen, einschließlich, aber nicht darauf beschränkt, Comonomere, die eine funktionelle Gruppe umfassen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Ethern, cyclischen Estern, cyclischen Carbonaten, cyclischen Harnstoffen, cyclischen Carbamaten, cyclischen Thioharnstoffen, cyclischen Thiocarbonaten und cyclischen Dithiocarbonaten. Beispiele von Comonomeren umfassen: L-Lactid, D-Lactid, DL-Lactid, beta-Butyrolacton, delta-Valerolacton, epsilon-Caprolacton, Trimethylencarbonat, Methyl-5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-carboxylat, Ethyl-5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-carboxylat und andere Derivate von MTC-OH. Diese und andere Beispiele cyclischer Carbonylmonomere sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3.

 <p>(MTCOPrCl)</p>	 <p>(MTCOPrBr)</p>
 <p>(MTCOEtI)</p>	 <p>(MTCOEE)</p>
 <p>m=1, Trimethylencarbonat (TMC) m=2, Tetramethylencarbonat (TEMC) m=3, Pentamethylencarbonat (PMC)</p>	 <p>R = Wasserstoff (MTCOH) R = Methyl (MTCOMe) R = t-Butyl (MTCOtBu) R = Ethyl (MTCOEt)</p>
 <p>(MTCCl)</p>	 <p>(MTCOBn)</p>

	
 (MTCTFE)	
	
	
	
	
	 R = Methyl R = iso-Propyl

 <p>R = H; n=1: beta-Propiolacton (b-PL) R = H; n=2: gamma-Butyrolacton (g-BL) R = H; n=3: delta-Valerolacton (d-VL) R = H; n=4: epsilon-Caprolacton (e-CL) R = CH₃; n=1: beta-Butyrolacton (b-BL) R = CH₃; n=2: gamma-Valerolacton (q-VL)</p>	 <p>Pivalolacton (PVL)</p>
 <p>1,5-Dioxepan-2-on (DXO)</p>	 <p>5-(Benzyloxy)oxepan-2-on (BXO)</p>
 <p>7-Oxooxepan-4-yl-2-brom-2-methylpropanoat (BMP-XO)</p>	 <p>5-Phenyloxepan-2-on (PXO)</p>
 <p>5-Methyloxepan-2-on</p>	 <p>1,4,8-Trioxa(4,6)spiro-9-undecan</p>
(MXO)	(TOSUO)
 <p>5-(Benzyloxymethyl)oxepan-2-on (BOMXO)</p>	 <p>7-Oxooxepan-4-yl-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropanoat (OX-BHMP)</p>

 <p>(Z)-6,7-Dihydrooxepin-2(3H)-on (DHXO)</p>	 <p>(MTCU)</p>
 <p>D-Lactid (DLA), L-Lactid (LLA) oder racemisches Lactid, 1:1 D:L-Formen (DLLA)</p>	 <p>meso-Lactid (MLA) (zwei entgegengesetzte Asymmetriezentren, R und S)</p>
 <p>Glycolid (GLY)</p>	 <p>(MTCOMPEG)</p>

[0112] Die Ringöffnungspolymerisation wird im Allgemeinen in einem Reaktor unter wasserfreien Bedingungen mit einer inerten Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff oder Argon, durchgeführt. Die Polymerisation kann durch Lösungspolymerisation in einem inaktiven Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, n-Hexan, Dioxan, Chloroform und Dichlorethan, oder durch Massepolymerisation durchgeführt werden. Die ROP-Reaktionstemperatur kann von 20 °C bis 250 °C betragen. Im Allgemeinen wird das Reaktionsgemisch bei Atmosphärendruck 0,5 bis 72 Stunden gewärmt, um die Polymerisation zu bewirken. Wenn gewünscht, können anschließend zu dem zweiten Gemisch zusätzliche cyclische Carbonylverbindung und Katalysator zugegeben werden, um eine Blockpolymerisation durchzuführen.

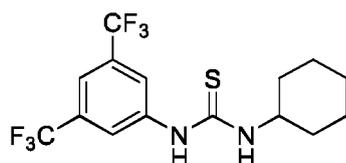
[0113] Beispiele von organometallischen ROP-Katalysatoren umfassen Tetramethoxyzirkonium, Tetraisopropoxyzirkonium, Tetraisobutoxyzirkonium, Tetra-n-butoxyzirkonium, Tetra-t-butoxyzirkonium, Triethoxyaluminium, Tri-n-propoxyaluminium, Triisopropoxyaluminium, Tri-n-butoxyaluminium, Triisobutoxyaluminium, Tri-sec-butoxyaluminium, Mono-secbutoxydiisopropoxyaluminium, Ethylacetoacetaluminiumdiisopropylat, Aluminiumtris(ethylacetoacetat), Tetraethoxytitan, Tetraisopropoxytitan, Tetra-n-propoxytitan, Tetra-n-butoxytitan, Tetra-sec-butoxytitan, Tetra-t-butoxytitan, Triisopropoxygallium, Triisopropoxyantimon, Triisobutoxyantimon, Trimethoxybor, Triethoxybor, Triisopropoxybor, Tri-n-propoxybor, Triisobutoxybor, Tri-n-butoxybor, Tri-sec-butoxybor, Tri-t-butoxybor, Triisopropoxygallium, Tetramethoxygermanium, Tetraethoxygermanium, Tetraisopropoxygermanium, Tetra-n-propoxygermanium, Tetraisobutoxygermanium, Tetra-n-butoxygermanium, Tetra-sec-butoxygermanium und Tetra-t-butoxygermanium; halogenierte Verbindungen, wie z.B. Antimonpentachlorid, Zinkchlorid, Lithiumbromid, Zinn(IV)-chlorid, Cadmiumchlorid und Bortrifluorid-diethylether; Alkylaluminium, wie z.B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumdichlorid und Triisobutylaluminium; Alkylzink, wie z.B. Dimethylzink, Diethylzink und Diisopropylzink; tertiäre Amine, wie z.B. Triallylamin, Triethylamin, Tri-n-octylamin und Benzyl-dimethylamin; Heteropolysäuren, wie z.B.

Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure, Silicowolframsäure und Alkalimetallsalze davon; Zirkonverbindungen, wie z.B. Zirkonsäurechlorid, Zirkonoctanoat, Zirkonstearat und Zirkonnitrat. Insbesondere ist der Katalysator Zirkonoctanoat, Tetraalkoxyzirkon oder eine Trialkoxyaluminiumverbindung.

Organokatalysatoren für die ROP-Polymerisation

[0114] Andere ROP-Katalysatoren umfassen metallfreie Organokatalysatoren, die hierin als Katalysatoren definiert werden, die keines der folgenden Metalle in der chemischen Formel des Organokatalysators aufweisen: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Polonium und Metalle der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems. Dieser Ausschluss umfasst ionische und nichtionische Formen der genannten Metalle. Metalle der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems umfassen Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Quecksilber, Actinium, Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium, Berkelium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendeleevium, Nobelium, Lawrencium, Rutherfordium, Dubnium, Seaborgium, Bohrium, Hassium, Meitnerium, Darmstadtium, Roentgenium und Copernicium. Organokatalysatoren können eine Plattform für Polymere mit kontrolliertem, vorhersehbarem Molekulargewicht und enger Polydispersität und minimaler Metallkontamination bieten. Beispiele von Organokatalysatoren für die ROP cyclischer Ester, Carbonate und Siloxane sind 4-Dimethylaminopyridin, Phosphine, N-heterocyclische Carbene (NHC), bifunktionelle Aminothioharnstoffe, Phosphazene, Amidine, Guanidine und Fluoralkohole (wie z.B. Mono- und Bishehexafluorisopropanol-Verbindungen).

[0115] Spezifischere metallfreie Organokatalysatoren für die ROP-Polymerisation des ersten cyclischen Monomers umfassen N-(3,5-Trifluormethyl)phenyl-N'-cyclohexylthioharnstoff (TU):



(TU).

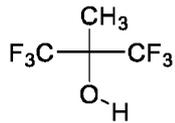
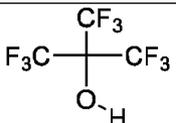
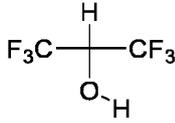
[0116] Ein weiterer metallfreier Organokatalysator umfasst wenigstens eine 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol-2-yl(HFP)-Gruppe. Einfachdonator-Wasserstoffbrücken-Katalysatoren haben die Formel (10):



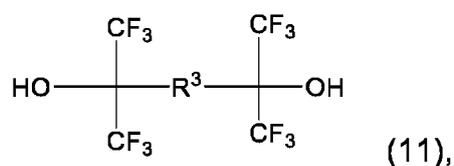
wobei R^2 einen Wasserstoff oder einen einwertigen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffen darstellt, beispielsweise eine Alkylgruppe, substituierte Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, substituierte Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, substituierte Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe, substituierte Arylgruppe oder eine Kombination davon. Beispiele von Einfachdonator-Wasserstoffbrücken-Katalysatoren sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4.

<p>4-HFA-St</p>	<p>4-HFA-Tol</p>
-----------------	------------------

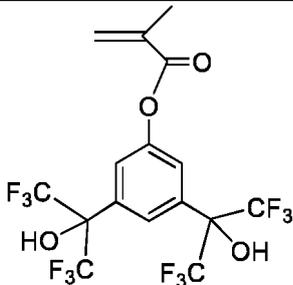
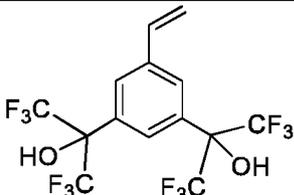
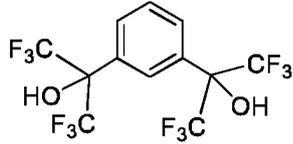
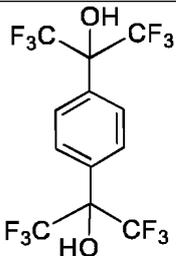
 <p>HFTB</p>	 <p>NFTB</p>
 <p>HFIP</p>	

[0117] Zweifachdonator-Wasserstoffbrücken-Katalysatoren weisen zwei HFP-Gruppen auf, dargestellt durch die allgemeine Formel (11):



wobei R^3 ein zweiwertiger Verknüpfungsrest ist, der 1 bis 20 Kohlenstoffe umfasst, wie z.B. eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe, eine Cycloalkylengruppe, eine substituierte Cycloalkylengruppe, eine Heterocycloalkylengruppe, eine substituierte Heterocycloalkylengruppe, eine Arylengruppe, eine substituierte Arylengruppe oder eine Kombination davon. Typische Zweifachdonator-Wasserstoffbrücken-Katalysatoren der Formel (11) umfassen die in Tabelle 5 aufgeführten. Bei einer spezifischen Ausführungsform ist R^2 eine Arylen- oder substituierte Arylengruppe und die HFP-Gruppen besetzen Positionen, die zueinander meta an dem aromatischen Ring angeordnet sind.

Tabelle 5.

 <p>3,5-HFA-MA</p>	 <p>3,5-HFA-St</p>
 <p>1,3-HFAB</p>	 <p>1,4-HFAB</p>

[0118] Bei einer Ausführungsform ist der Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4-HFA-St, 4-HFA-Tol, HFTB, NFTB, HPIP, 3,5-HFA-MA, 3,5-HFA-St, 1,3-HFAB, 1,4-HFAB und Kombinationen davon.

[0119] Insbesondere zeigte sich, dass Katalysatoren, die aromatische 1,3-bis-HFP-Gruppen tragen (wie z.B. 1,3-HFAB), die ROP von TMCPFP ohne begleitende Umsetzung der Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkette wirkungsvoll katalysieren.

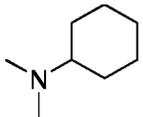
[0120] Ferner werden Katalysatoren in Betracht gezogen, die an einen Träger gebundene HFP-enhaltende Gruppen umfassen. Bei einer Ausführungsform umfasst der Träger ein Polymer, ein vernetztes Polymerkügelchen, ein anorganisches Partikel oder ein metallisches Partikel. HFP-enhaltende Polymere können durch bekannte Verfahren gebildet werden, einschließlich direkte Polymerisation eines HFP-enhaltenden Monomers (beispielsweise des Methacrylatmonomers 3,5-HFA-MA oder des Styrolmonomers 3,5-HFA-St). Funktionelle Gruppen in HFP-enhaltenden Monomeren, die eine direkte Polymerisation durchlaufen können (oder die Polymerisation mit einem Comonomer), umfassen Acrylat, Methacrylat, alpha,alpha,alpha-Trifluormethacrylat, alpha-Halogenmethacrylat, Acrylamido, Methacrylamido, Norbornen, Vinyl, Vinylether und andere im Fachgebiet bekannte Gruppen. Typische Beispiele derartiger polymerisierbarer HFP-enhaltender Monomere sind in: Ito et al., Polym. Adv. Technol. 2006, 17(2), 104-115; Ito et al., Adv. Polym. Sci. 2005, 172, 37-245; Ito et al., US 20060292485; Maeda et al., WO 2005098541; Allen et al., US 20070254235; und Miyazawa et al., WO 2005005370 zu finden. Alternativ dazu können vorgefertigte Polymere und andere feste Trägeroberflächen durch chemisches Binden einer HFP-enhaltenden Gruppe an das Polymer oder den Träger über eine Verknüpfungsgruppe modifiziert werden. Beispiele derartiger Polymere oder Träger werden in M. R. Buchmeiser, Hrsg. „Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis,“ Wiley-VCH, 2003; M. Delgado und K. D. Janda „Polymeric Supports for Solid Phase Organic Synthesis,“ Curr. Org. Chem. 2002, 6(12), 1031-1043; A. R. Vaino und K. D. Janda „Solid Phase Organic Synthesis: A Critical Understanding of the Resin“, J. Comb. Chem. 2000, 2(6), 579-596; D. C. Sherrington „Polymer-supported Reagents, Catalysts, and Sorbents: Evolution and Exploitation - A Personalized View,“ J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2001, 39(14), 2364-2377; und T. J. Dickerson et al., „Soluble Polymers as Scaffold for Recoverable Catalysts and Reagents,“ Chem. Rev. 2002, 102(10), 3325-3343 genannt. Beispiele von Verknüpfungsgruppen umfassen C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Heteroalkyl, eine Ethergruppe, eine Thioethergruppe, eine Aminogruppe, eine Estergruppe, eine Amidgruppe oder Kombinationen davon. Ferner werden Katalysatoren in Betracht gezogen, die geladene HFP-enhaltende Gruppen umfassen, die durch ionische Anlagerung an entgegengesetzt geladene Stellen an einem Polymer oder einer Trägeroberfläche gebunden sind.

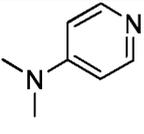
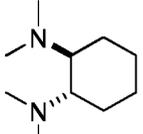
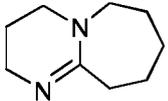
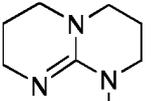
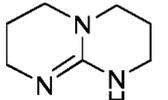
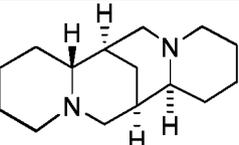
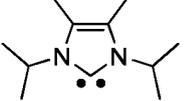
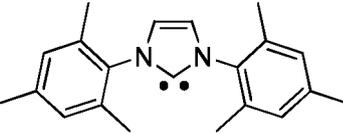
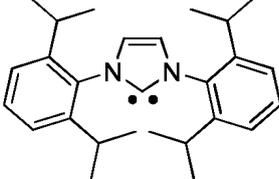
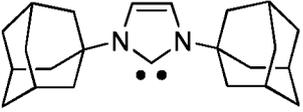
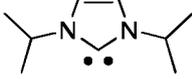
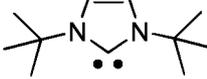
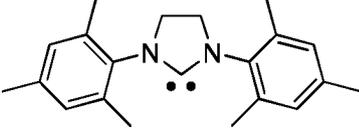
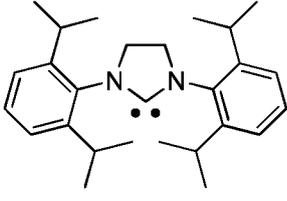
[0121] Das ROP-Reaktionsgemisch umfasst wenigstens einen Katalysator, gegebenenfalls auch mehrere Katalysatoren gemeinsam. Der ROP-Katalysator wird in einem Anteil von 1/20 bis 1/40.000 mol bezogen auf die cyclischen Verbindungen, vorzugsweise 1/1.000 bis 1/20.000 mol, zugegeben.

Beschleuniger für ROP-Polymerisationen.

[0122] Eine Stickstoffbase kann als Katalysator oder als optionaler Beschleuniger für einen Katalysator bei einer Ringöffnungspolymerisation dienen. Beispiele von Stickstoffbasen sind nachstehend aufgeführt und umfassen Pyridin (Py), N,N-Dimethylaminocyclohexan (Me₂NCy), 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP), trans-1,2-Bis(dimethylamino)cyclohexan (TMCHD), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (MTBD), (-)-Sparteine, (Sp) 1,3-Bis(2-propyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (Im-1), 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (Im-2), 1,3-Bis(2,6-di-i-propylphenyl)imidazol-2-yliden (Im-3), 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazol-2-yliden (Im-4), 1,3-Di-i-propylimidazol-2-yliden (Im-5), 1,3-Di-t-butylimidazol-2-yliden (Im-6), 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden (Im-7), 1,3-Bis(2,6-di-i-propylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-di-i-propylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden (Im-8) oder eine Kombination davon, wie in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6.

 <p>Pyridin (Py)</p>	 <p>N,N-Dimethylaminocyclohexan (Me₂NCy)</p>
---	--

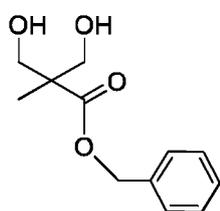
	4-N, N-		
Dimethylaminopyridin (DMAP)		trans-1,2-Bis(dimethylamino)cyclohexan (TMCHD)	
	1,		7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (MTBD)
8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)			
	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD)		(-)-Spartein (Sp)
	1,3-Bis(2-propyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (Im-1)		1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (Im-2)
	1,3-Bis(2,6-di-i-propylphenyl)imidazol-2-yliden (Im-3)		1,3-Bis(1-adamantyl)imidazol-2-yliden (Im-4)
	1,3-Di-i-propylimidazol-2-yliden (Im-5)		1,3-Di-t-butylimidazol-2-yliden (Im-6)
	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden (Im-7)		1,3-Bis(2,6-di-i-propylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden (Im-8)

[0123] Bei einer Ausführungsform weist der Beschleuniger zwei oder drei Stickstoffe auf, die jeweils fähig sind, als Lewis-Base zu wirken, beispielsweise in der Struktur von (-)-Spartein. Stärkere Basen verbessern im Allgemeinen die Polymerisationsrate. In manchen Fällen ist die Stickstoffbase der einzige Katalysator bei einer Ringöffnungspolymerisation, wie z.B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

Initiatoren für die ROP-Polymerisation.

[0124] Das ROP-Reaktionsgemisch umfasst auch einen Initiator. Wie oben angemerkt, umfassen Initiatoren im Allgemeinen Nucleophile (beispielsweise Alkohole, Amine und Thiole). Der Initiator kann monofunktionell, difunktionell oder multifunktionell sein, wie z.B. mit dendritischen, polymeren oder verwandten Architekturen. Monofunktionelle Initiatoren können Nucleophile mit geschützten funktionellen Gruppen umfassen, die Thiole, Amine, Säuren und Alkohole umfassen. Ein typischer Initiator ist Phenol oder Benzylalkohol.

[0125] Insbesondere ist der Initiator für die Ringöffnungspolymerisation der ersten cyclischen Carbonylverbindung, die ein anhängendes Pentafluorphenylcarbonat trägt, ein Alkohol. Der Alkohol-Initiator kann ein beliebiger geeigneter Alkohol sein, einschließlich Monoalkohol, Diol, Triol und anderes Polyol, mit der Maßgabe, dass die Wahl des Alkohols die Polymerisationsausbeute, das Molekulargewicht und/oder die gewünschten mechanischen und physikalischen Eigenschaften des erhaltenen ersten ROP-Polymers nicht beeinträchtigt. Der Alkohol kann multifunktionell sein, umfassend zusätzlich zu einer Hydroxygruppe oder mehreren Hydroxygruppen ein Halogen, eine Ethergruppe, eine Estergruppe, eine Amidgruppe oder eine andere funktionelle Gruppe. Weitere Beispiele von Alkoholen umfassen Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Amylalkohol, Caprylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Myristylalkohol, Pentadecylalkohol, Cetylalkohol, Heptadecylalkohol, Stearylalkohol, Nonadecylalkohol und andere aliphatische gesättigte Alkohole, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol, Cyclooctanol und andere aliphatische cyclische Alkohole; Phenol, substituierte Phenole, Benzylalkohol, substituierten Benzylalkohol, Benzoldimethanol, Trimethylolpropan, ein Saccharid, Poly(ethylenglycol), Propylenglycol, alkoholfunktionalisierte Blockcopolymer, die von oligomeren Alkoholen abgeleitet sind, alkoholfunktionalisierte verzweigte Polymere, die von verzweigten Alkoholen abgeleitet sind, oder eine Kombination davon. Monomere Diol-Initiatoren umfassen Ethylenglycole, Propylenglycole, Hydrochinone und Resorcinole. Ein Beispiel eines Diol-Initiators ist BnMPA, abgeleitet von 2,2-Dimethylolpropionsäure, ein Vorläuferstoff, der bei der Herstellung cyclischer Carbonatmonomere verwendet wird.



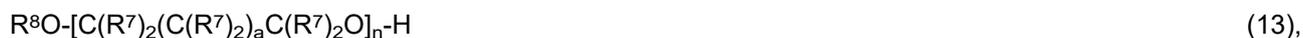
(BnMPA)

[0126] Speziellere polymere Alkohol-Initiatoren sind Polyether-Alkohole, wie z.B. Poly(alkylenglycol) oder ein endständig monosubstituiertes Poly(alkylenglycol), umfassend, aber nicht darauf beschränkt, Poly(alkylenglycol)e und endständig monosubstituierte Poly(alkylenglycol)e. Derartige Initiatoren dienen zum Einführen eines hydrophilen ersten Hauptkettenblocks in das erhaltene erste ROP-Polymer. Ein zweiter Block des ROP-Polymers umfasst ein lebendes Kettensegment, umfassend eine Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe, wobei das lebende Kettensegment durch Ringöffnungspolymerisation einer ersten cyclischen Carbonylverbindung gebildet ist.

[0127] Der Polyetheralkohol kann ein Poly(alkylenglycol) der allgemeinen Formel (12) sein:



wobei a' 0 bis 8 ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist und jedes R^7 unabhängig ein einwertiger Rest ist, bestehend aus Wasserstoff und eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffen. Somit umfasst die Ether-Wiederholungseinheit 2 bis 10 Rückgrat-Kohlenstoffe zwischen jedem Rückgrat-Sauerstoff. Insbesondere kann das Poly(alkylenglycol) ein endständig monosubstituiertes Poly(alkylenglycol) sein, dargestellt durch die Formel (13):



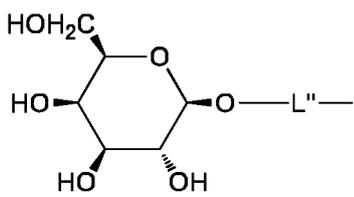
wobei R^8 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, umfassend 1 bis 20 Kohlenstoffe.

[0128] Als nichtbeschränkende Beispiele kann der Polyetheralkohol ein Poly(ethylenglycol) (PEG) mit der Struktur $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{H}$ sein, wobei die Ether-Wiederholungseinheit $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (in Klammern dargestellt) zwei Rückgrat-Kohlenstoffe, die an einen Rückgrat-Sauerstoff gebunden sind, umfasst. Der Polyetheralkohol kann auch ein Poly(propylenglycol) (PPG) mit der Struktur $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n-\text{H}$ sein, wobei die Ether-Wiederholungseinheit $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ zwei Rückgrat-Kohlenstoffe, die an einen Rückgrat-Sauerstoff gebunden sind, mit einer Methyl-Seitenkette umfasst. Ein Beispiel eines endständig monosubstituierten PEG ist das im Handel erhältliche endständig Monomethyl-substituierte PEG (MPEG), wobei R^8 eine Methylgruppe ist. Andere Beispiele umfassen Poly(oxetan) mit der Struktur $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{H}$ und Poly(tetrahydrofuran) mit der Struktur $\text{HO}-[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{H}$.

[0129] Das endständig monosubstituierte Poly(alkylenglycol) kann ausgefeiltere chemische Endgruppen umfassen, dargestellt durch die allgemeine Formel (14):



wobei Z'' ein einwertiger Rest ist, einschließlich der Rückgrat-Kohlenstoffe und des Rückgrat-Sauerstoffs der endständigen Wiederholungseinheit, der 2 bis 100 Kohlenstoffe aufweisen kann. Die nachstehenden nichtbeschränkenden Beispiele veranschaulichen die endständige Monoderivatisierung von Poly(ethylenglycol) (PEG). Wie vorstehend beschrieben, kann eine endständige Wiederholungseinheit von PEG mit einer einwertigen Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffen substituiert werden, wie z.B. bei Monomethyl-PEG (MPEG), wobei Z'' $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - ist. Der Bindestrich am Ende von $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - kennzeichnet die Stelle der Befestigung an die Polyetherkette. Bei einem weiteren Beispiel umfasst Z'' eine Thiolgruppe, wie z.B. $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -, oder eine Thioethergruppe, wie z.B. $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -. Bei einem weiteren Beispiel ist eine Endeinheit von PEG ein Aldehyd, wobei Z'' $\text{OCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - sein kann. Behandeln des Aldehyds mit einem primären Amin ergibt ein Imin, wobei Z'' $\text{R}^9\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - ist. R^9 ist ein einwertiger Rest, ausgewählt aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffen und einer Arylgruppe, umfassend 6 bis 100 Kohlenstoffe. Weiterführend kann das Imin zu einem Amin reduziert werden, wobei Z'' $\text{R}^9\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - ist. Bei einem weiteren Beispiel kann eine endständige Wiederholungseinheit von PEG zu einer Carbonsäure oxidiert sein, wobei Z'' HOOCCH_2O - ist. Die Carbonsäure kann unter Verwendung bekannter Verfahren in einen Ester umgewandelt werden, wobei Z'' zu $\text{R}^9\text{OOCCH}_2\text{O}$ - wird. Alternativ dazu kann die Carbonsäure in ein Amid umgewandelt werden, wobei Z'' zu $\text{R}^9\text{NHOCCH}_2\text{O}$ - wird. Es sind viele andere Derivate möglich. Bei einer besonderen Ausführungsform ist Z'' eine Gruppe, umfassend eine biologisch aktive Einheit, die mit einem spezifischen Zelltyp wechselwirkt. Beispielsweise kann die Z'' -Gruppe eine Galactoseeinheit umfassen, die spezifisch Leberzellen erkennt. In diesem Fall hat Z'' die Struktur:



wobei L'' eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, die 2 bis 50 Kohlenstoffe umfasst. Der Bindestrich an der rechten Seite von L'' kennzeichnet den Punkt der Befestigung an die Polyetherkette. Z'' kann auch andere biologisch aktive Einheiten umfassen, wie z.B. eine Mannoseeinheit.

[0130] Die Ringöffnungspolymerisation kann mit oder ohne die Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden, insbesondere mit einem Lösungsmittel. Optionale Lösungsmittel umfassen Dichlormethan, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Benzotrifluorid, Petrolether, Acetonitril, Pentan, Hexan, Heptan, 2,2,4-Trimethylpentan, Cyclohexan, Diethylether, t-Butylmethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder eine Kombination, umfassend eines der vorstehend genannten Lösungsmittel. Wenn ein Lösungsmittel vorhanden ist, beträgt eine geeignete Konzentration an cyclischer Carbonylverbindung etwa 0,1 bis 5 mol pro Liter, insbesondere etwa 0,2 bis 4 mol pro Liter. Bei einer spezifischen Ausführungsform enthält das Reaktionsgemisch für die Ringöffnungspolymerisation kein Lösungsmittel.

[0131] Die Ringöffnungspolymerisation des ersten und/oder zweiten cyclischen Carbonylmonomers kann bei einer Temperatur durchgeführt werden, die etwa Raumtemperatur oder höher ist, insbesondere bei einer Temperatur von 15 °C bis 200 °C, besonders 20 °C bis 60 °C. Die Reaktionszeiten variieren mit dem Lösungsmittel, der Temperatur, der Rührgeschwindigkeit, dem Druck und der Ausrüstung, im Allgemeinen sind die Polymerisationen aber innerhalb von 1 bis 100 Stunden abgeschlossen.

[0132] Bei Durchführung in Lösung oder in Masse werden die Polymerisationen in einer inerten (beispielsweise trockenen) Atmosphäre und bei einem Druck von 100 bis 500 MPa (1 bis 5 atm) durchgeführt, typischer bei einem Druck von 100 bis 200 MPa (1 bis 2 atm). Nach dem Abschluss der Umsetzung kann das Lösungsmittel unter Verwendung von Unterdruck entfernt werden.

[0133] Der optionale Stickstoffbasen-Beschleuniger, falls vorhanden, ist in einer Menge von 0,1 bis 5,0 mol-%, 0,1 bis 2,5 mol-%, 0,1 bis 1,0 mol-% oder 0,2 bis 0,5 mol-% vorhanden, bezogen auf die Gesamt-mol der cyclischen Carbonylverbindung.

[0134] Die Menge an Initiator wird auf der Basis des äquivalenten Molekulargewichts pro nucleophiler Initiatorgruppe (beispielsweise Hydroxygruppen) in dem Initiator berechnet. Die Initiatorgruppen sind in einer Menge von 0,001 bis 10,0 mol-%, 0,1 bis 2,5 mol-%, 0,1 bis 1,0 mol-% oder 0,2 bis 0,5 mol-% vorhanden, bezogen auf die Gesamt-mol der cyclischen Carbonylverbindung. Wenn das Molekulargewicht des Initiators beispielsweise 100 g/mol beträgt und der Initiator 2 Hydroxygruppen aufweist, beträgt das äquivalente Molekulargewicht pro Hydroxygruppe 50 g/mol. Wenn die Polymerisation 5 mol-% Hydroxygruppen pro mol Monomer benötigt, beträgt die Menge an Initiator $0,05 \times 50 = 2,5$ g pro mol Monomer.

[0135] Bei einer spezifischen Ausführungsform ist der Ringöffnungskatalysator in einer Menge von etwa 0,2 bis 20 mol-% vorhanden, der optionale Beschleuniger ist in einer Menge von 0,1 bis 5,0 mol-% vorhanden und die Hydroxygruppen des Initiators sind in einer Menge von 0,1 bis 5,0 mol-% vorhanden, bezogen auf das äquivalente Molekulargewicht pro nucleophiler Initiatorgruppe in dem Initiator.

[0136] Die Ringöffnungspolymerisation bildet ein ROP-Polymer, das eine lebende Polymerkette umfasst. Die lebende Polymerkette kann eine endständige Hydroxygruppe, endständige Thiolgruppe oder endständige Amingruppe umfassen, die jeweils, wenn gewünscht, weiteres ROP-Kettenwachstum initiieren können. Wenigstens eine Wiederholungseinheit des ROP-Polymers umfasst eine Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe.

[0137] Das ROP-Polymer kann ein lineares Polymer, ein cyclisches Polymer, ein Pfropfpolymer und andere Polymertopologien umfassen. Das ROP-Polymer kann ein Zufallscopolymer, ein alternierendes Copolymer, ein Gradienten-Copolymer oder ein Blockcopolymer sein. Die Blockcopolymerisation kann durch aufeinanderfolgendes Polymerisieren verschiedener cyclischer Carbonylmonomere oder durch gleichzeitiges Copolymerisieren von Monomeren mit geeigneten Reaktivitätsverhältnissen erfolgen. Das ROP-Polymer kann hydrophile Wiederholungseinheiten, hydrophobe Wiederholungseinheiten und Kombinationen davon umfassen, um dem ersten ROP-Polymer amphiphile Eigenschaften zu verleihen. Bei einer Ausführungsform weist das ROP-Polymer ein Rückgrat auf, das ein Polycarbonat-Homopolymer, ein Polycarbonat-Copolymer oder ein Polyestercarbonat-Copolymer umfasst.

[0138] Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind der Katalysator, der Beschleuniger und die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass das wachsende Kettenende (ein nucleophiler Alkohol) nicht mit intramolekular einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe der gleichen Polymerkette reagieren wird, um eine cyclische Struktur zu bilden, oder intermolekular mit einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppe einer anderen Polymerkette. Auf diese Weise können lineare Polymere mit kontrollierter Polydispersität synthetisiert werden. Bei hohen Umwandlungen, wenn die relative Monomerkonzentration niedrig ist, kann eine Umsetzung mit anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppen mit anschließender Verbreiterung der Polydispersität stattfinden.

[0139] Wenn es die Reaktionsbedingungen zulassen (beispielsweise wenn ein stark aktivierender Katalysator verwendet wird), kann sich das wachsende Kettenende (beispielsweise ein nucleophiler Alkohol) mit der anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe eines nicht umgesetzten ersten cyclischen Carbonatmonomers oder einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe der gleichen (d.h. eine intramolekulare Reaktion) oder einer anderen Polymerkette (d.h. eine intermolekulare Reaktion) umsetzen. Die Umsetzung mit einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe eines nicht umgesetzten ersten cyclischen Carbonatmonomers wird zur Entstehung eines Makromers führen, das anschließend polymerisiert werden kann, um ein Kamm- oder Pfropfpolymer zu ergeben. Die intramolekulare Reaktion kann zu einer cyclischen Struktur führen, während die intermolekulare Reaktion ein verzweigtes Polymer liefern kann. Wenn stark treibende Reaktionsbedingungen verwendet werden, kann sich das wachsende Kettenende auch mit der Carbonylgruppe (beispielsweise Ester, Carbonat, ... usw.) der Polymer-Hauptkette umsetzen und zur Makrocyclierung oder zum Segmentaustausch (beispielsweise durch Umesterung) führen. Derartige Bedingungen sollten vermieden werden, wenn Polymere mit kontrollierten Molekulargewichten und Polydispersitäten hergestellt werden sollen.

[0140] Wenn alternativ dazu ein Comonomer, das zusätzliche nucleophile Gruppen umfasst (beispielsweise OX-BHMP), bei der Herstellung des ersten ROP-Polymers verwendet wird, das eine Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe umfasst, können diese zusätzlichen nucleophilen Gruppen als Initiatorgruppen dienen (die Polymerketten initiieren), und auch als nucleophile Gruppen, die sich mit den anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppen umsetzen. Wenn die zusätzlichen nucleophilen Gruppen nur als Initiatorgruppen dienen, kann das Ergebnis der Synthese ein erstes ROP-Polymer, das eine Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe umfasst, mit einer verzweigten, hypervverzweigten, kammartigen, flaschen-

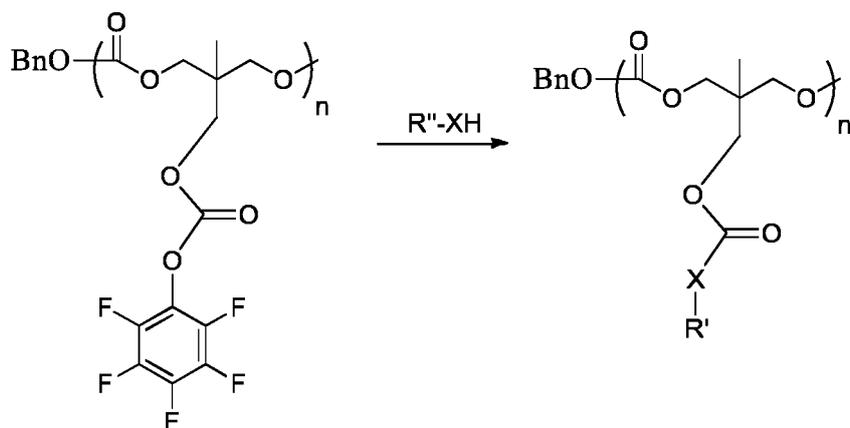
bürstenartigen oder einer anderen derartigen Struktur sein. Wenn es die Reaktionsbedingungen zulassen, können sich die zusätzlichen nucleophilen Gruppen auch mit den anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppen eines nicht umgesetzten ersten cyclischen Carbonatmonomers oder einer anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe der gleichen (d.h. eine intramolekulare Reaktion) oder einer anderen Polymerkette (d.h. eine intermolekulare Reaktion) umsetzen. Die intramolekulare Reaktion kann zu einer cyclischen Struktur führen, während die intermolekulare Reaktion ein polymerartig vernetztes Netzwerk oder ein Gel liefern kann (das restliche Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppen aufweisen kann oder auch nicht). Auch hier können stark treibende Reaktionsbedingungen ermöglichen, dass sich diese nucleophilen Gruppen mit den Carbonylgruppen (beispielsweise Ester, Carbonat, ... usw.) der Polymer-Hauptketten umsetzen, obwohl dies allgemein unerwünscht ist.

[0141] Das erste ROP-Polymer kann ein Homopolymer, Copolymer oder Blockcopolymer sein. Das Polymer kann ein anzahlgemittelt Molekulargewicht von üblicherweise 1.000 bis 200.000 aufweisen, insbesondere 2.000 bis 100.000, besonders 5.000 bis 80.000. Bei einer Ausführungsform weist die erste ROP-Polymerkette ein anzahlgemittelt Molekulargewicht M_n von 10.000 bis 20.000 g/mol auf. Ferner können die ersten ROP-Polymerketten einen engen Polydispersitätsindex (PDI) aufweisen, im Allgemeinen von 1,01 bis 1,35, insbesondere 1,1 bis 1,30, besonders von 1,1 bis 1,25.

Verfahren 4. Funktionalisierung des ersten ROP-Polymers

[0142] Ferner wird ein Verfahren (Verfahren 4) zum Umwandeln des ersten ROP-Polymers in ein funktionalisiertes zweites Polymer durch Umsetzen der anhängenden Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe des ersten ROP-Polymers mit einem geeigneten Nucleophil offenbart. Das Verfahren kann unter Verwendung milder Bedingungen ohne Brechen der Rückgrat-Carbonylgruppen des ersten ROP-Polymers durchgeführt werden. Als nichtbeschränkendes Beispiel wird die Funktionalisierung des ersten ROP-Polymers BnOH-[P(MTCCFP)] unter Verwendung des Nucleophils $R''\text{-XH}$ in Schema 8 dargestellt.

Schema 8.



BnOH-[P(MTCCFP)]

$R''\text{-XH}$ ist ein Nucleophil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen, Thiolen und Kombinationen davon, wobei R'' nicht beschränkt ist, mit der Maßgabe, dass ein brauchbares Polymer erhalten wird. Bei einer Ausführungsform umfasst R'' 1 bis 10.000 Kohlenstoffe. Das funktionalisierte zweite Polymer kann im Wesentlichen ohne zurückbleibende Pentafluorphenylcarbonatgruppen hergestellt werden.

[0143] Das Verfahren (Verfahren 4) umfasst das Bilden eines ersten Gemischs, umfassend das erste ROP-Polymer, das eine Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe umfasst, einen optionalen zweiten Katalysator, ein Nucleophil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Aminen, Thiolen und Kombinationen davon, und ein optionales Lösungsmittel. Das erste Gemisch wird gerührt und gegebenenfalls erhitzt, um die Umsetzung der Pentafluorphenylcarbonatgruppe mit dem Nucleophil zu bewirken, um so ein funktionalisiertes zweites Polymer zu bilden, das eine anhängende funktionelle Gruppe umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, die von Pentafluorphenylcarbonat verschieden sind, Carbamaten, Thiocarbonaten und Kombinationen davon, und Pentafluorphenol-Nebenprodukt.

[0144] Das erste ROP-Polymer kann mit vielfältigen Nucleophilen behandelt werden, um ein funktionalisiertes zweites Polymer zu bilden. Beispiele von Nucleophilen umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, polymere und nichtpolymere Alkohole, Thiole und Amine, die vorstehend bei Verfahren 2 und Verfahren 3 beschrieben wurden. Wenn das Nucleophil ein Polyetheralkohol ist, umfasst das funktionalisierte zweite Polymer eine Seitenketten-Carbonatgruppe, die eine hydrophile Polyetherkette umfasst.

[0145] Das Nucleophil kann ferner isotonenangereicherte Versionen von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff umfassen, einschließlich beispielsweise ^{13}C , ^{14}C , ^{15}N , Deuterium und Kombinationen davon. Ferner kann das Amin eine radioaktive Einheit umfassen, einschließlich ein radioaktives Schwermetallisotop. Das vorstehend beschriebene Verfahren 2 kann auch ein Nucleophil einbeziehen, das isotonenangereicherte Versionen von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff umfasst, sowie eine radioaktive Einheit.

[0146] Das Nucleophil kann ferner zusätzliche reaktionsfähige funktionelle Gruppen umfassen, einschließlich Hydroxy, Amino, Thiol, Vinyl, Allyl, Propargyl, Acetylen, Azid, Glycidyl, Furan, Furfuryl, Acrylat, Methacrylat, Vinylphenyl, Vinylketon, Vinylether, Crotyl, Fumarat, Maleat, Maleimid, Butadien, Cyclopentadien, Cyclohexadien und Derivate davon. Diese zusätzlichen reaktionsfähigen Gruppen können als Stellen für spätere weitere Modifikationen, beispielsweise durch Diels-Alder- oder Huisgen-1,3-dipolare Cycloaddition, dienen.

[0147] Das Nucleophil, das eine Alkoholgruppe, Amingruppe, Thiolgruppe oder Kombinationen davon umfasst, kann an eine größere Struktur gebunden werden, einschließlich Oligomere, Polymere, Biomakromoleküle, Partikel und funktionalisierte Oberflächen. Oligomere und polymere Strukturen umfassen ohne Beschränkung lineare, verzweigte, hypervverzweigte, cyclische, dendrimere, blockartige, gepfropfte, sternförmige und andere bekannte Polymerstrukturen. Biomakromoleküle umfassen ohne Beschränkung Kohlenhydrate, Proteine, DNA, RNA, Lipide, Phospholipide. Partikel, die die nucleophilen Gruppen umfassen, können einen mittleren Durchmesser im Bereich von weniger als 1 Nanometer bis hunderte Mikrometer aufweisen. Funktionalisierte Oberflächen umfassen ohne Beschränkung Siliciumoxid, Aluminiumoxid und polymere Harze, wie z.B. die gewöhnlich für die Chromatographie verwendeten, und funktionalisierte Polymerkügelchen, wie z.B. die gewöhnlich für die Festphasensynthese verwendeten.

[0148] Wenn multifunktionelle Nucleophile verwendet werden (beispielsweise Diamine, Triamine, Diole, Triole oder Aminoalkohole), kann die Funktionalisierungsreaktion zu der Entstehung eines funktionalisierten zweiten Polymers führen, das ein vernetztes Netzwerk oder ein Gel umfasst. Das multifunktionelle Nucleophil kann so als Vernetzungsmittel durch Umsetzen mit Pentafluorphenylcarbonatgruppen von verschiedenen Polymerketten dienen.

[0149] Nanopartikel Nucleophile, die einen Alkohol, ein Amin, ein Thiol oder Kombinationen davon umfassen, können einen mittleren Durchmesser von 1 nm bis 500 nm aufweisen. Die Nanopartikel können sowohl organische als auch anorganische Nanopartikel umfassen, einschließlich solche, die mit Liganden oder stabilisierenden Polymeren funktionalisiert sind. Organische Nanopartikel können vernetzte polymere Nanopartikel, Dendrimere und Sternpolymere umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt. Anorganische Nanopartikel umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, metallische Nanopartikel (beispielsweise Gold, Silber, andere Übergangsmetalle und Metalle von Gruppe 13 bis Gruppe 16 des Periodensystems), Oxid-Nanopartikel (beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Hafniumoxid, Zirkoniumoxid, Zinkoxid), Nitrid-Nanopartikel (beispielsweise Titanitrid, Galliumnitrid), Sulfid-Nanopartikel (beispielsweise Zinksulfid), halbleitende Nanopartikel (beispielsweise Cadmiumselenid). Funktionalisierte Oberflächen umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, mit selbstorganisierten Monoschichten funktionalisierte Oberflächen.

[0150] Die Umsetzung des ersten ROP-Polymers mit einem Nucleophil wird im Allgemeinen in einem Reaktor unter einer trockenen Atmosphäre, wie z.B. Stickstoff oder Argon, durchgeführt. Die Reaktion kann unter Verwendung eines inaktiven Lösungsmittels, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Dioxan, Chloroform und Dichlorethan, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid oder Gemischen davon durchgeführt werden. Die Funktionalisierungs-Reaktionstemperatur kann von 20 °C bis 250 °C betragen. Im Allgemeinen wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck 0,5 bis 72 Stunden gerührt, um die vollständige Umwandlung der Pentafluorphenylcarbonatgruppen zu erzielen. Anschließend können zu dem zweiten Gemisch ein zusätzliches Nucleophil und Katalysator zugegeben werden, um eine weitere Funktionalisierung von nicht umgesetzten Pentafluorphenylcarbonatgruppen zu bewirken. Alternativ dazu können zu dem zweiten Gemisch ein zusätzliches Nucleophil und Kopplungsmittel zugegeben werden, um die Funktionalisierung von Hydroxygruppen zu bewirken, die durch Hydrolyse der anhängenden Pentafluorphenylcarbonatgruppen entstanden sind.

[0151] Typischerweise umfasst das erste Gemisch ein Lösungsmittel, obwohl dies nicht erforderlich ist. Abhängig von dem Lösungsmittel kann das Pentafluorphenol-Nebenprodukt in manchen Fällen direkt bei seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch präzipitieren. Im Allgemeinen kann das funktionalisierte zweite Polymer aber durch Präzipitation unter Verwendung eines geeigneten Nicht-Lösungsmittels, wie z.B. Isopropanol, isoliert werden. Auf diese Weise kann das funktionalisierte zweite Polymer mit einer Ausbeute von etwa 50 % bis etwa 100 %, insbesondere etwa 70 % bis 100 %, besonders etwa 80 % bis 100 %, erhalten werden.

[0152] Der optionale Katalysator des ersten Gemischs (Verfahren 4) kann ausgewählt werden aus typischen Katalysatoren für Umesterungen, Umwandlungen von Estern zu Amiden oder der Umwandlung von Estern zu Thioestern. Diese umfassen organische Katalysatoren und anorganische Katalysatoren, insbesondere die vorstehend beschriebenen Katalysatoren, höchst spezifisch Caesiumfluorid. Bei Verwendung in dem ersten Gemisch kann der Katalysator in einer Menge von 0,02 bis 1,00 mol pro mol an cyclischem Carbonylmonomer, das zum Herstellen des ersten ROP-Polymers verwendet wird, vorhanden sein, insbesondere 0,05 bis 0,50 mol pro mol des cyclischen Carbonylmonomers, das zum Herstellen des ersten ROP-Polymers verwendet wird, besonders 0,15 bis 0,25 mol pro mol des cyclischen Carbonylmonomers, das zum Herstellen des ersten ROP-Polymers verwendet wird.

[0153] Bei einer weiteren Ausführungsform werden die Polymerisation zum Bilden des ersten ROP-Polymers (Verfahren 3), das eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst, und die anschließende Umsetzung des ersten ROP-Polymers mit einem Nucleophil zum Herstellen eines funktionalisierten zweiten Polymers (Verfahren 4) durch Ersetzen der Pentafluorphenoxygruppe des anhängenden Pentafluorphenylcarbonats schrittweise in einem einzigen Reaktionsgefäß ohne einen Zwischenschritt zum Isolieren des ersten ROP-Polymers, das die Pentafluorphenylcarbonat-Seitenkettengruppe trägt, durchgeführt.

[0154] Die vorstehend beschriebenen Verfahren bieten ein kontrolliertes Verfahren zum Einführen eines weiten Bereichs an Funktionalitäten und Konnektivitäten in Polymere, die durch Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Carbonylverbindungen, die eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfassen, gebildet worden sind. Das erste ROP-Polymer und das funktionalisierte zweite Polymer sind besonders vorteilhaft, da sie mit minimaler Metallverunreinigung erhalten werden können, wenn sie mit einem Organokatalysator hergestellt werden, dessen chemische Formel keines der folgenden Metalle aufweist: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Polonium und Metalle der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems.

[0155] Bei bevorzugten Ausführungsformen umfasst das erste ROP-Polymer und/oder das funktionalisierte zweite Polymer nicht mehr als 1.000 ppm (Parts per Million), vorzugsweise nicht mehr als 100 ppm, bevorzugter nicht mehr als 10 ppm, noch bevorzugter nicht mehr als 1 ppm an jedem einzelnen Metall der Gruppe bestehend aus Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Polonium und Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems. Wenn beispielsweise der Grenzwert nicht mehr als 100 ppm beträgt, weist jedes der vorstehend genannten Metalle eine Konzentration von nicht mehr als 100 ppm in dem ersten ROP-Polymer, dem funktionalisierten zweiten Polymer oder beiden auf. Wenn eine einzelne Metallkonzentration unter der Nachweisgrenze liegt oder eine Konzentration von null Teilen aufweist, wird die Konzentration als 0 ppm ausgedrückt. Bei einer weiteren Ausführungsform weist jedes einzelne Metall der Gruppe bestehend aus Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Polonium und Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems eine Konzentration von 0 ppm bis 1.000 ppm, 0 ppm bis 500 ppm, 0 ppm bis 100 ppm, 0 ppm bis 10 ppm oder insbesondere 0 ppm bis 1 ppm in dem ersten ROP-Polymer, dem funktionalisierten zweiten Polymer oder beiden auf. Wenn die Konzentration beispielsweise einen Wert im Bereich von 0 ppm bis 100 ppm (einschließlich) aufweisen kann, weist jedes der vorstehend genannten Metalle eine Konzentration von 0 ppm bis 100 ppm in dem ersten ROP-Polymer, dem funktionalisierten zweiten Polymer oder beiden auf. Bei einer weiteren Ausführungsform umfassen das erste ROP-Polymer, das funktionalisierte zweite Polymer oder beide weniger als 1 ppm an jedem einzelnen Metall der Gruppe bestehend aus Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Polonium und Metallen der Gruppen 3 bis 12 des Periodensystems auf. Wenn der Grenzwert weniger als 1 ppm beträgt, weist also jedes der vorstehend genannten Metalle eine Konzentration von weniger als 1 ppm in dem ersten ROP-Polymer, dem funktionalisierten zweiten Polymer oder beiden auf.

[0156] Die Polymerprodukte der ROP-Polymerisationen können bei herkömmlichen Formgebungsverfahren eingesetzt werden, wie z.B. Pressformen, Extrusionsformen, Spritzgießen, Hohlformen und Vakuumformen,

und können zu Formkörpern umgewandelt werden, wie z.B. verschiedene Teile, Behälter, Materialien, Werkzeuge, Dünnschichten, Bahnen und Fasern. Es kann eine Formzusammensetzung hergestellt werden, umfassend das Polymer und verschiedene Zusatzstoffe, einschließlich beispielsweise Nucleierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Wärmebeständigkeitsmittel, Antioxidationsmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, Gleitmittel, antistatische Mittel, Stabilisatoren, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Flammhemmer, Weichmacher und andere Polymere. Im Allgemeinen umfassen die Formzusammensetzungen 30 Gew.-% bis 100 Gew.-% oder mehr des Polymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formzusammensetzung. Insbesondere umfasst die Formzusammensetzung 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% des Polymers.

[0157] Das erste ROP-Polymer und das funktionalisierte zweite Polymer können durch bekannte Verfahren zu freistehenden oder getragenen Dünnschichten geformt werden. Verfahren zum Herstellen getragener Filme umfassen ohne Beschränkung Tauchbeschichten, Aufschleudern, Sprühbeschichten, Rakeln. Im Allgemeinen umfassen derartige Beschichtungszusammensetzungen 0,01 Gew.-% bis 90 Gew.-% des Polymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung. Insbesondere umfasst die Formzusammensetzung 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Polymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung. Die Beschichtungszusammensetzungen umfassen im Allgemeinen auch ein geeignetes Lösungsmittel, das zum Lösen des Polymerprodukts erforderlich ist.

[0158] Die Beschichtungszusammensetzungen können ferner andere Zusatzstoffe umfassen, die ausgewählt sind, um gewünschte Eigenschaften zu optimieren, wie z.B. optische, mechanische und/oder Alterungseigenschaften der Dünnschichten. Beispiele von Zusatzstoffen umfassen ohne Beschränkung grenzflächenaktive Mittel, Ultraviolett-absorbierende Farbstoffe, Wärmestabilisatoren, sichtbares Licht absorbierende Farbstoffe, Löscher, partikelförmige Füllstoffe und Flammhemmer. Es können auch Kombinationen von Zusatzstoffen eingesetzt werden.

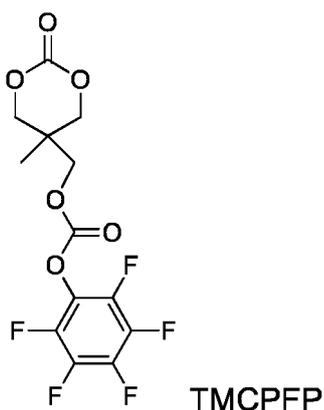
[0159] Die zweiten cyclischen Carbonylverbindungen, insbesondere cyclische Carbonatverbindungen, können auch polymerisierbare funktionelle Gruppen tragen, die durch ROP, radikalische, CRP oder andere Polymerisationsverfahren polymerisiert werden können. Beispielsweise tragen die Monomere TMCEMA (Beispiel 5) und TMCNSt (Beispiel 8) nichtgesättigte Gruppen, die über freie radikalische oder kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren, einschließlich Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation, radikalische Atomübertragungs-Polymerisation (ATRP) und reversible Additions-Fragmentierungs-Polymerisation (RAFT), polymerisiert werden können. Diese Monomere können durch die cyclische Carbonylgruppe, die polymerisierbare funktionelle Gruppe oder beide polymerisiert werden. Die cyclische Carbonylgruppe und die polymerisierbare funktionelle Gruppe können in beliebiger Reihenfolge polymerisiert werden (beispielsweise ROP eines cyclischen Carbonats und dann Polymerisation der funktionellen Gruppe, umgekehrt oder gleichzeitig). Alternativ dazu kann die funktionelle Gruppe polymerisiert (oder copolymerisiert) werden, um ein Polymer mit anhängenden cyclischen Carbonylgruppen zu ergeben. Diese cyclischen Carbonylgruppen können dann umgesetzt werden, um Gruppen an das Polymer anzufügen. Beispielsweise sind Ringöffnungsreaktionen von cyclischen Carbonaten mit primären und sekundären Aminen zur Herstellung von Hydroxycarbamaten gut bekannt.

BEISPIELE

[0160] Wenn nicht anders angegeben, sind Teile Gewichtsteile, die Temperatur ist in °C angegeben und der Druck ist bei oder nahe dem atmosphärischen. Bis(pentafluorphenyl)carbonat wurde von Central Glass Co., Ltd. (Japan) erhalten. Alle anderen Ausgangsmaterialien wurden (wenn möglich in wasserfreier Qualität) von Aldrich Chemical Co. erhalten. ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-Kernmagnetresonanz(NMR)-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker-Avance-400-Spektrometer erhalten.

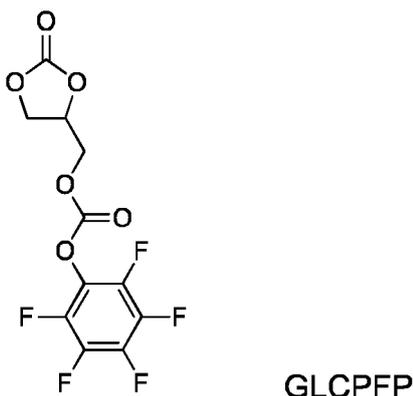
[0161] Das nachstehende Beispiel 1 beschreibt das Verfahren zum Herstellen einer ersten 6-gliedrigen cyclischen Carbonatverbindung, TMCPFP. Beispiel 2 beschreibt das Verfahren zum Herstellen einer ersten 5-gliedrigen cyclischen Carbonatverbindung, GLCPFP. Die Beispiele 3 bis 8 beschreiben Verfahren zum Ersetzen des PFP-Carbonats von TMCPFP, um vielfältige zweite cyclische Carbonatverbindungen zu bilden, die verschiedene Carbonat- oder Carbamatgruppen umfassen. Beispiel 9 beschreibt ein Verfahren zum Ersetzen des PFP-Carbonats von GLCPFP, um eine zweite cyclische Carbonatverbindung zu bilden, die eine Carbamatgruppe umfasst. Beispiel 10 beschreibt die Polymerisation eines zweiten cyclischen Carbonatmonomers, das eine reaktionsfähige Seitengruppe trägt. Beispiel 11 beschreibt die Polymerisation eines ersten cyclischen Carbonats, um ein Blockcopolymer herzustellen. Beispiel 12 beschreibt die Postpolymerisations-Funktionalisierung des Blockcopolymers von Beispiel 11, um ein Polymer mit funktionalisierten Carbamat-Seitengruppen zu erhalten.

[0162] Beispiel 1. Herstellung von (5-Methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methylperfluorphenylcarbonat (TMCPFP).



[0163] In einem 100-ml-Rundkolben wurden 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (2,0 g, 16,7 mmol) mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat (15,1 g, 38,3 mmol, 2,3 Äq.) und Caesiumfluorid (0,76 g, 5,0 mmol, 0,3 Äq.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) (11,9 ml) kombiniert und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anfangs war das Reaktionsgemisch heterogen, aber nach einer Stunde stellte das Reaktionsgemisch eine klare, homogene Lösung dar. Das Reaktionsgemisch wurde in vacuo (100 mm Hg, 30 °C) konzentriert und der Rückstand in Methylenchlorid (-50 ml) gelöst. Bei Stehenlassen (-10 min) präzipitierte das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung und wurde durch Filtration gewonnen. Die Mutterlauge wurde mit wässrigem Natriumbicarbonat (3 x 50 ml) gewaschen, bis der pH-Wert der wässrigen Schicht ~8 betrug, und dann mit Kochsalzlösung (1 x 50 ml). Die organische Schicht wurde abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert, um das rohe Produkt zu ergeben, das durch Rekristallisation gereinigt wurde. Das rohe Produkt wurde in Ethylacetat (24 ml) mit 65 °C gelöst. n-Hexan (35 ml) wurde bei der gleichen Temperatur zugegeben und die erhaltene Lösung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Nach Rühren der Lösung über Nacht wurde das weiße kristalline Produkt TMCPFP durch Filtration abgetrennt (4,0 g, 67 % Ausbeute). Schmelzpunkt 130-131 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 Hz) 1,22 (s, 3H), 4,23 (d, 2H, J = 11 Hz), 4,37 (s, 2H), 4,38 (d, 2H, J = 11 Hz). ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 Hz) - 154,3–154,3 (m, 2F), -157,8 (t, 1F, J = 22 Hz), -162,6–162,7 (m, 2F). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 Hz) 16,8, 32,6, 70,3, 73,0, 125,4, 137,9, 140,1, 141,3, 147,4, 151,1.

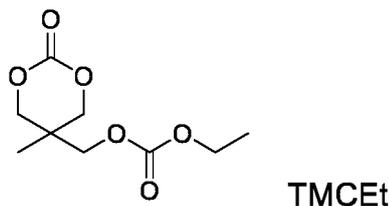
[0164] Beispiel 2. Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylperfluorphenylcarbonat (GLCPFP).



[0165] Glycerin (1,0 g, 0,011 mmol) wurde mit Bis(pentafluorphenylcarbonat) (9,8 g, 0,025 mmol, 2,3 Äq.) und CsF (0,49 g, 0,033 mmol, 0,3 Äq.) in THF (15,6 ml) kombiniert und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anfangs war das Reaktionsgemisch heterogen, aber nach einer Stunde stellte das Reaktionsgemisch eine klare, homogene Lösung dar. Das Reaktionsgemisch wurde konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Nach 10 min Stehenlassen fiel das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung aus. Nach Entfernen des Nebenprodukts durch Filtration wurde die Mutterflüssigkeit mit Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Schicht wurde abgetrennt und mittels NaSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert, um das rohe Produkt zu ergeben. Das Rohprodukt wurde in n-Hexan (2 ml) gelöst und ein Keimkristall

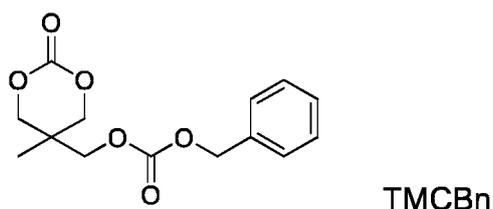
wurde zu der Lösung zugegeben. Nach einer Stunde Halten der Lösung bei 0 °C wurde der Kristall durch Filtration abgetrennt (2,97 g, Ausb. 83 %).

[0166] Beispiel 3. Herstellung von Ethyl(5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methylcarbonat (TMCEt).



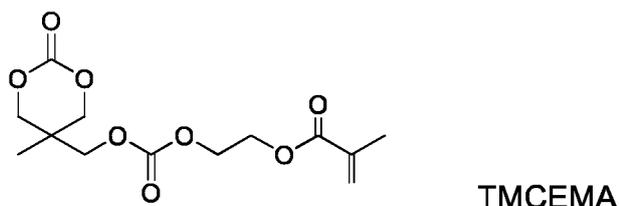
[0167] Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde wasserfreies Ethanol (0,06 g, 1,26 mmol, 1,5 Äq.) zu einer Lösung von TMCPFP (0,3 g, 0,84 mmol) und Caesiumfluorid (0,038 g, 0,25 mmol, 0,3 Äq.) in THF (3 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Lösung in vacuo konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Bei Stehenlassen (-10 min) präzipitierte das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung und wurde durch Filtration entfernt. Das rohe Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/n-Hexan = 1/3) gereinigt, um TMCEt als weißes, kristallines Pulver zu ergeben (0,11 g, 63 % Ausbeute). Schmelzpunkt 68-69 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 Hz) 1,15 (s, 3H), 1,33 (t, 3H, J = 7 Hz), 4,14 (s, 2H), 4,15 (d, 2H, J = 11 Hz), 4,23 (q, 2H, J = 7 Hz), 4,34(d, 2H, J = 11 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 Hz) 14,2, 16,9, 32,3, 64,7, 67,8, 73,3, 147,7, 154,7.

[0168] Beispiel 4. Herstellung von Benzyl(5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methylcarbonat (TMCBn).



[0169] Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde wasserfreier Benzylalkohol (0,06 g, 0,55 mmol, 1,0 Äq.) zu einer Lösung von TMCPFP (0,2 g, 0,55 mmol) und Pyridin (0,04 g, 0,49 mmol, 0,89 Äq.) in THF (2 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 3 Tage bei 55 °C gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Lösung konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Bei Stehenlassen (-10 min) präzipitierte das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung. Nach Entfernen des Nebenprodukts durch Filtration wurde die Mutterlauge mit wässrigem Natriumbicarbonat (pH-Wert der wässrigen Schicht ~8) und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Schicht wurde abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert, um das rohe Produkt zu ergeben, das durch Rekristallisation (Toluol/n-Hexan 3:1) gereinigt wurde, um TMCBn als weißes, kristallines Pulver zu ergeben (0,03 g, 20 % Ausbeute). Schmelzpunkt 72-75 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 Hz) 1,14 (s, 3H), 4,13 (d, 2H, J = 11 Hz), 4,16 (s, 2H), 4,32 (d, 2H, J = 11 Hz), 5,18 (s, 2H), 7,38-7,39 (m, 5H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 Hz) 17,0, 32,4, 68,1, 70,3, 73,2, 128,6, 128,7, 128,9, 134,6, 147,5, 154,6.

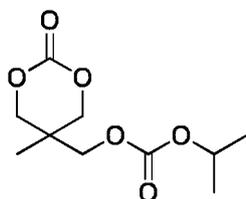
[0170] Beispiel 5. Herstellung von 2-(((5-Methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methoxy)carbonyloxy)ethylmethacrylat (TMCEMA).



[0171] Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde 2-Hydroxyethylmethacrylat (0,037 g, 0,28 mmol, 1,0 Äq.) zu einer Lösung von TMCPFP (0,1 g, 0,28 mmol) und Caesiumfluorid (0,013 g, 0,084 mmol, 0,3 Äq.) in THF (1 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Umset-

zung wurde die Lösung konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Bei Stehenlassen (-10 min) präzipitierte das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung und wurde durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde in vacuo entfernt, um ein rohes Produkt zu ergeben, das durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/n-Hexan = 1/3) weiter gereinigt wurde, um TMCEMA als farbloses Öl zu ergeben (0,03 g, 35 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 Hz) 1,16 (s, 3H), 1,96 (s, 3H), 4,16 (d, 2H, $J = 11$ Hz), 4,17 (s, 2H), 4,34 (d, 2H, $J = 11$ Hz), 3,39-4,43 (m, 2H), 5,63 (bs, 1H), 6,15 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 Hz) 17,0, 18,3, 32,4, 62,0, 66,2, 68,2, 73,2, 126,4, 135,7, 147,5, 154,6, 167,1.

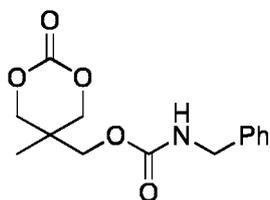
[0172] Beispiel 6. Herstellung von Isopropyl(5-methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methylcarbonat (TMCiPr).



TMCiPr

[0173] Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde wasserfreies 2-Propanol (0,025 g, 0,42 mmol, 1,5 Äq.) zu einer Lösung von TMCPFP (0,1 g, 0,28 mmol) und Caesiumfluorid (0,013 g, 0,084 mmol, 0,3 Äq.) in THF (1 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Tag bei 55 °C gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Lösung konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Bei Stehenlassen (-10 min) präzipitierte das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung und wurde durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde in vacuo entfernt, um ein rohes Produkt zu ergeben, das durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/n-Hexan = 1/3) weiter gereinigt wurde, um TMCiPr als weißes, kristallines Pulver zu ergeben (0,03 g, 46 % Ausbeute). Schmelzpunkt 64-65 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 Hz) 1,18 (s, 3H), 1,34 (d, 6H, $J = 6$ Hz), 4,14 (s, 2H), 4,17 (d, 2H, $J = 11$ Hz), 4,36 (d, 2H, $J = 11$ Hz), 4,92 (sep, 1H, $J = 6$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 Hz) 17,0, 21,7, 32,4, 67,6, 72,9, 73,3, 147,7, 154,2.

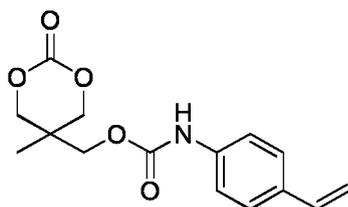
[0174] Beispiel 7. Herstellung von (5-Methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methylbenzylcarbammat (TMCNBn).



TMCNBn

[0175] Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde wasserfreies Benzylamin (0,039 g, 0,37 mmol, 1,32 Äq.) zu einer Lösung von TMCPFP (0,1 g, 0,28 mmol) und Caesiumfluorid (0,013 g, 0,084 mmol, 0,3 Äq.) in THF (1 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Lösung konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Bei Stehenlassen (-10 min) fiel das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung aus und wurde durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde in vacuo entfernt, um ein rohes Produkt zu ergeben, das durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/n-Hexan = 1/1) weiter gereinigt wurde, um TMCNBn als farbloses Öl zu ergeben (0,044 g, 56 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 Hz) 1,11 (s, 3H), 4,14 (d, 2H, $J = 11$ Hz), 4,15 (s, 2H), 4,32 (d, 2H, $J = 11$ Hz), 4,38 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 6,23 (bs, 1H), 7,28-7,36 (m, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 Hz) 17,1, 32,4, 45,2, 66,1, 73,9, 127,6, 127,7, 128,7, 138,0, 148,0, 155,7.

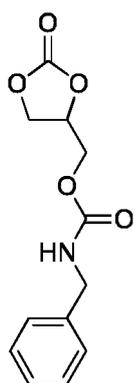
[0176] Beispiel 8. Herstellung von (5-Methyl-2-oxo-1,3-dioxan-5-yl)methyl-4-vinylphenylcarbammat (TMCNSt).



TMCNSt

[0177] Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurde 4-Vinylanilin (0,87 g, 7,3 mmol, 1,3 Äq.) zu einer Lösung von TMCPFP (2,0 g, 5,6 mmol) und Caesiumfluorid (0,26 g, 1,7 mmol, 0,3 Äq.) in THF (11,2 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde konzentriert und der Rückstand in Methylenchlorid neu aufgelöst. Bei Stehenlassen (~10 min) präzipitierte das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung. Nach Entfernen des Nebenprodukts durch Filtration wurde die Mutterflüssigkeit mit wässrigem Natriumbicarbonat (pH-Wert der wässrigen Schicht -8) und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Schicht wurde abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert, um das Rohprodukt zu ergeben, das durch Rekristallisation aus Toluol (40 ml) gereinigt wurde, um TMCNSt als kristallines Pulver zu ergeben (1,3 g, 81 % Ausbeute). Schmelzpunkt 120-121 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 Hz) 1,14 (s, 3H), 4,19 (d, 2H, J = 11 Hz), 4,21 (s, 2H), 4,38 (s, 2H, J = 11 Hz), 5,20 (d, 1H, J = 11 Hz), 5,68 (d, 1H, J = 18 Hz), 6,67 (dd, 1H, J = 18, 11 Hz), 6,98 (bs, 1H), 7,36 (s, 4H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 Hz) 17,0, 32,4, 65,8, 73,8, 112,9, 118,7, 126,9, 133,2, 136,0, 137,0, 148,3, 152,7.

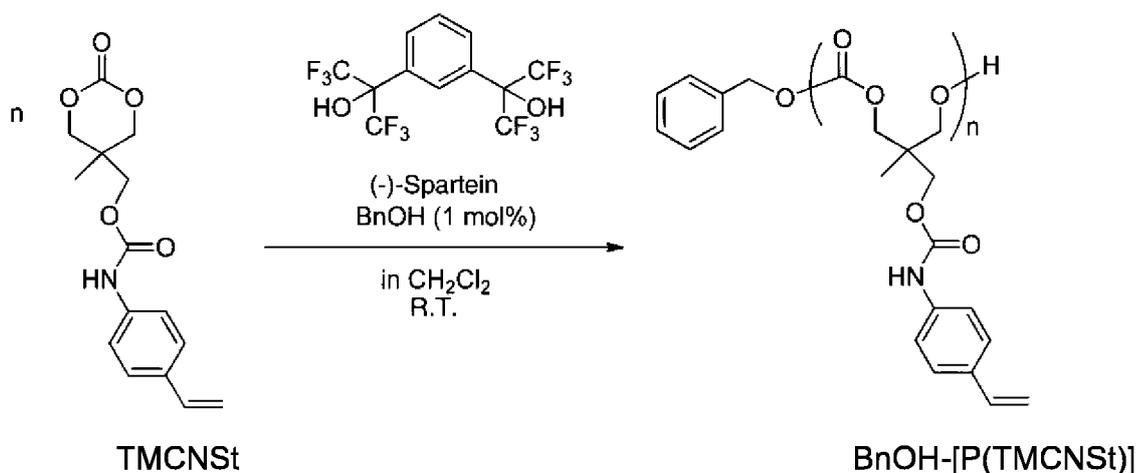
[0178] Beispiel 9. Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylbenzylcarbammat (GLCNBn).



GLCNBn

[0179] 5-gliedriges cyclisches Carbonat (0,2 g, 0,61 mmol) und Benzylamin (0,098 g, 0,91 mmol, 1,5 Äq.) und CsF (0,028 g, 0,18 mmol, 0,3 Äq.) wurden in THF (1 ml) kombiniert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch konzentriert und in Methylenchlorid neu aufgelöst. Nach 10 Minuten Stehenlassen fiel das Pentafluorphenol-Nebenprodukt aus der Lösung aus. Nach Entfernen des Nebenprodukts durch Filtration wurde die Mutterflüssigkeit mit wässrigem Ammoniumchlorid gewaschen. Die organische Schicht wurde abgetrennt und mittels NaSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde konzentriert, um das rohe Produkt zu ergeben. Das Rohprodukt wurde aus Methylenchlorid (2 ml) und n-Hexan (1,5 ml) rekristallisiert. Der Kristall wurde durch Filtration abgetrennt (0,080 g, Ausb. 56 %).

[0180] Beispiel 10. Herstellung von BnOH-[P(TMCNSt)] durch Ringöffnungspolymerisation von TMCNSt.



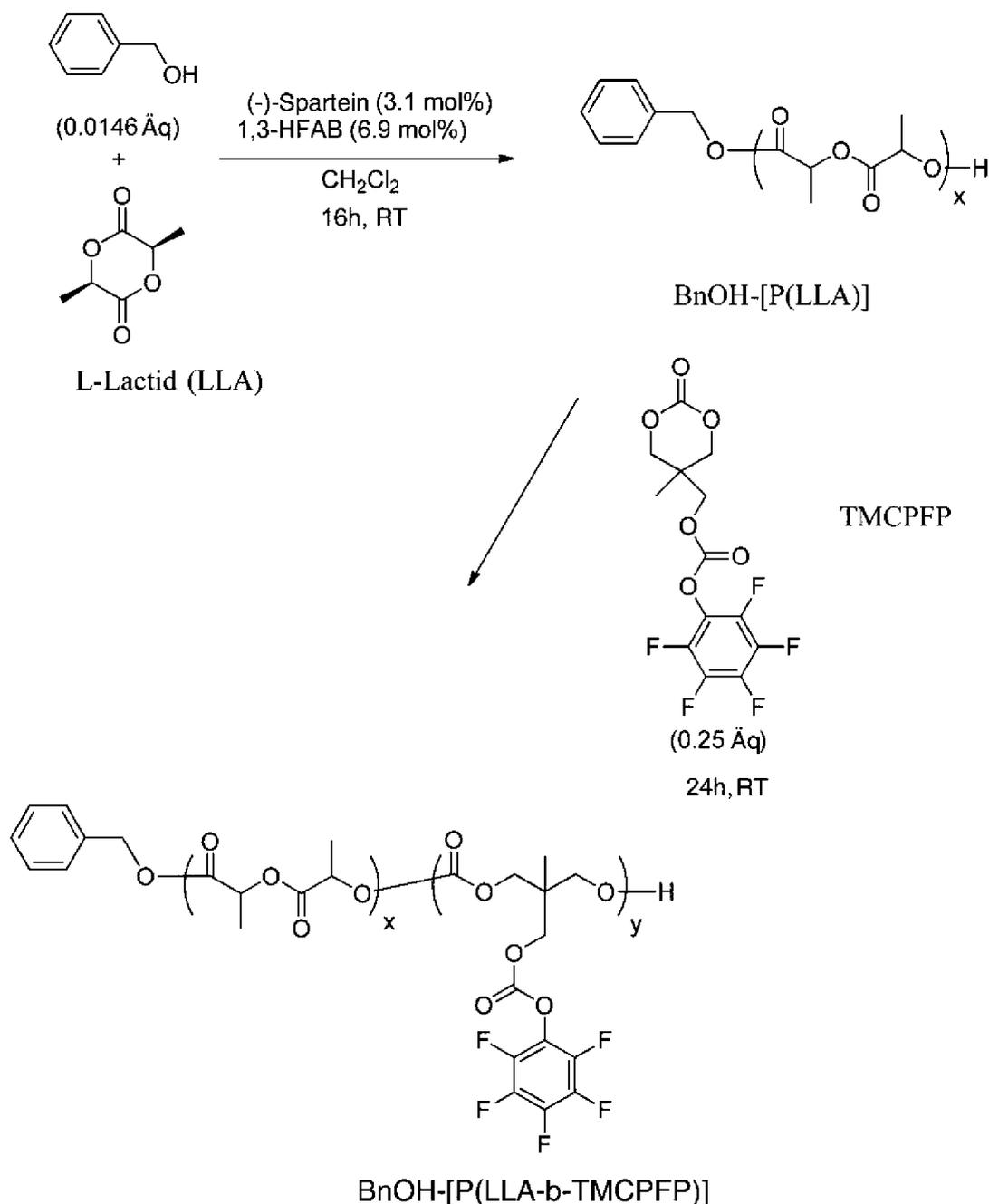
TMCNSt

BnOH-[P(TMCNSt)]

[0181] Unter einer trockenen Atmosphäre wurden TMCNSt (296 mg, 0,924 mmol), 1,3-Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-hydroxyprop-2-yl)benzol (19 mg, 0,046 mmol, 0,05 Äq.), (-)-Sparteine (11 Mikroliter, 0,046 mmol, 0,05 Äq.), Benzylalkohol (0,97 Mikroliter, 0,009 mmol, 0,01 Äq.) und Methylenchlorid (2 ml, 0,5 M) in einem Kolben

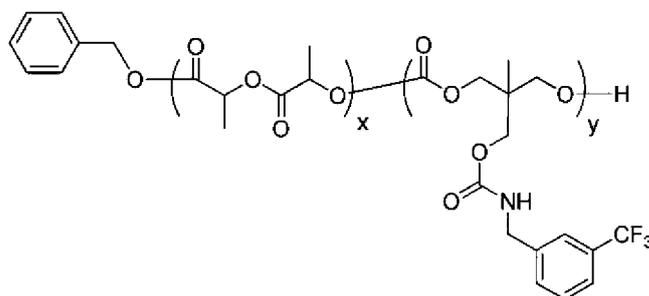
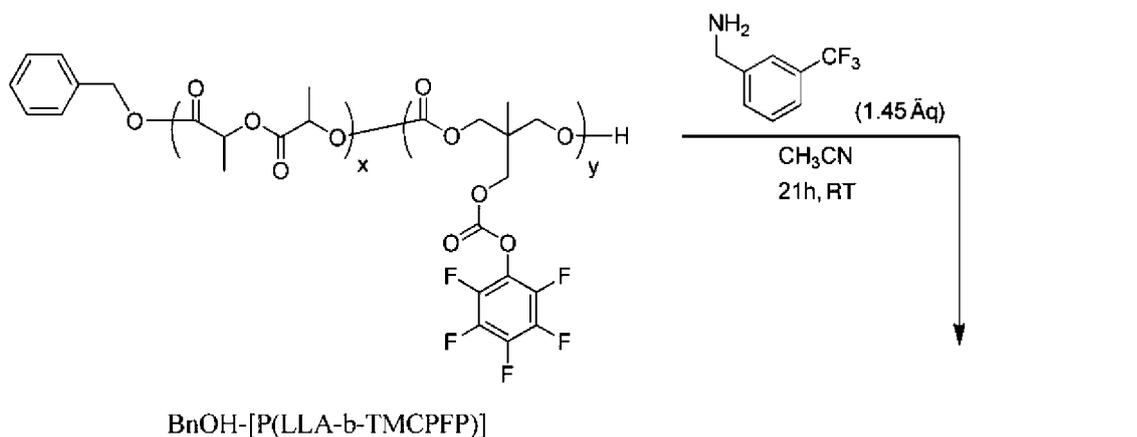
kombiniert und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. $^1\text{H-NMR}$ zeigte 90 % Umwandlung. Das Polymer BnOH-[P(TMCNSt)] wurde in Methanol präzipitiert. $M_n = 4269 \text{ g/mol}$. $M_w = 6935 \text{ g/mol}$. $\text{PDI} = 1,62$.

[0182] Beispiel 11. Herstellung von $\text{BnOH-[P(LLA-b-TMCPFP)]}$ -Blockcopolymer.



[0183] L-Lactid (1,92 g, 13,3 mmol), 1,3-HFAB (376 mg, 0,916 mmol, 0,069 Äq.), $(-)$ -Sparteine (98 mg, 0,417 mmol, 0,031 Äq.) und Benzylalkohol (21 mg, 0,194 mmol, 0,0146 Äq.) wurden in Dichlormethan (15 ml) kombiniert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 Stunden wurde TMCPFP (1,19 g, 3,34 mol) zugegeben und die Lösung wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das rohe Blockcopolymer wurde durch Präzipitation aus 2-Propanol isoliert. Das rohe Produkt wurde in Dichlormethan (8 ml) gelöst und die Lösung wurde tropfenweise zu n-Hexan (15 ml) zugegeben, um nicht umgesetztes TMCPFP zu entfernen. Die Mutterlauge wurde abgedampft, um das Blockcopolymer $\text{BnOH-[P(LLA-b-TMCPFP)]}$ zu ergeben. Etwa 99 % der Pentafluorphenylcarbonatgruppen blieben nach dem Isolieren erhalten. Inkorporationsverhältnis (LLA/TMCPFP): 95,8/4,2. $M_n = 10.400 \text{ g/mol}$. $M_w = 10.800 \text{ g/mol}$. $\text{PDI} = 1,04$.

[0184] Beispiel 12. Funktionalisierung von $\text{BnOH-[P(LLA-b-TMCPFP)]}$



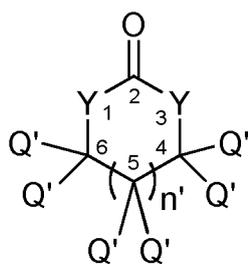
[0185] BnOH-[P(LLA-b-TMCPFP)] (0,25, 0,069 mmol (als C₆F₆-Carbonat)) und 3-(Trifluormethyl)benzylamin (0,018 g, 0,10 mmol, 1,45 Äq.) wurden in Acetonitril (0,28 g) gelöst. Das Gemisch wurde 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Umsetzung wurde das funktionalisierte zweite Polymer, das eine Seitenketten-Carbamatgruppe umfasste, aus n-Hexan präzipitiert. Prozentuelle Substitution: 87 %. Rest-Pentafluorphenylcarbonat: 0 %. M_n = 10.400 g/mol. M_w = 11.000 g/mol. PDI = 1,05.

[0186] Die hierin verwendete Terminologie dient nur dem Zweck der Beschreibung bestimmter Ausführungsformen und soll die Erfindung nicht beschränken. Wie hierin verwendet, sollen die Singularformen „ein“, „eine/einer/eines“ und „der/die/das“ auch die Pluralformen einschließen, sofern es der Zusammenhang nicht eindeutig anders bestimmt. Ferner ist zu beachten, dass die Begriffe „umfasst“ und/oder „umfassend“ bei Verwendung in der vorliegenden Beschreibung das Vorhandensein angegebener Merkmale, ganzer Zahlen, Schritte, Vorgänge, Elemente und/oder Komponenten beschreibt, nicht aber das Vorhandensein oder Hinzufügen von einem oder mehreren anderen Merkmalen, ganzen Zahlen, Schritten, Vorgängen, Elementen, Komponenten und/oder Gruppen davon ausschließt. Wenn zum Angeben eines möglichen Wertes ein Bereich unter Verwendung von zwei Grenzwerten verwendet wird (beispielsweise kann eine Komponente eine Konzentration von X ppm bis Y ppm haben, wobei X und Y Zahlenwerte sind), kann der Wert jeden beliebigen Zahlenwert innerhalb des Bereichs oder einen angegebenen Grenzwert (d.h. X oder Y) des Bereichs annehmen, wenn nicht anders angegeben.

[0187] Die Beschreibung der vorliegenden Erfindung wurde zum Zweck der Veranschaulichung und Beschreibung dargelegt, sie soll aber weder umfassend sein noch die Erfindung auf die offenbarte Form beschränken. Dem Fachmann werden zahlreiche Modifikationen und Variationen nahe liegen.

Patentansprüche

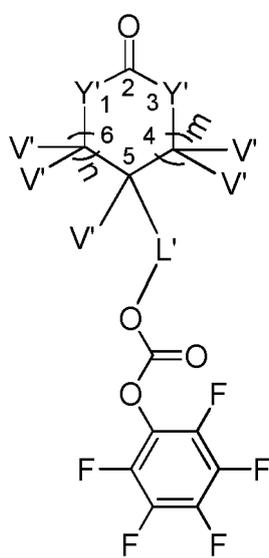
1. Verbindung, umfassend:
eine erste cyclische Carbonylverbindung der allgemeinen Formel (2):



(2);

wobei jedes Y ein zweiwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-,
 n' 0 oder 1 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die mit 4 und 6 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind,
 jede Q'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten Q'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und wobei
 eine der Q'-Gruppen eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

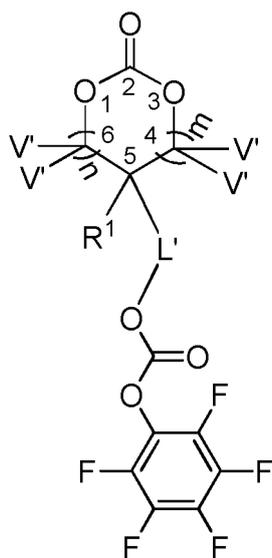
2. Verbindung, umfassend eine erste cyclische Carbonylverbindung die allgemeine Formel (4) aufweist:



(4),

wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder 1 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können,
 jedes Y' ein zweiwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-,
 jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und
 L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

3. Verbindung nach Anspruch 2, wobei die cyclische Carbonylverbindung ist:
 eine erste cyclische Carbonatverbindung der allgemeinen Formel (5):



(5);

wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können,

R¹ ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, und Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff,

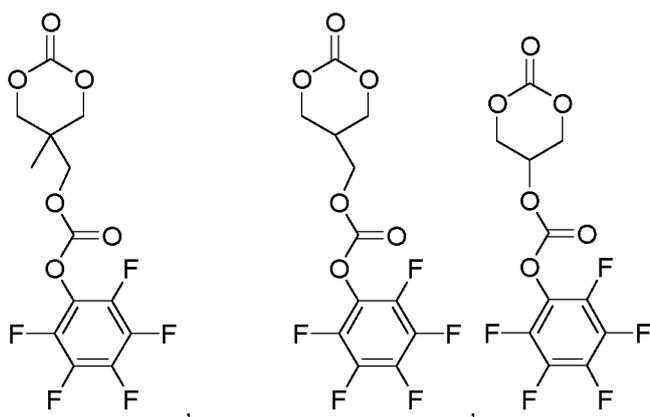
jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und

L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

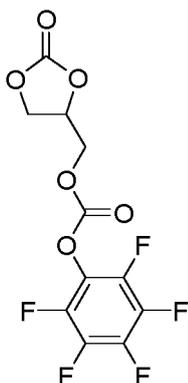
4. Verbindung nach Anspruch 3, wobei jedes V' Wasserstoff ist.

5. Verbindung nach Anspruch 3, wobei m und n gleich 1 sind und R¹ eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, umfassend 1 Kohlenstoff.

6. Verbindung nach Anspruch 3, wobei die erste cyclische Carbonatverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



und

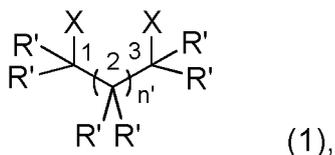


7. Verfahren, umfassend:

Bilden eines ersten Gemischs, umfassend Bis(pentafluorphenyl)carbonat, einen Katalysator, ein optionales Lösungsmittel und eine Vorläuferverbindung, wobei die Vorläuferverbindung i) zwei oder mehr Kohlenstoffe, ii) eine erste Hydroxygruppe, die fähig ist, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat ein Pentafluorphenylcarbonat zu bilden, und iii) zwei nucleophile Gruppen, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, wobei die beiden nucleophilen Gruppen fähig sind, bei einer Umsetzung mit Bis(pentafluorphenyl)carbonat eine cyclische Carbonylgruppe zu bilden, umfasst;

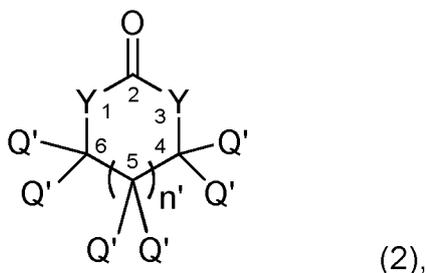
Rühren des ersten Gemischs, um so eine erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend i) eine anhängende Pentafluorphenylcarbonatgruppe und ii) eine cyclische Carbonyleinheit, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cyclischen Carbonaten, zu bilden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Vorläuferverbindung die allgemeine Formel (1) aufweist:



wobei die X-Gruppen gemeinsam cyclisches-Carbonyl-bildende nucleophile Gruppen sind, jedes X unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -OH, n' 0 oder 1 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die an jede X-Gruppe gebundenen, mit 1 und 3 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, jede R'-Gruppe unabhängig einen einwertigen Rest darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten R'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, und eine der vorstehend genannten R'- eine Pentafluorphenylcarbonat-bildende Hydroxygruppe umfasst.

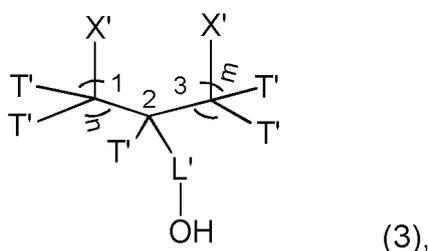
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erste cyclische Carbonylverbindung die allgemeine Formel (2) aufweist:



wobei jedes Y ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, n' 0 oder 1 ist, wobei, wenn n' 0 ist, die mit 4 und 6 gekennzeichneten Kohlenstoffe durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, jede Q'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff,

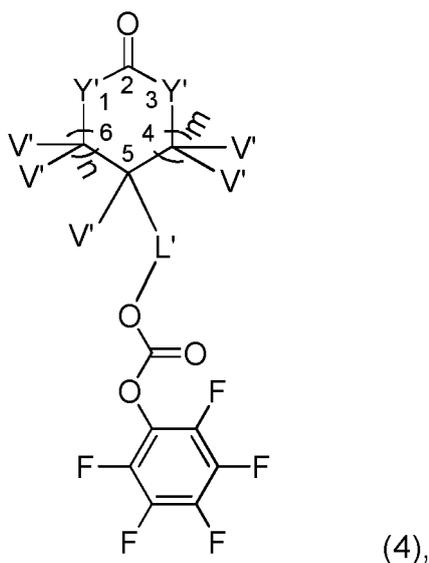
Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten Q'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und wobei eine der Q'- eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Vorläuferverbindung die allgemeine Formel (3) aufweist:



wobei die X'-Gruppen gemeinsam cyclisches-Carbonyl-bildende nucleophile Gruppen sind, m und n jeweils unabhängig 0 oder 1 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein, jedes X' ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -OH, jedes T' ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten T'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonat-bildenden Hydroxygruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

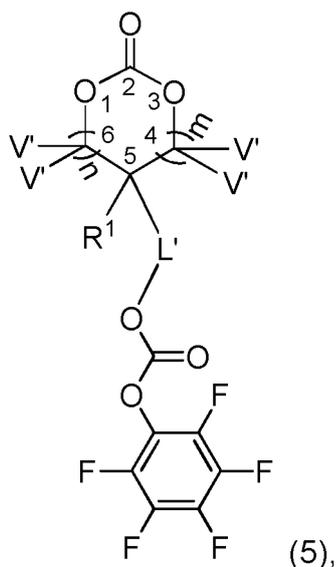
11. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erste cyclische Carbonylverbindung die allgemeine Formel (4) aufweist:



wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder 1 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können, jedes Y' ein zweiwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten V'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

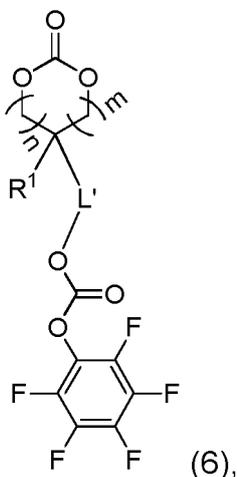
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei jedes Y' -O- ist und V' an der mit 5 gekennzeichneten Position ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die erste cyclische Carbonylverbindung eine cyclische Carbonatverbindung der allgemeinen Formel (5) ist:



wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder 1 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können, R¹ ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff, jede V'-Gruppe ein einwertiger Rest ist, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, umfassend 1 Kohlenstoff, und den vorstehend genannten V'-Gruppen, substituiert mit einer Pentafluorphenylcarbonatgruppe, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

14. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erste cyclische Carbonylverbindung eine cyclische Carbonatverbindung der allgemeinen Formel (6) ist:



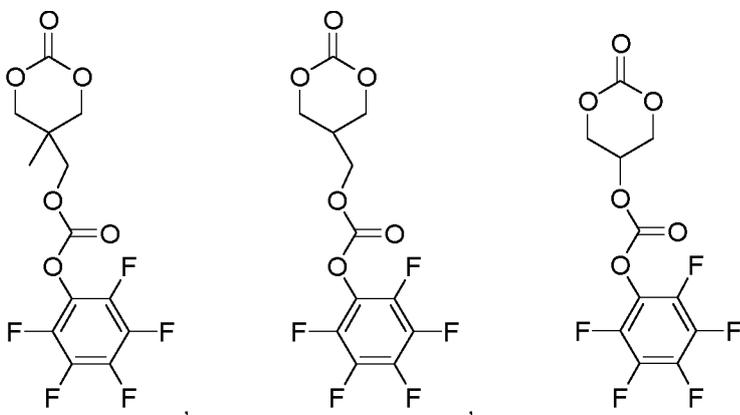
wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder 1 sind, wobei m und n nicht gleichzeitig 0 sein können, R¹ ein einwertiger Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff, und L' eine Einfachbindung oder eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppe, umfassend 1 Kohlenstoff.

15. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Vorläuferverbindung ein Triol ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,1,1 -Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,2,3-Propantriol, 2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propandiol, Butan-1,2,3-triol, Butan-1,2,4-triol, 1,1,1-Trimethylolbutan; 1,1,1-Trimethylolpentan, 1,2,5-Pentantriol, 1,1,1-Trimethylolhexan, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,6-Hexantriol, Cyclohexan-1,2,3-triol, Cyclohexan-1,2,4-triol, Cyclohexan-1,3,5-triol, 2,5-Dimethyl-1,2,6-hexantriol, 1,1,1-

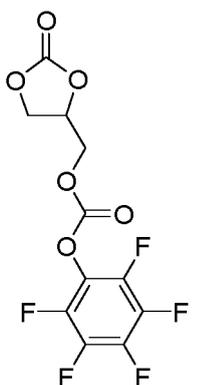
Trimethylolheptan, 1,2,3-Heptantriol, 4,5-Dideoxy-d-erythropent-4-enitol, 3,5,5-Trimethyl-2,2-dihydroxymethylhexan-1-ol und Kombinationen davon.

16. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Katalysator Caesiumfluorid ist.

17. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erste cyclische Carbonylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



und



18. Verfahren, umfassend:

Rühren eines ersten Gemischs, umfassend einen Katalysator, einen Initiator, einen optionalen Beschleuniger, ein optionales Lösungsmittel und eine erste cyclische Carbonylverbindung, umfassend eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe, um so durch Ringöffnungspolymerisation der ersten cyclischen Carbonylverbindung ein ROP-Polymer zu bilden, wobei das ROP-Polymer ein von dem Initiator abgeleitetes Kettenfragment und eine erste Polymerkette umfasst; wobei i) das Kettenfragment ein erstes Rückgrat-Heteroatom umfasst, wobei das erste Rückgrat-Heteroatom an eine erste Endeinheit der ersten Polymerkette gebunden ist, wobei das erste Rückgrat-Heteroatom ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, ii) die erste Polymerkette eine zweite Endeinheit umfasst, umfassend eine nucleophile Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Hydroxygruppe, , und iii) die erste Polymerkette eine erste Wiederholungseinheit umfasst, wobei die erste Wiederholungseinheit a) eine funktionelle Rückgratgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat, und b) einen tetraedrischen Rückgrat-Kohlenstoff umfasst, wobei der tetraedrische Rückgrat-Kohlenstoff an eine erste Seitenkette gebunden ist, die eine Pentafluorphenylcarbonatgruppe umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das erste Gemisch ferner ein cyclisches Carbonyl-Comonomer umfasst.

20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das erste ROP-Polymer ein Copolymer ist, umfassend eine zweite Wiederholungseinheit, wobei die zweite Wiederholungseinheit eine zweite funktionelle Rückgratgruppe umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonat.

Es folgen keine Zeichnungen