

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 63/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133350.2

[43]公开日 2002年7月24日

[11]公开号 CN 1359961A

[22]申请日 2001.10.26 [21]申请号 01133350.2
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72]发明人 唐 涛 崔冬梅 陈文启 黄葆同

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法

[57]摘要

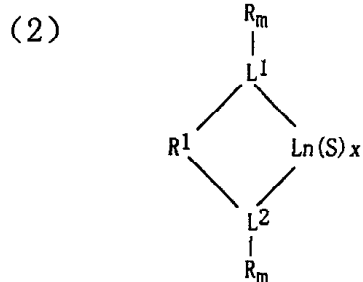
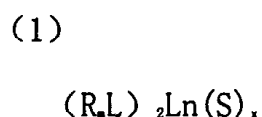
本发明属于二价茂稀土配合物催化丙交酯进行本体及溶液开环聚合的方法。该方法中丙交酯本体开环聚合在 100-150℃ 进行,反应 1-3 小时后,单体转化率可达 100%。丙交酯溶液开环聚合时所用溶剂为四氢呋喃或甲苯,在四氢呋喃溶液中,丙交酯开环聚合反应可在室温至 70℃ 进行,反应 3-15 小时后单体转化率可达 100%;在甲苯溶剂中丙交酯开环聚合反应可在 50-100℃ 进行,反应 1-2 小时后单体转化率可达到 100%。产物的分子量由单体与引发剂的摩尔比控制,得到的聚丙交酯的构型保持。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法，其特征在于选择的茂稀土配合物具有如下结构：



其中 R_m 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基， $m=1$ 或 2 ， L 为环戊二烯基、茚基或芴基； Ln 为钐或铈， $(S)_x$ 为溶剂， R^1 为乙基 $-(CH_2CH_2)-$ ， L^1 和 L^2 为环戊二烯基、茚基或芴基， L^1 与 L^2 可以相同，也可以不同；

工艺过程如下：

左旋丙交酯和外旋丙交酯本体聚合方法：二价稀土茂配合物为催化剂，单体与催化剂的摩尔比 $100-3000$ ，反应温度为 $110-210^\circ C$ ，反应时间为 $0.5-2$ 小时；

左旋丙交酯和外旋丙交酯的溶液聚合方法：采用的溶剂为甲苯或四氢呋喃，单体浓度为 $15-50wt\%$ ，聚合反应温度为 $50-110^\circ C$ ，单体与催化剂的摩尔比为 $300-2000$ ，反应时间为 $1-8$ 小时；

反应结束后冷却，用 10% 盐酸的氯仿溶液终止反应，得到淡黄色固体产物；其中左旋丙交酯聚合物的旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -123- -149$ 。

2. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法, 其特征在于其中 R_n 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基, $m=1$ 或 2 , L 为环戊二烯基、茛基或苈基; L_n 为钐, $(S)_x$ 为溶剂, R^1 为乙基 $-(CH_2CH_2)-$, L^1 和 L^2 为环戊二烯基、茛基或苈基, L^1 与 L^2 可以相同, 也可以不同。

3. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法, 其特征在于其中 R_n 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基, $m=1$ 或 2 , L 为环戊二烯基或茛基; L_n 为镱, $(S)_x$ 为溶剂, R^1 为乙基 $-(CH_2CH_2)-$, L^1 和 L^2 为环戊二烯基或茛基, L^1 与 L^2 可以相同, 也可以不同。

4. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法, 其特征在于其中 R_n 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基, $m=1$ 或 2 , L 为环戊二烯基或茛基; L_n 为镱, $(S)_x$ 为溶剂, R^1 为乙基 $-(CH_2CH_2)-$, L^1 为环戊二烯基或茛基。

5. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法, 其特征在于其中 R_n 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基, $m=1$ 或 2 , L 为环戊二烯基、茛基或苈基; L_n 为钐, $(S)_x$ 为溶剂, R^1 为乙基 $-(CH_2CH_2)-$, L^2 为环戊二烯基、茛基或苈基。

6. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法, 其特征在于其中 R_n 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基, $m=1$ 或 2 , L 为环戊二烯基或茛基; L_n 为镱,

(S)_x为溶剂，R¹为乙基 -(CH₂CH₂)-，L¹和L²同时为环戊二烯基。

7. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法，其特征在于其中 R_n为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基，m=1 或 2，L 为环戊二烯基或茚基；Ln 为镱，(S)_x为溶剂，R¹为乙基 -(CH₂CH₂)-，L¹和L²同时为茚基。

8. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法，其特征在于其中 R_n为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基，m=1 或 2，L 为环戊二烯基、茚基或芴基；Ln 为钐，(S)_x为溶剂，R¹为乙基 -(CH₂CH₂)-，L¹和L²同时为芴基。

9. 如权利要求 1 所述的二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法，其特征在于采用的溶剂为甲苯或四氢呋喃。

说明书

二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法

技术领域：本发明属于二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合的方法。具体的是涉及采用本体聚合和溶液聚合实施方法实现二价茂稀土配合物催化丙交酯开环聚合。

背景技术：聚丙交酯是脂肪族聚酯中的重要一种，是一类可生物降解和具有生物相容性的材料，广泛用于医用器械来代替人体活性材料，可以修复、修理、取代损坏了的或被感染了的组织或同生物系统相互反应如临时骨架或支承（手术缝线、骨固定部件）、临时障碍（防止组织粘连），这种非持久性的材料可以水解而降解成能被人体吸收的产物而对器官的影响很小，同时也能减少手术的次数；在药物制剂领域作为缓释、控释或靶向制剂中的包衣成分。

聚酯材料的用途取决于它的组成和结构。如作为支撑材料，要求高分子量和高机械强度；而作为药用膜材，则应对药物有通透性。材料的组成和结构主要取决于合成它们的催化体系。丙交酯的聚合最早是用锡、铝、锌等的烷氧基化合物，但由于聚合机理决定的，催化剂共价连接在聚合物的链上，很难被除去，这会污染降解的环境，也许会导致在体内的积累，尤其是用于药物方面，要求无论是聚合物、降解产物，还是催化剂的残留物，都应是无毒的。铁作为体内活性组织

中存在的元素，它的化合物可以催化丙交酯的聚合，催化活性较低，聚合反应在 170—210℃ 高温进行，且外消旋化明显。

稀土配合物因为很容易在聚合完成后除去，成为近年来研究的热点，稀土烷氧化物、稀土胺化物、稀土胺化物和稀土化合物—三烷基铝—水组成的体系均可催化丙交酯聚合。*Macromolecules* 1996, 29, 3332 报导了稀土芳氧配合物，即三(2, 6-二叔丁基酚基)稀土化合物，和各种醇组成的催化体系，能使两种内酯类单体经分步加入法制得嵌段共聚物，也可以用羟基官能化的预聚体引发另一种单体进行嵌段共聚。并且 L-LA 在聚合过程中没有酯交换和构型转化发生。如以 $[2, 6-(tBu)_2OAr]_3Ln$ ($Ln=Y, La$) (1a) 与 2-PrOH(50/1) 组成的催化体系分别引发丙交酯、己内酯、戊内酯聚合为例，在二氯甲烷溶剂中，室温下，几分钟之内单体转化率达 85—90%，数均分子量与用单体/醇的摩尔比计算的理论值相等。尽管上面提到各种各样稀土化合物组成的催化体系可以催化丙交酯聚合，但聚合反应速度较慢，反应温度较高，从而使产物旋光构型保持率低。

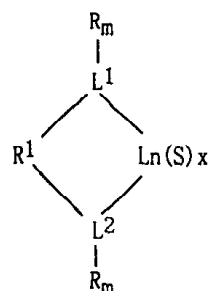
发明内容：本发明的目的是提供用二价茂稀土配合物催化丙交酯聚合的方法。该方法具有可控聚合特征，聚合反应速度快、反应温度低的特点。所得聚丙交酯分子量高，且构型保持。同时，中心稀土离子易于从聚合物产物中除掉。稀土离子半径大，酸性较强，而丙交酯单体的电负性很大，因此稀土配合物或化合物易于与丙交酯单体配位。

本发明选择的茂稀土配合物具有如下结构：

(1)



(2)



其中 R_m 为甲基、叔丁基、环戊烷基、三甲基硅基、或 2-甲氧基乙基， $m=1$ 或 2 ， L 为环戊二烯基、茛基或苄基； Ln 为钐或铈， $(S)_x$ 为溶剂， R^1 为乙基 $-(CH_2CH_2)-$ ， L^1 和 L^2 为环戊二烯基、茛基或苄基， L^1 与 L^2 可以相同，也可以不同。

工艺过程如下：左旋丙交酯经乙酸乙酯 $65^\circ C$ 重结晶纯制，外消旋丙交酯经乙酸乙酯 $80^\circ C$ 重结晶纯制。

左旋丙交酯和外消旋丙交酯本体聚合方法：二价稀土茂配合物为催化剂，单体与催化剂的摩尔比 $100-3000$ ，最佳单体与催化剂的摩尔比值为 $500-2500$ ，反应温度可以为 $110-210^\circ C$ ，最佳聚合反应温度为 $120-140^\circ C$ ，反应时间为 $0.5-2$ 小时。

左旋丙交酯和外消旋丙交酯的溶液聚合方法：采用的溶剂为甲苯或四氢呋喃，单体浓度为 $15-50wt\%$ ，聚合反应温度为 $50-110^\circ C$ ，最佳聚合反应温度为 $60-100^\circ C$ ，最佳单体与催化剂的摩尔比为 $300-2000$ ，反应时间为 $1-8$ 小时。反应结束后冷却，用 10% 盐酸的氯仿溶液终止反应，得到淡黄色固体产物。其中左旋丙交酯聚合物的旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -123- -149$ 。

本发明提供的方法可制备构型保持的高分子量聚丙交酯,聚合的反应温度较低,副反应少,聚合反应速度快,具有可控聚合的特点,产物的分子量由单体与引发剂的摩尔比控制。

具体实施方式:

实施例 1

称取 1.3g 外消旋丙交酯 (D,L-LA) (9mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),将反应瓶置于 120℃ 的恒温油浴中,待丙交酯熔融后加入 $((\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_3))_2\text{Sm}(\text{THF}))$ 溶液 0.20ml (0.09M, 0.018mmol), $[\text{D,L-LA}]/[(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_3))_2\text{Sm}(\text{THF})]=500$, 反应 0.5h, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却,加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后,倒入乙醇中沉降,得淡黄色固体,真空干燥 48h,得产物 1.13g,转化率 86.9%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=2.7$ 万, $M_w/M_n=1.88$ 。

实施例 2

称取 1.0g 左旋丙交酯 (L-LA) (7 mmol) 于 50 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),将反应瓶置于 130℃ 的恒温油浴中,待丙交酯熔融后加入 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})$ 溶液 0.1 ml (0.07M, 0.007 mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})]=1000$, 反应 1h, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却,加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后,倒入乙醇中沉降,得淡黄色的海绵状固体,真空干燥 48h,得产物 1.0 g,转化率 100%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=3.1$

万, $M_w/M_n=1.83$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-149.1(25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml 氯仿})$ 。

实施例 3

称取 2g 左旋丙交酯 (L-LA) (14 mmol) 于 50 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 将反应瓶置于 140°C 的恒温油浴中, 待丙交酯熔融后加入 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})$ 溶液 0.08 ml (0.07M, 0.0056 mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})]=2500$, 反应 2h, 将反应瓶置于 0°C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48h, 得产物 2.0g, 转化率 100%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=5.3$ 万, $M_w/M_n=2.53$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-132.8(25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml 氯仿})$ 。

实施例 4

称取 1.0g 左旋丙交酯 (L-LA) (7 mmol) 于 50 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 3 ml 甲苯, 将反应瓶置于 60°C 的恒温油浴中, 待丙交酯熔融后加入 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})$ 溶液 0.2 ml (0.07M, 0.014 mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})]=500$, 反应 1h。将反应瓶置于 0°C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48h, 得产物 0.995g, 转化率 99.5%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=3.1$ 万, $M_w/M_n=1.83$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-129.7(25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml 氯仿})$ 。

实施例 5

称取 1.0g 左旋丙交酯 (L-LA) (7mmol) 于 50ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 2ml 甲苯, 将反应瓶置于 80℃ 的恒温油浴中, 待丙交酯熔融后加入 $(C_5H_9C_5H_4)_2Yb(Et_2O)$ 溶液 0.35ml (0.04M, 0.014mmol), $[L-LA]/[(C_5H_9C_5H_4)_2Yb(Et_2O)]=500$, 反应 2h, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48h, 得产物 0.93g, 转化率 93%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=3.1$ 万, $M_w/M_n=1.83$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-129.7$ (25℃, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 6

称取 4.0g 左旋丙交酯 (L-LA) (28 mmol) 于 50 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 4 ml 甲苯, 将反应瓶置于 60℃ 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 $(C_5H_9C_9H_6)_2Sm(DME)$ 溶液 0.1 ml (0.1213M, 0.014 mmol), $[L-LA]/[(C_5H_9C_9H_6)_2Sm(DME)]=2000$, 反应 2h 时, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48h, 得产物 3.4g, 转化率 85%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=7.4$ 万, $M_w/M_n=2.50$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-133.5$ (25℃, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 7

称取 1.5g 左旋丙交酯 (L-LA) (10.5mmol) 于 50 ml 带有橡皮管

的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),再用注射器加入 6 ml 甲苯,将反应瓶置于 80 °C 的恒温油浴中,待丙交酯溶解后加入 $((\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})$ 0.20ml (0.067M, 0.014mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{DME})]=800$, 反应 3h, 将反应瓶置于 0°C 的冰水中冷却,加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后,倒入乙醇中沉降,得淡黄色的海绵状固体,真空干燥 48h,得产物 1.23g,转化率 82%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=6.3$ 万, $M_w/M_n=1.71$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-146.8(25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml}$ 氯仿)。

实施例 8

称取 2.0g 左旋丙交酯 (L-LA) (14 mmol) 于 50 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),再用注射器加入 10 ml 甲苯,将反应瓶置于 90 °C 的恒温油浴中,待丙交酯溶解后加入 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Sm}(\text{DME})$ 溶液 0.14 ml (0.1027M, 0.014 mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{Sm}(\text{DME})]=1000$, 反应 2 小时,将反应瓶置于 0°C 的冰水中冷却,加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后,倒入乙醇中沉降,得淡黄色的海绵状固体,真空干燥 48 小时,得产物 1.68g,转化率 84%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=7.8$ 万, $M_w/M_n=2.0$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-138.7(25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml}$ 氯仿)。

实施例 9

称取 1.3 克左旋丙交酯 (L-LA) (9.1 mmol) 于 50 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),再用注射器加入 6 ml 甲

苯，将反应瓶置于 85℃ 的恒温油浴中，待丙交酯溶解后加入 $((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2)\text{Sm}(\text{THF})$ 溶液 0.20 ml (0.038M, 0.014 mmol), $[\text{L-LA}]/[((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2)\text{Sm}(\text{THF})]=600$, 反应 3 小时，将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却，加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后，倒入乙醇中沉降，得淡黄色的海绵状固体，真空干燥 48 小时，得产物 1.23g, 转化率 82%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=6.3$ 万, $M_w/M_n=1.71$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-146.8$ (25℃, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 10

称取 1.1 克左旋丙交酯 (L-LA) (7.6 mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理)，再用注射器加入 4.5 ml 甲苯，将反应瓶置于 70℃ 的恒温油浴中，待丙交酯溶解后加入 $((\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{THF})$ 溶液 0.18ml (0.042M, 0.0076mmol), $[\text{L-LA}]/[((\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{THF})]=1000$, 反应 2.5 小时，将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却，加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后，倒入乙醇中沉降，得淡黄色的海绵状固体，真空干燥 48 小时，得产物 1.0g, 转化率 90.1%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=10.4$ 万, $M_w/M_n=2.0$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-139.7$ (25℃, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 11

称取 2.13 克左旋丙交酯 (L-LA) (14.7mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理)，再用注射器加入 7 ml 甲苯，将反应瓶置于 100℃ 的恒温油浴中，待丙交酯溶解后加入

$((\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\text{THF})$ 溶液 0.23ml (0.043M, 0.0098mmol), $[\text{L-LA}]/[((\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\text{THF})]=1500$, 反应 1.5 小时, 将反应瓶置于 0 °C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.98g, 转化率 93%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=11.3$ 万, $M_w/M_n=2.3$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-136.2$ (25 °C, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 12

称取 1.65 克左旋丙交酯 (L-LA) (11.45mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 10ml 甲苯, 将反应瓶置于 90 °C 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 $((\text{CH}_3)_3\text{CC}_9\text{H}_6)_2\text{Sm}(\text{THF})$ 溶液 0.10ml (0.164M, 0.0164mmol), $[\text{L-LA}]/[((\text{CH}_3)_3\text{CC}_9\text{H}_6)_2\text{Sm}(\text{THF})]=700$, 反应 3 小时, 将反应瓶置于 0 °C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.47g, 转化率 89%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=6.2$ 万, $M_w/M_n=1.89$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-135.4$ (25 °C, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 13

称取 1.4 克左旋丙交酯 (L-LA) (9.7mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 3.0 ml 甲苯, 将反应瓶置于 60 °C 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{THF})$ 溶液 0.22ml (0.055M, 0.012mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{THF})]=700$, 反应 3 小时, 将反应瓶置于 0 °C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.47g, 转化率 89%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=6.2$ 万, $M_w/M_n=1.89$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-135.4$ (25 °C, 0.025g/25ml 氯仿)。

LA]/[(CH₃OCH₂CH₂C₆H₄)₂Sm(THF)]=800, 反应 2 小时, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色的海绵状固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.2g, 转化率 85.7%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 Mn=7.2 万, Mw/Mn=2.1。旋光度 [α]_D²⁵ = -133.4 (25℃, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 14

称取 1.3 克外消旋丙交酯 (D, L-LA) (9mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中 (经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 6.5 ml 甲苯, 将反应瓶置于 65℃ 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 (CH₃OCH₂CH₂C₆H₅)₂Sm(THF) 溶液 0.15ml (0.086M, 0.0129mmol), [D, L-LA]/[(CH₃OCH₂CH₂C₆H₅)₂Sm(THF)]=700, 反应 2 小时, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.0g, 转化率 76.9%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 Mn=5.7 万, Mw/Mn=1.84。

实施例 15

称取 1.7 克外消旋丙交酯 (D, L-LA) (11.8mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中 (经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 8 ml 甲苯, 将反应瓶置于 85℃ 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 (CH₂CH₂(C₆H₅)₂)₂Sm(THF) 溶液 0.28ml (0.11M, 0.0295mmol), [D, L-LA]/[(CH₂CH₂(C₆H₅)₂)₂Sm(THF)]=400, 反应 1.5 小时, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇

中沉降,得淡黄色固体,真空干燥 48 小时,得产物 1.31g,转化率 76.9%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=3.2$ 万, $M_w/M_n=1.71$ 。

实施例 16

称取 2.1 克外消旋丙交酯 (D,L-LA) (14.6mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),再用注射器加入 6 ml 甲苯,将反应瓶置于 85℃ 的恒温油浴中,待丙交酯溶解后加入 $(CH_3OCH_2CH_2C_9H_6)_2Yb(THF)$ 溶液 0.17ml (0.286M, 0.0487mmol), $[D,L-LA]/[(CH_3OCH_2CH_2C_9H_6)_2Yb(THF)]=300$, 反应 1 小时,将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却,加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后,倒入乙醇中沉降,得淡黄色固体,真空干燥 48 小时,得产物 1.82g,转化率 86.6%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=2.3$ 万, $M_w/M_n=1.65$ 。

实施例 17

称取 2.3 克外消旋丙交酯 (D,L-LA) (16mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理),再用注射器加入 5 ml 甲苯,将反应瓶置于 100℃ 的恒温油浴中,待丙交酯溶解后加入 $(C_5H_9C_5H_4)Sm(C_5H_9C_9H_6)(THF)$ 溶液 1.33ml (0.04M, 0.0533mmol), $[D,L-LA]/[(C_5H_9C_5H_4)Sm(C_5H_9C_9H_6)(THF)]=300$, 反应 1.5 小时,将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却,加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后,倒入乙醇中沉降,得淡黄色固体,真空干燥 48 小时,得产物 2.1g,转化率 91.3%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=1.4$ 万, $M_w/M_n=1.55$ 。

实施例 18

称取 1.56 克左旋丙交酯 (L-LA) (10.82mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 2.2ml 甲苯, 将反应瓶置于 70℃ 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 $(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_3)_2)_2\text{Sm}(\text{THF})$ 溶液 0.22ml (0.061M, 0.0135mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_3)_2)_2\text{Sm}(\text{THF})]=800$, 反应 1.5 小时, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.50g, 转化率 96.2%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=6.01$ 万, $M_w/M_n=2.14$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -141.7 (25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml} \text{ 氯仿})$ 。

实施例 19

称取 0.97 克左旋丙交酯 (L-LA) (6.73mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 1.0ml 甲苯, 将反应瓶置于 60℃ 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 $(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_3)_2)_2\text{Yb}(\text{THF})$ 溶液 0.188ml (0.072M, 0.0135mmol), $[\text{L-LA}]/[(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_3)_2)_2\text{Yb}(\text{THF})]=500$, 反应 3 小时, 将反应瓶置于 0℃ 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 0.75g, 转化率 77.3%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=2.99$ 万, $M_w/M_n=1.68$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -140.5 (25^\circ\text{C}, 0.025\text{g}/25\text{ml} \text{ 氯仿})$ 。

实施例 20

称取 1.5 克左旋丙交酯 (L-LA) (10.5 mmol) 于 50 ml 带有橡皮

管的反应瓶(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 5 ml THF, 将反应瓶置于 50 °C 的恒温油浴中, 待丙交酯完全溶解后加入 $(C_5H_9C_5H_4)_2Sm(DME)$ 溶液 0.5 ml (0.07M, 0.035 mmol), $[L-LA]/[(C_5H_9C_5H_4)_2Sm(DME)]=300$, 反应 3 小时, 将反应瓶置于 0 °C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 1.24g, 转化率 83%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=1.26$ 万, $M_w/M_n=1.57$ 。旋光度 $[\alpha]_D^{25}=-123.1$ (25 °C, 0.025g/25ml 氯仿)。

实施例 21

称取 1.42 克外消旋丙交酯 (D, L-LA) (9.85mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 3 四氢呋喃, 将反应瓶置于 60 °C 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入 $(C_5H_9C_5H_4)Sm(C_{13}H_{11})(THF)$ 溶液 3.1ml (0.053M, 0.0164mmol), $[D, L-LA]/[(C_5H_9C_5H_4)Sm(C_{13}H_{11})(THF)]=600$, 反应 6 小时, 加入 1ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 0.7g, 转化率 49.3%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=1.9$ 万, $M_w/M_n=1.46$ 。

实施例 22

称取 3.90g 外消旋丙交酯 (D, L-LA) (27mmol) 于 40 ml 带有橡皮管的反应瓶中(经火烤冷却充氩三次处理), 再用注射器加入 1.5ml 甲苯, 将反应瓶置于 60 °C 的恒温油浴中, 待丙交酯溶解后加入

$(C_5H_9C_5H_4)Yb(C_5H_9C_9H_6)(THF)$ 溶液 0.23ml (0.066M, 0.015mmol), [D, L-LA]/ $[(C_5H_9C_5H_4)Yb(C_5H_9C_9H_6)(THF)]$ =1800, 反应 8 小时, 将反应瓶置于 0°C 的冰水中冷却, 加入 1 ml 10% 盐酸的氯仿溶液终止后, 倒入乙醇中沉降, 得淡黄色固体, 真空干燥 48 小时, 得产物 3.16g, 转化率 81%。用 GPC 分析聚丙交酯的分子量得 $M_n=5.2$ 万, $M_w/M_n=1.87$ 。