



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117247525 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 19

(21) 申请号 202311292063.4

(22) 申请日 2023.10.07

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市浦珠南路30号

(72) 发明人 郭凯 卢龙林 李振江 殷雅灵

郭凤真 曹绍菊 吴禧群

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

专利代理师 万婧

(51) Int. Cl.

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/87 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

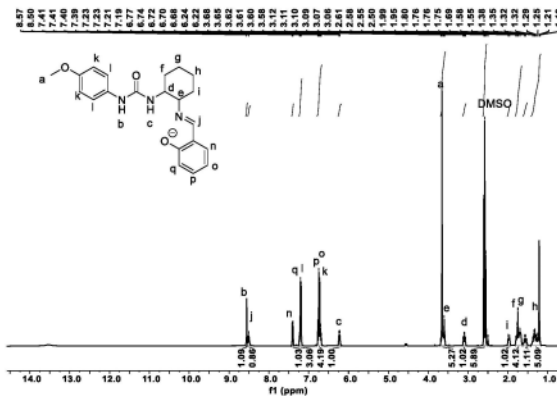
权利要求书3页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

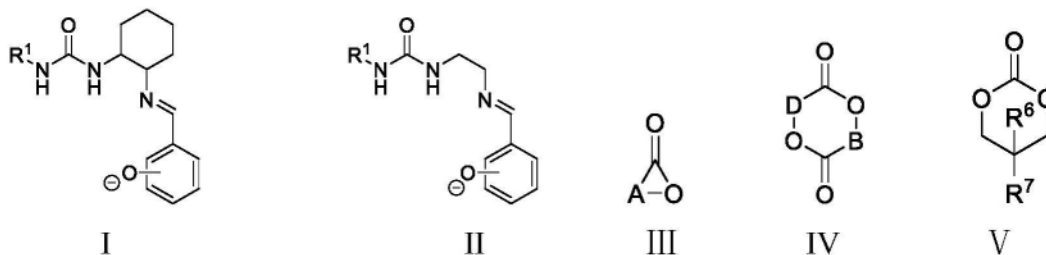
一种基于有机双官能催化环状单体开环聚合制备聚酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于有机双官能催化环状单体开环聚合制备聚酯的方法,属于有机催化高分子材料技术领域。本发明的思路如下:(1)将亚胺酚型脲分子经过有机强碱的拔氢作用形成亚胺酚型脲阴离子;(2)在反应条件下,亚胺酚型脲阴离子对环状单体和引发剂进行双重活化;(3)在醇类引发剂的存在下,亚胺酚型脲阴离子催化环状单体开环聚合得到聚酯。该方法具有工艺简便、成本低廉、反应速率高效、过程可控、分子量分布窄的优点。



1. 一种基于有机双官能催化环状单体开环聚合制备聚酯的方法,其特征在于,在醇类引发剂存在下,采用式I或式II的亚胺酚型脲阴离子催化式III、式IV或式V的环状单体进行开环聚合反应,得到聚酯类化合物,



其中, R^1 独立地选自碳原子数为1~6的含支链或不含支链的烷基、苯基、苄基、甲苯基、对叔丁基甲苯基、单取代或多取代的苯基、单取代或多取代的苄基,所述的单取代或多取代的取代基为叔丁基、甲氧基、三氟甲基;

式III所示的环状单体中的A为 $[-(CR^2R^3)-]_N$,N为2~10的整数; R^2 、 R^3 独立地选自H,具有1~5个碳原子的烷基或具有1~5个碳原子并被卤原子或羟基取代的烷基;

式IV所示的环状单体中的D、B为 $[-(CR^4R^5)-]_N$,N为1~10的整数,D和B独立地选自H,具有1~5个碳原子的烷基或具有1~5个碳原子并被卤原子或羟基取代的烷基中;

式V所示的环状单体中的 R^6 、 R^7 独立地选自H、具有1~5个碳原子的烷基或具有1~5个碳原子并被卤原子或羟基取代的烷基。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述式I或式II的亚胺酚型脲阴离子由有机强碱与亚胺酚型脲分子制得;所述的有机强碱选自有机脬碱、有机胍碱或膦脬碱。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的式I的亚胺酚型脲阴离子的制备步骤为:

步骤一,将反式-1,2-环己二胺添加到乙醚中,再向溶液中添加氯化氢乙醚溶液,经过滤得到反式-1,2-环己二胺-盐酸盐;

步骤二,以二氯甲烷作溶剂,将步骤一制得的反式-1,2-环己二胺-盐酸盐与 R^1 -NCO添加到二氯甲烷中进行反应,待反应后向溶液中添加NaOH溶液,经萃取过滤层析后得到有机脲中间体,其中, R^1 独立地选自碳原子数为1~6的含支链或不含支链的烷基、苯基、苄基、甲苯基、对叔丁基甲苯基、单取代或多取代的苯基、单取代或多取代的苄基,所述的单取代或多取代的取代基为叔丁基、甲氧基、三氟甲基;

步骤三,以甲醇作溶剂,将步骤二制得的亚胺酚型脲中间体与酚羟基取代的苯甲醛进行反应,得到亚胺酚型脲分子;

步骤四:以THF作溶剂,将步骤三制得的亚胺酚型脲分子与有机强碱添加到THF中进行反应,得到式I的亚胺酚型脲阴离子;

所述的式II的亚胺酚型脲阴离子的制备步骤为:

步骤一,将乙二胺添加到乙醚中,再向溶液中添加氯化氢乙醚溶液,经过滤得到乙二胺-盐酸盐;

步骤二,以二氯甲烷作溶剂,将步骤一制得的乙二胺-盐酸盐与 R^1 -NCO添加到二氯甲烷中进行反应,待反应后向溶液中添加NaOH溶液,经萃取过滤层析后得到亚胺酚型脲中间体;其中, R^1 独立地选自碳原子数为1~6的含支链或不含支链的烷基、苯基、苄基、甲苯基、对叔

丁基甲苯基、单取代或多取代的苯基、单取代或多取代的苄基,所述的单取代或多取代的取代基为叔丁基、甲氧基、三氟甲基;

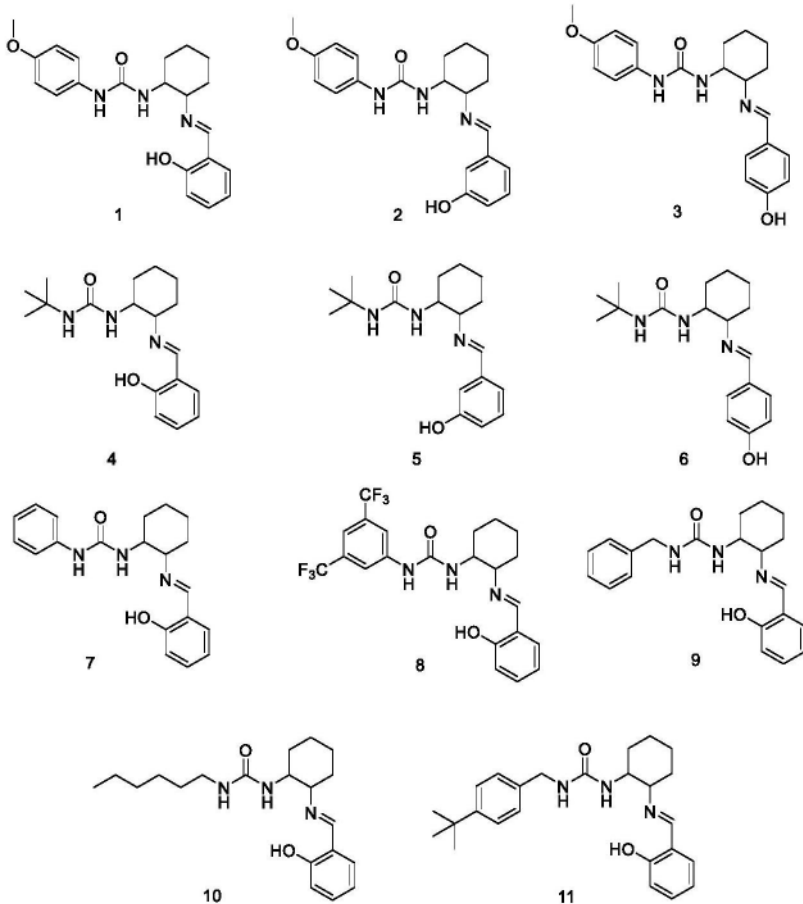
步骤三,以甲醇作溶剂,将步骤二制得的亚胺酚型脲中间体与酚羟基取代的苯甲醛进行反应,得到亚胺酚型脲;

步骤四:以THF作溶剂,将步骤三制得的亚胺酚型脲与有机强碱添加到THF中进行反应,得到式II的亚胺酚型脲阴离子。

4.如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的式I或式II的亚胺酚型脲阴离子中的R¹独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、苯基、苄基、甲苯基、对叔丁基甲苯基、对甲氧基苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基。

5.如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的有机脲碱为1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),有机胍碱为7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD),膦脲碱为2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷(BEMP)、(叔丁基亚氨基)三(吡咯烷)膦(BTPP)、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2Λ⁵,4Λ⁵-连二(磷氮基化合物)(t-Bu-P₂)或1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-二[三(二甲氨基)-正磷亚基氨基]-2Λ⁵,4Λ⁵-连二(磷氮基化合物)(t-Bu-P₄)。

6.如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的亚胺酚型脲分子选自如式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8、式9、式10、式11所示的结构:

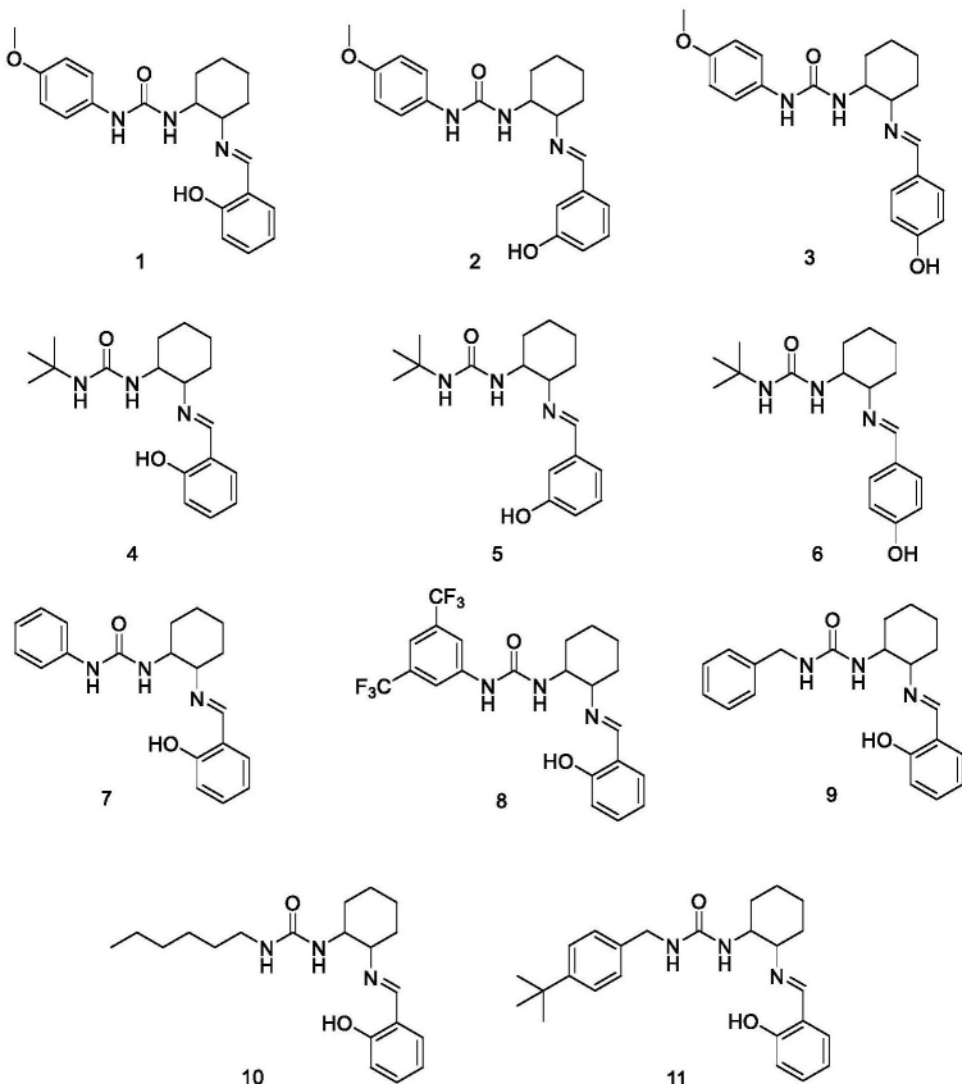


7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的醇类引发剂独立地选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、苯甲醇、苯乙醇、苯丙醇、乙二醇、缩乙二醇或季戊四醇。

8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的环状单体独立地选自 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 γ -氯- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 δ -己内酯、2-氯- ϵ -己内酯、乙交酯、L-丙交酯、D-丙交酯、3,6-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、三亚甲基碳酸酯、羟基三亚甲基碳酸酯、氯代三亚甲基碳酸酯。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的开环聚合反应的反应条件为:反应温度为0~60摄氏度;反应时间为0.5~30分钟;环状单体与催化剂反应投料摩尔比为5~500。

10. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的有机强碱选自BEMP、BTPP、t-BuP₂或t-BuP₄;所述的醇类引发剂选自苯甲醇、苯乙醇、苯丙醇、季戊四醇、异丙醇、正丁醇或叔丁醇;所述的环状单体选自 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 ϵ -己内酯、乙交酯、D-丙交酯、L-丙交酯、三亚甲基碳酸酯;所述的反应条件为:反应温度为20~50摄氏度,反应时间为1~10分钟,环状单体与催化剂的反应投料摩尔比为20~300;所述的亚胺酚型脲分子选自如式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8、式9、式10、式11所示结构的亚胺酚型脲分子



一种基于有机双官能催化环状单体开环聚合制备聚酯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机催化高分子材料技术领域,具体涉及一种基于有机双官能催化环状单体开环聚合制备聚酯的方法。

背景技术

[0002] 脂肪族聚酯具有良好的生物相容性、生物降解性、循环再生性和优良的力学性能,已发展成为高分子材料领域研究的热点之一,广泛应用于生物医学、组织材料、工业和食品包装等领域。

[0003] 合成聚酯的方法主要包括缩合聚合、环酯开环聚合(ROP)和环酐/环氧的开环交替共聚(ROAC)等。缩合聚合属于逐步聚合范畴,而开环聚合按链式聚合机理进行。缩合聚合伴生小分子副产物,需要严格控制单体配比、并在高温和低压条件不断移除小分子副产物,才能获得高分子量聚合物。在高温熔融状态下,存在明显的链段交换和聚酯链分解等副反应,所以很难用缩合聚合的方法合成结构明确的高分子量脂肪族聚酯。与此相反,多数环酯单体存在环张力,在温和条件下易于进行催化ROP,选择合适的催化剂可以精确控制ROP的链引发、链增长、链转移和链终止反应和聚合物的立体化学结构以及拓扑结构。生成结构明确的高分子量聚合物,不仅分子量易于控制,还可通过改变单体合成链结构多样性的脂肪族聚酯。

[0004] 用于ROP制备脂肪族聚酯的催化剂主要包括3类:(1)金属有机配合物;(2)有机催化剂,包括有机质子酸(磺酸和磷酸等)和有机超强碱有机胍碱、膦胍碱和N-杂环卡宾等);(3)双官能催化剂,主要包括(硫)脲(氢键给体)/有机碱协同体系。金属催化剂制备复杂,成本较高;且残留的有毒金属会损害身体或者污染环境并难以从产物中分离和回收。不利于工业应用,对环境也存在不利的影晌。而近年来无卤素、无金属的双组分催化剂因兼具可调节、催化速度快、绿色的特点越来越受到研究者的关注。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术存在的问题,本发明提供了一种基于有机双官能催化环状单体开环聚合制备聚酯的方法。该方法具有工艺简便、成本低廉、反应速率高效、过程可控、分子量分布窄的优点。本发明的思路如下:

[0006] (1) 将亚胺酚型脲分子经过有机强碱的拔氢作用形成亚胺酚型脲阴离子。

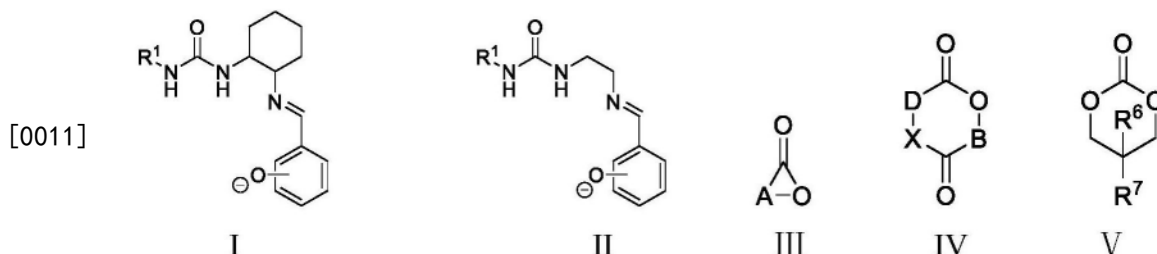
[0007] (2) 在反应条件下,亚胺酚型脲阴离子对环状单体和引发剂进行双重活化。

[0008] (3) 在醇类引发剂的存在下,亚胺酚型脲阴离子催化环状单体开环聚合得到聚酯。

[0009] 本发明经研究发现,有机脲的侧链取代基及位置的不同,将影响催化效率。开环聚合反应,需根据聚合产物的性状要求以及聚合反应装置的工艺条件来确定适宜温度及温度变化范围,保证聚合反应在一定温度范围内有效的进行。窄分子量分布可以通过开环聚合反应中加入含活泼氢的化合物(R-O-H)作为引发剂来解决,其引发的单体末端结构分别为R-O-和-OH,而内酯单体与起始剂的比例决定了所得聚内酯的目标分子量。在有引发剂的条

件下,有机脲阴离子开环聚合为活性聚合,所得的聚合物分子量和末端结构可控、分子量分布窄。其中聚酯末端结构和分子量的可控分布,可通过核磁共振(NMR)和体积排阻色谱仪(SEC)进行检测。

[0010] 本发明提供了一种基于双官能催化剂催化环状单体开环聚合制备聚酯类化合物的方法:在醇类引发剂存在下,采用式I或式II的亚胺酚型有机脲阴离子催化式III、式IV或式V的环状单体进行开环聚合反应,得到聚酯类化合物,



[0012] 其中:

[0013] (1)所述的亚胺酚型有机脲阴离子由有机强碱与亚胺酚型有机脲分子反应得到, R^1 独立地选自碳原子数1-6的含支链或不含支链的烷基、苯基、苄基、甲苯基、对叔丁基甲苯基、单取代或多取代的苯基、单取代或多取代的苄基,所述的单取代或多取代的取代基为叔丁基、甲氧基、三氟甲基;优选地, R^1 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、苯基、苄基、甲苯基、对叔丁基甲苯基、对甲氧基苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基;

[0014] 式I的亚胺酚型有机脲阴离子的制备方法为:

[0015] 步骤一,将反式-1,2-环己二胺添加到乙醚中,再向溶液中添加氯化氢乙醚溶液,经过滤得到反式-1,2-环己二胺-盐酸盐;

[0016] 步骤二,以二氯甲烷作溶剂,将步骤一制得的反式-1,2-环己二胺-盐酸盐与异氰酸酯添加到二氯甲烷中进行反应,待反应后向溶液中添加NaOH溶液,经萃取过滤层析后得到有机脲中间体;

[0017] 步骤三,以甲醇作溶剂,将步骤二制得的有机脲中间体与酚羟基取代的苯甲醛进行反应,得到有机脲;

[0018] 步骤四:以THF作溶剂,将步骤三制得的有机脲与有机强碱添加到THF中进行反应,得到式I的亚胺酚型有机脲阴离子;

[0019] 式II的亚胺酚型有机脲阴离子的制备方法为:

[0020] 步骤一,将乙二胺添加到乙醚中,再向溶液中添加氯化氢乙醚溶液,经过滤得到乙二胺-盐酸盐;

[0021] 步骤二,以二氯甲烷作溶剂,将步骤一制得的乙二胺-盐酸盐与异氰酸酯添加到二氯甲烷中进行反应,待反应后向溶液中添加NaOH溶液,经萃取过滤层析后得到有机脲中间体;

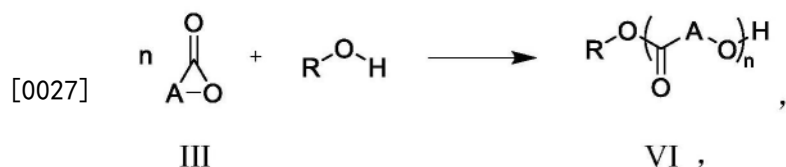
[0022] 步骤三,以甲醇作溶剂,将步骤二制得的有机脲中间体与酚羟基取代的苯甲醛进行反应,得到有机脲;

[0023] 步骤四:以THF作溶剂,将步骤三制得的有机脲与有机强碱添加到THF中进行反应,得到式II的亚胺酚型有机脲阴离子。

[0024] (2)所述的醇类引发剂采用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、苯甲醇、苯乙醇、苯丙醇、乙二醇、缩乙二醇或季戊四醇；

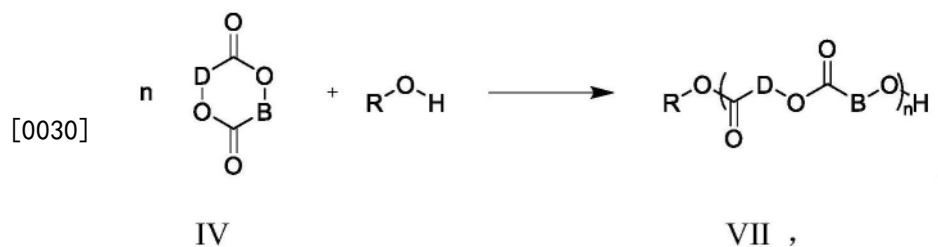
[0025] (3)所述的有机强碱选自有机胍碱、有机胍碱或磷腈碱,其中有机胍碱可选择1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),有机胍碱可选择7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD),磷腈碱可选择2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷(BEMP)、(叔丁基亚氨基)三(吡咯烷)磷(BTPP)、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2Λ⁵,4Λ⁵-连二(磷氮基化合物)(t-Bu-P₂)或1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-二[三(二甲氨基)-正磷亚基氨基]-2Λ⁵,4Λ⁵-连二(磷氮基化合物)(t-Bu-P₄)。

[0026] (4)所述的式III所示的环状单体,在醇类引发剂存在下,采用式I或式II的亚胺酚型有机胍阴离子发生开环聚合反应,生成式VI结构的聚酯:



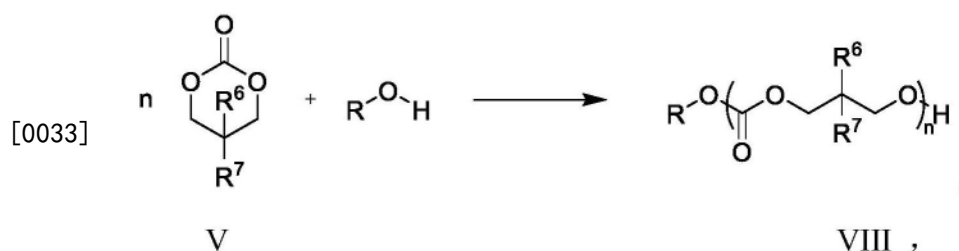
[0028] 式III中的A为 $[-(\text{CR}^2\text{R}^3)-]_N$,N为2~10的整数; R^2 、 R^3 独立地选自H,具有1~5个碳原子的烷基或具有1~5个碳原子并被卤原子或羟基取代的烷基;优选地,式III的环状单体为β-丙内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯、γ-氯-δ-戊内酯、ε-己内酯、δ-己内酯、2-氯-ε-己内酯;

[0029] 所述的式IV所示的环状单体,在醇类引发剂存在下,采用式I或式II的亚胺酚型有机胍阴离子发生开环聚合反应,生成式VII结构的聚酯:



[0031] 式IV中的D、B为 $[-(\text{CR}^4\text{R}^5)-]_N$,N为1~10的整数,D和B独立地选自H,具有1~5个碳原子的烷基或具有1~5个碳原子并被卤原子或羟基取代的烷基中;优选地,式IV的环状单体为乙交酯、L-丙交酯、D-丙交酯、3,6-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮;

[0032] 所述的式V所示的环状单体,在醇类引发剂存在下,采用式I或式II的亚胺酚型有机胍阴离子发生开环聚合反应,生成式VIII结构的聚酯:



[0034] 式V中的 R^6 、 R^7 独立地选自H、具有1~5个碳原子的烷基或具有1~5个碳原子并被卤原子或羟基取代的烷基;优选地,式V的环状单体为三亚甲基碳酸酯、羟基三亚甲基碳酸酯、

氯代三亚甲基碳酸酯。

[0035] (5) 所述的开环聚合反应的反应条件为:反应温度为0~60摄氏度,优选为20~40摄氏度,特别优选为25~30摄氏度;反应时间为0.5~30分钟,优选为1~15分钟,特别优选为2~7分钟;环状单体与催化剂反应投料摩尔比为5~500,优选为20~300,特别优选为30~200。

[0036] 本发明的有益效果在于:

[0037] (1) 本发明所用催化剂合成方法简单,原料方便易得。

[0038] (2) 本发明提供了一种可以在相对温和的条件下,快速高效的合成脂肪族聚酯的方法。

[0039] (3) 本发明所使用的催化剂不含金属,所得产物无金属残留,在生物医药等领域有巨大的应用前景;并且催化剂不含卤素,有利于进一步的工业应用研究。

[0040] (4) 此工艺可根据需求,受控的合成目标分子量的产品聚酯,产品产率高,无单体残留,产品外观干净无杂质。

附图说明

[0041] 图1.有机脲1的¹H NMR谱图

[0042] 图2.有机脲1的¹³C NMR谱图

[0043] 图3.有机脲1形成的脲阴离子的¹H NMR谱图

[0044] 图4.有机脲2的¹H NMR谱图

[0045] 图5.有机脲2的¹³C NMR谱图

[0046] 图6.有机脲3的¹H NMR谱图

[0047] 图7.有机脲3的¹³C NMR谱图

[0048] 图8.有机脲4的¹H NMR谱图

[0049] 图9.有机脲4的¹³C NMR谱图

[0050] 图10.有机脲5的¹H NMR谱图

[0051] 图11.有机脲5的¹³C NMR谱图

[0052] 图12.有机脲6的¹H NMR谱图

[0053] 图13.有机脲6的¹³C NMR谱图

[0054] 图14.实例1制备得到的聚乳酸的¹H NMR谱图;

[0055] 图15.实例1制备得到的聚乳酸在体积排阻色谱分析中的谱图;

[0056] 图16.实例6制备得到的聚三亚甲基碳酸酯的¹H NMR谱图;

[0057] 图17.实例6制备得到的聚三亚甲基碳酸酯体积排阻色谱分析中的谱图;

[0058] 图18.实例9制备得到的聚戊内酯的¹H NMR谱图;

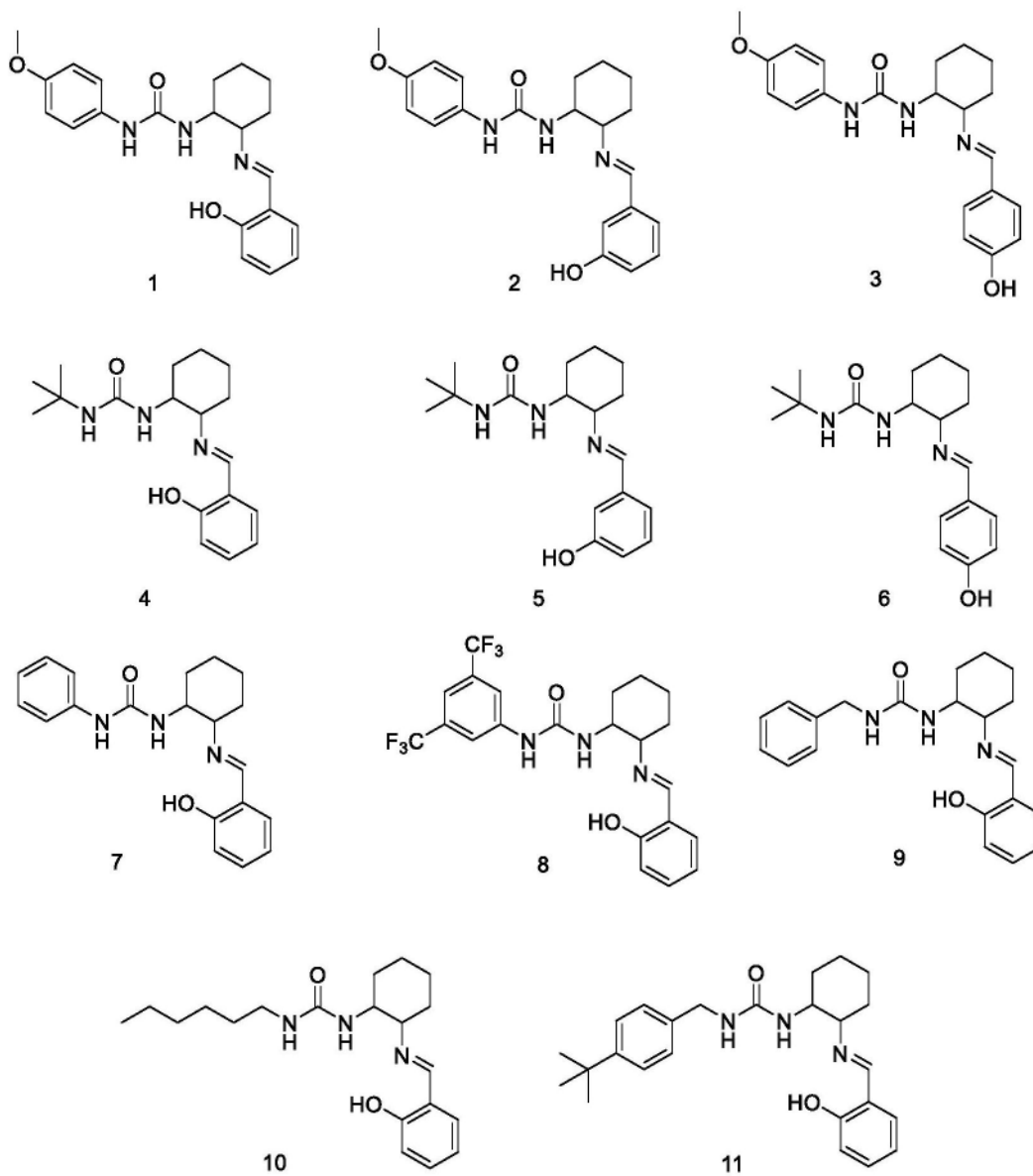
[0059] 图19.实例9制备得到的聚戊内酯体积排阻色谱分析中的谱图。

具体实施方式

[0060] 通过下列实施例可以进一步说明本发明,实施例是为了说明而非限制本发明的。本领域的任何普通技术人员都能够理解这些实施例不以任何方式限制本发明,可以对其做适当的修改和数据变换而不违背本发明的实质和偏离本发明的范围。

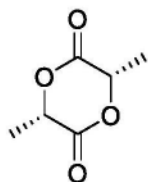
[0061] 实施例中所涉及的核磁共振氢谱采用布鲁克公司(Bruker)的Bruker Ascend TM-8400型核磁共振氢谱仪测定,所使用氘代试剂为氘代氯仿(CDCl_3)和氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6)。

[0062] 实施例中所用的亚胺酚型有机脲分子结构如下:

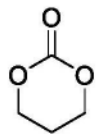


[0063]

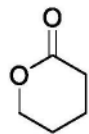
[0064] 实施例中所用的环状单体结构如下:



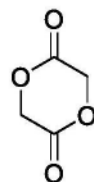
L-丙交酯



三亚甲基碳酸酯

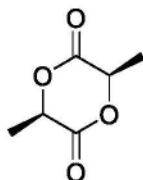


delta-戊内酯

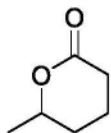


乙交酯

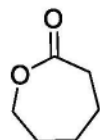
[0065]



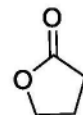
D-丙交酯



delta-己内酯



epsilon-己内酯



gamma-丁内酯

[0066] 实施例1

[0067] 在手套箱中,称取化合物1 (0.0551g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入BTTP (15.8μl, 0.05mmol)、苯丙醇 (6.9μl, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0068] 用另一个钳口瓶2称取L-丙交酯 (0.361g, 2.5mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25℃加热块上, 将钳口瓶2中L-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0069] 聚合反应开始8分钟后用苯甲酸淬灭反应, 将反应液倒入10ml的塑料离心管中, 加入冷甲醇析出。经离心机离心, 倒掉上清液后得到固体。将得到的固体用二氯甲烷溶解, 再加入冷甲醇析出, 重复以上操作2次, 最后将得到的固体进行真空干燥得到产物0.41g, 转化率97.6%, 聚L-丙交酯的数均分子量 M_n 为6050g/mol, 分子量分布PDI为1.10。(附图14、15)

[0070] 实施例2

[0071] 在手套箱中,称取化合物2 (0.0551g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₂ (25μl, 0.05mmol)、季戊四醇 (4.9μL, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0072] 用另一个钳口瓶2称取D-丙交酯 (0.432g, 3mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25℃加热块上, 将钳口瓶2中D-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0073] 12分钟后用苯甲酸淬灭反应, 将反应液倒入10ml的塑料离心管中, 加入冷甲醇析出。经离心机离心, 倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解, 再加入冷甲醇析出, 重复上述操作2次, 最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.33g, 转化率94.2%, 聚D-丙交酯的数均分子量 M_n 为6280g/mol, 分子量分布PDI为1.28。

[0074] 实施例3

[0075] 在手套箱中,称取化合物3 (0.0551g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₄ (62.5μl, 0.05mmol)、苯甲醇 (5.0μL, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0076] 用另一个钳口瓶2称取L-丙交酯 (0.361g, 2.5mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25℃加热块上, 将钳口瓶2中L-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0077] 18分钟后用苯甲酸淬灭反应, 将反应液倒入10ml的塑料离心管中, 加入冷甲醇析

出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.32g,转化率90.4%,聚L-丙交酯的数均分子量 M_n 为5890g/mol,分子量分布PDI为1.25。

[0078] 实施例4

[0079] 在手套箱中,称取化合物4 (0.0476g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入BTPP (15.8 μ l, 0.05mmol)、苯丙醇 (6.9 μ l, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0080] 用另一个钳口瓶2称取乙交酯 (0.290g, 2.5mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中乙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0081] 12分钟后用苯甲酸淬灭反应, 将反应液倒入10ml的塑料离心管中, 加入冷甲醇析出。经离心机离心, 倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解, 再加入冷甲醇析出, 重复上述操作2次, 最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.27g, 转化率95.6%, 聚乙交酯的数均分子量 M_n 为5480g/mol, 分子量分布PDI为1.19。

[0082] 实施例5

[0083] 在手套箱中, 称取化合物4 (0.0476g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中, 并用1ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₄ (62.5 μ l, 0.05mmol)、异丙醇 (3.5, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0084] 用另一个钳口瓶2称取L-丙交酯 (0.722g, 5mmol), 加入4ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中L-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0085] 20分钟后用苯甲酸淬灭反应, 将反应液倒入10ml的塑料离心管中, 加入冷甲醇析出。经离心机离心, 倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解, 再加入冷甲醇析出, 重复上述操作2次, 最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.65g, 转化率96.8%, 聚L-丙交酯的数均分子量 M_n 为13740g/mol, 分子量分布PDI为1.08。

[0086] 实施例6

[0087] 在手套箱中, 称取化合物1 (0.0551g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中, 并用0.5ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₂ (25 μ l, 0.05mmol)、异丙醇 (3.8 μ l, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0088] 用另一个钳口瓶2称取三亚甲基碳酸酯 (0.255g, 2.5mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中三亚甲基碳酸酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0089] 9分钟后用苯甲酸淬灭反应, 将反应液倒入10ml的塑料离心管中, 加入冷甲醇析出。经离心机离心, 倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解, 再加入冷甲醇析出, 重复上述操作2次, 最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.22g, 转化率97.6%, 聚三亚甲基碳酸酯的数均分子量 M_n 为4970g/mol, 分子量分布PDI为1.10。(附图16、17)

[0090] 实施例7

[0091] 在手套箱中, 称取化合物5 (0.0476g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中, 并用0.5ml的THF溶解。随后加入BEMP (15.8 μ l, 0.05mmol)、异丙醇 (3.8 μ l, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0092] 用另一个钳口瓶2称取三亚甲基碳酸酯 (0.255g, 2.5mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中三亚甲基碳酸酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0093] 15分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.22g,转化率95.8%,聚三亚甲基碳酸酯的数均分子量 M_n 为4860g/mol,分子量分布PDI为1.23。

[0094] 实施例8

[0095] 在手套箱中,称取化合物6 (0.0476g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用1ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₂ (25.0 μ l, 0.05mmol)、正丁醇 (4.6 μ L, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0096] 用另一个钳口瓶2称取乙交酯 (0.580g, 5mmol), 加入4ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中乙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0097] 15分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.52g,转化率95.7%,聚乙交酯的数均分子量 M_n 为1080g/mol,分子量分布PDI为1.16。

[0098] 实施例9

[0099] 在手套箱中,称取化合物1 (0.0551g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₄ (62.5 μ l, 0.05mmol)、苯甲醇 (5.0 μ l, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0100] 用另一个钳口瓶2称取 δ -戊内酯 (1.38mL, 5mmol), 加入2ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中 δ -戊内酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0101] 6分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷乙醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物1.02g,转化率94.7%,聚 δ -戊内酯的数均分子量 M_n 为9350g/mol,分子量分布PDI为1.25。(附图18、19)。

[0102] 实施例10

[0103] 在手套箱中,称取化合物4 (0.0476g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用1ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₂ (25.0 μ l, 0.05mmol)、苯丙醇 (6.9 μ l, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0104] 用另一个钳口瓶2称取L-丙交酯 (1.444g, 10mmol), 加入4ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中L-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中, 搅拌反应。

[0105] 18分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物1.10g,转化率95.6%,聚L-丙交酯的数均分子量 M_n 为2680g/mol,分子量分布PDI为1.24。

[0106] 实施例11

[0107] 在手套箱中,称取化合物1 (0.0551g, 0.15mmol) 加入到钳口瓶1中,并用0.25ml的THF溶解。随后加入BTPP (15.8 μ l, 0.05mmol)、苯甲醇 (5.0 μ l, 0.05mmol) 搅拌均匀。

[0108] 用另一个钳口瓶2称取 ϵ -己内酯 (0.2854g, 2.5mmol), 加入1ml THF, 轻微震荡溶解。钳紧瓶盖, 迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上, 将钳口瓶2中 ϵ -己内酯吸出并注射到钳口瓶1

中,搅拌反应。

[0109] 20分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.21g,转化率93.4%,聚 ϵ -己内酯的数均分子量 M_n 为2600g/mol,分子量分布PDI为1.08。

[0110] 实施例12

[0111] 在手套箱中,称取化合物(7)(0.0506g,0.15mmol)加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的DCM溶解。随后加入BEMP(15.8 μ l,0.05mmol)、苯乙醇(6.0 μ l,0.05mmol)搅拌均匀。

[0112] 用另一个钳口瓶2称取 γ -丁内酯(0.215g,2.5mmol),加入2ml THF,轻微震荡溶解。钳紧瓶盖,迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上,将钳口瓶2中 γ -丁内酯吸出并注射到钳口瓶1中,搅拌反应。

[0113] 23分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.49g,转化率92%,聚 γ -丁内酯的数均分子量 M_n 为3800g/mol,分子量分布PDI为1.21。

[0114] 实施例13

[0115] 在手套箱中,称取化合物(8)(0.1420g,0.3mmol)加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的甲苯溶解。随后加入t-Bu-P₂(50 μ l,0.1mmol)、叔丁醇(4.78 μ l,0.05mmol)搅拌均匀。

[0116] 用另一个钳口瓶2称取 δ -己内酯(0.285g,2.5mmol),加入2ml THF,轻微震荡溶解。钳紧瓶盖,迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上,将钳口瓶2中 δ -己内酯吸出并注射到钳口瓶1中,搅拌反应。

[0117] 17分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.23g,转化率98.2%,聚 δ -己内酯的数均分子量 M_n 为2900g/mol,分子量分布PDI为1.08。

[0118] 实施例14

[0119] 在手套箱中,称取化合物(9)(0.1054g,0.3mmol)加入到钳口瓶1中,并用1.0ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₂(50 μ l,0.1mmol)、苯丙醇(6.9 μ l,0.1mmol)搅拌均匀。

[0120] 用另一个钳口瓶2称取d-丙交酯(0.7207g,5.0mmol),加入4ml DCM,轻微震荡溶解。钳紧瓶盖,迅速将反应瓶置于25 $^{\circ}$ C加热块上,将钳口瓶2中d-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中,搅拌反应。

[0121] 9分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.64g,转化率94.6%,聚d-丙交酯的数均分子量 M_n 为6500g/mol,分子量分布PDI为1.12。

[0122] 实施例15

[0123] 在手套箱中,称取化合物(10)(0.0518g,0.15mmol)加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入BTPP(15.8 μ l,0.05mmol)、苯丙醇(6.9 μ l,0.05mmol)搅拌均匀。

[0124] 用另一个钳口瓶2称取 δ -戊内酯(1.38mL,5mmol),加入4ml THF,轻微震荡溶解。钳

紧瓶盖,迅速将反应瓶置于25℃加热块上,将钳口瓶2中 δ -戊内酯吸出并注射到钳口瓶1中,搅拌反应。

[0125] 40分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.41g,转化率89.2%,聚 δ -戊内酯的数均分子量 M_n 为8400g/mol,分子量分布PDI为1.29。

[0126] 实施例16

[0127] 在手套箱中,称取化合物(11)(0.0611g,0.15mmol)加入到钳口瓶1中,并用0.5ml的THF溶解。随后加入t-Bu-P₄(62.5 μ l,0.05mmol)、苯乙醇(6.0 μ l,0.05mmol)搅拌均匀。

[0128] 用另一个钳口瓶2称取1-丙交酯(0.361g,2.5mmol),加入2ml THF,轻微震荡溶解。钳紧瓶盖,迅速将反应瓶置于25℃加热块上,将钳口瓶2中1-丙交酯吸出并注射到钳口瓶1中,搅拌反应。

[0129] 7分钟后用苯甲酸淬灭反应,将反应液倒入10ml的塑料离心管中,加入冷甲醇析出。经离心机离心,倒掉上清液后得到固体。固体用二氯甲烷溶解,再加入冷甲醇析出,重复上述操作2次,最后得到的固体进行真空干燥得到产物0.33g,转化率96.5%,聚1-丙交酯的数均分子量 M_n 为6400g/mol,分子量分布PDI为1.15。

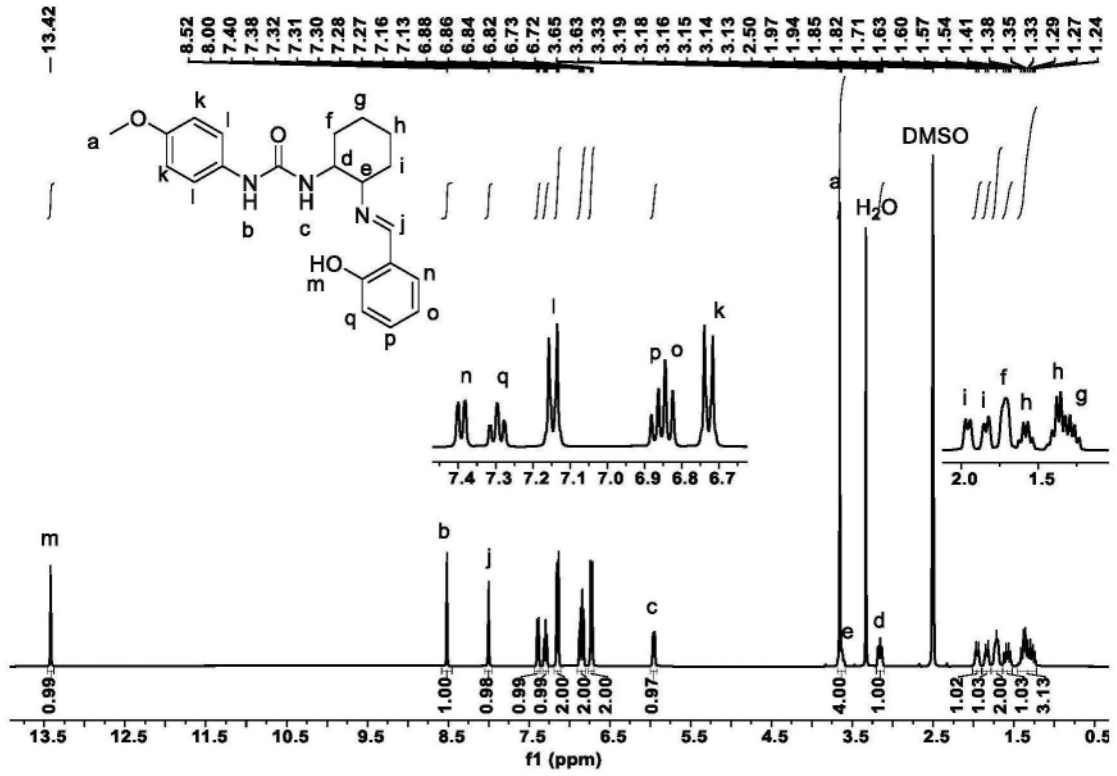


图1

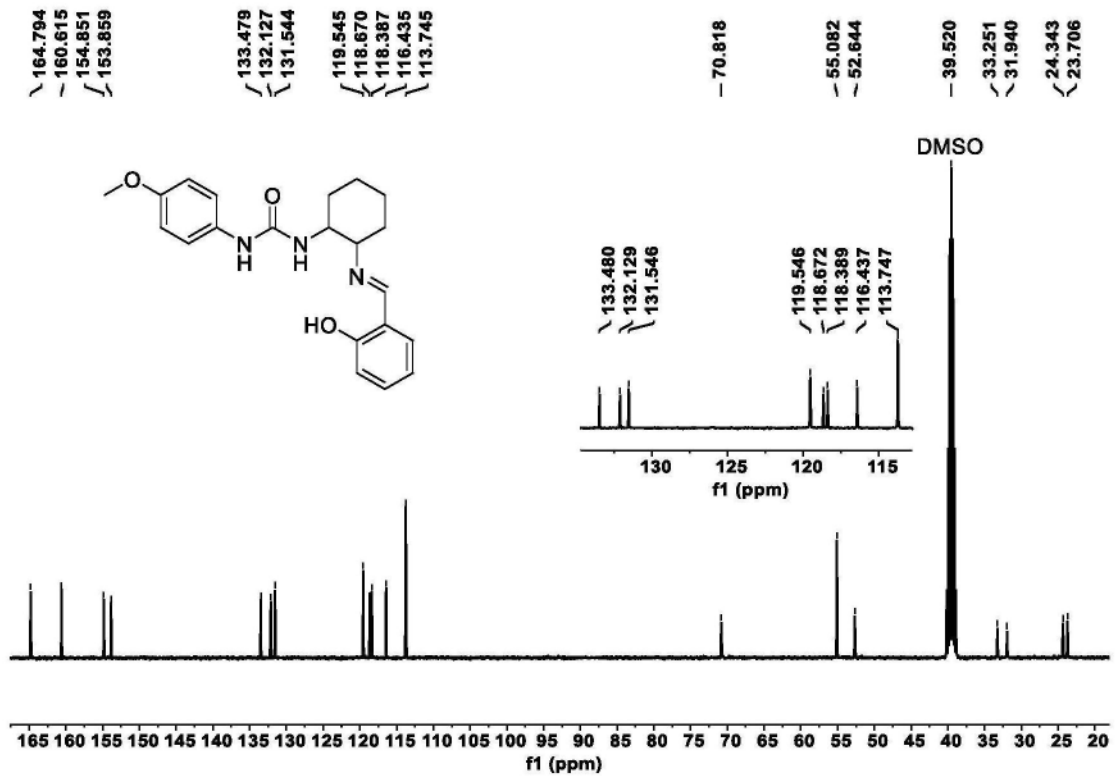


图2

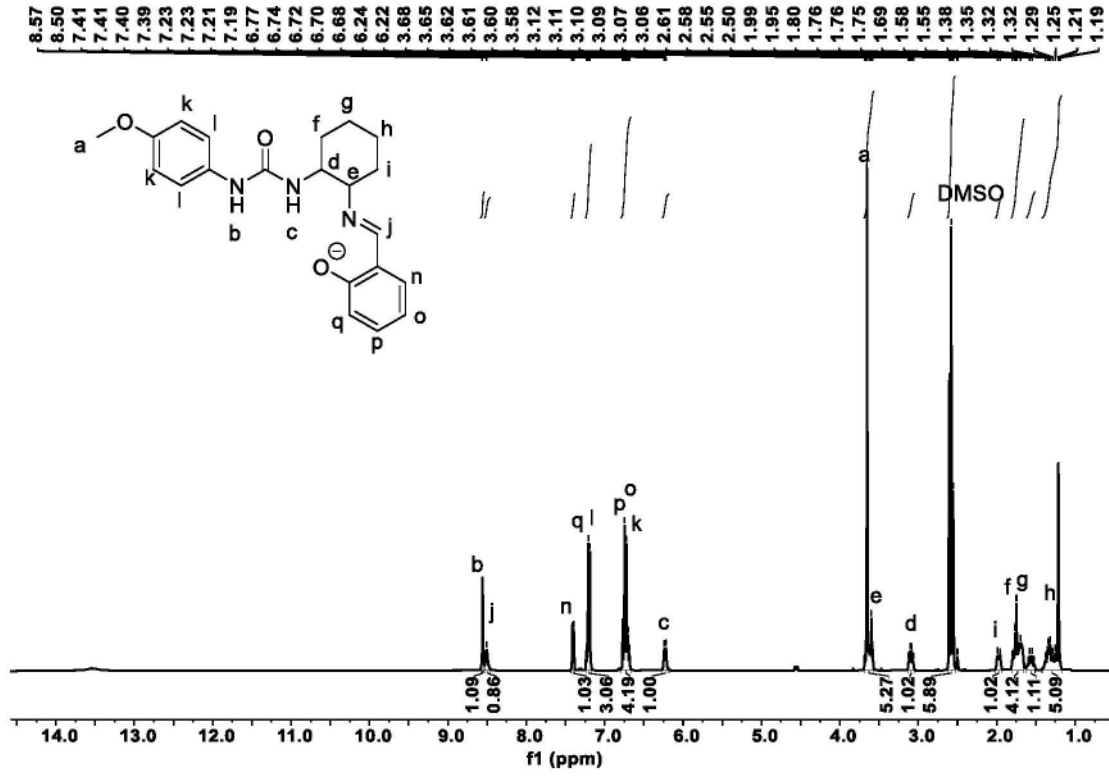


图3

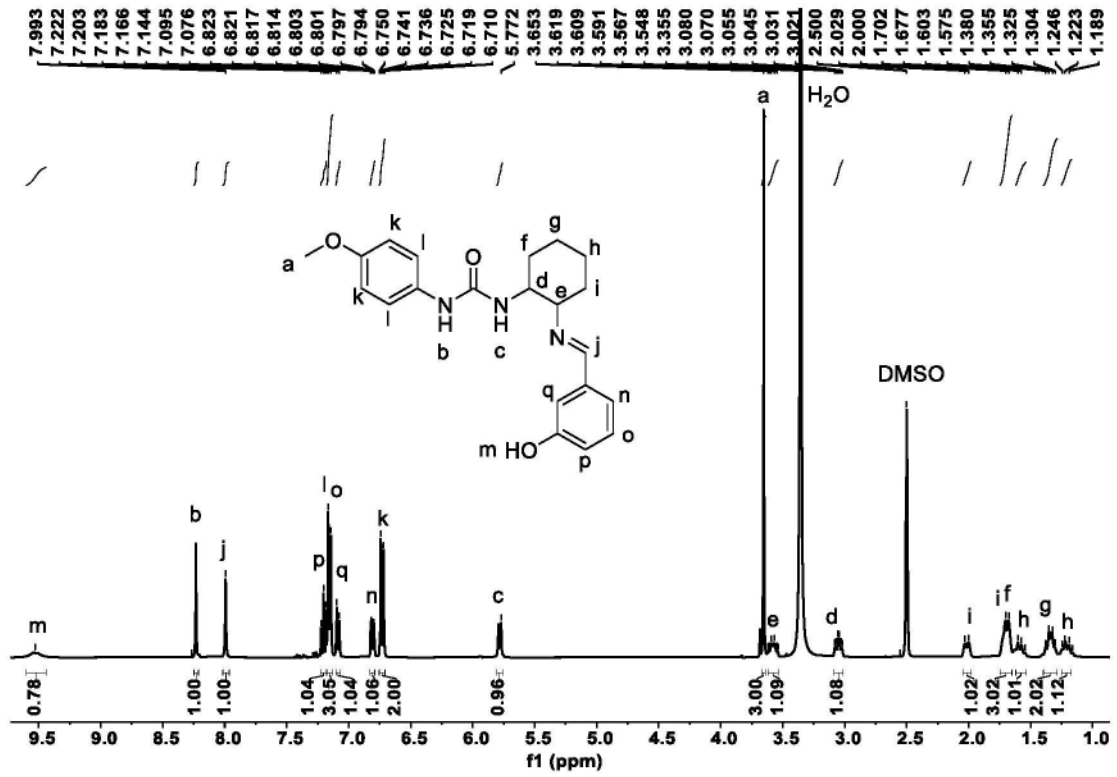


图4

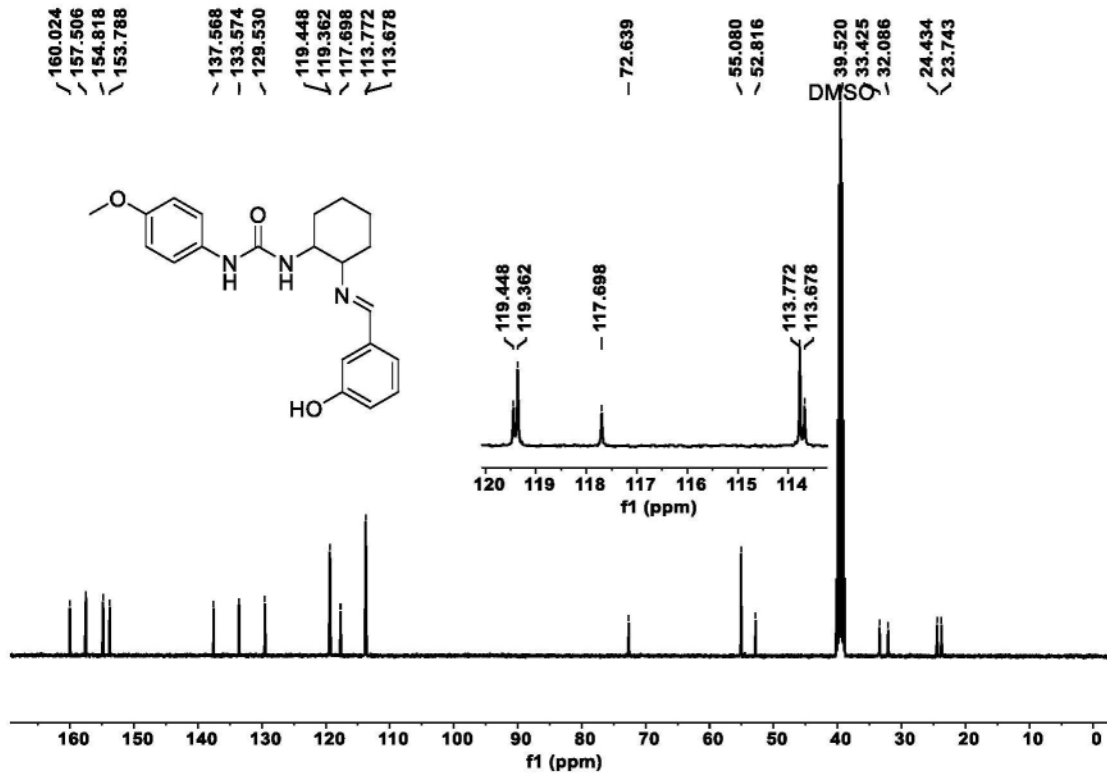


图5

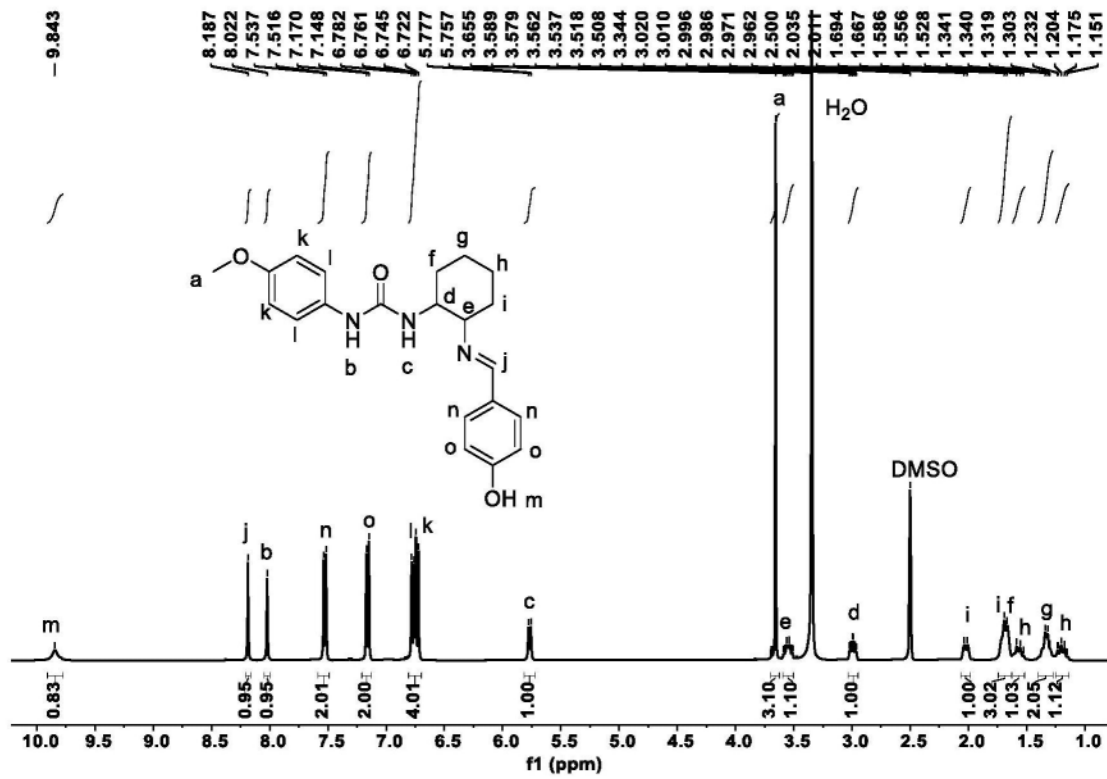


图6

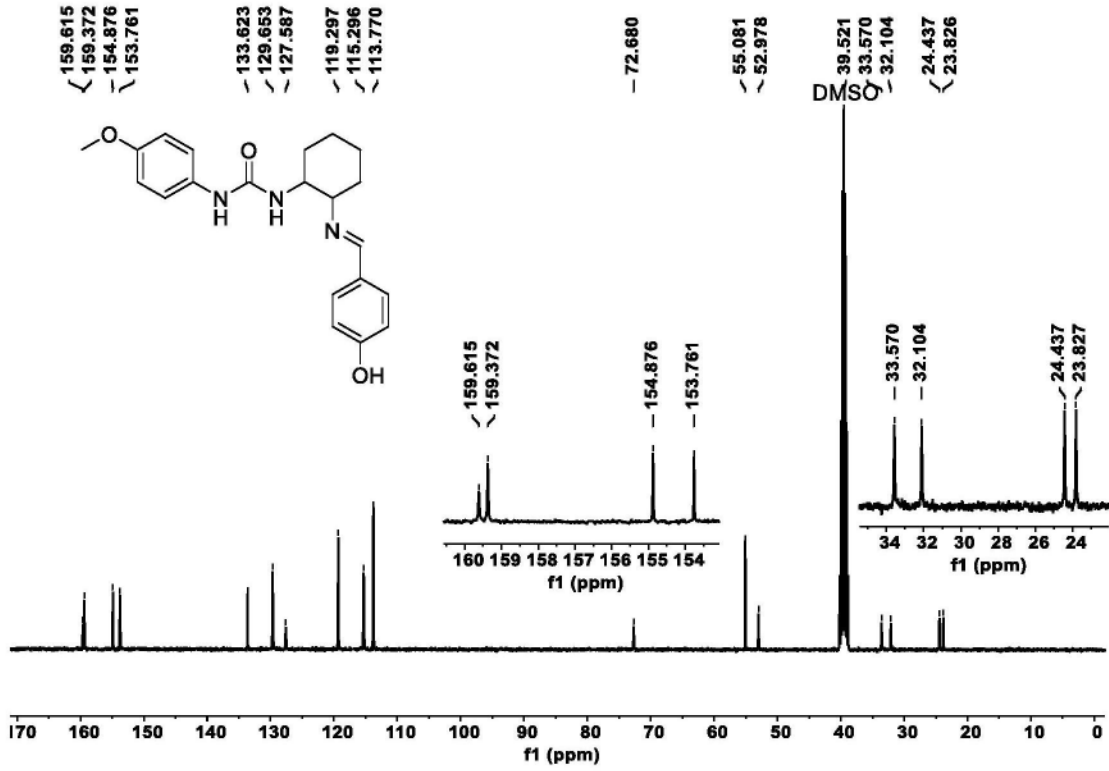


图7

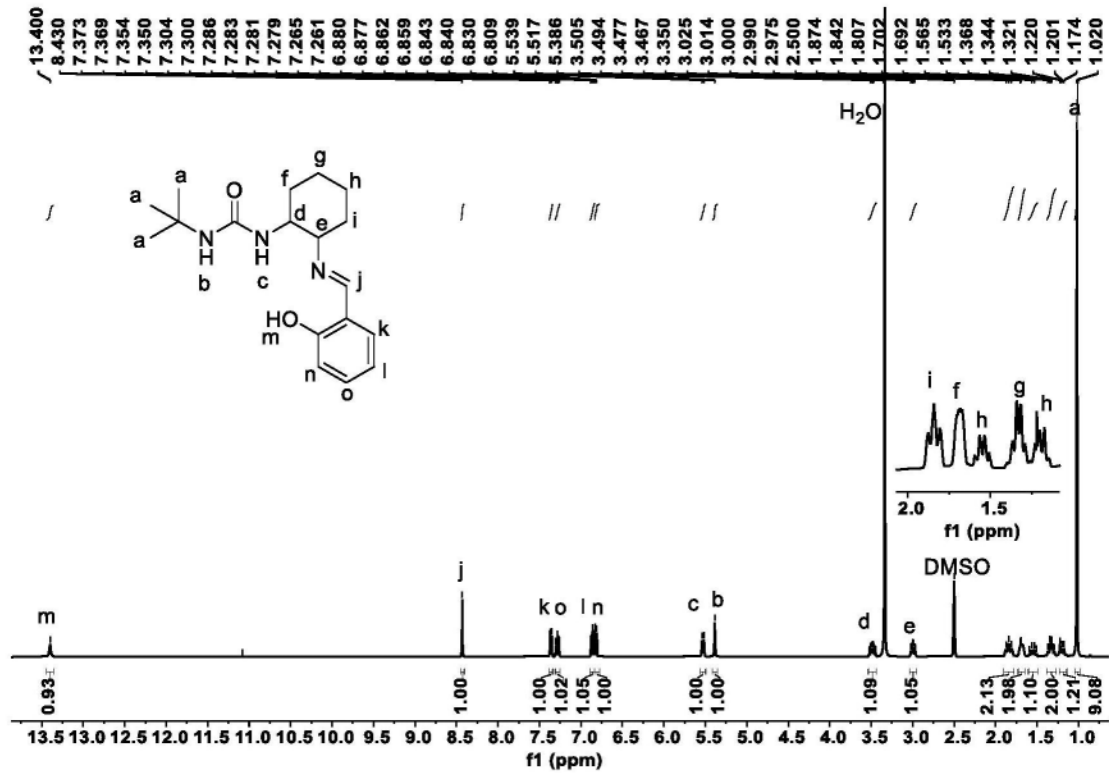


图8

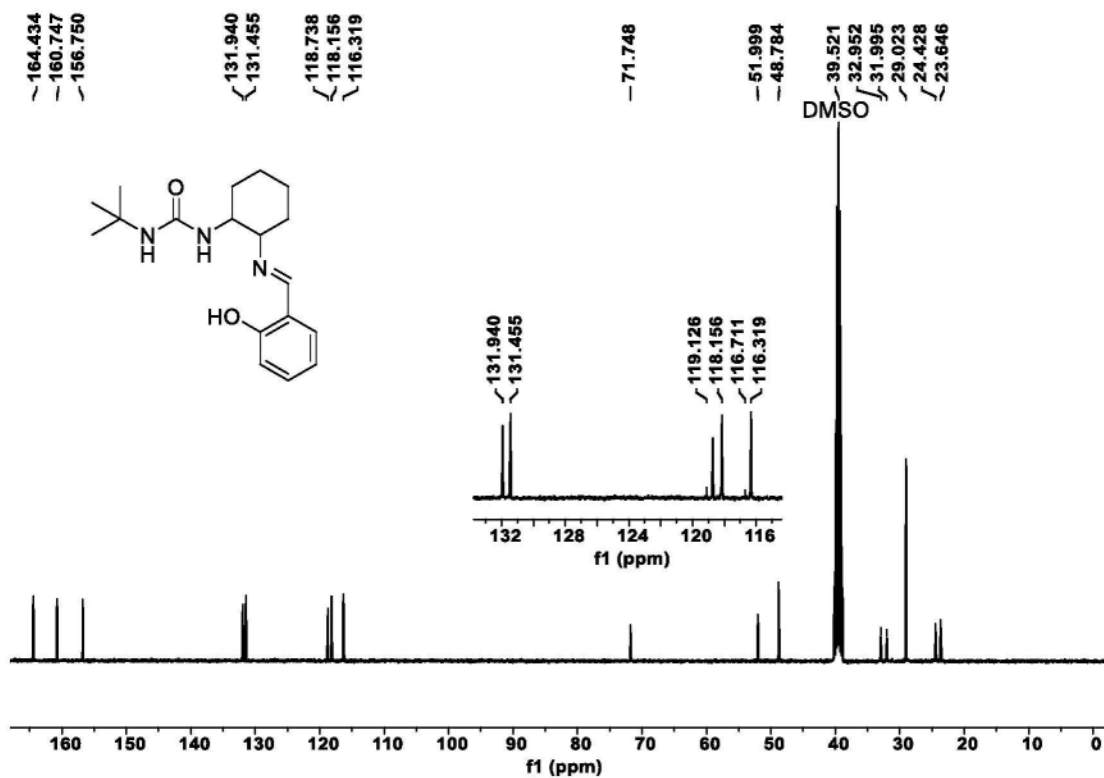


图9

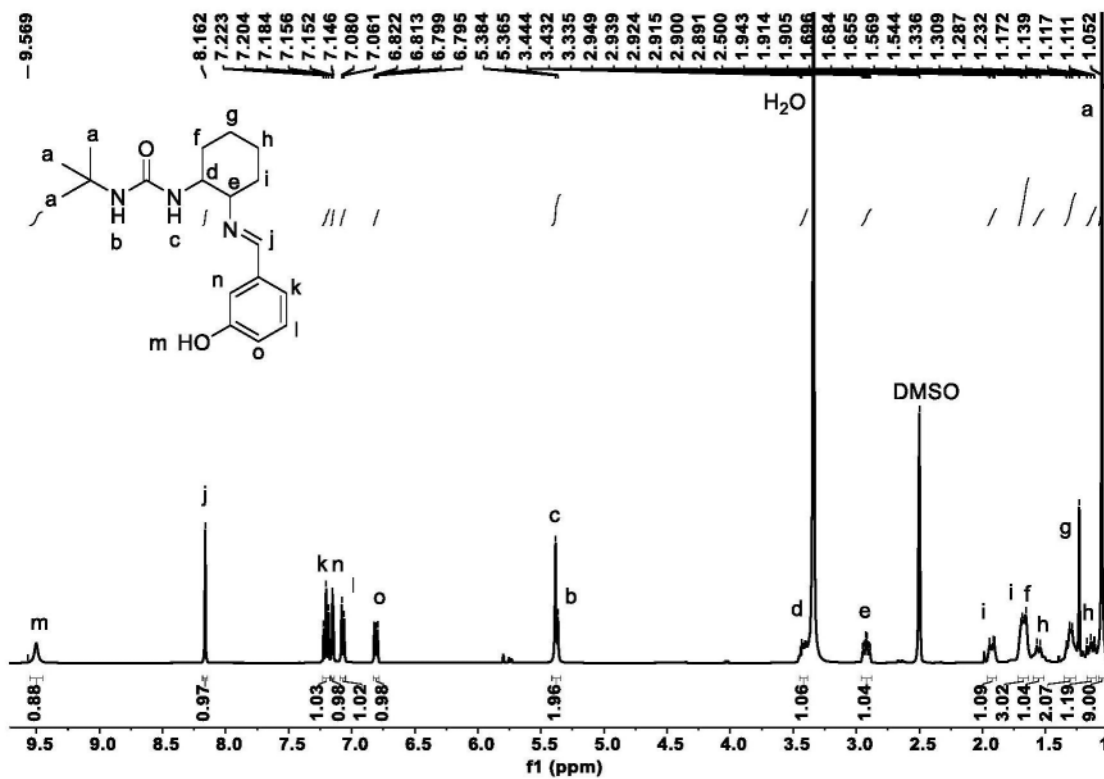


图10

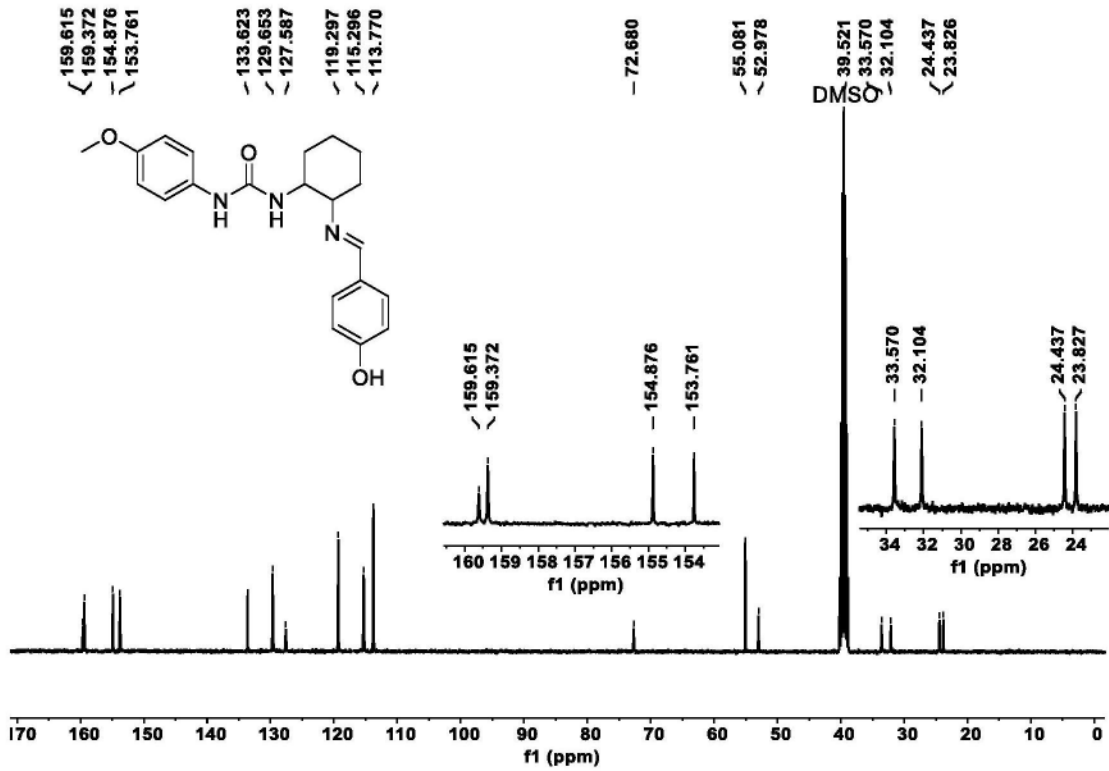


图11

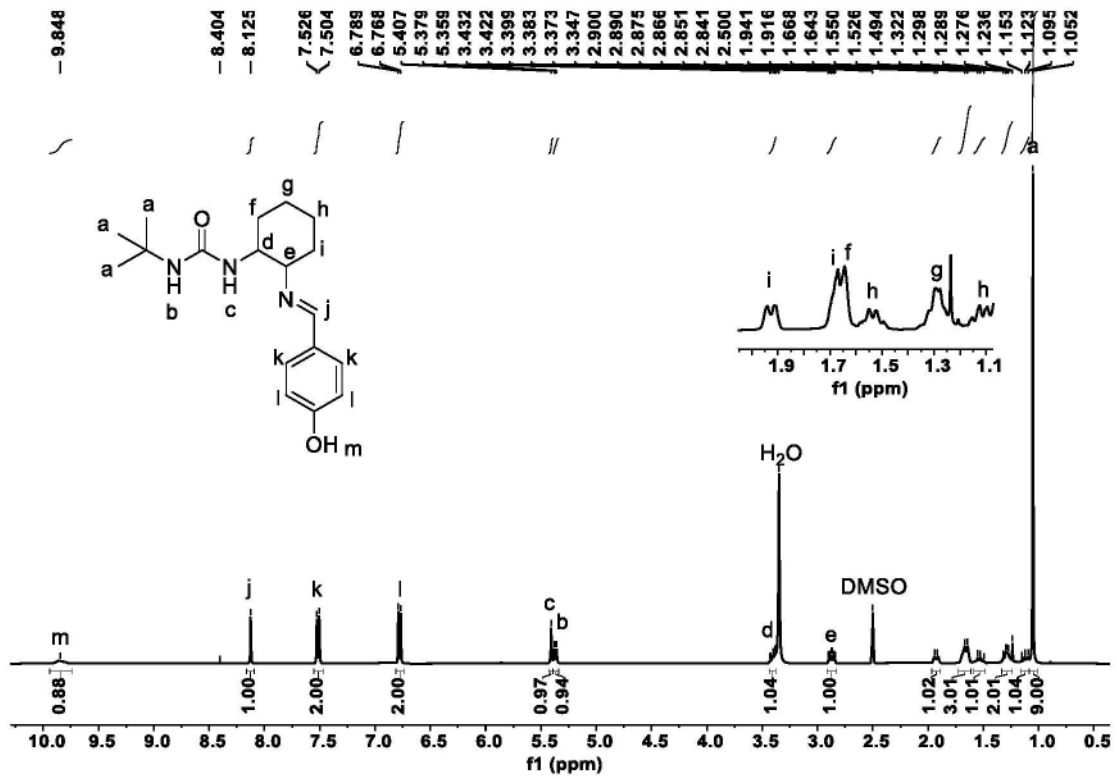


图12

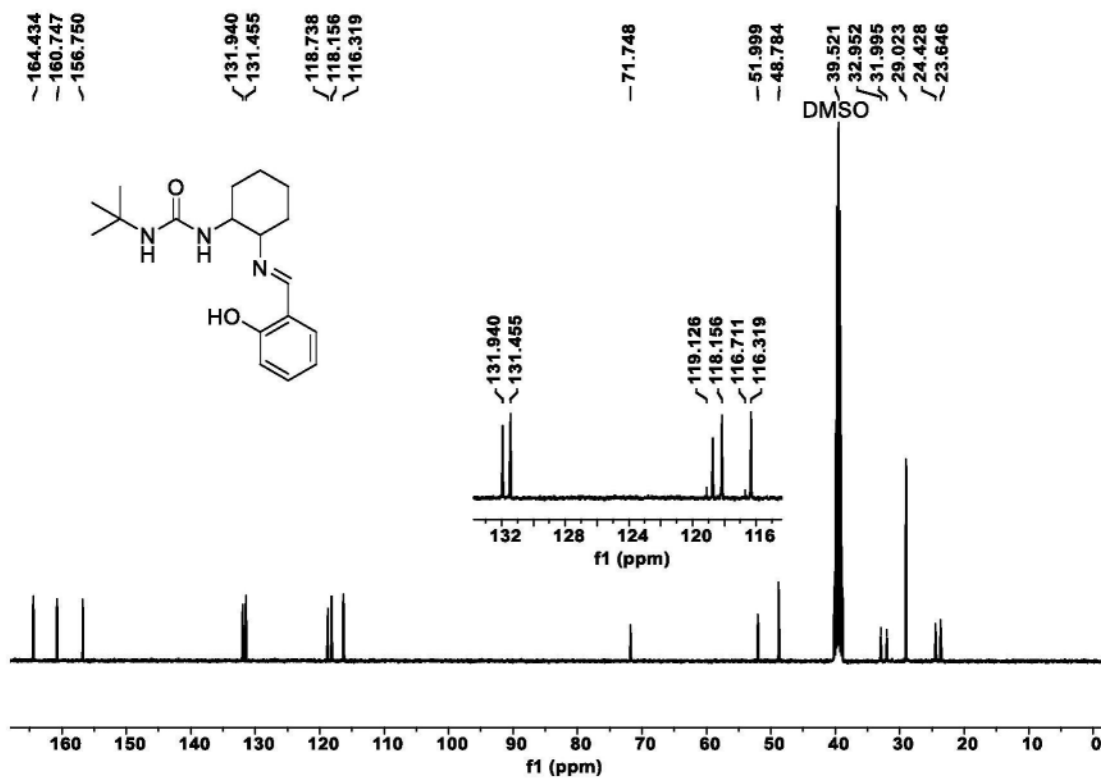


图13

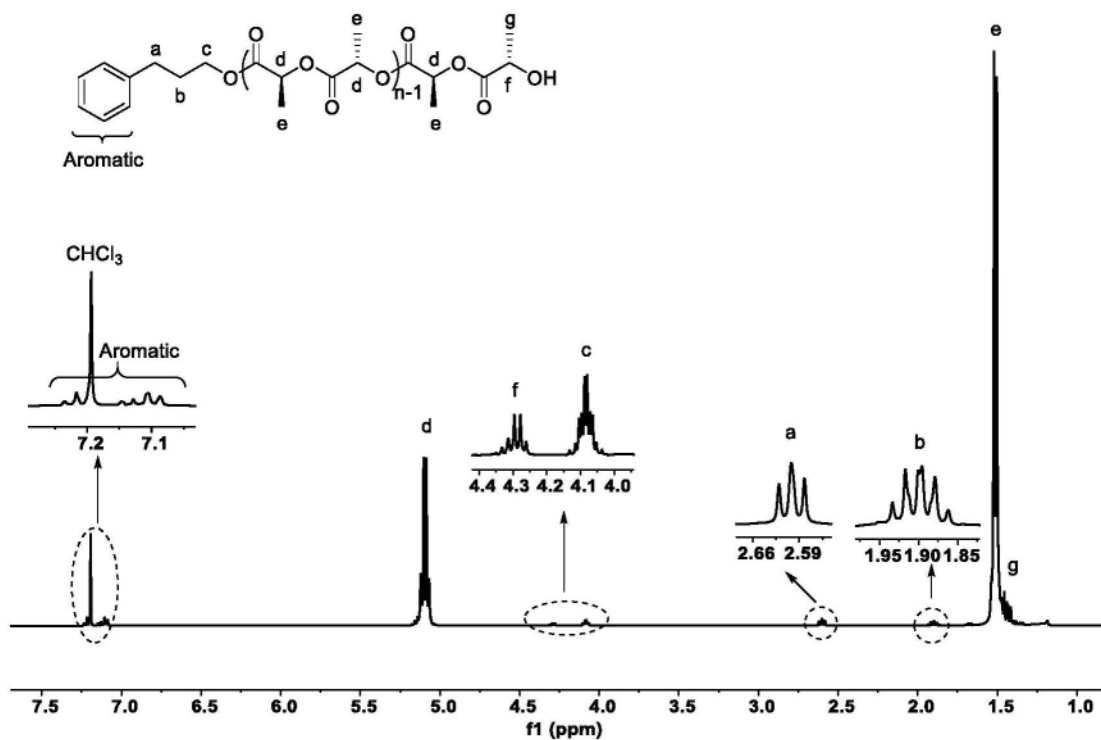


图14

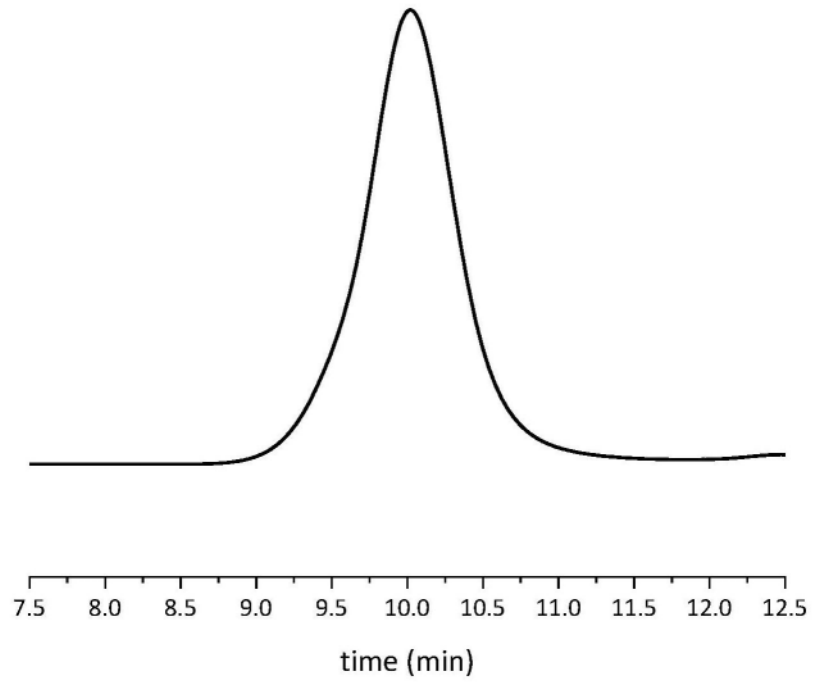


图15

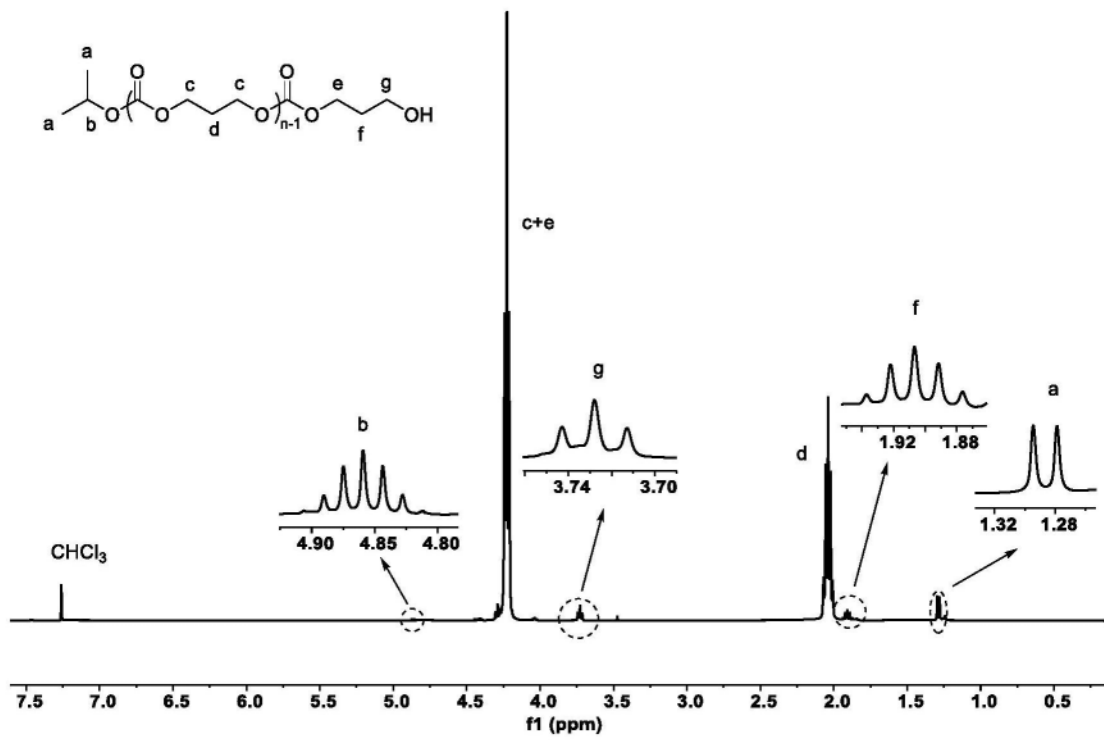


图16

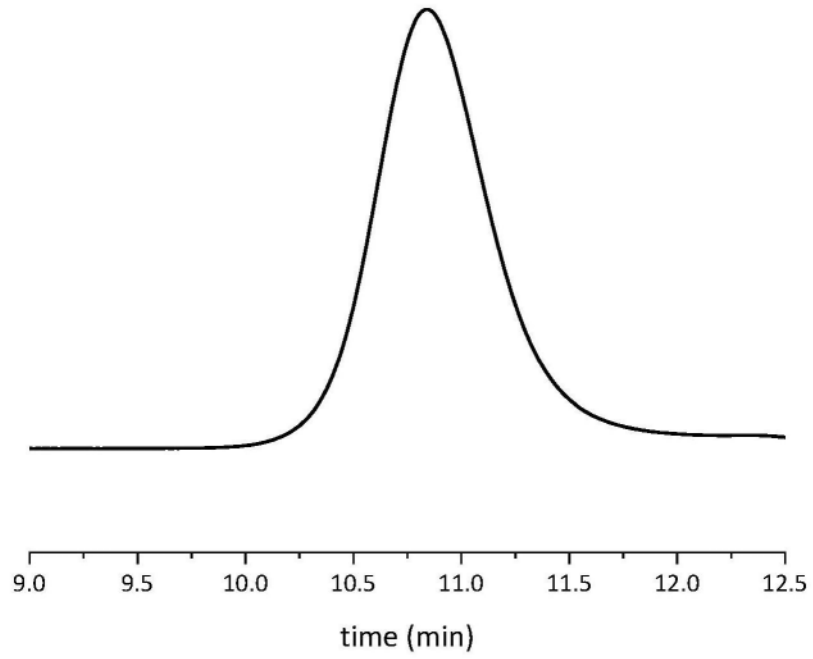


图17

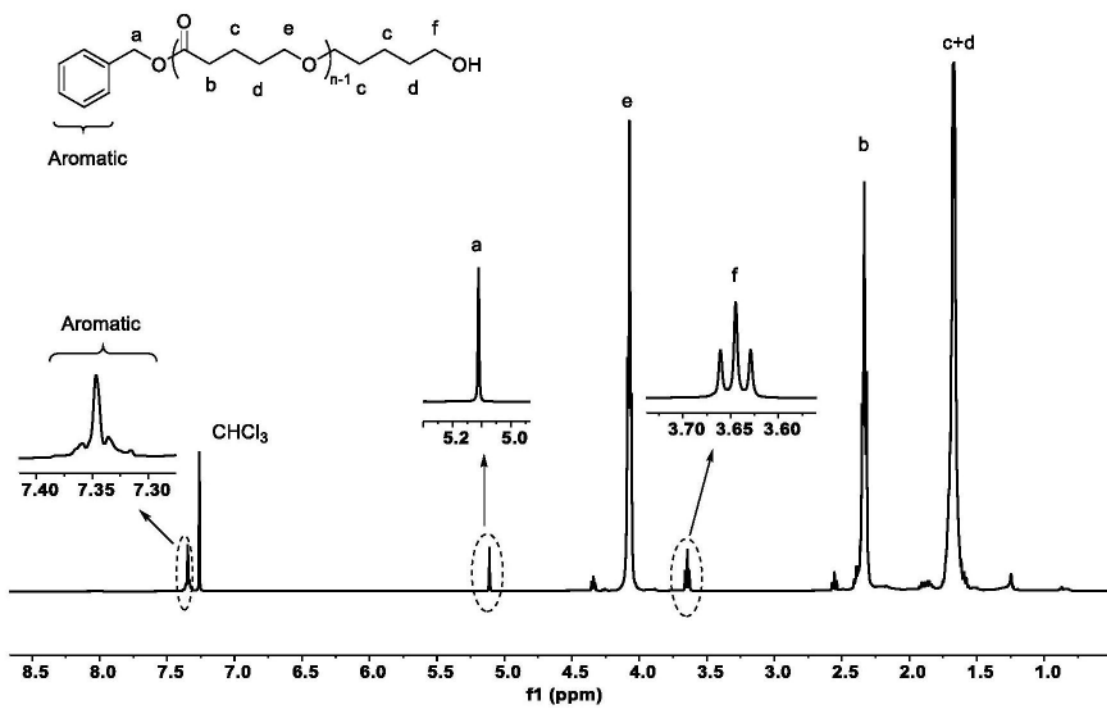


图18

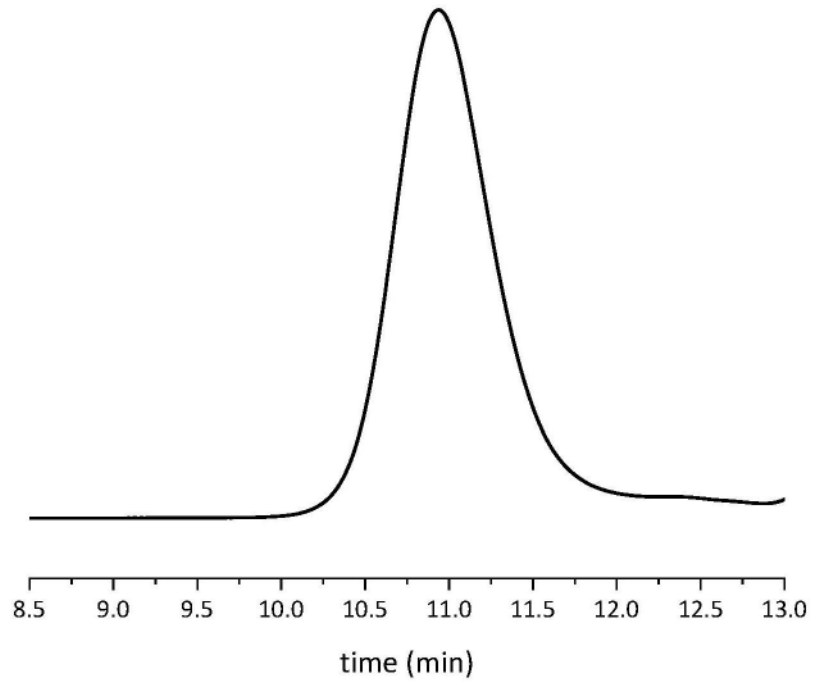


图19